

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ АКТИВИРОВАННОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, О.А. Опалев, В.Е. Стрельницкий

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 24.12.2012

Проведен литературный обзор некоторых особенностей и общих закономерностей процесса получения алмазных покрытий химическим газофазным осаждением. Приведены теоретические и экспериментальные результаты исследований, посвященные вопросу получения высококачественных алмазных покрытий с большими скоростями роста. На основании анализа приведенных данных определены наиболее перспективные направления дальнейших исследований при разработке процессов производства высококачественных алмазных материалов. **Ключевые слова:** алмазные покрытия, метод химического газофазного осаждения, скорость роста покрытия, дефектность покрытия.

ОТРИМАННЯ ВИСОКОЯКІСНИХ АЛМАЗНИХ ПОКРИТТІВ МЕТОДАМИ АКТИВОВАНОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАДЖЕННЯ

В.І. Грицина, С.Ф. Дудник, К.І. Кошовий, О.А. Опалєв, В.Є. Стрельницький

Проведено літературний огляд деяких особливостей та загальних закономірностей процесу отримання алмазних покриттів хімічним газофазним осадженням. Наведено теоретичні й експериментальні результати досліджень, що присвячені питанню отримання високоякісних алмазних покриттів з великою швидкістю росту. На підставі аналізу наведених даних визначені найбільш перспективні напрямки подальших досліджень при розробці процесів виробництва високоякісних алмазних матеріалів.

Ключові слова: алмазні покриття, метод хімічного газофазного осадження, швидкість росту покриття, дефектність покриття.

SYNTHESIS OF HIGH-QUALITY DIAMOND COATINGS BY METHODS OF ACTIVATED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, K.I. Koshevoi, O.A. Opalev, V.E. Strel'nitskij

Literature review of some features and common mechanism of processes of diamond coatings synthesis by a chemical vapor deposition have been presented. Theoretical and experimental results of study of high-quality diamond coatings synthesis with high deposition growth rates have been given. On the basis of the analysis of the given data the most perspective directions of further developments of technology of industrial production of high-quality diamond materials are determined.

Keywords: diamond coatings, chemical vapor deposition, the coating growth rate, defect structure of coatings.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день процессы получения алмазных покрытий методами активированного газофазного осаждения достаточно освоены. Они имеют отличия по типу оборудования, используемого для реализации этих процессов, и, соответственно, по устройствам и их характеристикам. Однако, независимо от существующих различий, показано, что данными методами можно получать алмазные покрытия, приближающиеся по ряду свойств, а в некоторых случаях, и превышающие свойства высококачественных при-

родных алмазов [1]. Тем не менее, несмотря на ряд преимуществ данного метода по сравнению с методом получения искусственных алмазов при сверхвысоких давлениях (это, прежде всего, касается возможности формировать как тонкие, так и достаточно толстые пленки больших размеров с уникальными свойствами, присущему алмазу как материалу), коммерческое использование алмазных пленок весьма ограничено. Причин здесь много и одна из них связана с проблемой получения алмазных покрытий с воспроизводимым высоким качеством и высокой произво-

льностью. Получение высококачественных алмазных покрытий при снижении их стоимости сделает экономически оправданным их использование в электронике, в приборостроении, в частности, при создании радиационноустойчивых детекторов ионизирующего излучения большой интенсивности, а также в других приложениях, где востребованы те или иные свойства алмаза.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ АКТИВИРОВАННОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Одна из особенностей процесса получения алмазных покрытий методом активированного газопазного осаждения заключается в том, что он осуществляется в области температур и давлений, где единственной термодинамически стабильной модификацией углерода является графит. В работе [2] проанализированы роль термодинамических и кинетических факторов в процессах зарождения и роста алмазных покрытий из газовой фазы с участием химических реакций. Поскольку речь касается получения метастабильной модификации углерода, то подход, применявшийся в практике процессов получения покрытий из газовой фазы, при котором области температур, давлений, составов газовой фазы, необходимые для формирования того или иного покрытия, могли быть достаточно хорошо предсказаны на основании термодинамических расчетов изменения свободной энергии данной системы в результате протекания химических реакций, при получении алмазных покрытий не применим. Собственно это и было основанием для авторов некоторых теоретических исследований в свое время сделать заключение о невозможности получения алмаза таким методом [2]. Тем не менее, экспериментально была показана возможность получения газопазным методом алмазных покрытий. Исследования показали, что такая возможность обусловлена селективностью процесса взаимодействия атомарного водорода с поверхностью углеродного конденсата, при которой скорость реакции газификации графита пре-

вышает скорость газификации алмазной фазы. Для того, чтобы обеспечить необходимую концентрацию атомарного водорода, при которой скорость газификации графита достаточна, чтобы рост алмазной фазы не блокировался, требуется дополнительная активация газовой фазы. Для активации реакционной газовой смеси используются в основном термические или электрические методы активации [3]. При термической активации рядом с подложкой, на которую предполагается наращивать алмаз, располагают проволоку из тугоплавкого металла (W, Ta). Ее раскаляют до температуры ~2000 °С, при которой диссоциация молекул H₂ происходит с достаточно большой скоростью (метод "горячей нити"). Для электрической активации используют различные формы электрического разряда (дуговой, тлеющий) с применением как постоянного, так и переменного тока (СВЧ, импульсный режим). В настоящее время для активации рабочего газа чаще всего используют СВЧ разряд.

Задача получения высокочистых и совершенных в кристаллическом отношении алмазных осадков методом осаждения из газовой фазы осложняется по сравнению с получением других высокочистых материалов этим методом, например, кремния, германия и др. по нескольким причинам.

1. Источником загрязнений может быть тот же элемент, из которого состоит покрытие, какой бы чистоты не был исходный прекурсор. В остальном, конечно, требования к чистоте газов и максимально возможное исключение других источников загрязнений растущего осадка остается.

2. Поскольку процесс активированного газопазного осаждения алмазного покрытия осуществляется в условиях очень далеких от равновесия, то не применим прием получения высококачественных кристаллических осадков в условиях роста с малым пересыщением, когда за счет протекания обратных реакций могут удаляться дефекты роста.

3. Температурный интервал получения алмазных покрытий близок к температуре начала его графитизации, что исключает возможность повышения его качества путем термообработки.

Несмотря на эти моменты, касающиеся получения алмазных покрытий, газофазные методы имеют исключительно широкие возможности в создании различных материалов и оказания влияния на их свойства через большое число параметров, управляющих этим процессом. Они являются одними из базовых процессов получения материалов самой высокой чистоты и совершенства для микроэлектроники. Это обстоятельство, а также имеющиеся экспериментальные результаты по получению высококачественных алмазных покрытий дают основание считать, что обозначенная выше задача со временем будет успешно решена.

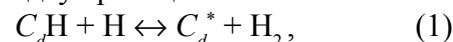
НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Исследованию закономерностей при получении алмазных покрытий осаждением из газовой фазы, выяснению механизмов формирования таких осадков посвящено огромное количество работ. Общим при рассмотрении этих вопросов является признание всеми исследователями ключевой роли атомарного водорода в процессах роста алмазной фазы на поверхности конденсата. Этого нельзя сказать о роли того или иного углеродосодержащего соединения при выборе его в качестве прекурсора и о влиянии, а точнее, определяющей роли какой либо из компонент газовой фазы в виде углеродосодержащих соединений и их радикалов у поверхности подложки при получении алмазных покрытий. Принимая во внимание это обстоятельство, автор работы [4] предложил упрощенную модель процесса получения алмазного покрытия и на ее основе получил простые математические выражения для скорости роста в зависимости от концентрации адсорбированного атомарного водорода и углеродосодержащего соединения, не рассматривая его конкретную формулу. Кроме того, автор данной работы на основе такой модели предложил выражение для оценки дефектности растущего осадка. Не ставя задачу детального рассмотрения теоретических аспектов в вопросе влияния условий осаждения на скорость рос-

та и дефектность алмазных покрытий, представляется целесообразным несколько подробнее остановиться на результатах, полученных в данной работе, поскольку она затрагивает в целом проблему данного обзора, особенно такого вопроса как дефектность.

