

На правах рукописи



**Тарала Виталий Алексеевич**

**ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ОСАЖДЕНИЯ  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ АМОРФНЫХ, НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО  
УГЛЕРОДА И КАРБИДА КРЕМНИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Нальчик – 2013

Работа выполнена в ФГБУН «Южный научный центр Российской академии наук»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор,  
Синельников Борис Михайлович

Официальные оппоненты: Рембеза Станислав Иванович,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный  
технический университет», заведующий  
кафедрой полупроводниковой электроники и  
наноэлектроники

Благин Анатолий Вячеславович,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Южно-Российский  
государственный политехнический университет  
(НПИ) имени М. И. Платова», заведующий  
кафедрой физики

Никитов Сергей Апполонович,  
доктор физико-математических наук, член-  
корреспондент РАН, ФГБУН «Институт  
радиотехники и электроники им.  
В.А.Котельникова РАН», заместитель  
директора по науке

Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение  
«Технологический институт сверхтвердых  
и новых углеродных материалов», г. Троицк

Защита состоится «24» апреля 2014 г. в 15 час. 00 мин. на заседании  
диссертационного совета Д 212.076.02 при ФГБОУ ВПО «Кабардино-  
Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова» по адресу:  
360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО  
«Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова»  
и на сайте <http://www.kbsu.ru>.

Автореферат разослан «    » января 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук,  
профессор



Ахубекову А.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

Исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания тонких пленок аморфного, нано-, микро- и монокристаллического алмазоподобного углерода и карбида кремния, а также получение выражений, описывающих взаимосвязь условий осаждения и микроструктуры этих пленок, являются актуальными, так как открывают путь к разработке новых способов и технологий осаждения этих пленок с заданными свойствами. Следует отметить, что свойства этих пленок находятся в сильной зависимости от состава и микроструктуры, поэтому могут изменяться в широких пределах. Благодаря этому на их основе разрабатываются новые элементы электронной и микросистемной техники, которые по своим эксплуатационным и тактико-техническим характеристикам превосходят аналоги, созданные на основе традиционных материалов, таких как кремний, германий, арсенид галлия и т. д.

### **Степень разработанности темы исследования**

Несмотря на имеющиеся успехи в применении пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния в изготовлении солнечных элементов; светодиодов; приемников излучения; силовых и высокочастотных приборов; защитных, упрочняющих и просветляющих покрытий, эти материалы широкого распространения до сих пор не получили. В значительной степени такое положение дел связано с проблемами поиска оптимальных условий осаждения, по причинам сильной чувствительности нано- и микроструктуры алмазоподобных материалов к технологическим параметрам осаждения, а также нелинейностью взаимосвязей между этими параметрами, микроструктурой, составом и свойствами пленок. Попытки решить эти проблемы только экспериментальными методами, путем установления взаимосвязи между условиями синтеза и структурой или свойствами, не дают ожидаемых результатов. В то же время существующие теории кристаллизации из газовой фазы (Гиббса – Фольмера, Френкеля – Родина, Гаррисона и т. д.) недостаточно полно описывают механизмы образования аморфных и нанокристаллических материалов, а также причины существования огромного многообразия их микроструктур. Кроме того, имеется проблема диагностики микроструктуры аморфных и нанокристаллических пленок, из-за чего затруднено сравнение свойств этих пленок в том случае, если они получены различными способами или методами.

В связи с этим **целью настоящей работы** является определение физико-химических принципов получения аморфных и кристаллических пленок углерода и карбида кремния с заданными свойствами, составом и микроструктурой при их выращивании методами химического и плазмохимического осаждения.

Для достижения цели определены следующие **задачи**:

1. Используя современные методы квантовой механики и квантовой химии, изучить механизмы зарождения и роста пленок алмазоподобных материалов (углерода и карбида кремния).
2. Установить взаимосвязь технологических параметров осаждения и микроструктуры пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния, а также

установить влияние основных технологических факторов: температуры подложки, кристаллографической ориентации подложки, скорости расхода и парциального давления компонентов парогазовой смеси, способа активации процесса газофазного осаждения, типа источника компонентов, на состав и микроструктуру этих пленок.

3. Разработать способ диагностики нано- и микроструктуры аморфных пленок алмазоподобного углерода, позволяющий количественно оценить степень аморфности этих материалов.

### **Научная новизна**

1. Определены и описаны механизмы модификации и репликации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки, ответственные за образование аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода.

2. Выведены выражения, позволяющие на основе единых принципов проводить анализ влияния технологических факторов осаждения из газовой фазы на процессы образования пленок карбида кремния и углерода с различной микроструктурой.

3. Теоретически установлено, что причиной образования пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния с различной микроструктурой является конкуренция между процессами репликации и модификации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки, на которой реализуется процесс осаждения данных материалов.

4. Теоретически обосновано, что изменение состава и микроструктуры пленок аморфного гидрогенизированного углерода обусловлено конкуренцией процессов образования зародышей, модифицирующих «суперструктуру» поверхности.

### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Определены условия роста ориентированных микрокристаллических пленок алмаза на подложках монокристаллического кремния (100) из плазмы газовой смеси метана и аргона при температурах подложек 693 К. Получаемые пленки можно использовать как защитные покрытия и теплоотводы элементов электронной техники.

2. Разработан способ диагностики структур аморфных пленок алмазоподобного углерода, позволяющий количественно оценить степень аморфности материалов.

3. Результаты диссертационной работы легли в основу проекта, поддержанного фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе Старт 2008 № 5671р/8226 от 31.03.2008 г. и инвестором (ООО НПФ «Экситон», г. Ставрополь).

4. Результаты диссертационной работы использованы:

– при разработке способа создания SiC/Si и Diamond/Si гетероструктур фирмой ООО НПФ «ЭПИКРИСТ»: Пат. № 2499324, опубликовано 20.11.2013г. «Гетероструктуры SiC/Si и Diamond/Si, а также способы их синтеза»/ Синельников Б. М., Тарала В. А.; (положительное решение 25 апреля 2013 г.) Правообладатели ЮНЦ РАН, СКФУ и ООО НПФ «Эпикрист»;

– при разработке методик измерения: ФР.1.28.2011.09118. МВИ 09-2009 «Методика выполнения измерений твердости наноразмерных пленок с

использованием атомно-силовой микроскопии»; ФР.1.31.2011.09119. МВИ 10-2009 «Методика исследования структуры и состава углеродных пленок»;

– при разработке курса лекций по дисциплине «CVD-технологии» для студентов, обучающихся в Северо-Кавказском федеральном университете по специальности 210601.65 – Нанотехнологии в электронике.

**Реализация результатов работы.** Тематика данной работы соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных исследований, утвержденных президиумом РАН. Работа является частью исследований, проводимых в лаборатории «Нанохимии и нанотехнологии» Южного научного центра РАН и в Научно-образовательном центре фотовольтаики и нанотехнологии (СКФУ) в рамках грантов: Минобрнауки РФ, РНП 1.2.05 «Исследование особенностей синтеза полупроводниковых широкозонных материалов для экстремальной электроники»; Минобрнауки РФ, РНП 3.4.05 «Исследование процессов формирования аморфных гидрогенезированных пленок карбида кремния и углерода»; Минобрнауки РФ, РНП 1.1.08 «Исследование особенностей синтеза гетероэпитаксиальных тонких пленок карбида и оксида кремния»; ФЦНТП РНП 2.2.2.2.8767 «Фундаментальные исследования новых изолирующих и полупроводниковых материалов на основе аморфного и гидрогенезированного карбида кремния совместно с Кемницким техническим университетом»; DAAD, программа «Михаил Ломоносов»; Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение № 14.A18.21.1085 по теме «Получение и обработка функциональных наноматериалов».

**Методы исследования.** Экспериментальные исследования были направлены на получение эмпирических зависимостей состава, структуры и свойств тонких пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния от условий химического и плазмохимического осаждения. Эти исследования осуществлялись с применением методов ИК-спектроскопии, комбинационного рассеяния света, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, склерометрии, эллипсометрии, вольтамперных характеристик. Обработка экспериментальных данных выполнялась при помощи методов аппроксимации и математической статистики.

Теоретические исследования были направлены на установление механизмов зарождения и роста пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния, а так же на получение выражения, позволяющего на основе единых принципов проводить анализ влияния технологических факторов осаждения из газовой фазы на процессы образования пленок карбида кремния и углерода с различной микроструктурой. Эти исследования базировались на основных положениях квантовой механики, кинетической теории кристаллизации из газовой фазы Френкеля – Родина и формальной кинетики.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Влияние парциального давления компонентов газовой смеси и температуры подложки на процессы зарождения и роста аморфных и кристаллических пленок алмаза на грани (100) определяется соотношением скоростей процессов репликации и модификации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки.

2. Скорости процессов модификации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки определяют влияние условий плазмохимического осаждения на кинетику роста, микроструктуру, состав и свойства пленок аморфного гидрогенизированного углерода.

3. Микроструктура кристаллических пленок алмаза зависит от общего давления и концентрации водорода в газовой смеси метана и водорода в реакторе.

4. Роль процессов модификации и репликации в формировании микроструктуры пленок микро-, нано- и ультрананокристаллического алмаза в случае их получения методом плазмохимического осаждения из радикалов  $C_2$ .

5. Кинетика процессов репликации и модификации «суперструктуры» поверхности монокристаллической подложки зависит от способа активации парогазовой смеси в случае осаждения пленок карбида кремния.

6. Установленная роль скоростей реакций релаксации дефектов замещения в процессах репликации «суперструктуры» граней (111) и (100) при осаждении микрокристаллических пленок карбида кремния из различных кремнийорганических соединений.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных результатов, обоснованность защищаемых положений и сформулированных выводов, обеспечены использованием современных методов исследования структуры, состава и свойств материалов, применением поверенного оборудования и аттестованных методик измерений, статистической обработкой экспериментальных результатов, сопоставлением и согласием полученных экспериментальных и теоретических результатов с результатами других авторов.

**Апробация результатов.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2005–2010 гг.); Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2006 г.); Российско-японском семинаре «Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники» (Астрахань, 2006 г., Саратов, 2007 г.); Региональной научно-технической конференции «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону» (Ставрополь, 2006 г.); IX Российско-китайском симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Астрахань, 2007 г.); Международной казахстанско-российско-японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Усть-Каменогорск, 2008 г.); 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, 2008 y.); 9th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices (SSD), (Chemnitz, 2012y.).

**Личное участие автора.** Теоретические разработки и результаты экспериментальных исследований, представленные в диссертации, получены лично. Автору принадлежит инициатива постановки большинства экспериментальных и теоретических исследований, а также интерпретации полученных результатов.

**Публикации.** Общее количество публикаций – 121 печатная работа. По тематике диссертационной работы опубликовано 92 печатные работы, в том числе 27 статей и 65 тезисов докладов на международных, российских и региональных научно-технических конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов по работе. Содержит 330 страниц машинописного текста, включая 17 таблиц, 124 рисунка и список литературы в количестве 364 источника.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы основная цель и задачи исследований, представлена научная новизна и практические результаты работы, изложены научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** диссертационной работы представлен обзор литературных данных по теме исследований. В частности, характеристика аморфных (DLC), ультрананокристаллических (UNCD), нанокристаллических (NCD), микрокристаллических (MCD) и монокристаллических (SCD) пленок алмаза, а также аморфных (a-SiC), микро- и монокристаллических пленок карбида кремния. Рассмотрены основные физические и химические методы роста данных материалов. Представлено краткое описание общепризнанных теорий кристаллизации из газовой фазы: термодинамической – Гиббса – Фольмера, и кинетической Френкеля – Родина. Детально рассмотрен механизм Гаррисона, реконструкции «суперструктуры» 2x1 [45]. Критически проанализированы модели роста пленок UNCD, NCD, MCD и SCD.

Обзор литературных источников показал, что за более чем полувековую историю исследований аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода накоплен большой объем знаний об условиях их осаждения. Однако нет единой точки зрения о влиянии того или ионного технологического параметра на микроструктуру и состав этих пленок. Кроме того, остается открытым вопрос о причинах роста кристаллических пленок алмаза в неравновесных условиях. Эти обстоятельства препятствуют целенаправленному поиску оптимальных условий роста этих пленок с заранее заданными свойствами.

Так в частности, хорошо известно, что пленки DLC, UNCD, NCD, MCD и SCD получают преимущественно методами химического и плазмохимического осаждения, при давлениях в реакторе менее 100 кПа и при температурах подложки менее 2000 К, т. е. в условиях, далеких от термодинамического равновесия в системе «алмаз – графит». Следовательно, в рамках термодинамической теории Гиббса – Фольмера объяснить причину роста алмаза и получить выражение, устанавливающее взаимосвязь между условиями осаждения и микроструктурой этих пленок, невозможно.

В тоже время существуют модели, построенные в рамках кинетической теории Френкеля – Родина, в основе которых лежит механизм реконструкции «суперструктуры» 2x1, предложенный Гаррисоном [45]. Эти модели дают удовлетворительное объяснение причины роста алмаза, но имеют узкую область применения, т. е. специализированы для описания процессов роста моно- и

микроструктурных пленок. Принимая во внимание, что диапазоны технологических параметров осаждения пленок DLC, UNCD, NCD, MCD и SCD перекрываются, становится понятным, что необходимы модели, рассматривающие с единых принципов процессы роста всего многообразия этих пленок. Впервые получить выражение, описывающее взаимосвязь условий осаждения и размеров кристаллитов в пленках UNCD, NCD, MCD и SCD, попытались авторы работы [48]. Однако установленные ими закономерности между условиями роста и размерами кристаллитов плохо согласуются с результатами экспериментальных исследований других авторов, к примеру, работы [50]. Поэтому первоочередной задачей настоящего исследования было изучить механизмы зарождения и роста пленок алмазоподобных материалов (углерода и карбида кремния) и разработать модель, позволяющую на основе единых принципов анализировать влияния технологических факторов осаждения из газовой фазы на процессы образования аморфных и кристаллических пленок.

В заключительном параграфе литературного обзора приведены данные об успехах и перспективах применения аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния.

**Во второй главе** приводится характеристика оборудования и экспериментальных установок, исходных материалов; параметров синтеза пленок и применяемых методов исследования их структур, состава и физико-химических свойств.

В работе для синтеза образцов карбида кремния применялись установки химического осаждения из газовой фазы: с «холодной» (CW CVD) и «горячей» стенкой (HW CVD). Источниками компонентов пленки являлись хлорсодержащие кремнийорганические соединения (ХКС): метилтрихлорсилан ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  – МТХС), диметилдихлорсилан ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  – ДДХС) и триметилхлорсилан ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  – ТМХС). Экспериментальные образцы осаждались на подложках кремния ориентации (100) и (111), в диапазоне температур 700–1150 °С, при пониженных давлениях в реакторах (1–5 мм. рт. ст.). Диапазоны изменения скоростей расхода водорода и ХКС составляли от 3,5 до 24 л/час и от 2 до 12 мл/час соответственно. Во всех экспериментах газом носителем являлся водород.

С помощью установки «MicroSys 400» осаждались пленки аморфного гидrogenизированного углерода (a-C:H). Источником компонентов пленки был метан и этан. Экспериментальные образцы синтезировались в диапазонах: давлений от 3 до 30 Па; потенциалов самосмещения от -100 до -1000 В; мощностей (ВЧ -14,56 МГц) от 190 до 3800 Вт; температур подложек от 300 до 400 К.