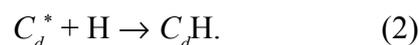
Признавая сложность и комплексность процессов, протекающих в газовой фазе и на подложке при росте алмазных покрытий, для описания которых, возможно, следует рассматривать не одну сотню реакций, автор работы [4] считает, что, по существу, можно ограничиться рассмотрением всего нескольких общих стадий. Это – активация поверхности, адсорбция на свободных активных центрах, десорбция и встраивание в кристаллическую решетку. Рассматривается обычный газофазный процесс, в котором температура подложки около 1200 К и углеродосодержащий прекурсор вводится в реакционный объем вместе с водородом. Хотя температура оказывает большое влияние на процессы, протекающие при росте покрытия, в данной модели она принимается неизменной. Считается также, что при росте алмазного покрытия количество образующегося углерода не алмазной модификации относительно невелико, чтобы можно было не учитывать его при рассмотрении вопроса о скорости роста конденсированной фазы.

Химия роста алмазного покрытия, связанная со стадией активации поверхности, в упрощенном виде может быть представлена протеканием двух реакций.



где C_dH – гидрогенизированный центр адсорбции, а C_d^* – свободный центр адсорбции (не занятый атомом водорода).

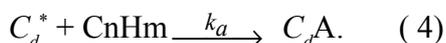
Свободный центр адсорбции может взаимодействовать с атомарным водородом по реакции:



Из-за большого изменения свободной энергии для реакции (2) обратный процесс с термической десорбцией атомарного водорода пренебрежимо мал. Исходя из этих реакций, относительная плотность свободных центров адсорбции f^* на поверхности роста покрытия будет определяться следующим выражением:

$f^* = [C_d^*]/[C_d^*] + [C_dH] = k_1X_H/(k_1 + k_2)X_H$, (3)
 где k_i – константа скорости реакций (1) – (2), а X_H – мольная доля атомарного водорода на поверхности.

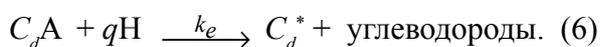
Следующая стадия – адсорбция на свободных центрах углеводородного химически активного соединения (радикала, ненасыщенной молекулы):



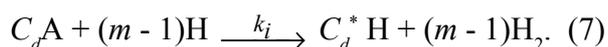
Адсорбированный комплекс C_nH_m может возвратиться в газовую фазу за счет термической десорбции по реакции:



или за счет взаимодействия с атомарным водородом (реакция травления):



Встраивание в кристаллическую решетку алмаза идет по реакции:



Исходя из совокупности реакций (1) – (7) и в предположении, что реакция (6) и (7) являются реакциями первого порядка по отношению к $[H]$, автором рассматриваемой работы было получено выражение для скорости роста G алмазного покрытия

$$G = g_1 f^* [C_nH_m][H]/g_2 + [H], \quad (8)$$

где $g_1 = k_j k_a n_s / (k_e + k_j) n_d$, (9)

$$g_2 = k_d / (k_e + k_j), \quad (10)$$

а n_s и n_d – соответственно общая плотность центров адсорбции на растущей поверхности конденсата (mol/cm^2) и молярная плотность алмаза (mol/cm^3).

Используя экспериментальные данные и оценочные значения для величин, входящих в уравнение (8), автор показал, что полученное простое выражение для скорости роста алмазного покрытия эмпирически может предсказывать измеряемые экспериментально скорости роста алмазных покрытий с приемлемой точностью.

Рассматривая вопрос о связи условий роста с дефектностью алмазного покрытия, автор работы [4] исходит из модели, согласно которой образование дефекта происходит в результате реакции между ближайшими парами адсорбата до их встраивания в кристаллическую решетку. Безусловно, такое рассмот-

рение, отмечает автор, может предсказать только качественно изменение дефектности покрытия и из всего множества возможных дефектов в алмазных покрытиях (включения sp^2 углерода, примеси замещения, внедрения, вакансии, дислокации и др.), оно применено для включений sp^2 -углерода и водорода.

Исходя из таких посылок скорость образования дефектов A_{def} должна быть пропорциональна количеству пар адсорбированных комплексов C_dA

$$A_{\text{def}} = k_{\text{def}} [C_dA]^2, \quad (11)$$

где k_{def} – зависящая от температуры константа скорости образования дефекта.

Относительная доля дефектов в осадке X_{def} будет определяться отношением скорости образования дефектов к скорости роста покрытия. Если представить скорость роста покрытия исходя из реакции (7) в виде:

$$G = k_j [C_dA][H]/n_d \quad (12)$$

то $X_{\text{def}} = k_{\text{def}} n_d G / k_j^2 [H]^2$. (13)

При постоянной температуре подложки

$$X_{\text{def}} \sim G/[H]^2. \quad (14)$$

Хотя под X_{def} может рассматриваться только ограниченная часть спектра дефектов, из выражения (14) следует, что качество алмазного осадка, с одной стороны, может улучшаться при уменьшении скорости его роста, а с другой стороны, не исключает возможности получения алмазного покрытия без ухудшения его качества при высоких скоростях роста. В последнем случае для этого необходимо обеспечить высокую концентрацию атомарного водорода на растущей поверхности осадка. И то, и другое, как будет показано ниже, имеет экспериментальное подтверждение. В целом, проведенный автором анализ процессов при газофазном методе получения алмазных покрытий, сделанные им оценки влияния различных факторов на скорость роста покрытия и его дефектность и полученные в конечном итоге простые выражения, отражающие закономерности изменения скорости роста и дефектности покрытия, для экспериментаторов могут служить базой при выборе направления поиска оптимальных условий получения алмазных покрытий с высокой скоростью роста и высокого качества. Частным примером плодотворности предложенного авторами работы [4] подхода к анализу про-

цессов формирования алмазных покрытий и дальнейшее его использование может служить работа [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЮ ИХ КАЧЕСТВА

Дать в кратком обзоре картину всего многообразия экспериментальных результатов по получению алмазных покрытий и исследованию их качества, приведенных в литературе к настоящему времени, задача невыполнимая. Поэтому приведены результаты отдельных работ, которые могут иллюстрировать, каким образом влияют условия получения алмазных покрытий на их свойства и кинетику роста, поскольку именно эти сведения могут служить основой при выборе средств и путей решения задачи получения высококачественных алмазных покрытий с достаточной для их промышленного использования производительностью. Кроме этого, круг рассматриваемых работ будет ограничен такими, в которых использованы методы получения алмазных покрытий со схожими условиями транспорта компонент газовой фазы к подложке, для которых скоростноопределяющими являются процессы диффузионного, а не конвективного переноса. Это системы, в которых так называемое число Пеклета $Pe \ll 1$. Такому условию отвечает большинство методов получения алмазных покрытий с активацией газовой фазы при пониженных давлениях в реакционном объеме.

Многие характеристики алмаза и, соответственно, алмазных покрытий, проявляют высокую чувствительность к содержанию примесей, дефектам кристаллического строения. К таким можно отнести оптические свойства, электрическую проводимость, теплопроводность и некоторые другие. Это лежит в основе широкого применения для характеристики качества алмазных осадков таких методов, как метод комбинационного рассеяния света, изучение спектра пропускания в широком диапазоне длин волн, определение величины электрической проводимости. Эти методы дают качественную оценку степени дефектности покрытий путем сравнения

с характеристиками высококачественных природных или искусственно полученных алмазных кристаллов, а также при сравнении качества получаемых алмазных пленок между собой. Количественное определение содержания дефектов того или иного типа в общем случае более трудоемко и требует применения более дорогого оборудования. Результаты таких исследований приводятся значительно реже, хотя они более информативны при выяснении влияния условий получения алмазных покрытий на качество покрытий и тип дефектов, которым оно определяется.