Кроме того, образцы пленок a-C:H были получены при помощи лабораторной установки с реактором емкостного типа, созданной сотрудниками ЮНЦ РАН и СКФУ. Рабочая частота ВЧ-генератора 14,56 МГц, мощность 60 Вт. Источником компонентов пленки был пропан. Температуры подложек в данном реакторе изменялись от 220 до 480 К. Охлаждение подложкодержателя осуществлялось парами жидкого азота, а нагрев – при помощи резистивного нагревателя.

Для синтеза аморфных пленок углерода (a-C) использовалась установка ионно-лучевого осаждения с полым холодным катодом, разработанная сотрудниками СКФУ. Источником компонентов пленки был метан и пропан.

Экспериментальные образцы выращивались в диапазонах: давлений от 10 до 40 мПа; ускоряющих потенциалов от 0 до -10 кВ; температур подложек от 300 до 800 К.

Для осаждения кристаллических (UNCD, NCD, MCD) пленок алмаза применялась установка «Cuganus I6». Источником компонентов пленки был метан в газовой смеси с аргоном. Концентрация метана в смеси составляла 0,8 % и 1 %. Экспериментальные образцы синтезировались в диапазонах: давлений от 10 до 30 кПа; температур подложек от 690 до 760 К. Мощность СВЧ (2,45 ГГц) во всех экспериментах была фиксированной и составила 1000 Вт; осаждение пленок углерода производилось на монокристаллические подложки кремния (100).

Для исследования микроструктуры полученных образцов использовались методы: ИК-спектроскопии (ФСМ-1201), комбинационного рассеяния света (КРС) (Renishawe InVia), склерометрии (Nanoscan-1), атомно-силовой микроскопии (Ntegra), рентгенофазового анализа (РИКОР), эллипсометрии (SE-800), растровой электронной микроскопии (РЕМ-106-И). Механические напряжения измерялись при помощи установки Tencor FLX-2900.

Во второй главе также представлено описание разработанных методик исследования аморфных и кристаллических материалов и обоснование способа диагностики микроструктуры аморфных алмазоподобных пленок углерода.

**Третья глава** посвящена развитию кинетической теории Френкеля – Родина в части ее применения для описания процессов зарождения и роста аморфных и кристаллических пленок алмазоподобных материалов. В этой главе представлены результаты исследований структуры атомных кластеров, являющихся зародышами, реплицирующими и модифицирующими «суперструктуру» различных граней, а также террас и ступеней. Проведена оценка потенциальных энергий атомов в поверхностных кластерах. Представлено объяснение причин существования у алмаза и карбида кремния многочисленных политипов. Получены выражения устанавливающие взаимосвязи между технологическими факторами осаждения, микроструктурой и составом аморфных и кристаллических пленок углерода и карбида кремния.

При выводе выражения, описывающего влияние технологических факторов на процессы зарождения и роста аморфных и кристаллических пленок алмазоподобных материалов, исходили из рассмотрения следующего умоглядного процесса. Пусть имеем монокристаллическую пластину (подложку), на грани (hkl) атомы поверхности создали некую «суперструктуру» (СП), минимизировав при этом потенциальную энергию поверхности этой грани. Если при послойном росте каждый новый слой атомов создает «суперструктуру», аналогичную той, на которой он образован, то каждый вновь созданный нижележащий слой будет обладать структурой, характерной для объема монокристалла. Таким путем происходит репликация СП и реализуется рост кристаллической пленки. Образующиеся при реализации этого процесса зародыши нового слоя получили название реплицирующие «суперструктуру» поверхности. Для протекания этого процесса необходимо, чтобы атомы в зародышах обладали наименьшей потенциальной энергией, так как формируемая ими СП должна отвечать условию минимума потенциальной энергии поверхности.

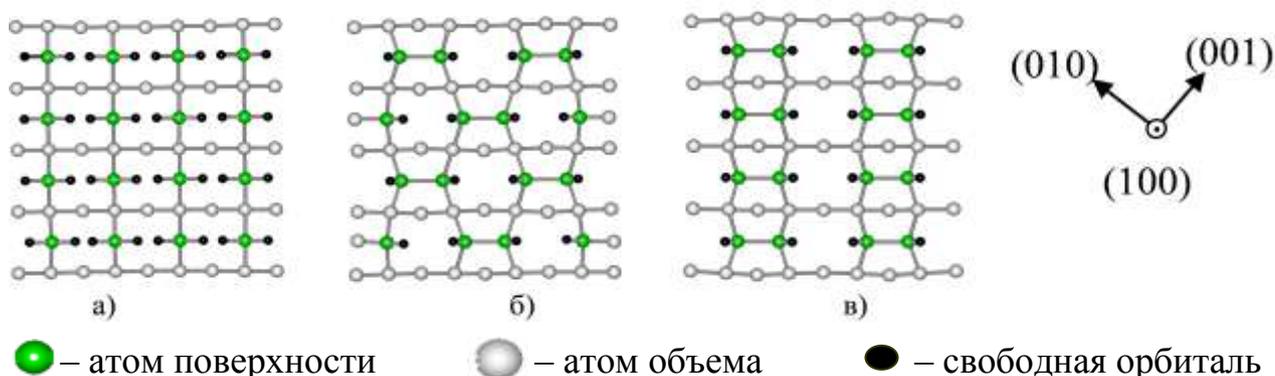
Однако возможно образование зародышей, характер межатомных связей в

которых отличен от связей в зародышах, реплицирующих СП. Такие зародыши получили название «модифицирующие «суперструктуру» поверхности». Если атомы в зародышах, модифицирующих СП, не переходят в состояние минимума потенциальной энергии, т. е. не создают зародыши, реплицирующие СП, то они формируют слой в объеме пленки со структурой, отличной от структуры слоя в объеме монокристалла. При малой плотности зародышей, модифицирующих СП, они являются источниками точечных дефектов, а при высокой – причиной роста аморфного материала.

Сущность проведенных теоретических исследований можно проиллюстрировать, рассмотрев процессы, протекающие на грани (100) кристалла алмаза.

Как показывают результаты расчета потенциальной энергии кластеров углерода с четко выраженной гранью (100) (рисунок 1), минимизация потенциальной энергии ( $E$ ) происходит за счет перекрытия свободных орбиталей, принадлежащих атомам внешнего слоя. В таблице 1 (столбцы 3 и 4) приведены результаты расчетов  $E$  для кластеров (рисунки 1б и 1в), у которых на грани (100) имеются промежуточные (димерные) связи.

В соответствии с результатами работы [45], а также результатами наших исследований, максимальное уменьшение  $E$  происходит при снижении числа свободных поверхностных орбиталей вдвое с образованием «суперструктуры»  $2 \times 1$ . Однако у грани (100) может быть множество СП с близкими значениями потенциальных энергий (таблица. 1), что указывает на возможность изменения СП с изменением температуры подложки. Данное обстоятельство свидетельствует, что тип СП менее важен, чем вид единичных элементов, посредством которых она формируется.



**Рисунок 1.** Модели кластеров грани алмаза (100):

а – с максимальной потенциальной энергией; б, в – с минимальной потенциальной энергией

Анализ «суперструктур»  $2 \times 2$  (рисунок 1б) и  $2 \times 1$  (рисунок 1в), а также комбинаций этих «суперструктур», позволил определить двухатомные элементы, каждый атом в которых имеет по две связи с атомами нижележащего слоя и по одной «промежуточной связи». Такие элементы получили название  $D$ -элементы или  $D$ -зародыши. Механизм образования этих зародышей учитывает перераспределение промежуточных связей на поверхности подложки (рисунок 2а), и он, по сути,

является усовершенствованным механизмом реконструкции Гэрисона. В результате реализации этого механизма, вблизи зародыша плотность центров хемосорбции всегда выше, чем вдали от него, что объясняет причины островкового роста пленок.

**Таблица 1**

Результаты квантово-химических расчетов потенциальных энергий, для моделей, изображенных на рисунке 1

Наименование полуэмпирического квантово-химического метода компьютерной химии	Модель, рисунок 1а	Модель, рисунок 1б	Модель, рисунок 1в	$\Delta E_{\bar{a}a} = E_{1\bar{b}} - E_{1a}$ , кДж/моль	$\Delta E_{ea} = E_{1e} - E_{1a}$ , кДж/моль
	$E_{1a}$ , кДж/моль	$E_{1\bar{b}}$ , кДж/моль	$E_{1e}$ , кДж/моль		
1	2	3	4	5	6
PM3	-1440255	-1442388	-1442519	-2133,1	-2263,89
AM1	-1537646	-1539498	-1539678	-1851,91	-2030,85
MINDO	-1536954	-1539379	-1539502	-2424,78	-2547,96

Кроме этого, установлено, что на грани (100) могут образовываться двухатомные элементы (зародыши нового слоя), каждый атом в которых имеет только по одной связи с атомами внешнего слоя. Эти элементы получили название *C*-элементов или *C*-зародышей. Атомы *C*-зародышей могут иметь как  $sp^3$ -, так и  $sp^2$ -тип гибридизации, а потенциальная энергия этих атомов выше, чем в *D*-зародышах (таблица 2). Следовательно, любая СП созданная из *C*- зародышей, будет иметь более высокую потенциальную энергию чем СП из *D*-зародышей.

**Таблица 2**

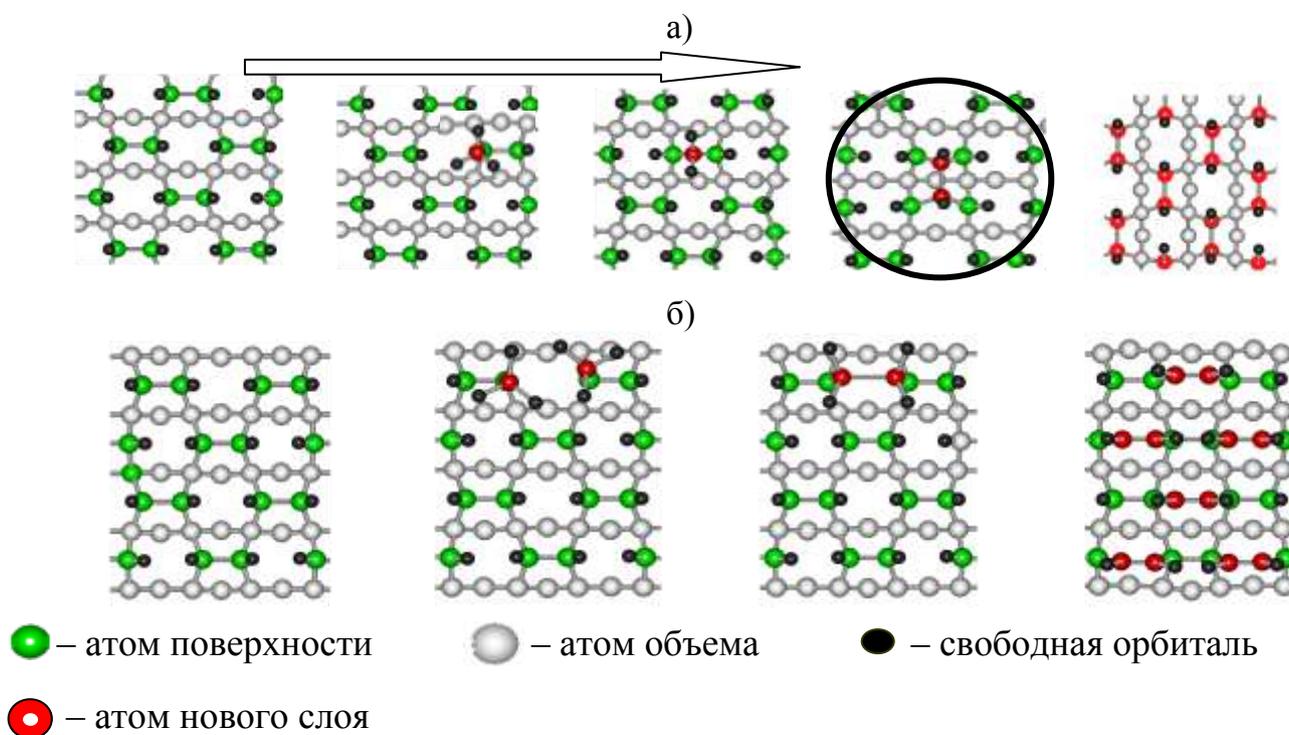
Результаты оценки потенциальных энергий атомов углерода

Наименование	Подложка	A-атом	B- атом	C	D
Схематическое изображение*					
$E_{k1}$ , на один атом, кДж/моль (квантово-химический расчет)	0	-373	-832	-692	-991
$E_{k2}$ , на один атом, кДж/моль (метод кратности связи)	0	-263	-526	-474	-657
$E_{k1}/ E_{k2}$ ,	-	1,42	1,58	1,46	1,51

\*● – атом поверхности; ○ – хемосорбированный атом; ● – свободная орбиталь; — — химическая связь

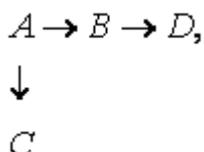
Механизм образования *C*-зародышей не предусматривает перераспределения промежуточных связей (рисунок 2б), поэтому потенциальный барьер на пути образования этих зародышей ниже, чем на пути образования зародышей, реплицирующих СП. Отметим, что посредством *C*-зародышей происходит модификация СП.

Установлено также, что на грани (100) могут существовать хемосорбированные частицы (атомы или радикалы) в двух энергетических состояниях (таблица 2). Из этих частиц реализуется процесс синтеза зародышей, реплицирующих и модифицирующих СП. Хемосорбированные частицы, имеющие одну связь с атомами поверхности, получили название «хемосорбированные атомы (радикалы) в *A*-состоянии» или «*A*-атомы (радикалы)». Хемосорбированные частицы, имеющие две связи с двумя атомами поверхности, получили название «хемосорбированные атомы (радикалы) в *B*-состоянии» или «*B*-атомы (радикалы)».



**Рисунок 2.** Иллюстрация механизмов: а – репликации, б – модификации

Таким образом, при осаждении алмазоподобных пленок углерода на грани алмаза (100) процесс зародышеобразования можно представить в виде схемы:



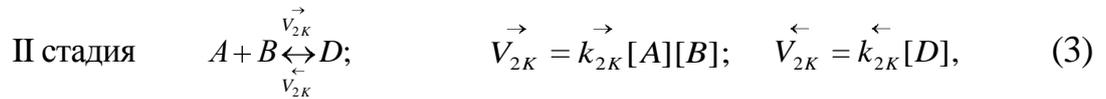
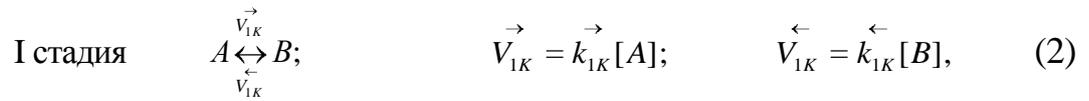
Для неё справедливы следующие химические реакции:

– для зародышей, модифицирующих «суперструктуру» поверхности:

$$2A \xrightleftharpoons[V_A]{\vec{V}_A} C; \quad \vec{V}_A = k_A[A]^2; \quad \overleftarrow{V}_A = \overleftarrow{k}_A[C], \quad (1)$$

где  $\vec{V}_A, \vec{k}_A, \overleftarrow{V}_A, \overleftarrow{k}_A$  – скорости и константы скоростей прямых и обратных реакций соответственно;  $[A]$  – концентрация А-атомов;  $[C]$  – концентрация С-зародышей;

– для зародышей, реплицирующих «суперструктуру» поверхности:



где  $\vec{V}_{1K}, \overleftarrow{V}_{1K}, \vec{V}_{2K}, \overleftarrow{V}_{2K}$  – скорости прямых и обратных реакций для первой и второй стадии соответственно;  $k_{1K}, \overleftarrow{k}_{1K}, k_{2K}, \overleftarrow{k}_{2K}$  – константы скоростей прямых и обратных реакций для первой и второй стадии соответственно;  $[A]$  – концентрация А-атомов;  $[B]$  – концентрация В-атомов;  $[D]$  – концентрация D-зародышей.