В работе [6] проведено исследование влияния условий синтеза алмазных покрытий на захват примесей азота N_n и образование дефектных центров N_c с разорванными углеродными связями. Эти исследования выполнены с использованием метода ЭПР, который позволяет идентифицировать парамагнитные примеси и определять их концентрацию N (спин/см³). Дефекты в алмазе обычно обусловлены одиночными атомами примеси азота, замещающими углерод в кристаллической решетке. Под дефектными центрами с разорванными углеродными связями подразумеваются дефекты, которые могут располагаться на границах когерентного рассеяния (ОКР), в местах сращивания кристалликов, вблизи скопления вакансий и дислокаций.

Исследования выявили весьма сложную, часто прямо противоположную для N_n и N_c зависимость количества дефектов от параметров процесса получения покрытий.

Повышение температуры кристаллизации от ~1100 до 1300 °С сопровождалось монотонным снижением количества дефектов обоих типов на фоне линейного возрастания скорости роста от ~5 до 8 мкм/час. Давление (10⁴ Па), мощность разряда (400 Вт) и концентрация метана (4%) в этой серии экспериментов не изменялись (рис. 1).

А вот в серии экспериментов с изменением мощности разряда при концентрации метана 4% и постоянной температуре кристаллизации 1270 °С концентрации дефектов N_n и N_c изменялись в противоположных друг к другу направлениях.

Так, увеличение мощности разряда с 250 Вт до 600 Вт сопровождалось уменьшением

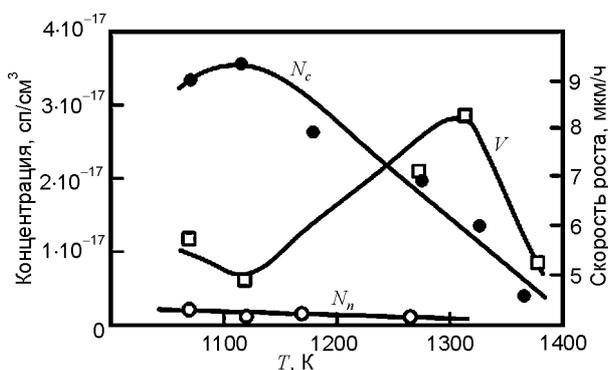


Рис. 1. Зависимость средней концентрации оборванных углеродных связей N_c , парамагнитного (замещающего) азота N_n , а также скорости роста пленки V от температуры кристаллизации [6].

ем концентрации дефектов N_c и увеличением концентрации дефектов N_n на фоне линейного роста скорости осаждения покрытия от 1 мкм/ч до 6 мкм/ч . При дальнейшем увеличении мощности разряда до 700 Вт, наоборот, концентрация N_n стала уменьшаться, а N_c расти, но уже на фоне уменьшения скорости роста покрытия (рис. 2).

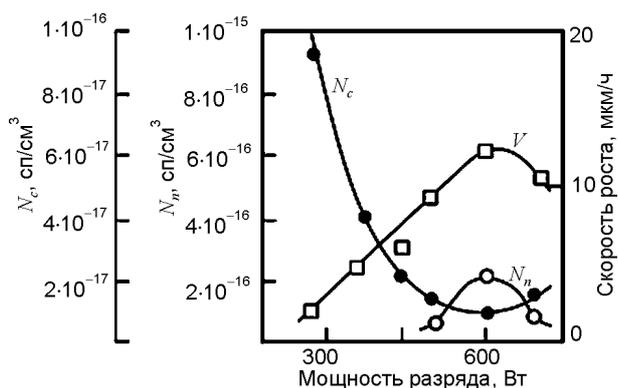


Рис. 2. Зависимость средней концентрации оборванных углеродных связей N_c , парамагнитного (замещающего) азота N_n , а также скорости роста пленки V от степени активации газовой фазы, определяемой мощностью разряда [6].

Увеличение концентрации метана с 2% до 6% привело к существенному увеличению концентрации дефектов N_c и увеличению скорости роста покрытия чуть ли не в два раза. Концентрация дефектов N_n при этом снизилась, но относительно мало (рис. 3).

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о чрезвычайно сложной и неоднозначной зависимости и взаимосвязи таких характеристик, как скорость роста покрытия и его качество при изменении условий проведения процесса синтеза алмазных покрытий. Вместе с тем показано, что при оп-

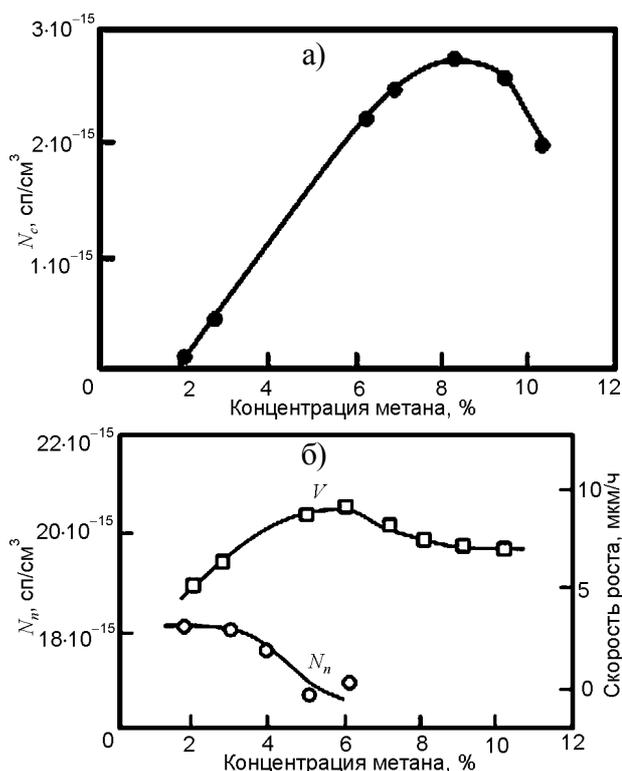


Рис. 3. Зависимость средней концентрации оборванных углеродных связей N_c (а), парамагнитного (замещающего) азота N_n и скорости роста пленки V (б) от концентрации метана в исходной смеси при температуре кристаллизации 1270 К [6].

ределенных сочетаниях параметров процесса синтеза алмазных покрытий может иметь место такая область параметров, в которой увеличение скорости роста покрытия сопровождается уменьшением общего количества дефектов покрытия. Учитывая большое количество параметров, которые оказывают влияние на процессы синтеза алмазного покрытия, включая конструктивные особенности того или иного оборудования, можно полагать, что существует не единственная область параметров, оптимальная с позиций достижения высокого качества и скорости роста покрытия. Это, с одной, стороны, усложняет задачу оптимизации процесса получения высококачественных алмазных покрытий, а, с другой стороны, расширяет возможности совершенствования этого процесса.

В зависимости от типа и характеристик используемого для синтеза алмазных покрытий оборудования, такие параметры как температура подложки и концентрация метана в газовой фазе, приводимые в различных работах, могут заметно отличаться. Общим является то, что с ростом температуры скорость

осаждения покрытия проходит через максимум, такого же типа зависимость наблюдается и с ростом концентрации метана в газовой смеси. В этой связи при выборе оптимальных условий получения алмазных покрытий исследуется, как правило, та область параметров, которая находится в окрестности максимумов скорости роста или на возрастающих ветвях этих зависимостей [7 – 10].