Учитывая, что зародыши являются частью поверхности алмазоподобной пленки, растущей с постоянной скоростью, то в первом приближении можно считать пренебрежимо малыми скорости обратных реакций ( $\overleftarrow{V}_A$  и  $\overleftarrow{V}_{2K}$ ). Поэтому обобщенные скорости образования зародышей можно записать в виде выражений:

$$V_{A\Sigma} = \vec{V}_A - \overleftarrow{V}_A \approx \vec{V}_A = k_A [A]^2, \quad (4)$$

$$V_{K\Sigma} = \frac{k_{1K} k_{2K}}{k_{2K} [A] + k_{1K}} [A]^2, \quad (5)$$

где  $V_{A\Sigma}, V_{K\Sigma}$  – обобщенные скорости образования зародышей, модифицирующих и реплицирующих СП.

Для изучения изменения микроструктуры пленок в зависимости от технологических условий их получения был введен новый параметр  $\Omega$  – «фактор скорости накопления ошибок роста». Этот фактор определяется как отношение обобщенных скоростей образования двух видов зародышей. Физический смысл  $\Omega$  состоит в том, что он является мерой конкуренции двух процессов репликации и модификации СП и устанавливает взаимосвязь этих процессов с технологическими параметрами осаждения:

$$\Omega = \frac{\sum V_{ij}^{\text{mod}}}{\sum V_{ij}^{\text{rep}}}, \quad (6)$$

где  $\sum V_{ij}^{\text{mod}}$  – сумма обобщенных скоростей химических реакций, ответственных за образование зародышей, модифицирующих СП;  $\sum V_{ij}^{\text{rep}}$  – сумма обобщенных скоростей химических реакций, ответственных за образование зародышей, реплицирующих СП; нижние индексы « $ij$ » указывают на вклад зародышей, образующихся на  $i$ -границе из  $j$ -хемосорбированной частицы.

Возрастание величины  $\Omega$  при изменении того или иного технологического параметра указывает на увеличение аморфизации синтезируемого материала, в противном случае – повышение кристалличности. По этой причине для ряда

состояний материала получаемой плёнки – аморфная, ультрананокристаллическая, нанокристаллическая, микрокристаллическая и монокристаллическая – фактор скорости накопления ошибок роста уменьшается.

Выражение (6) записано в общем виде. Частное его решение (в приближении осаждения пленок алмаза на грани (100) из атомов углерода) принимает вид:

$$\Omega_{100} = \frac{V_{A\Sigma}}{V_{K\Sigma}} = \frac{k_{0A}^{\rightarrow}}{k_{01K}^{\rightarrow}} \exp\left(-\frac{E_A^{\rightarrow} - E_{1K}^{\rightarrow}}{kT}\right) [A] + \frac{k_{0A}^{\rightarrow} k_{01K}^{\leftarrow}}{k_{01K}^{\rightarrow} k_{02K}^{\rightarrow}} \exp\left(-\frac{E_A^{\rightarrow} + E_{1K}^{\leftarrow} - E_{1K}^{\rightarrow} - E_{2K}^{\rightarrow}}{kT}\right), \quad (7)$$

где  $E_{1K}^{\rightarrow}$ ,  $E_A^{\rightarrow}$ ,  $E_{2K}^{\rightarrow}$  – энергии активации прямых реакций, ведущих к образованию  $B$ -атомов,  $C$  и  $D$ -зародышей, соответственно;  $E_{1K}^{\leftarrow}$  – энергии активации процесса разрушения  $B$ -атома по реакции (2);  $k_{0A}^{\rightarrow}, k_{01K}^{\rightarrow}, k_{01K}^{\leftarrow}, k_{02K}^{\rightarrow}$  – предэкспоненциальные множители в выражениях для соответствующих констант скоростей реакций.

С учетом результатов исследований, представленных в третьей главе, выражение (7) преобразуется к виду:

$$\Omega_{100} = \frac{k_{0A}^{\rightarrow}}{k_{01K}^{\rightarrow}} \exp\left(+\frac{E_{\Omega}^{\rightarrow}}{kT}\right) [A] + \frac{k_{0A}^{\rightarrow} k_{01K}^{\leftarrow}}{k_{01K}^{\rightarrow} k_{02K}^{\rightarrow}} \exp\left(-\frac{E_{\Omega}^{\leftarrow}}{kT}\right), \quad (8)$$

где  $E_{\Omega}^{\rightarrow}$  и  $E_{\Omega}^{\leftarrow}$  – кажущиеся энергии (больше нуля).

Для установления взаимосвязи между парциальным давлением компонента ( $P$ ) и  $[A]$  можно воспользоваться уравнением Лэнгмюра:

$$[A] = a \frac{K_r P}{1 + K_r P}, \quad (9)$$

где  $a$  – плотность центров хемосорбции (в условиях осаждения из смеси метана и водорода  $a = 1 - [H]$ , где  $[H]$  – концентрация хемосорбированных атомов водорода);  $K_r$  – константа равновесия процесса адсорбции.

Подстановка выражения (9) в (8) позволяет записать итоговое выражение для фактора скорости накопления ошибок роста:

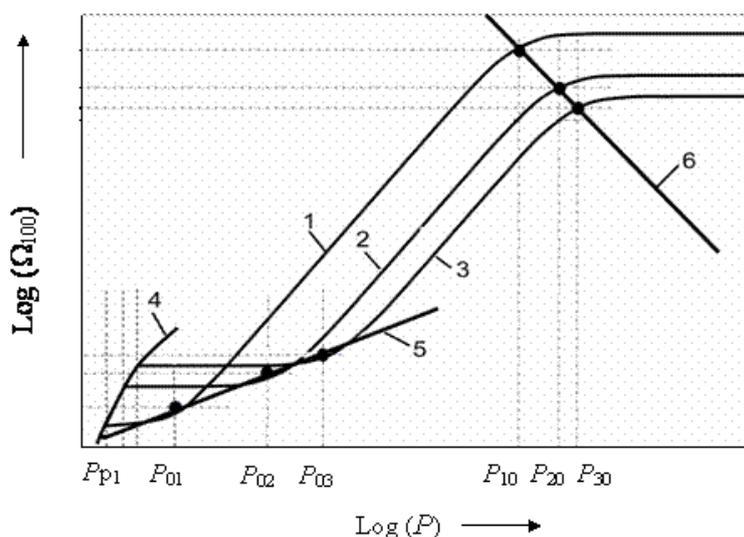
$$\Omega_{100} = \frac{k_{0A}^{\rightarrow}}{k_{01K}^{\rightarrow}} \left[ a \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] \exp\left(+\frac{E_{\Omega}^{\rightarrow}}{kT}\right) + \frac{k_{0A}^{\rightarrow} k_{01K}^{\leftarrow}}{k_{01K}^{\rightarrow} k_{02K}^{\rightarrow}} \exp\left(-\frac{E_{\Omega}^{\leftarrow}}{kT}\right), \quad (10)$$

На рисунке 3 представлена зависимость функции  $\Omega_{100} = f[P, T]$  при фиксированных температурах  $T_1, T_2, T_3$ , причём ( $T_1 < T_2 < T_3$ ), из которого следует, что существуют три диапазона давлений.

– Первый:  $P_{p1} < P < P_{01}$  – фактор скорости накопления ошибок роста слабо зависит от давления и определяется температурой, с повышением которой  $\Omega_{100}$  возрастает, т. е. кристалличность материала пленки снижается.

– Второй:  $P_{01} < P < P_{10}$  – диапазон критических изменений. Даже незначительные изменения в давлении могут приводить к радикальным изменениям в микроструктуре материала. Как правило, в этой области синтезируются микро- и нанокристаллические пленки. Для этой области характерен эффект увеличения степени кристалличности с повышением температуры.

– Третий:  $P > P_{10}$  – диапазон, в котором преимущественно осаждаются аморфные материалы. В этом диапазоне изменения давления слабо влияют на микроструктуру, а возрастание температуры подложки ведет к повышению степени кристалличности пленки.



**Рисунок 3.** Зависимость фактора скорости накопления ошибок

роста ( $\Omega_{100}$ ) от давления ( $P$ ) при различных температурах подложки ( $T$ ):

1, 2, 3 – зависимости  $\Omega_{100}$  от  $P$ , соответственно при  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ; ( $T_1 < T_2 < T_3$ );  
 4 – линия характеризует изменение минимальных значения  $\Omega_{100}$  для соответствующих температур процесса; 5 – линия характеризует изменение  $\Omega_{100}$  в точке перехода в критический режим изменения структуры; 6 – линия характеризует переход в область, где  $K, P \gg 1$ ;  $P_{p1}$  – равновесное давление при  $T_1$ ;  $P_{01}$ ,  $P_{02}$ ,  $P_{03}$  – давления перехода в область критических изменений структуры при  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ , соответственно;  $P_{10}$ ,  $P_{20}$ ,  $P_{30}$  – давления, выше которых выполняется условие  $K, P \gg 1$  при  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ , соответственно

Оценочные расчеты значений  $\Omega$  для пленок алмаза с различной микроструктурой показывают, что монокристаллические пленки могут быть получены в условиях, когда скорости процессов репликации превышают скорости процессов модификации более чем на пять порядков.

В диапазоне  $10^{-5} < \Omega < (9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$  осаждаются микрокристаллические пленки с размерами кристаллитов от 100 мкм до 100 нм. В этих условиях из-за возросшей роли процессов модификации процесс репликации реализуется локально. Дальнейшее изменение условий и переход в диапазон значений  $(9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} < \Omega < (4 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$  приводит к синтезу NCD и UNCD пленок с размерами кристаллитов от 100 нм до 2 нм.

Аморфные тетраэдрические пленки углерода (ta-C и ta-C:H) осаждаются в условиях, когда справедливо неравенство  $(4 \pm 0,2) \cdot 10^{-1} < \Omega < 1 \pm 0,2$ . При значениях  $\Omega > 1 \pm 0,2$  синтезируются аморфные алмазоподобные пленки a-C и a-C:H. Как правило, для реальных условий осаждения алмазоподобных пленок углерода  $\Omega < 3$ .

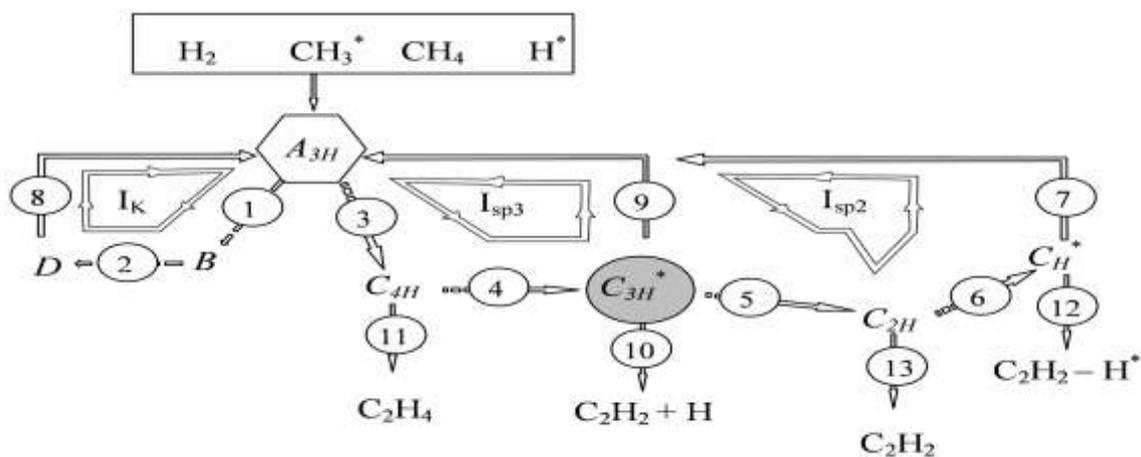
Свойства аморфных и кристаллических пленок зависят не только от микроструктуры, но и от состава, поэтому определение взаимосвязи состава и условий осаждения крайне важно.

На рисунке (4), представлена схема, описывающая процессы образования кристаллических и аморфных пленок алмазоподобного углерода в случае их осаждения на грани (100) из радикалов  $\text{CH}_3^*$ . В соответствии с этой схемой появление в пленках MCD, NCD, UNCD, *ta*-C, *ta*-C:H, *a*-C и *a*-C:H углерода с  $\text{sp}^2$ -типом гибридизации обусловлено реализацией процесса  $I_{\text{sp}2}$ . Так как зародыши, модифицирующие СП, могут быть сформированы атомами углерода как с  $\text{sp}^2$ -, так и с  $\text{sp}^3$ -типами гибридизации, то для анализа влияния условий синтеза на состав этих пленок был введен параметр  $Z$  – «фактор гибридизации»:

$$Z = \frac{V_{\text{sp}^2}}{V_{\text{sp}^3} + V_K}, \quad (11)$$

где  $V_{\text{sp}^2}, V_{\text{sp}^3}$  – скорости образования зародышей, модифицирующих СП и состоящих из атомов углерода с  $\text{sp}^2$ - и  $\text{sp}^3$ -типом гибридизации соответственно;  $V_K$  – скорости образования зародышей, реплицирующих СП и состоящих из атомов углерода с  $\text{sp}^3$ -типом гибридизации.

Физический смысл  $Z$  состоит в том, что он описывает конкуренцию между процессами образования зародышей, состоящих из атомов углерода с  $\text{sp}^2$ -типом гибридизации ( $I_{\text{sp}2}$ ) и процессам образования зародышей, состоящих из атомов углерода с  $\text{sp}^3$ -типом гибридизации ( $I_{\text{sp}3}$  и  $I_K$ ).



**Рисунок 4.** Схема процесса образования алмазоподобных пленок из радикалов  $\text{CH}_3^*$ :  $\text{H}$  – атом водорода;  $\text{CH}_4$  – молекула метана;  $\text{CH}_3^*$  – радикал метана;  $A_{3H}$  – хемосорбированный радикал с тремя связанными атомами водорода ( $\text{H}$ ) и одной связью с атомом поверхности;  $B$  – хемосорбированный атом в  $B$ -состоянии;  $D$  – зародыш реплицирующий суперструктуру поверхности;  $C_{4H}$  – зародыш модифицирующий СП с четырьмя связанными атомами водорода ( $\text{sp}^3$ -тип гибридизации атомов);  $C_{3H}^*$  – зародыш, модифицирующий СП, с тремя связанными атомами водорода и одной свободной орбиталью ( $\text{sp}^3$ -тип гибридизации атомов);  $C_{2H}$  – зародыш, модифицирующий СП, с двумя связанными атомами водорода ( $\text{sp}^2$ -тип гибридизации атомов);  $C_H$  – зародыш, модифицирующий СП, с одним связанным атомом водорода ( $\text{sp}^2$ -тип гибридизации атомов);  $I_K$  – процесс репликации

суперструктуры (детально не прописан);  $I_{sp3}$  – процесс гидрогенизации;  $I_{sp2}$  – процесс графитизации.