Концентрация метана, при которой формируются более качественные покрытия, в большинстве случаев, находится ниже значений, соответствующих максимальной скорости роста покрытия на кривой ее зависимости от концентрации метана [8 – 10]. Так, в работе [8] максимум скорости 5,8 мкм/час наблюдался при концентрации метана 4 об.%. Исследования же алмазных свободных пленок с помощью метода комбинационного рассеяния света показал, что наилучшим качеством обладала пленка, полученная со скоростью роста 2,1 мкм/час при концентрации метана 3%. Полуширина максимума пика, соответствовавшего алмазной фазе, составляла 3 см⁻¹. Пиков от не алмазных фаз зарегистрировано не было. Данная пленка, не смотря на то, что она не подвергалась полировке, была прозрачна для видимой части спектра света при толщине 230 мкм. Это также является свидетельством достаточно высокого качества такой пленки. Пленки же полученные при других значениях концентрации метана были не прозрачны и имели серый или темно серый цвет.

Исследования электрических характеристик алмазных покрытий в работе [9] показали сильную зависимость их проводимости от концентрации метана, при которой они были получены. Увеличение концентрации метана в газовой фазе при росте алмазных покрытий с 3 об.% до 4 об.% привело к увеличению их проводимости при комнатной температуре от $\sim 10^{-12}$ Ом⁻¹·см⁻¹ до $\sim 10^{-10}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Как считают авторы работы, это связано, прежде всего, с увеличением плотности дефектов по границам зерен, ответственных за проводимость при относительно низких температурах. Минимальную интегральную плотность дефектов, ответственных за проводимость, имели алмазные покрытия, полученные при кон-

центрации метана между 2 и 3 об.%. Подобная, но еще более сильная зависимость проводимости от концентрации метана наблюдалась в работе [10]. Проводимость алмазных покрытий при комнатной температуре, полученных при концентрации метана 3 об.% и 6 об.% составляла, соответственно, $\sim 10^{-12}$ Ом⁻¹·см⁻¹ и $\sim 10^{-8}$ Ом⁻¹·см⁻¹, т.е. отличалась примерно в 10⁴ раз. Следует отметить, что в данной работе значение концентрации метана 6 об.% соответствовало уже ниспадающей ветви зависимости скорости роста алмазного покрытия от концентрации метана, тогда как 3 об.% метана соответствовало восходящей ветви зависимости скорости роста.

В соответствии с выражением (14), для сохранения определенного уровня качества алмазного покрытия при увеличении скорости роста необходимо обеспечить адекватное увеличение концентрации атомарного водорода на его поверхности. Концентрацию атомарного водорода на поверхности роста алмазного покрытия можно увеличить, прежде всего, за счет увеличения ее в области, где обеспечивается образование атомарного водорода, а также путем уменьшения расстояния от этой области до подложки.

В процессах, в которых активация газовой фазы осуществляется за счет различных форм электрического разряда, степень диссоциации молекулярного водорода можно повысить, увеличивая удельную, приходящуюся на единицу объема, мощность разряда. Оптимизируя конструкцию подложкодержателя и, в целом, устройства для возбуждения газового разряда можно также уменьшать и длину промежутка между поверхностью растущего осадка и областью генерации атомарного водорода. В этих направлениях в настоящее время ведутся исследования для решения задачи получения высококачественных алмазных покрытий с повышенными скоростями.

При использовании для активации газовой фазы тлеющего разряда постоянного тока увеличение мощности разряда за счет увеличения тока разряда ограничено предельными значениями тока, при котором тлеющий разряд переходит в дуговой. В этой связи авторы работы [10] для увеличения удельной мощности разряда изменили конструкцию уст-

ройства для возбуждения разряда, при которой объем, в котором происходит активация газовой смеси за счет горения тлеющего разряда при сохранении мощности разряда на прежнем уровне, уменьшился ~ в 1,4 раза. Это позволило увеличить скорость роста алмазного покрытия более чем в 2 раза по сравнению со значениями скорости роста до изменения конструкции устройства для возбуждения разряда, которая не превышала 4 мкм/час. При этом качество получаемых покрытий, оцениваемое по такому показателю, как удельное сопротивление алмазного покрытия, даже возросло и составляло $(2 \div 5) \cdot 10^{12}$ Ом·см против ранее получаемых значений на уровне $(1 \div 3) \cdot 10^{11}$ Ом·см.

Повысить удельную мощность разряда без изменения общей мощности можно также за счет увеличения давления газовой смеси при использовании для возбуждения плазмы СВЧ разряда [11]. Это происходит за счет уменьшения объема, в котором возбуждается СВЧ разряд. Как показано в этой работе, удельный энергозатрат в плазму практически линейно зависит от давления в реакционной камере. При увеличении давления со 120 Торр до 200 Торр энергозатрат в плазму при общей мощности разряда 3 кВт возрос соответственно с 75 Вт/см^3 до 200 Вт/см^3 (рис. 4), а скорость роста алмазного покрытия выросла с ~8 мкм/час до 23 мкм/час. Исследования качества алмазных покрытий с использованием метода комбинационного рассеяния света подтвердили высокое качество образцов, полученных при высоком энергозатрате в плазму.

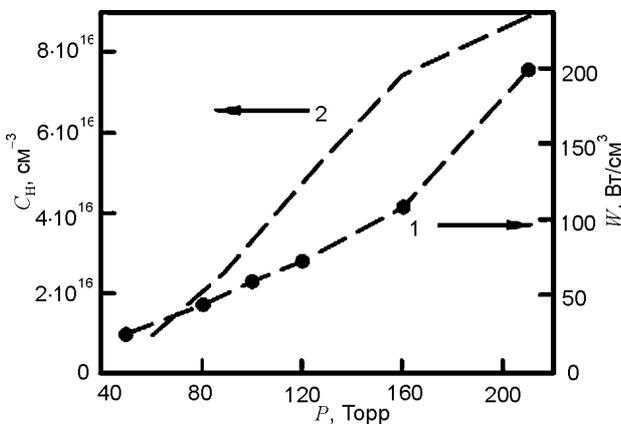


Рис. 4. Зависимость среднего удельного энергозатрата (1) и концентрации атомарного водорода (2) на расстоянии 2 мм от поверхности подложки от давления газа. СВЧ мощность составляла 3 кВт. Кружки – экспериментальные данные, пунктир – расчет [11].

Идя по пути увеличения удельной мощности СВЧ разряда за счет увеличения давления в работе [12] были проведены эксперименты по получению алмазных покрытий при давлении от 80 кПа до 300 кПа. Общая мощность, вводимая в разряд, находилась в пределах от 100 Вт до 170 Вт. Значения удельной мощности в разряде не приводятся. В зависимости от концентрации метана в газовой фазе, мощности разряда и температуры подложки, а также давления газовой смеси скорость роста изменялась от ~25 мкм/час до 250 мкм/час. Максимальная скорость роста была получена при давлении газовой смеси 300 кПа и мощности разряда 170 Вт. Исследование полученных алмазных покрытий с использованием метода Рамановской спектроскопии показало, что их качество, по мнению авторов, сопоставимо с качеством алмазных покрытий, получаемых при обычных, гораздо более низких давлениях. Авторы данной работы не приводят размеров полученных образцов с алмазным покрытием. По снимкам общего вида образцов с масштабной меткой, приведенных в работе, можно заключить, что их размер не превышал нескольких миллиметров в поперечнике. В этом отношении, несмотря на достигнутую столь большую скорость роста алмазного покрытия при малой общей мощности разряда и высоком давлении в реакционном объеме, важно находить оптимум между стремлением к достижению более высокой удельной мощности СВЧ разряда за счет увеличения давления газовой среды и возможностью при этом обеспечить рост алмазного покрытия на подложке заданных размеров.