Таким образом, оценивая влияние технологических параметров осаждения на величину  $Z$ , можно определить путь изменения условий осаждения с целью получения материала с заданным составом, а, следовательно, и свойствами.

Отметим, что выражения (10) и (11) описывают частные случаи осаждения пленки на грани (100). В общем виде, с учетом процессов, протекающих на различных гранях кристалла, эти выражения принимают форму:

$$\Omega = \frac{\sum V_{ij}^{mod}}{\sum V_{ij}^{rep}} = \frac{\sum V_{ij_{sp2}}^{mod} + \sum V_{ij_{sp3}}^{mod}}{\sum V_{ij}^{rep}}, \quad (12)$$

$$Z = \frac{\sum V_{ij_{sp2}}^{mod}}{\sum V_{ij_{sp3}}^{mod} + \sum V_{ij}^{rep}}, \quad (13)$$

где  $\sum V_{ij_{sp2}}^{mod}$ ;  $\sum V_{ij_{sp3}}^{mod}$  – суммы обобщенных скоростей химических реакций ответственных за образование всех зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности;  $\sum V_{ij}^{rep}$  – сумма обобщенных скоростей химических реакций ответственных за образование всех зародышей, реплицирующих суперструктуру поверхности; нижние индексы « $ij$ » указывают на вклад зародышей образующихся на  $i$ -грани из  $j$ -хемосорбированной частицы.

В тоже время скорость роста пленки  $V_{oc}$  будет описываться выражением вида:

$$V_{oc} = \sum V_{ij}^{rep} + \sum V_{ij_{sp2}}^{mod} + \sum V_{ij_{sp3}}^{mod}. \quad (14)$$

Выражения (12)–(14) позволяют проводить анализ влияния любого технологического фактора, как на процессы зарождения, так и на состав и микроструктуру всего многообразия аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода.

В реальных процессах осаждения газовая фаза может содержать различные концентрации радикалов  $CH_x$  ( $x \leq 3$ ), а рост пленок MCD, NCD и UNCD может происходить за счет вклада каждой грани, выходящей на поверхность пленки. Безусловно, учет вклада каждой грани и каждого вида радикала в формирование зародышей, реплицирующих и модифицирующих СП, ведет к серьезному усложнению решения выражений (12)–(14). Однако при оценке влияния любого технологического фактора можно ограничиться рассмотрением только двух наиболее значимых процессов.

В частности, так как для кристаллических пленок алмаза скорость роста грани (100) выше скоростей роста грани (111), то при оценке влияния условий роста на микроструктуру пленок SCD, MCD, NCD и UNCD, осаждаемых на подложках с кристаллографической ориентацией (100), можно ограничиться анализом процессов образования только  $D$ - и  $C$ -зародышей.

**В четвертой главе** диссертационной работы представлено обсуждение результатов теоретических и экспериментальных исследований процессов

роста аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода. Показано, что результаты теоретических и экспериментальных исследований хорошо согласуются.

Известно, что с повышением парциального давления или концентрации метана в смеси с водородом наблюдается снижение степени кристалличности пленок [48-52], т. е. уменьшение размеров кристаллитов. В соответствии с выражениями:

$$\Omega \approx \frac{V_{(100)}^{\text{mod}}}{V_{(100)}^{\text{rep}}} \approx \frac{\overset{\rightarrow}{k}_{0A}}{\overset{\rightarrow}{k}_{01K}} \left\{ 1 - \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right\} \left[ \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] \exp\left( + \frac{E_{\Omega}}{kT} \right) + \frac{\overset{\rightarrow}{k}_{0A} \overset{\leftarrow}{k}_{01K}}{\overset{\rightarrow}{k}_{01K} \overset{\leftarrow}{k}_{02K}} \exp\left( - \frac{E'_{\Omega}}{kT} \right), \quad (15)$$

$$V_{oc} \approx V_{(100)}^{\text{rep}} + V_{(100)}^{\text{mod}} \approx V_{(100)}^{\text{rep}} = \frac{\overset{\rightarrow}{k}_{1K} \overset{\rightarrow}{k}_{2K}}{\overset{\rightarrow}{k}_{2K} \left\{ 1 - \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right\} \left[ \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] + \overset{\leftarrow}{k}_{1K}} \left[ \left\{ 1 - \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H} \right\} \left[ \frac{K_r P}{1 + K_r P} \right] \right]^2, \quad (16)$$

где  $T$  – температура подложки;  $K_H, K_r$  – константа равновесия хемосорбции атомарного водорода и радикалов  $\text{CH}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ );  $P_H, P$  – парциальное давление атомарного водорода и радикалов  $\text{CH}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), возрастание  $P$  и (или) уменьшение  $P_H$ , ведет к увеличению величины  $\Omega$ , как результат, снижается кристалличность пленок, при этом скорость ее роста возрастает, что хорошо согласуется со многими экспериментальными данными, представленными в литературных источниках.

Что касается роли температуры подложки, то в литературе имеется множество противоречивых данных о ее влиянии на кристалличность и скорость роста пленок. В работах [48, 49] показано, что повышение  $T$  ведет к снижению кристалличности, а в работах [50, 51], напротив, к ее повышению. С помощью выражений (15-16) можно снять эти противоречия.

Так если осаждение пленок ведется в условиях, когда  $K_H P_H \ll 1$ , то влияние  $T$  и  $P$  будут описываться закономерностями, изображенными на рисунке (3), т. е. с повышением температуры подложки кристалличность пленок будет повышаться, а скорость роста уменьшаться.

При осаждении пленок в условиях, когда  $K_H P_H > 1 \gg K_r P$ , с повышением температуры подложки кристалличность будет снижаться, а скорость роста будет описываться кривой с максимумом [49]. Причина этого заключается в том, что энергия десорбции водорода выше, чем радикалов  $\text{CH}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ). Поэтому с повышением температуры подложки (в выражении (15))  $K_H$  изменяется сильнее чем  $K_r$ , что ведет к усилению роли процессов модификации, и как результат к снижению кристалличности на фоне возрастания скорости роста. Данная тенденция будет продолжаться до тех пор, пока не выполнится условие  $K_H P_H \ll 1$ , после чего скорость роста пленки начнет снижаться на фоне повышения кристалличности. Эти закономерности будут справедливы в том случае, если структура пленки не будет описываться скоростями процессов рекристаллизации. Следует отметить, что с уменьшением размеров кристаллитов (при повышении температуры подложки)

скорость процессов рекристаллизации повышается, а результатом этих процессов является рост графитоподобной пленки.

Наблюдаемое во многих работах повышение кристалличности на фоне снижения скорости роста пленок рождает ошибочное представление об их взаимосвязи. Выражения (15, 16) показывают, что для повышения  $V_{oc}$  (при сохранении микроструктуры пленки) необходимо повышать температуру подложки, а также  $P_H$  и  $P$ , таким образом, чтобы  $\Omega$  была величиной постоянной. Это можно достичь путем повышения температуры подложки и температуры газовой фазы. Доказательством данного утверждения могут служить результаты работы [50], в которой показано, что скорость роста пленки монокристаллического алмаза может достигать 50–150 мкм/час, в то время как скорости роста нано- и микрокристаллических пленок не превышают 20–30 мкм/час.

Часто ответственность за рост кристаллической составляющей пленки алмаза приписывают радикалам  $CH_3$ , а срыв эпитаксиального роста и причину образования NCD и UNCD связывают с появлением в плазме радикалов  $CH_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), а также радикалов  $C_2$ . Проведенные в диссертационной работе исследования показали, что кристаллическая составляющая пленки может формироваться из любого радикала, при этом тип доминирующих частиц в газовой фазе, в первую очередь влияет на скорость роста пленки, а не на степень кристалличности. Поэтому для дополнительной проверки адекватности установленных зависимостей, были проведены собственные исследования процессов роста микро-, нано- и ультрананокристаллического алмаза. Исследования преследовали цель – синтезировать MCD при температурах подложки порядка 700 К из радикалов  $C_2$ . Отметим, что решение проблем низкотемпературного синтеза MCD открывает путь к созданию эффективных теплоотводов элементов электронной техники.

Хорошо известно, что смесь 1%CH<sub>4</sub>/Ar широко используется для синтеза пленок UNCD и NCD при температурах подложки более 700 К. Между тем, как следует из выражения:

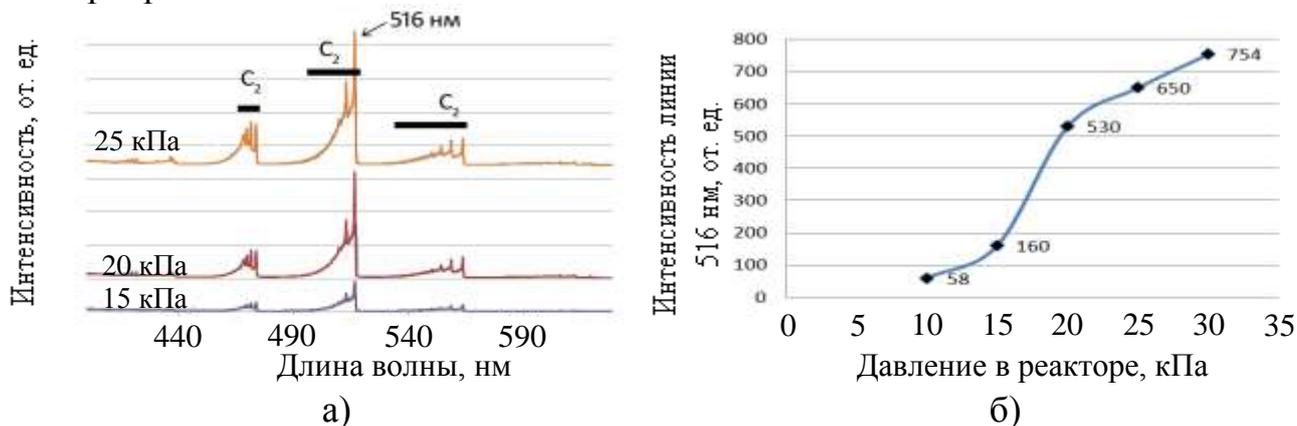
$$\Omega_{100} \approx \frac{\vec{k}_{0C}}{\vec{k}_{0D}} \exp\left(+\frac{E_1}{kT}\right) + \frac{\vec{k}_{2C}}{\vec{k}_{0D}} \exp\left(+\frac{E_2}{kT}\right) \left(1 - \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}\right) \frac{K_r P_{C_2}}{1 + K_r P_{C_2}}, \quad (17)$$

где  $E_1 = \vec{E}_C - \vec{E}_D$ ;  $E_2 = \vec{E}_{C^*} - \vec{E}_D$ ;  $K_H, K_r$  – константа равновесия хемосорбции атомарного водорода и радикалов  $C_2$ ;  $P_{C_2}$  – парциальное давление атомарного водорода и радикалов  $C_2$ ,  $\vec{E}_C, \vec{k}_{0C}$  – энергия активации и коэффициент в константе скорости прямой реакции превращения хемосорбированного радикала  $C_2$  из А-состояния в С-зародыш;  $\vec{E}_{C^*}, \vec{k}_{2C}$  – энергия активации и коэффициент в константе скорости прямой реакции взаимодействия двух хемосорбированных радикалов  $C_2$  в А-состоянии, приводящие к образованию С-зародыша;  $\vec{E}_D, \vec{k}_{0D}$  – энергия активации и коэффициент в константе скорости прямой реакции перехода хемосорбированного радикала  $C_2$  из А-состояния в В-состояние, для повышения степени

кристалличности пленок при фиксированной температуре подложки, требуется снижение  $P_{C_2}$ , поэтому была выбрана газовая смесь с меньшим содержанием метана, порядка 0,8 %.

На рисунке 5 представлен спектр свечения плазмы газовой смеси метана и аргона. Согласно данным, опубликованным в работе [52], интенсивность линии 516 нм пропорциональна  $P_{C_2}$ , следовательно, можно утверждать, что,  $P_{C_2}$  изменяется более чем на порядок в диапазоне давлений от 10 до 30 кПа, а радикалы  $C_2$  являются доминирующими компонентами пленки в газовой фазе.

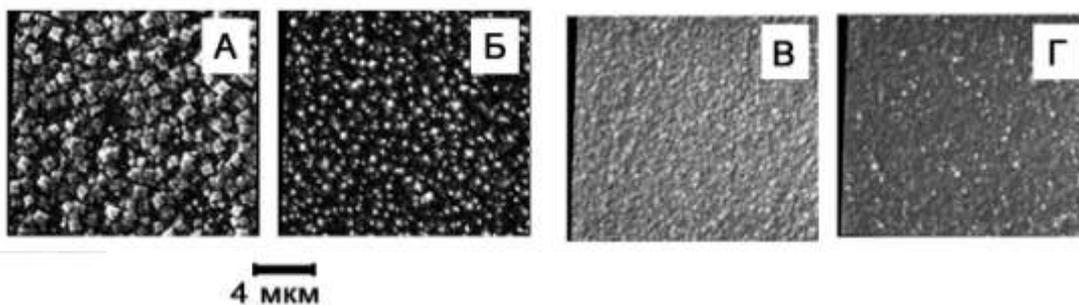
Исследования образцов методом растровой электронной микроскопии (рисунок 6а) свидетельствуют, что при давлениях в реакторе 10 кПа образовывались кристаллиты MCD с размерами 700–800 нм. Важно отметить, что эти образцы обладали выраженной ориентацией кристаллитов, на что указывает их форма, характерная для грани (100). Принимая во внимание, что подложка кремния имела ориентацию (100), то можно утверждать, что пленка алмаза может классифицироваться как ориентированная микрокристаллическая.



**Рисунок 5.** а – Оптические спектры излучения плазмы газовой смеси метана и аргона; б – зависимость интенсивности линии с максимумом при 516 нм, соответствующей  $C_2$  радикалам в плазме от давления в реакторе.

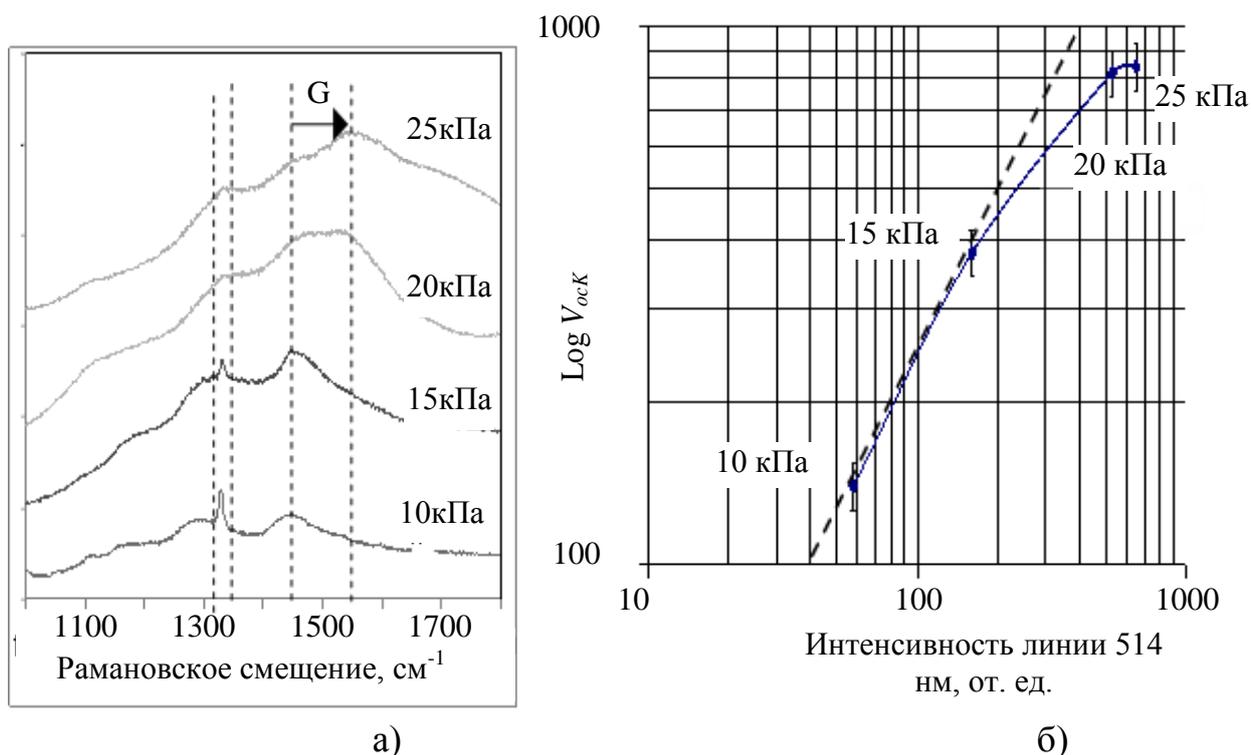
Повышение давления в реакторе до 15 кПа, а вместе с этим и  $P_{C_2}$ , приводило к увеличению плотности зародышей и к уменьшению максимального размера кристаллитов MCD до 300 нм (рисунок 6б). При давлении в реакторе 20 кПа и более синтез микрокристаллической фазы не наблюдался (рисунки 6в и 6г).

Результаты исследования образцов методом комбинационного рассеяния света (КРС) (рисунок 7а), свидетельствуют о наличии микрокристаллической фазы алмаза в пленках, выращенных при давлении 10 и 15 кПа, на что указывает четко выраженная полоса с максимумом при  $1332\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, видна полоса с максимумом в диапазоне волновых чисел  $1450\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ , ответственная за присутствие граничной фазы. У образцов, осажденных при более высоких давлениях газовой смеси 20 и 25 кПа, в спектрах КРС присутствуют полосы с максимумом при  $1140\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ , характерные для пленок NCD и UNCD.



**Рисунок 6.** РЭМ изображения полученных образцов.

а) – г) давление синтеза 10, 15, 20 и 25 кПа, соответственно. Ar (387 sccm), CH<sub>4</sub> (3,2 sccm); 1 кВт, 2.45 ГГц, 690 К, время синтеза 5 часов



**Рисунок 7.** а) Спектры комбинационного рассеяния образцов, полученных в реакторе Cugannus i6; б) Зависимость скорости роста пленки алмаза от интенсивности линии 514 нм в спектре излучения плазмы

Следует отметить, что повышение давления от 10 до 20 кПа, а вместе с этим и  $P_{C_2}$ , ведет к уширению полосы с максимумом в области 1330-1332 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов алмаза до 5-10 нм. Кроме того, наблюдается уширение и смещение G-полосы в область более высоких значений волновых чисел, что говорит о повышении доли атомов углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации. Эти закономерности хорошо согласуются с зависимостями  $\Omega$  и  $Z$  от условий осаждения.

Исследования кинетики роста кристаллических пленок алмаза показали, что увеличение парциального давления радикалов C<sub>2</sub> на один порядок не приводит к эквивалентному возрастанию скорости роста пленки (рисунок (7б)). В соответствии с выражением (18), скорость роста пленки будет

пропорциональна  $P_{C_2}$ , пока будет справедливо неравенство  $1 > K_r P_{C_2}$ . Как следует из данных, представленных на рисунке 7б, это условие выполняется для образцов, полученных при давлении газовой смеси 10 и 15 кПа. С повышением  $P_{C_2}$  динамика увеличения скорости замедляется из-за насыщения поверхности растущей пленки хемосорбированными радикалами  $C_2$  в  $A$ -состоянии.

$$V_{oc} \approx k_{0D}^{\rightarrow} \exp\left(-\frac{\vec{E}_D}{kT}\right) a \frac{K_r P_{C_2}}{1 + K_r P_{C_2}}, \quad (18)$$

где  $k_{0D}^{\rightarrow}$ ,  $\vec{E}_D$  – коэффициент в константе скорости и величина потенциального барьера на пути реакции перехода хемосорбированного радикала  $C_2$  из  $A$ -состояния в  $B$ -состояние.

Таким образом, показано, что экспериментальные данные и результаты теоретических исследований процессов роста кристаллических пленок алмаза хорошо согласуются. Следовательно, полученные выражения для  $\Omega$  и  $Z$  адекватно описывают влияние технологических факторов на микроструктуру кристаллических UNCD, NCD и MCD пленок алмаза и могут быть использованы для поиска оптимальных режимов осаждения.

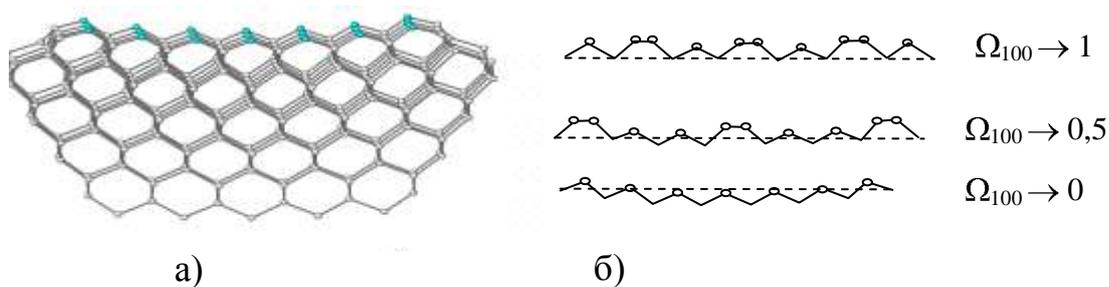
В случае выращивания гетероэпитаксиальных пленок алмаза на подложках кремния из-за рассогласования периодов кристаллических решеток этих материалов повышается потенциальный барьер на пути реакций образования зародышей, реплицирующих СП, в результате чего скорость их синтеза снижается, по отношению к скорости формирования зародышей, модифицирующих СП. Поэтому гетероэпитаксиальные пленки алмаза всегда будут иметь более низкую кристалличность, чем гомоэпитаксиальные.

Важно отметить, что даже в условиях роста гетероструктур  $a$ -C:H/Si, полностью пренебречь процессами репликации нельзя. При уменьшении  $\Omega$  следует ожидать увеличения внутренних механических напряжений ( $\sigma$ ) в гетероструктурах DLC/Si (рисунок 8), из-за различий в структурах  $C$ - и  $D$ -зародышей:

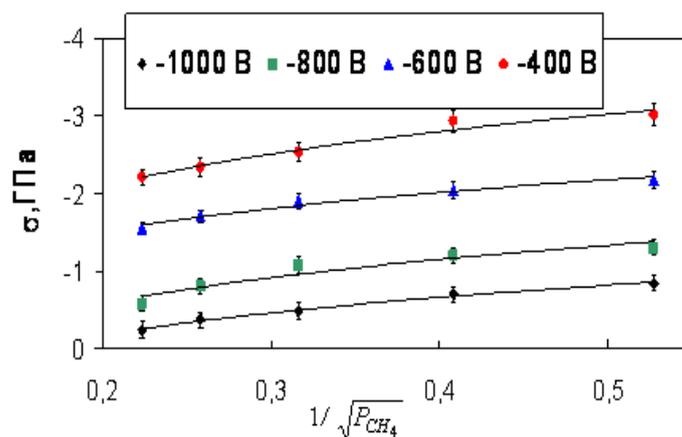
$$\sigma \sim \frac{1}{\Omega_{100}} \approx \frac{1}{K_w \sqrt{P_{CH_4}} + K_T}, \quad (19)$$

где  $K_w$  – коэффициент, зависящий от температуры подложки, потенциала самосмещения, материала подложки и геометрии реактора,  $K_T$  – коэффициент, зависящий от материала и температуры подложки.

Представленные на рисунке 9 зависимости  $\sigma$  от давления метана при различных потенциалах самосмещения показывают, что выражение (19) адекватно предсказывает влияние технологических факторов и может быть использовано для поиска оптимальных режимов осаждения пленок  $a$ -C:H с заданными значениями внутренних механических напряжений.



**Рисунок 8.** Модели: а) кластер кремния с одним монослоем углерода: б) монослой углерода, образованные *C* и *D*-зародышами



**Рисунок 9.** Зависимость внутреннего напряжения в гетероструктуре а-С:Н/Si, от давления метана, при различных значениях потенциалов самосмещения: *точки* – результаты экспериментальных исследований; *линии* – результаты моделирования.

Кроме того, установлено, что в случае осаждения пленок а-С:Н из этана наблюдается аналогичная зависимость  $\sigma$  от  $P_{CH_4}$  и  $U_{см}$ , поэтому можно утверждать, что зарождение пленок а-С:Н из радикалов  $C_2H_n$  также описывается процессами репликации и модификации СП.

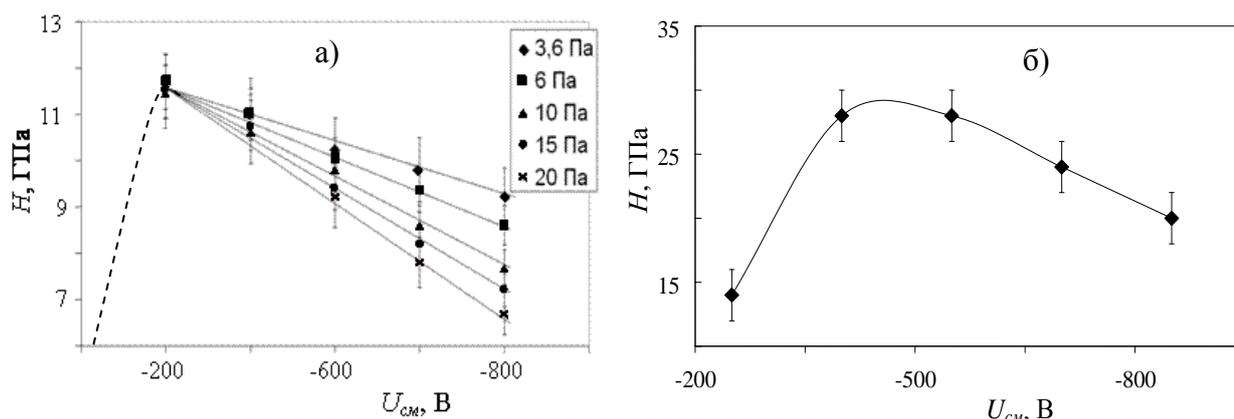
Отметим, что интерес к изучению процессов осаждения пленок а-С:Н продиктован перспективами их применения, как пассивирующих покрытий элементов микросистемной техники и электроники. Данная область техники предъявляет к пленкам а-С:Н следующие требования: высокое удельное сопротивление ( $\rho$ ) и твердость ( $H$ ). Все эти свойства зависят от состава пленок.

Хорошо известно, что повышение доли атомов углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации ведет к снижению твердости пленок и величины удельного сопротивления. В главе III диссертационного исследования и в работе [1] показано, что в случае осаждения пленок а-С:Н, повышение давления метана ведет к относительному увеличению концентрации зародышей, модифицирующих СП и образованных атомами углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации по отношению к другим видам зародышей:

$$Z \approx \frac{F_1(T, U_{cm}(W), G)}{F_2(T)} \frac{1}{\sqrt{P_{CH_4}}} + F_3(T), \quad (20)$$

где  $F_1(T, U_{cm}(W), G)$  – коэффициент, зависящий от температуры подложки, мощности ВЧ-излучения и геометрии реактора,  $F_2(T)$  и  $F_3(T)$  коэффициенты, зависящие от температуры подложки.

В соответствии с выражением (20) повышение  $F_1(T, U_{cm}(W), G)$  из-за увеличения мощности ВЧ-излучения ( $W$ ), а вместе с этим и потенциала самосмещения ( $U_{cm}$ ), ведет к возрастанию в пленке доли углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации. Как результат, твердость пленок должна снижаться, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований (рисунок 10).

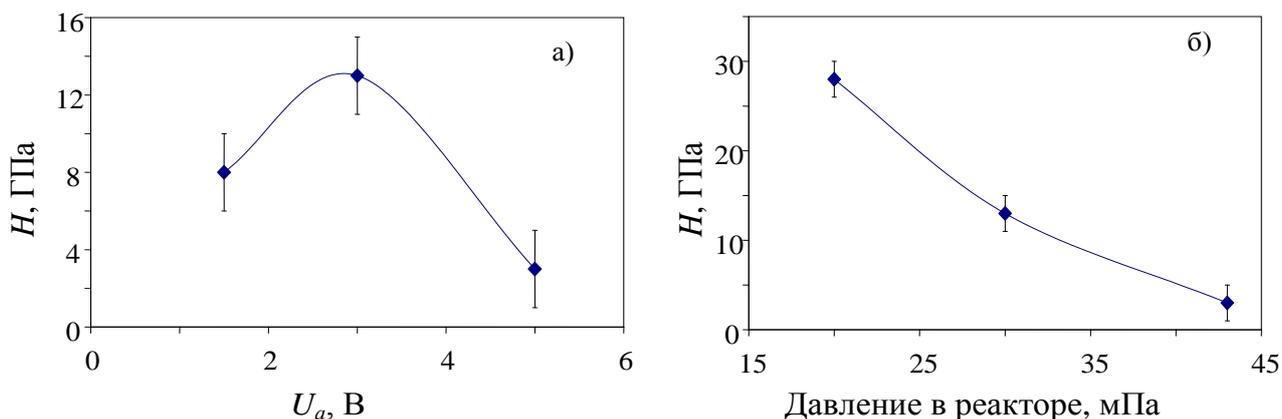


**Рисунок 10.** Зависимость твердости  $H$  пленок а-С:Н от  $U_{cm}$ :  
а – осажденных из метана; б – осажденных из этана при давлении 3,6 Па.