Исходя из такой позиции в работе [13], с целью выяснения возможности нанесения алмазных покрытий при повышенных давлениях без адекватного уменьшения их площади роста, были проведены исследования распределения плотности электронов в плазме СВЧ разряда. Соответственно, были проведены исследования конфигурации разряда вблизи подложек разного размера от давления в реакторах разной конструкции с использованием метода численного моделирования (рис. 5).

Расчеты показали, что предложенная авторами этой работы конструкция реактора

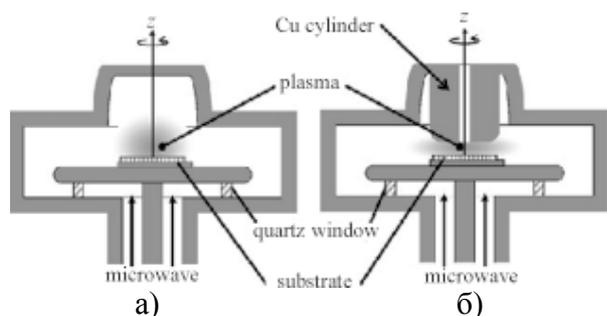


Рис. 5. Схематическое изображение конструкции СВЧ реакторов, которые исследовались в работе: а) – обычная конструкция; б) – предлагаемая конструкция [13].

обеспечивала при одинаковой мощности разряда и давлении газовой смеси большую плотность и однородность плазмы вблизи подложки больших размеров по сравнению с традиционной конструкцией СВЧ реактора для синтеза алмазных покрытий (рис. 6).

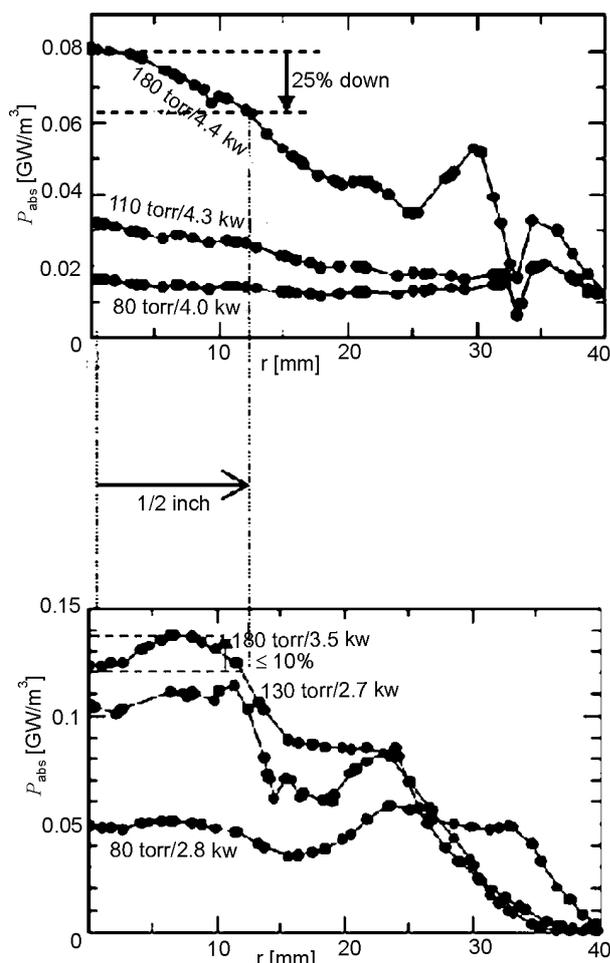


Рис. 6. Радиальное распределение удельной мощности разряда вблизи подложки для СВЧ реактора: а) – обычной конструкции; б) – предлагаемой конструкции [13].

Экспериментальное сравнение возможности нанесения равномерных по толщине алмазных покрытий на подложке диаметром

25 мм показало, что в реакторе традиционной конструкции это возможно в интервале давлений от 80 Торр до 110 Торр со скоростью роста, соответственно от 15 – 30 мкм/час до 40 – 50 мкм/час. При увеличении давления до 135 Торр скорость роста в центре и на периферии образца сильно отличалась и такой режим считался не приемлемым. В реакторе предлагаемой конструкции аналогичные скорости роста алмазных покрытий были достигнуты при давлении в диапазоне от 120 Торр до 150 Торр. Тем не менее, авторы этой работы полагали, что в предлагаемой конструкции реактора возможно и дальше повышать давление с соответствующим увеличением скорости и сохранением размеров покрываемых подложек, чего не позволяет традиционный тип конструкции реактора и, в этой связи, планировали продолжить исследования в этом направлении.

В работе [14] увеличение удельной мощности в СВЧ разряде достигалось одновременным увеличением мощности разряда и давления в реакционной камере таким образом, чтобы объем области возбуждения оставался неизменным. Увеличение удельной мощности разряда с 65 до 125 Вт/см³ привело к увеличению скорости гомоэпитаксиального роста алмазного покрытия с 3 до 8,5 мкм/час при концентрации метана в газовой фазе 4%, а при концентрации метана 7% она возросла с 11 до 19 мкм/час. При увеличении мощности разряда до 125 Вт/см³, авторы этой работы столкнулись с проблемой перегрева стенок камеры и смотрового окна. Это, по их мнению, было возможной причиной загрязнения алмазной пленки, полученной при мощности разряда 125 Вт/см³, примесями кремния и азота из-за травления атомарным водородом кварцевого окна и появления микротечей. В этой связи были проведены исследования по возможности использования импульсного режима возбуждения плазмы для синтеза алмазного покрытия. Результаты этих исследований показали, что если перейти от режима непрерывной работы СВЧ генератора к импульсному режиму с удельной мощностью разряда в пике 190 Вт/см³, то при средней удельной мощности разряда 95 Вт/см³, при которой не происходил перегрев стенок ка-

меры, можно было достичь скорость роста алмазного покрытия 22 мкм/час. При этом качество покрытия было такое же, как и покрытия, полученного со скоростью около 6 мкм/час в непрерывном режиме возбуждения плазмы с удельной мощностью разряда 95 Вт/см³. Аналогичные результаты (рис. 7, 8), в случае использования импульсного режима работы СВЧ генератора для возбуждения плазмы без увеличения средней удельной мощности разряда, были получены в работе при эпитаксиальном росте монокристаллического алмазного покрытия [15].

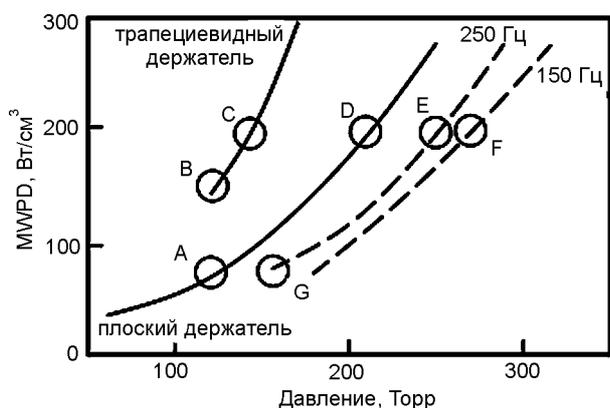


Рис. 7. Зависимость удельной мощности СВЧ разряда (MWPD) от давления газа при вводимой средней мощности 2,7 кВт: сплошная линия – непрерывный режим разряда (для разных типов подложкодержателя, плоского и трапециевидного); пунктирная линия – импульсный режим с частотой 150 и 250 Гц. Буквами обозначены режимы, для которых проводили сравнение по скорости роста монокристаллических алмазных покрытий [15].

В целом, можно отметить, что большинство работ по получению алмазных покрытий с высокой удельной мощностью разряда посвящено пока исследованию процессов эпитаксиального наращивания монокристаллических подложек, в которых, благодаря малым размерам таких подложек, легче реализовать высокие удельные мощности разряда.