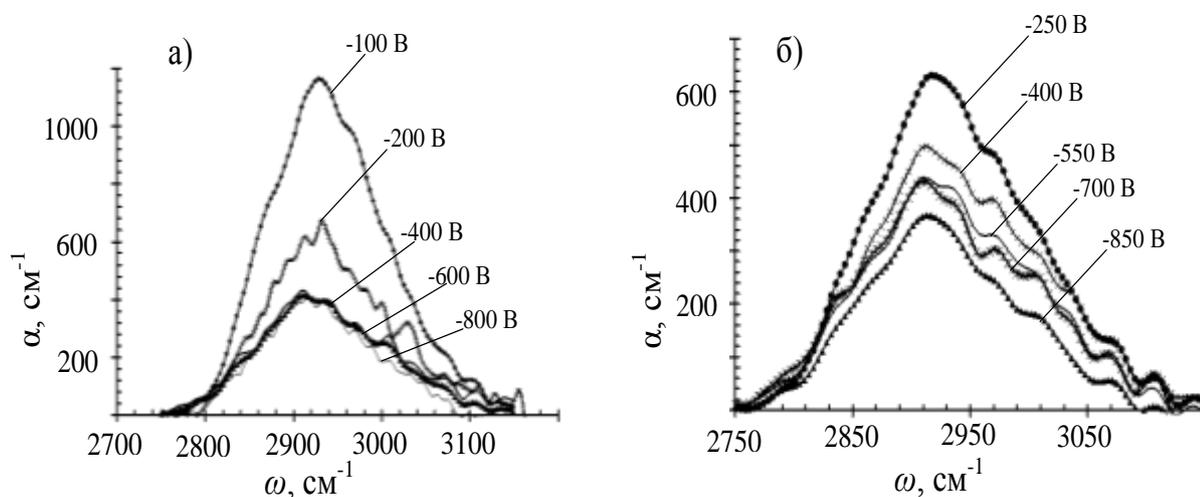
Немаловажным фактором, влияющим на твердость пленок, является выбор типа источника компонентов пленки. Как видно из рисунка 10б, образцы, осажденные из этана (при прочих равных условиях синтеза), имеют более высокие значения твердости. Различия в значениях твердости пленок а-С:Н, осажденных из метана и этана, можно связать с различием в составах плазмы, а также энергетикой плазмы.

Немонотонный характер изменения твердости при изменении  $U_{cm}$  наблюдается как при осаждении пленок плазмохимическим методом, так и при осаждении пленок из пучков ионов (рисунок 11а). Снижение твердости пленок с уменьшением  $U_{cm}$ ,  $U_a$  (рисунки 10 и 11а) или с увеличением давления метана (рисунки 10а и 11б) объясняется возрастанием роли процессов  $I_{sp^3}$  (рисунок 4) по отношению к другим процессам. Принимая во внимание, что процессы  $I_{sp^3}$  ведут к образованию а-С:Н-soft (полимероподобных пленок аморфного гидрогенизированного углерода), то следует ожидать уменьшения твердости пленок на фоне возрастания доли атомов углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации, а вместе с этим и концентрации связанного водорода.

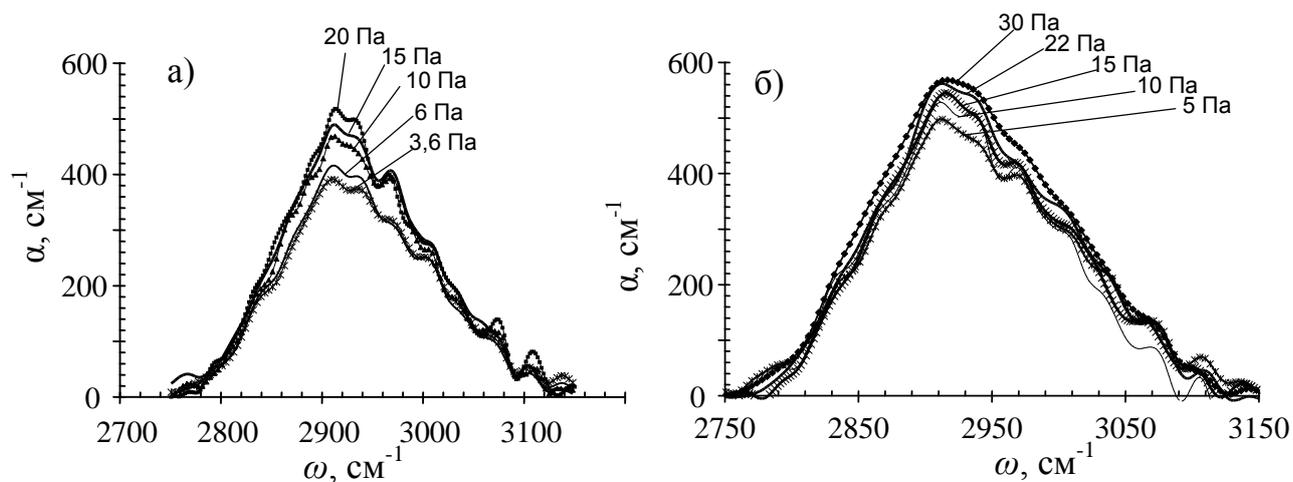
Подтверждением этого предположения служат результаты исследования пленок методом просвечивающей ИК-спектроскопии, согласно которым с уменьшением потенциала самосмещения или при увеличении давления метана в пленках возрастает доля связанного водорода (рисунки 12, 13), о чем свидетельствует повышение коэффициента поглощения  $CN_x$  группами.



**Рисунок 11.** Зависимости твердости пленок а-С:Н:  
 а – от ускоряющего напряжения  $U_a$ , при давлении в реакторе 30 мПа;  
 б – от давления в реакторе ( $U_a=5$  кВ)



**Рисунок 12.** ИК-спектры поглощения пленок а-С:Н:  
 а – полученных из метана (при давлении 6 Па);  
 б – полученных из этана (при давлении 5 Па)



**Рисунок 13.** ИК-спектры поглощения пленок а-С:Н:  
 а – полученных из метана при потенциале самосмещения -400 В;  
 б – полученных из этана при потенциале самосмещения -400 В

Исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС), проводимые Феррари и Робертсоном показывают, что отношение интенсивностей D- и G-полос ( $I_D/I_G$ ) несет информацию о размерах кластеров в аморфных пленках [46,47]. В рамках данной работы впервые для исследования влияния условий синтеза на структуру и состав аморфных пленок углерода был применен новый подход к анализу спектров КРС.

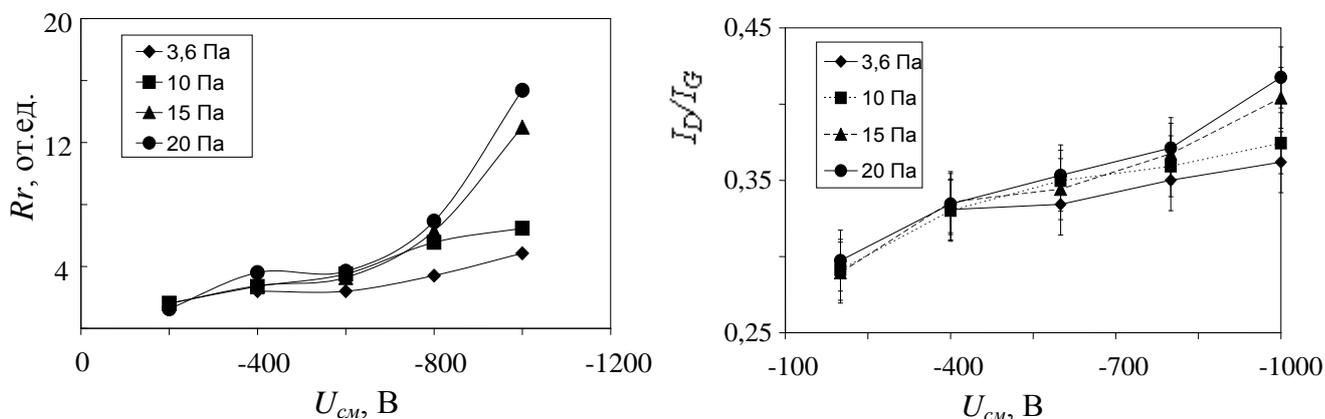
Анализ модельных и реальных спектров КРС образцов аморфного углерода позволил получить эмпирическое выражение для расчета характеристического коэффициента кристалличности ( $Rr$ ).

$$Rr = \left( \frac{w_{\max} \cdot (w_{\max} - w_{ц.м.})}{(w''_{1/2\max} - w_{\max})(w''_{1/2ц.м.} - w'_{1/2ц.м.})} \right)^3 \frac{I_{1350}}{I_{ц.м.}},$$

где  $w_{\max}$  – волновое число положения максимума спектра комбинационного рассеяния света (КРС);  $w_{ц.м.}$  – волновое число положения центра масс базового спектра КРС, полученного из измеренного после вычитания люминесценции;  $w''_{1/2ц.м.}$ ,  $w'_{1/2ц.м.}$  – соответственно наибольшее и наименьшее значение волнового числа, при котором интенсивность спектра КРС равна половине интенсивности спектра в точке центра масс;  $I_{1350}$  – интенсивность спектра КРС при значении волнового числа  $1350 \text{ см}^{-1}$ ;  $I_{ц.м.}$  – интенсивность спектра КРС в точке центра масс.

Было установлено, что для нанокристаллических пленок этот коэффициент принимает значения от 200 до 5000, для аморфных менее – 100, а для микрокристаллических – более 10000.

На рисунке 14 представлены результаты расчета  $Rr$  для пленок а-С:Н, осажденных в реакторе установки MicroSys 400, из которого видно, что зависимости  $Rr$  и  $I_D/I_G$  от условий синтеза похожи и, по сути, несут одну и ту же информацию. Однако из-за неоднозначности разложения спектра КРС на D- и G-полосы, величина  $I_D/I_G$  определяется с большой долей погрешности. Расчет величины  $Rr$ , лишен этих недостатков и может производиться автоматически.

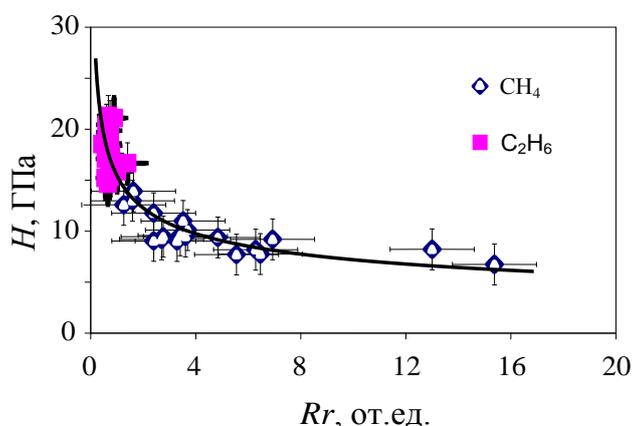


**Рисунок 14.** Зависимости характеристического коэффициента кристалличности пленок ( $Rr$ ) а-С:Н от условий синтеза

Применение  $Rr$  для анализа влияния условий синтеза на микро- и наноструктуру аморфных пленок позволило получить дополнительную

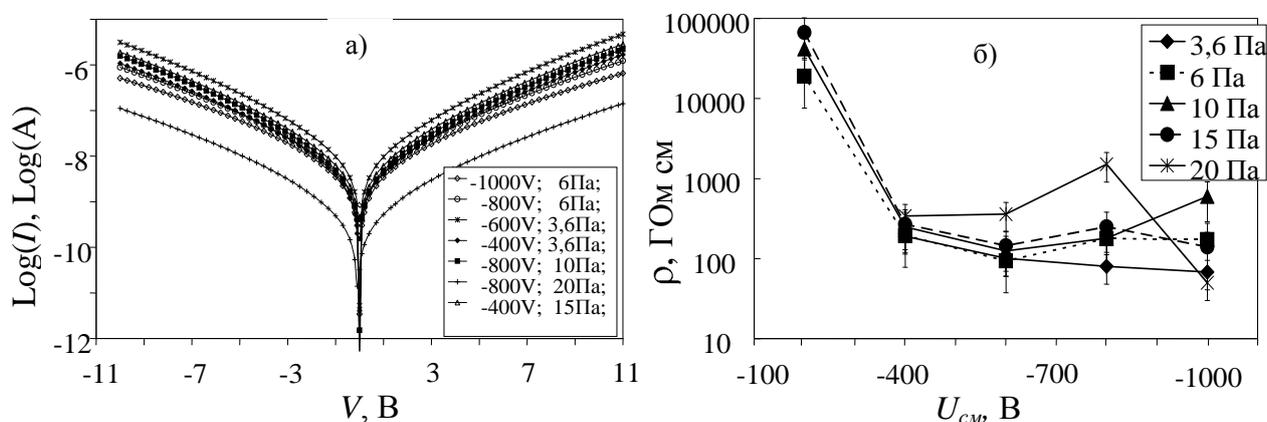
информацию. В частности, увеличение  $Rr$  с повышением потенциала самосмещения указывает на возрастание размеров кластеров, образованных углеродом с  $sp^2$ -типом гибридизации. Данное обстоятельство хорошо согласуется с представлением об усилении роли процесса  $I_{sp2}$  (рисунок 4) по отношению к процессам  $I_{sp3}$  и  $I_K$ .

Повышение давления метана ведет к снижению роли процессов  $I_K$  и к усилению процессов модификации, и как результат к увеличению размеров кластеров, образованных в результате протекания процессов  $I_{sp3}$  и  $I_{sp2}$ . Эти обстоятельства указывают на то, что возрастание твердости с уменьшением величины  $Rr$  является закономерным (рисунок 15). Кроме того, твердость материала пленки должна возрастать только в том случае, если изменение условий осаждения приводит к усилению роли процессов репликации ( $I_K$ ).



**Рисунок 15.** Зависимости твердости образцов пленок а-С:Н от характеристического коэффициента кристалличности

Следующим исследованным свойством аморфных пленок углерода является их электрическое удельное сопротивление. На рисунке 16 приведены темновые зависимости тока ( $I$ ) от напряжения ( $V$ ) для пленок а-С:Н, полученных из метана, в реакторе установки MicroSys 400. У всех образцов имеется симметричная зависимость  $I$  от  $V$ , что указывает на механизм электропроводности, лимитируемый объемными свойствами пленки а-С:Н (рисунок 16а).



**Рисунок 16.** а) типичные вольтамперные характеристики образцов пленок а-С:Н; б) зависимость удельного сопротивления от условий осаждения

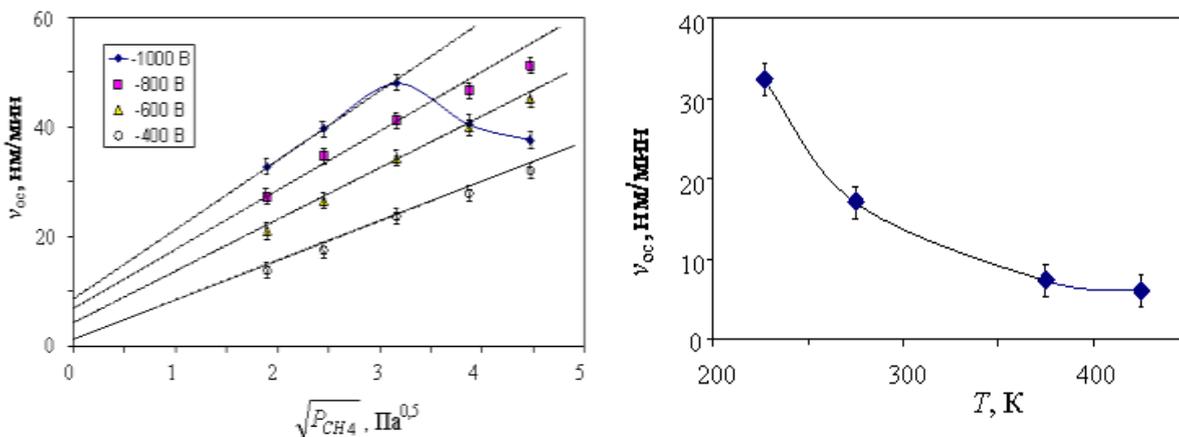
Как видно из рисунка 16б, удельное сопротивление образцов полученных в диапазоне  $U_{см}$  от -400 до -1000 В и в диапазоне давлений от 3,6 до 15 Па практически не меняется. При изменении  $U_{см}$  от -400 В до -200 В наблюдалось резкое увеличение удельного сопротивления, что обусловлено снижением доли углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации и с ростом концентрации связанного водорода.