Естественно, предел, до которого можно увеличивать удельную мощность разряда в каждом конкретном случае имеет определенные ограничения. Эти ограничения могут быть связаны с конструкцией оборудования, мощностью источника питания, используемого для активации газовой фазы, и другими факторами. Некоторые приемы и технические решения, как показано в работах [10 – 15], позволяют без существенных затрат на модер-

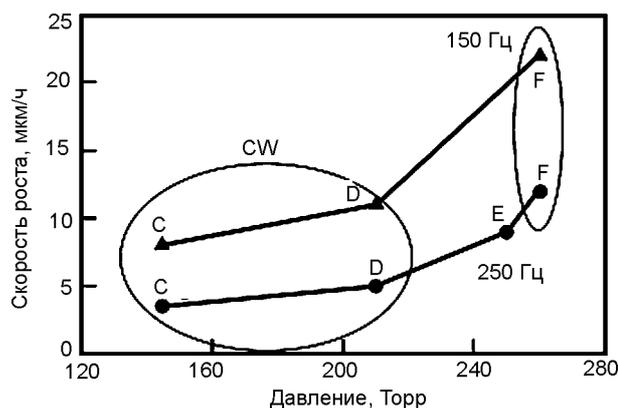


Рис. 8. Зависимость скорости роста монокристаллических алмазных покрытий от давления газа для непрерывного (CW) и импульсного режима разряда (PW) при одинаковой средней удельной мощности разряда 200 Вт/см³ и концентрации метана 4% (экспериментальные точки – круги) и 8% (треугольники). Буквы на графике соответствуют обозначениям на рис. (7) [15].

низацию оборудования расширять пределы повышения удельной мощности разряда для увеличения скорости роста алмазного покрытия и улучшения его качества.

Как показали исследования, увеличение удельной мощности разряда дает возможность расширить диапазон концентраций метана, при которых не наступает насыщение на кривой зависимости скорости роста алмазного покрытия от концентрации последнего. За счет этого можно также увеличить скорость роста покрытий от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров в час. Так, в работе [16] приведены данные зависимости скорости роста алмазного покрытия от концентрации метана при разной мощности СВЧ разряда. При мощности СВЧ разряда 750 Вт насыщение на кривой зависимости скорости роста от концентрации метана наблюдалось вблизи значения около 1%. При увеличении мощности разряда до 3,8 – 4,2 кВт рост концентрации метана от 0,4% вплоть до 32% сопровождался увеличением скорости роста алмазного покрытия от менее чем 0,1 мкм/час до 25 мкм/час без признаков перехода в область насыщения на кривой зависимости скорости роста от концентрации метана (рис. 9).

Исследование свойств покрытий показало, что наилучшим качеством обладают гомоэпитаксиальные покрытия алмаза, выращенные все же при умеренной концентрации метана в газовой фазе, равной 4 об.%, и

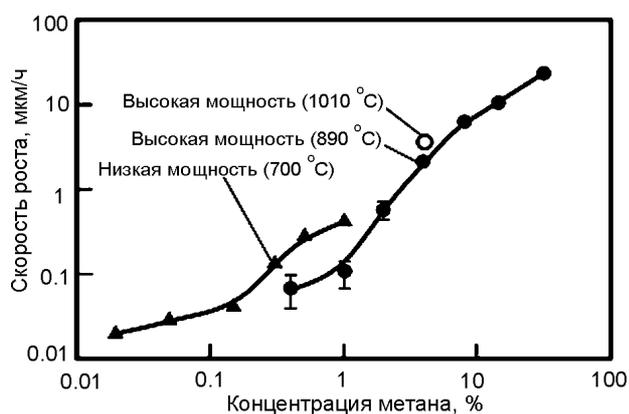


Рис. 9. Зависимость скорости роста алмазного покрытия при разных условиях роста: высокая мощность СВЧ разряда (~4 кВт) при температуре подложки 890 °C (закрашенные круги) и 1010 °C (не закрашенные круги); гомоэпитаксиальный рост алмазного покрытия при обычной низкой мощности СВЧ разряда (750 Вт) — закрашенные треугольники.

скорости роста 2,5 мкм/час. Увеличение концентрации метана свыше оптимального значения сказывалось отрицательно на величине коэффициента диффузии электронов и величине их подвижности, по которым оценивалось и сравнивалось качество получаемых покрытий алмаза. В покрытиях, полученных при скорости роста свыше 10 мкм/час, методами эмиссионного анализа фиксировалось наличие примеси азота.

Подавление процесса внедрения примесей при получении алмазных покрытий с высоким кристаллическим совершенством и высокой скоростью роста, по мнению ряда авторов рассмотренных выше работ, должно быть предметом дальнейших исследований. Тем не менее, как не парадоксально это может казаться, велись и ведутся работы, в которых с целью получения более качественных алмазных покрытий в водород-метановые смеси намеренно вводятся такие примеси, как кислород, углекислый газ, азот [17 – 20]. Положительное влияние таких примесей на качество получаемых алмазных покрытий проявлялось при содержании их в газовой фазе на уровне сотых об.% и меньше. Показано также, что введение примеси азота позволяет в разы повышать скорость роста алмазных покрытий с сохранением их высокого качества. В этом отношении впечатляющие результаты по высокоскоростному, до 50 – 150 мкм/час росту гомоэпитаксиальных высококачественных алмазных покрытий с введением в газовую

фазу азота получены сотрудниками Carnegie Institution of Washington, США, опубликовавшими свои результаты в Proc. Nat. Acad. Sci. US., A. 99 (2002). Достижение таких скоростей роста открывает путь к получению монокристаллов больших размеров, превышающих по весу десятки карат. В работе [21] сделано обобщение результатов исследований Геофизической лаборатории Carnegie Institution of Washington по высокоскоростному росту монокристаллов алмаза с введением в газовую фазу, как азота, так и кислорода. Подобные результаты по высокоскоростному наращиванию монокристаллов с введением в газовую фазу малых добавок азота были получены позже и рядом исследователей в Европе, Японии и других странах [19, 20]. Так, в работе [22] синтез алмазной пленки осуществлялся на установке АХ-5250 с СВЧ возбуждением плазмы при мощности в разряде от 1 до 3 кВт. Газовая фаза содержала метан около 10,7 об.%, азот ~0,032 об.%, остальное – водород. В зависимости от конструкции подложкодержателя, температуры синтеза скорость роста алмазного покрытия могла составлять от 50 мкм/час до 100 – 160 мкм/час. На подложке из синтетического монокристалла алмаза размерами 5×5×0,7 мм³ в оптимальных условиях для роста высококачественной алмазной пленки был дорощен монокристалл до толщины около 1 см со средней скоростью роста 68 мкм/ч. В работе [23], где исследовалось влияние добавки азота в газовую фазу на рост и качество гомоэпитаксиальных алмазных покрытий зафиксировано увеличение скорости роста покрытия с 5 мкм/ч. до 11 мкм/час при введении дополнительно азота всего в количестве 6 ppm. Полученное покрытие толщиной 1,7 мм было совершенно прозрачным и бесцветным. Увеличение концентрации метана с 4% до 7% и, соответственно, азота с 6 ppm до 20 ppm привело к дальнейшему увеличению скорости роста до 33 мкм/ч. Однако, полученное покрытие, оставаясь прозрачным, приобрело слабый коричневый цвет. Это свидетельствовало, хотя и о незначительном, но все же увеличении в нем количества дефектов при такой скорости роста.