Установлено, что наблюдаемые изменения свойств образцов аморфного алмазоподобного углерода хорошо согласуются с представлениями о конкуренции процессов образования зародышей, модифицирующих суперструктуру поверхности, т. е. процессов  $I_{sp3}$  и  $I_{sp2}$ .

На рисунке (17а) представлена зависимость  $V_{oc}$  от давления метана при различных  $U_{см}$ . В диапазоне  $U_{см}$  от -200 до -800 В с повышением  $\sqrt{P_{CH_4}}$  скорость осаждения практически линейно увеличивается, что хорошо согласуется с выражением:

$$V_{oc} = V_{sp^3} + V_{sp^2} + V_K \approx V_{sp^3} + V_{sp^2} \approx K_{95} \sqrt{K_R} \sqrt{P_{CH_4}} + K_5 \quad (21)$$

где  $K_R$  – константа радиолитического распада молекул метана под воздействием ВЧ-излучения, устанавливающая взаимосвязь между парциальным давлением метана и его радикалами  $CH_3^*$ .  $K_{95}$  – сумма констант скоростей прямых химических реакций описывающих взаимодействие радикалов  $CH_3^*$  с  $C$ -зародышами;  $K_5$  – константа скорости прямой реакции радиолитического распада, превращающая  $C$ -зародыши, образованные атомами углерода с  $sp^3$  типом гибридизации в  $C$ -зародыши, образованные атомами углерода с  $sp^2$  типом гибридизации.



**Рисунок 17** – Зависимости скорости роста пленок а-С:Н:

а – от давления в реакторе (установка MicroSys 400); б – от температуры подложки (экспериментальная установка): *точки* – экспериментальные данные; *прямые линии* – модельные решения

Следует отметить, что при  $U_{см}$  -1000 В скорость осаждения описывается кривой с максимумом. Снижение  $V_{oc}$  с возрастанием давления метана обусловлено повышением температуры подложки. Подтверждением этого являются результаты исследования влияния температуры подложки на скорость роста пленок а-С:Н (рисунок 17б).

Таким образом, показано, что выражение (21) адекватно описывает кинетику образования аморфных пленок и может быть использовано для поиска оптимальных скоростей осаждения.

Влияние температуры подложки, парциальных давлений и концентраций компонентов газовой фазы на микроструктуру пленок алмаза схожи с их влиянием на микроструктуру пленок кремния и германия, поэтому можно утверждать, что полученные выражения, описывающие взаимосвязь между условиями осаждения и микроструктурой пленок, могут быть использованы для поиска оптимальных условий синтеза всех этих материалов. Более того, если принять, что дефекты замещения не являются дефектами структуры, то они способны описывать и процессы осаждения более сложных систем, к примеру, таких как карбид кремния.

**Пятая глава** посвящена анализу экспериментальных данных, полученных в результате исследования образцов карбида кремния. Показано, что полученные выражения, описывающие взаимосвязь между условиями осаждения и микроструктурой аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода, можно с успехом использовать для оптимизации условий выращивания пленок карбида кремния.

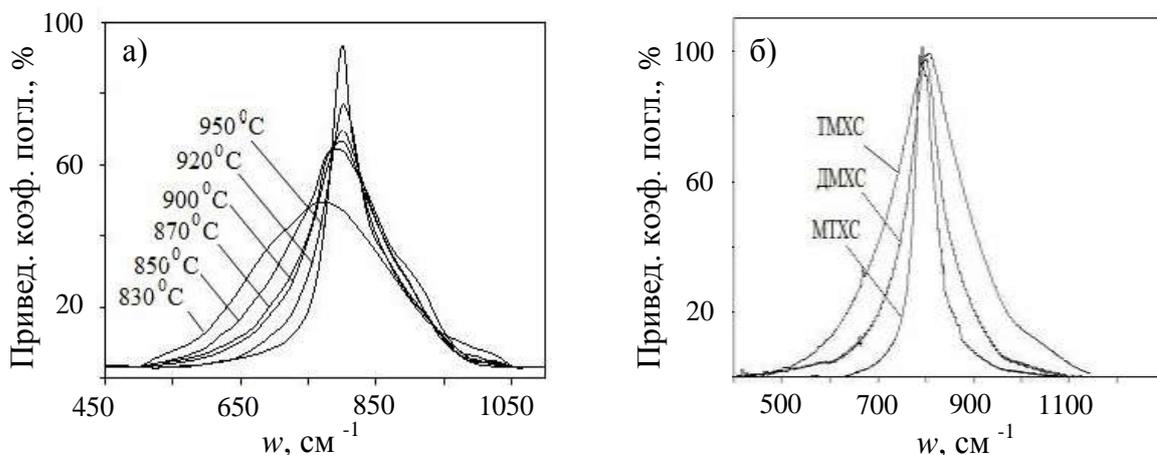
Для синтеза образцов использовались два типа реакторов: с «холодной» и «горячей» стенкой. При этом предполагалось, что компоненты пленки в реакторе с «холодной» стенкой получают энергию для химического превращения при взаимодействии с подложкой, а в реакторе с «горячими» стенками в процессе их доставки к подложке.

ИК-спектроскопические исследования образцов SiC, осажденных в реакторе с «горячей» стенкой из паров хлорсодержащих кремнийорганических соединений (ХКС), показали, что при снижении скоростей расхода ХКС ( $\leq 4,5$  мл/час) и с повышением температуры стенок реактора наблюдается уменьшение ширины спектра ИК-поглощения в пленках карбида кремния (рисунок 18а). Это обстоятельство указывает на повышение кристалличности пленок и является подтверждением результатов теоретических исследований, полученных при анализе влияния температуры и парциального давления радикалов на кинетику образования зародышей, модифицирующих и реплицирующих СП.

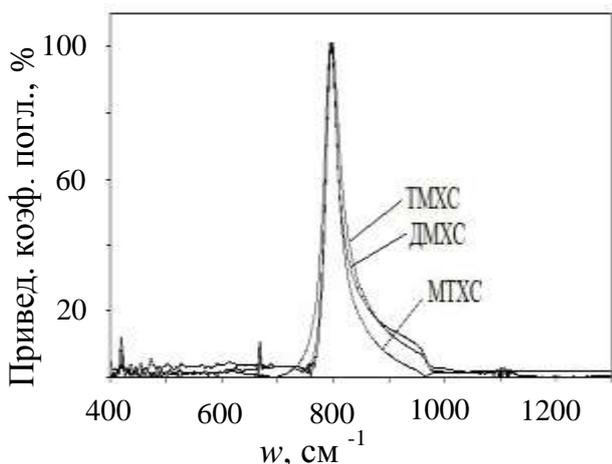
Увеличение отношения  $[C]/[Si]$  в молекулах ХКС приводит к уширению спектра ИК-поглощения (рисунок 18б) из-за образования в материале пленки близких по структуре, но различных по составу кластеров. Результаты моделирования ИК-спектров тетрагональных кластеров состава  $Si_xC_{35-x}H_{36}$  (методом РМЗ) показывают, что при замещении части атомов кремния атомами углерода в спектре ИК-поглощения появляются дополнительные линии, сопряженные с новыми разрешенными колебательными энергетическими переходами для Si-C-групп.

Влияние состава ХКС на спектры ИК-поглощения не столь значительно для образцов, осажденных в реакторе с «холодной» стенкой (рисунок 19), что указывает на близость химического состава кристаллитов карбида кремния. Малая ширина спектров ИК-поглощения свидетельствует о высокой кристалличности пленок SiC, что подтверждается и результатами исследований образцов методом комбинационного рассеяния света (КРС). Как видно из рисунка 20, независимо от

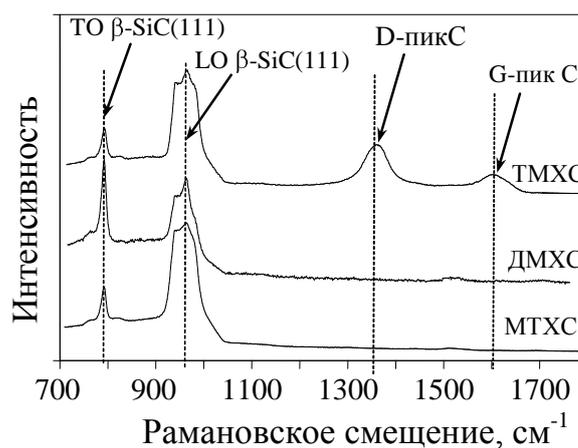
типа ХКС в спектре КРС четко видны две полосы в области  $795\text{ см}^{-1}$  (ТО) и  $967\text{ см}^{-1}$  (ЛО). Отметим, что в аморфных пленках карбида кремния данные полосы отсутствуют.



**Рисунок 18.** Спектры ИК-поглощения образцов пленок карбида кремния, синтезированных в условиях, когда: а – скорость расхода ТМХС и водорода составила 4,5 мл/час и 16 л/час, соответственно; б – температура синтеза  $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорости расхода ХКС и водорода 8,5 мл/час и 21 л/час, соответственно



**Рисунок 19.** Спектры ИК-поглощения образцов пленок карбида кремния, синтезированных в реакторе с «холодными» стенками (скорости расхода ХКС и водорода 3 мл/час и 6,5 л/час, соответственно). Температура  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Рисунок 20.** Типичные спектры КРС образцов пленок карбида кремния, синтезированных на подложках кремния из паров различных ХКС в реакторе с «холодными» стенками

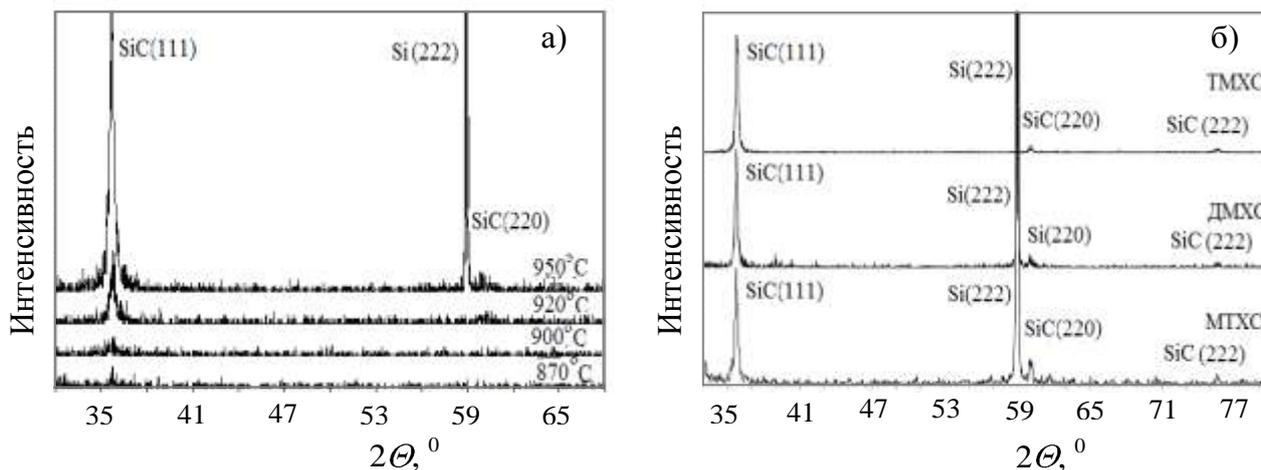
Наличие в спектре КРС G-и D полос с максимумами при  $1350\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  в соотношении  $D/G \approx 2$ , указывает на избыток углерода в виде локализованных нанокристаллитов графита.

Образцы, синтезированные в реакторе с «горячей» стенкой при низких скоростях расхода ХКС ( $\leq 4,5\text{ мл/час}$ ) и водорода ( $\leq 6\text{ л/час}$ ), согласно результатам

рентгенофазовых исследований, являются кристаллическими (кубической модификации карбида кремния) (рисунок 21а). У образцов, полученных в условиях высоких скоростей расхода ХКС ( $\geq 10$  мл/час) и водорода ( $\geq 16$  л/час), четких рефлексов на рентгенограммах не обнаружено.

Таким образом, показано, что повышение парциального давления компонентов пленки приводит к снижению кристалличности из-за усиления роли процессов модификации суперструктуры поверхности.

У образцов SiC, осажденных в реакторе с «холодной» стенкой, независимо от выбора ХКС и скорости его расхода в диапазоне 3,5–15 мл/час, на рентгенограммах присутствуют четко выраженные рефлексы в области углов  $2\Theta$  35,7 (рисунок 21б). Более высокая кристалличность этих пленок обусловлена тем, что при прочих равных условиях, парциальное давление активных частиц в реакторе с «холодной» стенкой ниже, чем в реакторе с «горячей» стенкой. Поэтому минимально возможная температура синтеза пленки карбида кремния в реакторе с «холодной» стенкой выше, чем в реакторе с «горячей» стенкой в среднем на  $150^\circ\text{C}$  (рисунок 21).

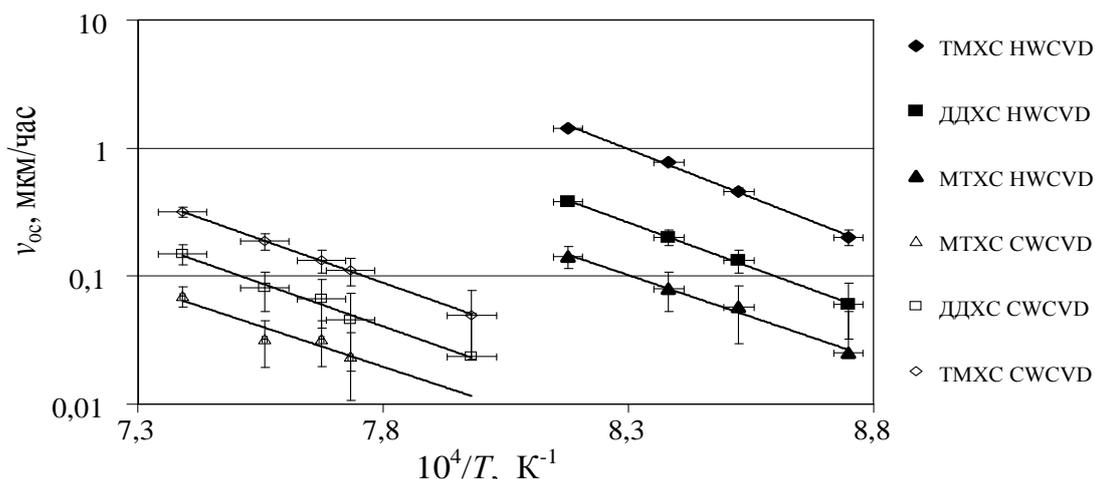


**Рисунок 21.** Рентгенограммы образцов пленок карбида кремния:

- а) синтезированных из паров ТМХС на пластинах кремния (111) при различной температуре в реакторе с «горячей» стенкой; б) синтезированных из паров ТМХС, ДДХС, МТХС в реакторе с «холодной» стенкой

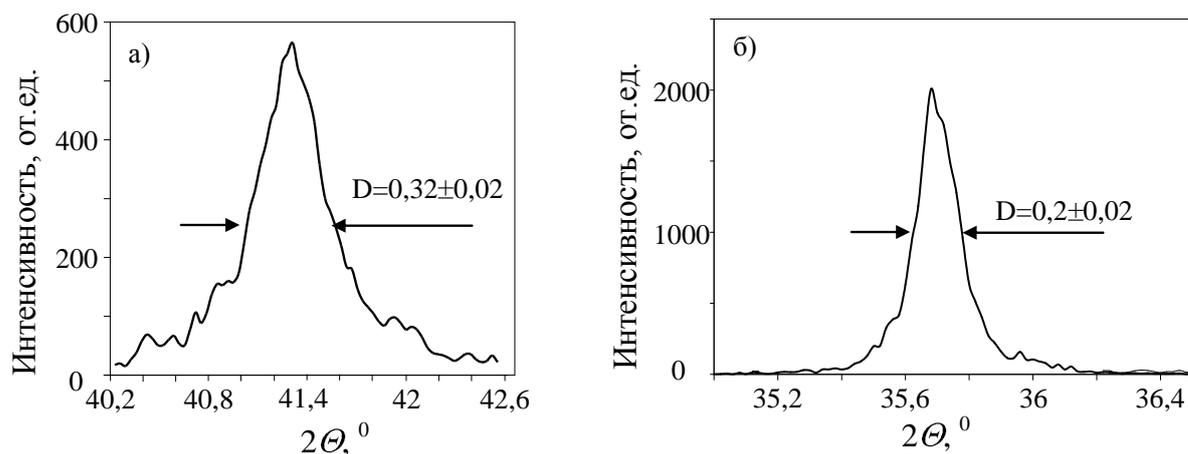
Механизмы образования пленок в реакторах с «горячей» и «холодной» стенками аналогичны, о чем свидетельствуют результаты исследования кинетики осаждения слоев карбида кремния (рисунок 22).