Механизм воздействия малых добавок примесей в газовой фазе на процессы роста

алмазных покрытий не совсем ясен. В работе [24] авторы пришли к выводу, что атомы азота не заменяют водород в процессах преимущественного травления не алмазной модификации углерода и генерации центров роста. Влияние добавок азота на процессы роста алмазных покрытий проявляется через изменение концентрации атомарного водорода, метила и ацетилена при образовании CN радикалов, которые активно участвуют в реакциях на поверхности растущего осадка. Этим может быть обусловлено сильное влияние азота как на скорость роста, так и качество алмазных покрытий. В теоретической работе [25] рассмотрено влияние азота на процессы адсорбции радикала CH_3 и абстракции H от уже адсорбированного радикала CH_3 и показано, что его влияние на эти процессы зависит от поверхностной ориентации решетки алмаза. Влиянию примесей на процессы роста и морфологию алмазных покрытий посвящена теоретическая работа [26], в которой проанализировано влияние поверхностной ориентации решетки алмаза на захват примеси азота. Результаты этих работ качественно могут объяснить ряд экспериментально наблюдающихся фактов влияния примесей на кинетику роста и кристаллическое совершенство алмазных покрытий. Однако, сложность протекающих процессов при синтезе алмазных покрытий, как в газовой фазе, так и на поверхности растущего осадка, не позволяет пока теоретически определить оптимальную концентрацию, и вид примеси, как и значения других параметров синтеза алмазных покрытий, обеспечивающих максимальную скорость их роста и качество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение высококачественных алмазных покрытий и в настоящее время является достаточно сложной задачей, хотя за последнее десятилетие, в ее решении, достигнут существенный прогресс. Этот прогресс обусловлен как лучшим пониманием особенностей синтеза алмазных покрытий благодаря результатам экспериментальных и теоретических работ в этой области, так и совершенствованием оборудования для получения таких покрытий. Повышение удельной

мощности, вводимой в разряд для активации газовой фазы в процессах синтеза алмазных покрытий, позволяет, как было показано, получать их с гораздо более высокой скоростью и качеством. Дальнейшие исследования в этом направлении можно расценивать как одно из наиболее перспективных при разработке технологии промышленного производства высококачественных алмазных материалов. К числу актуальных направлений можно отнести и исследования по влиянию примесей на качество и скорость роста алмазных покрытий, особенно примеси азота, в привязке к разработке высокоскоростных технологий их получения. В данном рассмотрении не были затронуты вопросы, касающиеся характеристик оборудования для синтеза алмазных покрытий, их совершенствования, хотя, совершенно очевидно, без надлежащего аппаратного оформления такая задача, как получение качественных, совершенных в кристаллическом отношении алмазных материалов будет неразрешима.

ЛИТЕРАТУРА

1. James E. Butler and Henry Windischman. Development in CVD-diamond synthesis during the past decade//MRS BULLETIN. – 1998. – P. 22-27.
2. Варнин В.П. Роль термодинамических и кинетических факторов при росте алмаза из газовой фазы//Тр. 1-го междунар. сем. по алмазным пленкам. Техника средств связи. Серия “технология производства и оборудование”. – 1991. – Вып. 4. – С. 70-91.
3. Самойлович М.И., Белянин А.Ф. Алмазные и алмазоподобные углеродные пленки: формирование и строение//Сб. докл. 15-го междунар. симп. “Тонкие пленки в оптике и электронике”. Алмазные пленки и пленки родственных материалов (Харьков). – 2003. – С. 6-37.
4. Goodwin D.G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry//J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74, No. 11. – P. 6888-6894.
5. Silva F., Achard J., Brinza O., Bonnin X., Hasso-uni K., Anthonis A., De Corte K., Barjon J. High quality, large surface area, homoepitaxial MPA CVD diamond growth//Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 683-697.
6. Карпухина Т.А., Чередниченко А.Г., Буйлов Л.Л., Алексенко А.Е., Белянин А.Ф. Исследование дефектных центров и примесей в

- поликристаллических пленках алмаза//Тр. 1^{го} междунар. сем. по алмазным пленкам. Техника средств связи. Серия "технология производства и оборудование". – 1991. – Вып. 4. – С. 40-50.
7. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кутний В.Е., Опалев О.А. А. Рыбка С., Стрельницкий В.Е. Исследование влияния параметров синтеза алмазных покрытий на скорость их роста и величину удельного электрического сопротивления//Вопросы атомной науки и техники, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2010. – Т. 95, № 1. – С. 104-107.
 8. Baik Y.J., Lee J.K., Lee W.S., Eun K.Y. Large area deposition of thick diamond film by direct-current PACVD//Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 341. – P. 202-206.
 9. Ermakova O.N., Polyakov V.I., Ermakov M.G., Perov P.I., Lazareva O.I., Sokolina G.A., Spitsin B.S. Electrical characteristic frequency dispersion of diamond polycrystalline films//Diamond and Related Materials. – 1993. – Vol. 2. – P. 1336-1340.
 10. Соколина Г.А., Буйлов Л.Л., Теремецкая И.Г., Лазарева И.О. Влияние состава ростовой газовой фазы на электрические свойства алмазных пленок//Тр. 1-го междунар. сем. по алмазным пленкам. Техника средств связи. Серия "технология производства и оборудование". – 1991. – Вып. 4. – С. 144-147.
 11. Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Мучников А.Б., Радищев Д.Б. Исследования осаждения тонких монокристаллических алмазных пленок в плазме СВЧ разряда//Сб. докл. XIII Междунар. науч.-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России". XX Междунар. симп. "Тонкие пленки в электронике". – 2008. – С. 374-379.
 12. Toyota H., Nomura S., Mukasa S., Takahashi Y., Okuda S. Diamond synthesis by plasma chemical vapor deposition in liquid and gas//Diamond and Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 418-422.
 13. Hideaki Yamada, Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno, Shin-ichi Shikata. Numerical and experimental studies of high growth-rate over area with 1-inch in diameter under moderate input-power by using MWPCVD//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1062-1066.
 14. Tallaire A., Achard J., Silva F., Gicquel A. Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films//Phys. stat. sol., (a). – 2005. – Vol. 202, No. 11. – P. 2059-2065.
 15. Muchnikov A., Vikharev A., Gorbachev A., Radishev D. Comparative study of homoepitaxial single crystal diamond growth at continuous and pulsed mode of MPACVD reactor operation//Diamond and Related Materials.– 2011. – Vol. 20. – P. 1225-1228.
 16. Tokuyuki Teraji, Mitsuhiro Hamada, Hideki Wada, Michinori Yamamoto, Kazuya Arima, Toshimichi Ito. High rate growth and electrical/optical properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films//Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 255-260.
 17. Hassan Chatei, Jamal Bougdira, Mishel Remy, Patrick Alnot, Christian Bruch, Jan K. Kruger. Effect of nitrogen concentration on plasma reactivity and diamond growth in H₂-CH₄-N₂ microwave discharge//Diamond and Related Materials. – 1997. – Vol. 6. – P. 107-119.
 18. Hag S., Tunncliffe D.L., Savage J.A. Optical characterization of textured microwave CVD diamond//Diamond and Related Materials. – 1994. – Vol. 3. – P. 593-597.
 19. Jentsch H.-G., Rosiwal S.M., Singer R.F. High growth rate and high quality CVD diamond growth//Proceedings of the sixth applied diamond conference/second frontier carbon technology joint conference (ADC/FCT 2001) NASA/CP-2001-210948. – 2001. – P. 333.
 20. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кутний В.Е., Опалев О.А., Рыбка А.С., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Особенности осаждения поликристаллических алмазных пленок для детекторов ионизирующего излучения//Тр. 18 Междунар. Конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, Крым). – 2008. – С. 374-375.
 21. Qi Liang, Chih-shiue Yan, Yufei Meng, Joseph Lai, Szczesny Krasnicki, Ho-kwang Mao, Russell J. Hemley. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond//Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 698-703.
 22. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD//Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1743-1746.
 23. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth pa-

- rameters//Diamond and Related Materials. - 2005. - Vol. 14. - P. 249-254.
24. Xue-Gui Qi, Ze-Shao Chen, Hong Xu. Construction and analysis of C-H-N-phase diagram for diamond chemical vapor deposition by simulation of gas-phase chemistry//Surface and Coatings Technology. - 2006. - Vol. 200. - P. 5268-5276.
 25. Van Regemorter T., Larsson K. Effect of substitutional N on the diamond CVD growth process: A theoretical approach//Diamond and Related Materials. - 2008. - Vol. 17. - P. 1076-1079.
 26. Zoya Mehmood Shah, Alison Mainwood. A theoretical study of the effect of nitrogen, boron and phosphorus impurities on the growth and morphology of diamond surfaces//Diamond and Related Materials. - 2008. - Vol. 17. - P. 1307-1310.
- LITERATURA**
1. James E. Butler and Henry Windischman. Development in CVD-diamond synthesis during the past decade//MRS BULLETIN. - 1998. - P. 22-27.
 2. Varnin V.P. Rol' termodinamicheskikh i kineticheskikh faktorov pri roste almaza iz gazovoj fazy //Tr. 1-go mezhdunar. sem. po almaznym plenkam. Tehnika sredstv svyazi. Seriya "tehnologiya proizvodstva i oborudovanie". - 1991. - Vyp. 4. - S. 70-91.
 3. Samojlovich M.I., Belyanin A.F. Almaznye i almazopodobnye uglerodnye plenki: formirovanie i stroenie//Sb. dokl. 15-go mezhdunar. simp. "Tonkie plenki v optike i elektronike". Almaznye plenki i plenki rodstvennykh materialov (Harkov). - 2003. - S. 6-37.
 4. Goodwin D.G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry//J. Appl. Phys. - 1993. - Vol. 74, No. 11. - P. 6888-6894.
 5. Silva F., Achard J., Brinza O., Bonnin X., Hassouni K., Anthonis A., De Corte K., Barjon J. High quality, large surface area, homoepitaxial MPA CVD diamond growth//Diamond and Related Materials. - 2009. - Vol. 18. - P. 683-697.
 6. Karpuhina T., Cherednichenko A., Bujlov L., Aleksenko A.E., Belyanin A.F. Issledovanie defektnykh centrov i primesej v polikristallicheskih plenках almaza//Tr. 1-go mezhdunar. sem. po almaznym plenkam. Tehnika sredstv svyazi. Seriya "tehnologiya proizvodstva i oborudovani". - 1991. - Vyp. 4. - S. 40-50.
 7. Vyrovec I.I., Gricyna V.I., Dudnik S.F., Kutnij V.E., Opalev O.A., Rybka A.S., Strelnickij V.E. Issledovanie vliyaniya parametrov sinteza almaznykh pokrytij na skorost ih rosta i velichinu udelnogo elektricheskogo soprotivleniya//Voprosy atomnoj nauki i tehniki, Seriya: Fizika radiacionnykh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. - 2010. - T. 95, № 1. - S. 104-107.
 8. Baik Y.J., Lee J.K., Lee W.S., Eun K.Y. Large area deposition of thick diamond film by direct-current PACVD//Thin Solid Films. - 1999. - Vol. 341. P. 202-206.
 9. Ermakova O.N., Polyakov V.I., Ermakov M.G., Perov P.I., Lazareva O.I., Sokolina G.A., Spitsin B.S. Electrical characteristic frequency dispersion of diamond polycrystalline films//Diamond and Related Materials. - 1993. - Vol. 2. - P. 1336-1340.
 10. Sokolina G.A., Bujlov L.L., Teremeckaya I.G., Lazareva I.O. Vliyanie sostava rostovoj gazovoj fazy na 'elektricheskie svoystva almaznykh plenok //Tr. 1-go mezhdunar. sem. po almaznym plenkam. Tehnika sredstv svyazi. Seriya "tehnologiya proizvodstva i oborudovanie". - 1991. - Vyp. 4. - S. 144-147.
 11. Viharev A.L., Gorbachev A.M., Muchnikov A.B., Radishev D.B. Issledovaniya osazhdeniya tonkikh monokristallicheskih almaznykh plenok v plazme SVCh razryada//Sb. dokl. XIII Mezhdunar. nauch.-tehn. konf. "Vysokie tehnologii v promyshlennosti Rossii". XX Mezhdunar. simp. "Tonkie plenki v elektronike". - 2008. - S. 374-379.
 12. Toyota H., Nomura S., Mukasa S., Takahashi Y., Okuda S. Diamond synthesis by plasma chemical vapor deposition in liquid and gas//Diamond and Related Materials. - 2010. - Vol. 19. - P. 418-422.
 13. Hideaki Yamada, Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno, Shin-ichi Shikata. Numerical and experimental studies of high growth-rate over area with 1-inch in diameter under moderate input-power by using MWPCVD//Diamond and Related Materials. - 2008. - Vol. 17. - P. 1062-1066.
 14. Tallaire A., Achard J., Silva F., Gicquel A. Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films//Phys. stat. sol., (a). - 2005. - Vol. 202, No. 11. - P. 2059-2065.
 15. Muchnikov A., Viharev A., Gorbachev A., Radishev D. Comparative study of homoepitaxial single crystal diamond growth at continuous and pulsed mode of MPACVD reactor operation//Diamond and Related Materials. - 2011. - Vol. 20. - P. 1225-1228.
 16. Tokuyuki Teraji, Mitsuhiro Hamada, Hideki Wada, Michinori Yamamoto, Kazuya Arima, Toshimichi Ito. High rate growth and electrical/optical properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films//Diamond and Related Materials. - 2005. - Vol. 14. - P. 255-260.

17. Hassan Chatei, Jamal Bougdira, Mishel Remy, Patrick Alnot, Christian Bruch, Jan K. Kruger. Effect of nitrogen concentration on plasma reactivity and diamond growth in H₂-CH₄-N₂ microwave discharge//Diamond and Related Materials. – 1997. – Vol. 6. – P. 107-119.
18. Hag S., Tunnicliffe D.L., Savage J.A. Optical characterization of textured microwave CVD diamond//Diamond and Related Materials. – 1994. – Vol. 3. – P. 593-597.
19. Jentsch H.-G., Rosiwal S.M., Singer R.F. High growth rate and high quality CVD diamond growth//Proceedings of the sixth applied diamond conference/second frontier carbon technology joint conference (ADC/FCT 2001) NASA/CP-2001-210948. – 2001. – P. 333.
20. Vyrovec I.I., Gricyna V.I., Dudnik S.F., Kutnij V.E., Opalev O.A., Rybka A.S., Reshetnyak E.N., Strelnickij V.E. Osobennosti osazhdeniya polikristallicheskihalmaznyh plenok dlya detektorov ioniziruyuschego izlucheniya//Tr. 18 Mezhdunar. konf. po fizike radiacionnyh yavlenij i radiacionnomu materialovedeniyu (Alushta, Krym). – 2008. – S. 374-375.
21. Qi Liang, Chih-shiue Yan, Yufei Meng, Joseph Lai, Szczesny Krasnicki, Ho-kwang Mao, Russell J. Hemley. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond//Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 698-703.
22. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD//Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1743-1746.
23. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth parameters//Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 249-254.
24. Xue-Gui Qi, Ze-Shao Chen, Hong Xu. Construction and analysis of C-H-N-phase diagram for diamond chemical vapor deposition by simulation of gas-phase chemistry//Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 5268-5276.
25. Van Regemorter T., Larsson K. Effect of substitutional N on the diamond CVD growth process: A theoretical approach//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1076-1079.
26. Zoya Mehmood Shah, Alison Mainwood. A theoretical study of the effect of nitrogen, boron and phosphorus impurities on the growth and morphology of diamond surfaces//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1307-1310.