В исследуемом диапазоне температур, скоростей расхода ХКС и скоростей расхода водорода кажущаяся энергия активации процесса роста пленки, составляющая  $250 \pm 30$  кДж/моль, не зависит ни от типа ХКС, используемого в качестве источника пленки, ни от скорости его расхода, ни от выбора типа реактора. Данное обстоятельство указывает на то, что кинетика роста пленки описывается только одним механизмом, репликации СП. Кроме того, установлено, что при прочих равных условиях осаждения дополнительная термическая активация парогазовой смеси позволяет увеличить скорости роста пленок из-за повышения парциального давления активных частиц.



**Рисунок 22.** Зависимость скорости роста пленки карбида кремния от вида ХКС при различных температурах синтеза в реакторах с «горячей» (HWCVD) и «холодной» (CWCVD) стенками (скорость расхода ХКС 3,5 мл/час и водорода 6 л/час)

Что же касается влияния ориентации подложки кремния на структуру пленки SiC, то согласно результатам рентгенофазового анализа образцы, синтезированные на подложках с кристаллографической ориентацией (100), имеют более низкую кристалличность в сравнении с образцами, полученными на подложках (111) (рисунок 23). В соответствии с результатами теоретических исследований релаксация дефектов замещения в зародышах, реплицирующих суперструктуру грани (100) выше, чем в зародышах, образующихся на террасах и ступенях грани (111). Поэтому ширина рентгеновского рефлекса у образцов, синтезированных на подложках (100), больше, чем на подложках (111).



**Рисунок 23.** Рентгенограммы образцов пленок карбида кремния, синтезированных из паров ДДХС в реакторе с «холодной» стенкой на подложках кремния с ориентацией: а) 100; б) 111

Таким образом, показано, что результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов роста пленок карбида кремния хорошо согласуются.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сформулировать основные результаты и выводы:

1. При помощи методов квантовой механики и полуэмпирических квантово-химических методов исследованы механизмы зародышеобразования аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода. Впервые показано, что существует два механизма формирования зародышей: репликации и модификации «суперструктуры» поверхности.

2. На основании результатов анализа механизмов и кинетики зародышеобразования пленок алмазоподобного углерода установлено, что:

– поверхности как аморфных, так и кристаллических материалов обладают «суперструктурой», возникновение которой предопределено стремлением любой системы понизить свою потенциальную энергию;

– для каждого типа «суперструктур» существуют свои единичные элементы. При этом каждый элемент можно принять за зародыш нового слоя в том случае, когда рассматривается процесс роста пленки. Все зародыши можно разделить на два вида: реплицирующие и модифицирующие «суперструктуру» поверхности.

3. На основании результатов исследования влияния технологических факторов осаждения на микроструктуру аморфных и кристаллических пленок алмазоподобного углерода показано, что взаимосвязь между условиями осаждения и процессами роста пленки выражается отношением обобщенных скоростей процессов модификации и репликации. Это отношение названо «фактор скорости накопления ошибок роста» ( $\Omega$ ). Установлено, что для монокристаллических пленок  $\Omega < 10^{-5}$ , для микрокристаллических  $10^{-5} < \Omega < (9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ , для нано- и ультрананокристаллических  $(9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} < \Omega < (4 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$ , для аморфных пленок  $\Omega > (4 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$ .

4. Показано, что результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов роста аморфных, моно-, микро-, нано- и ультрананокристаллических пленок алмаза, а также аморфных и кристаллических пленок карбида кремния хорошо согласуются. Установлено, что, независимо от микроструктуры и состава алмазоподобных пленок углерода и карбида кремния, влияние технологических факторов осаждения на процессы их роста подчиняется общим принципам.

5. Исследовано влияние потенциала самосмещения и давления метана (этана) на изменение состава, микроструктуры и свойств пленок а-С:Н. Установлено, что при прочих равных режимах осаждения, повышение давления метана (этана) ведет к увеличению скорости роста пленки, концентрации связанного водорода и доли атомов углерода с  $sp^3$ -типом гибридизации, к уменьшению размеров кластеров углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации, к снижению твердости пленок и величины внутренних механических напряжений в гетероструктурах а-С:Н/Si. Удельное сопротивление пленок слабо зависит от парциального давления метана (этана).

6. Установлено, что повышение потенциала самосмещения приводит к снижению концентрации связанного водорода и доли атомов углерода с  $sp^3$ -типом

гибридизации, к увеличению размеров кластеров с  $sp^2$ -типом гибридизации и скорости роста пленок, к снижению твердости, величины внутренних механических напряжений в гетероструктурах a-C:H/Si и удельного сопротивления пленок a-C:H. Впервые установлено, что наблюдаемые эффекты обусловлены усилением роли процесса, ответственного за образование зародышей, модифицирующих суперструктуру и состоящих из атомов углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -типом гибридизации. В зависимости от условий осаждения удельное сопротивление a-C:H пленок изменялось от  $10^2$  до  $10^5$  ГОм, твердость от 5 до 22 ГПа. Внутренние механические напряжения в структурах a-C:H/Si от -0,3 до -3 ГПа. Осаждаемые в данных условиях пленки можно использовать, как пассивирующие и защитные покрытия элементов микроэлектромеханических систем и электронной техники.

6. Получено эмпирическое уравнение для расчета «характеристического коэффициента кристалличности». Установлено, что данный коэффициент позволяет проводить оценку степени аморфизации углеродных пленок. Для нанокристаллических пленок этот коэффициент принимает значения от 200 до 5000, для аморфных – менее 100, а для микрокристаллических – более 10000.

7. Методом плазмохимического осаждения из радикалов  $C_2$  в плазме газовой смеси метана (0,8 %) и аргона при температурах подложки 693-703 К получены пленки ультрананокристаллического, нанокристаллического и микрокристаллического алмаза. Установлено, что с понижением парциального давления метана с 25 кПа до 10 кПа размеры кристаллитов увеличиваются от 5-10 нм до 600-750 нм.

8. При давлении в реакторе 10 кПа и при температуре 693–703 К на подложке кремния (100) получены образцы микрокристаллического алмаза с выраженной кристаллографической ориентацией (100). Осаждаемые в этих условиях пленки алмаза могут использоваться в качестве теплоотводов элементов электронной техники.

9. Установлено, что в реакторах с «горячей» стенкой из-за дополнительной термической активации газовой фазы повышается парциальное давление активных частиц, взаимодействующих с подложкой и поверхностью растущей пленки, что приводит к усилению процессов модификации и возрастанию скорости роста пленок. Для повышения кристалличности пленок карбида кремния при снижении температуры подложки необходимо увеличивать температуру газовой фазы. Экспериментально установлено, что кажущаяся энергия активации процесса репликации для пленок карбида кремния составляет  $250 \pm 30$  кДж/моль.

10. Установлено, что пленки SiC, осажденные при температурах до 1500 К на подложках кремния (111), обладают большей степенью кристалличности по сравнению с образцами, выращенными на подложках кремния с кристаллографической ориентацией (100), из-за того что скорости процессов релаксации дефектов замещения в зародышах, реплицирующих «суперструктуру» грани (111), меньше, чем в зародышах, реплицирующих «суперструктуру» грани (100).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Тарала, В.А.** Моделирование процессов осаждения и синтез пленок аморфного гидрогенизированного углерода // Микроэлектроника. 2013. Т. 42, № 4. С. 230–237.
2. **Тарала, В.А.** Моделирование влияния температуры подложки и давления плазмы, содержащей  $C_2$ , на структуру пленок углерода / В. А. Тарала, Б. М. Синельников // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1011–1016.
3. **Тарала, В.А.** Модель зарождения и роста аморфных и кристаллических пленок алмазоподобных материалов. Грань (100) / В. А. Тарала, Б. М. Синельников // Журнал физической химии. Т. 86. № 4. 2012. С. 741–747
4. **Тарала В. А.** Влияние условий осаждения на состав и структуру пленок карбида кремния // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 348–357.
5. **Тарала, В. А.** Моделирование процессов образования алмазоподобных пленок. Часть I: синтез из  $CH_3^*$  радикалов / В. А. Тарала, Б. М. Синельников // Материалы электронной техники. 2011. № 2. С.45–51.
6. **Тарала, В. А.** Моделирование процессов образования алмазоподобных пленок. Часть II: синтез из  $C_2$  димеров углерода/ В.А. Тарала, Б.М. Синельников// Материалы электронной техники.– М., 2011. № 2. С. 51–56.
7. Мартенс, В. Я. Синтез алмазоподобных плёнок углерода с помощью ионного источника на основе отражательного разряда с полым катодом / В. Я. Мартенс, В. А. Тарала, Е. Ф. Шевченко // Перспективные материалы. – М., 2011. Т. 3. С. 40–45.
8. **Тарала, В. А.** Исследование пленок, синтезированных из паров хлорсодержащих кремнийорганических соединений методом рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света / В. А. Тарала, П. Е. Воронов // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2011. № 2 (27). С. 9–14.
9. Кожитов, Л.В. Структурные особенности нанокompозита  $FeNi_3/C$ , полученного при ИК нагреве / Л.В. Кожитов, А.В. Костикова, В.В. Козлов, **В.А. Тарала** // Материалы электронной техники. 2012. № 2. С.61–64.
10. Sinel'nikov, B. M. Modeling and Simulating the Nucleation of Amorphous or Crystalline Films of Diamond\_Like Materials/ В.М. Sinel'nikov, **V.A. Tarala** // Russian Microelectronics. 2011. Vol. 40. N 8. P. 36–44.
11. Пат. 2499324 Российская федерации, МПК Н 01 L 21/205, С 23 С 28/00, С 30 В 25/00, С 23 С 16/32. Гетероструктуры SiC/Si и Diamond/SiC/Si, а также способы их синтеза / **Тарала В. А.**, Синельников Б. М.; Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Северо-Кавказский федеральный университет"(RU), Учреждение Российской академии наук Южный научный центр РАН (RU), Общество с ограниченной ответственностью научно-производственная фирма "Эпикрист" (RU). – 2011140888/02; заявл. 07.10.2011; опубл. 20.11.2013, Бюл. №19. – 13с.
12. Пат. 2394117 Российская федерации, МПК С 30 В 25/02, С 30 В 25/14, С 30 В 29/36, С 23 С 16/455. CVD-реактор и способ синтеза гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния на кремнии / Синельников Б. М., **Тарала В. А.**, Митченко И. С.; Заявитель и патентообладатель ООО НПФ «Эпикрист». – 2008110877/15; заявл. 24.03.2008; опубл. 10.07.2010, Бюл. №19. – 5 с.

13. Синельников, Б.М. Исследование влияния условий осаждения на свойства пленок а-С:Н / Б. М. Синельников, **В.А. Тарала**, Т.Н. Прохода // Перспективные материалы. М., 2007. Т. 2. С. 544–546.
14. Синельников, Б.М. Исследование влияние температуры синтеза на микроструктуру тонких пленок карбида кремния, синтезированных из паров триметилхлорсилана/ Б. М. Синельников, **В.А. Тарала**, И.С. Митченко // Перспективные материалы. – М., 2007. Т. 2. С. 547–550.
15. Синельников, Б.М. Моделирование роли водорода и парциального давления метана в процессах зарождения и роста кристаллических пленок алмаза (грань 100) / Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, Л.Н. Визер, А.Б. Саутиев, А.А. Цокол, С.А. Герасименко // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2011. № 3 (28). С. 32–39.
16. Синельников, Б.М. Механизм образования пленок из димеров  $C_2$  в рамках модели зарождения и роста кристаллических пленок алмазоподобных материалов (ГРАНЬ 100)/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, И.В. Белашов, К.И. Сидоров, П.Н. Алимов, М.С. Шама // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2011. № 3 (28). С. 25–31.
17. Синельников, Б.М. Зависимость скорости роста пленок а-С:Н от температуры подложки, потенциала и давления/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, А.А. Титаренко, И.В. Белашов // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2010. № 1. С. 53–58.
18. Синельников, Б.М. Исследование процесса роста монокристаллов карбида кремния методом численного моделирования / Б. М. Синельников, В. А. Тарала, А. А. Лопатин // Вестник СевКавГТУ. 2010. № 3 (24) С. 64–68.
19. Синельников, Б.М. Моделирование процессов зарождения аморфных и кристаллических пленок алмазоподобных материалов / Б. М. Синельников, **В. А. Тарала** // Материалы электронной техники. 2010. № 1. С. 32–41.
20. Синельников, Б.М. Синтез и исследование свойств пленок алмазоподобного углерода в ВЧ плазме/ Б. М. Синельников, **В. А. Тарала**, Т. Н. Прохода // Вестник Южного научного центра РАН. 2009. Т. 5. № 2. С. 120–124.
21. **Тарала, В. А.** Влияние давления и потенциала подложки на свойства пленок алмазоподобного углерода/ В.А. Тарала, Б.М. Синельников, А.А. Титаренко, И.В. Белашов, М.Ю. Шевченко, А.А. Цокол // Вестник Южного научного центра РАН. 2010. Т. 6. № 3. С. 16–24.
22. Синельников, Б.М. Синтез и исследование физических свойств а-С:Н пленок осажденных из радиочастотной плазмы/ Б.М. Синельников, Е. Лутц, В.А. Тарала, Т.Н. Прохода, К. Ширмер // Вестник СевКавГТУ. 2007. № 1. С. 5–12.
23. Синельников, Б.М. Влияние температуры синтеза на состав и строение пленок гидрогенизированного карбида кремния / Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, А.Б. Саутиев, И.С. Митченко, Л.А. Кашарина, Р.В. Пичугин, Н.В. Бублик // Вестник СевКавГТУ. 2007. №1 (10). С. 13–16.
24. Синельников, Б.М. Моделирование процесса синтеза гидрогенизированных пленок карбида кремния из паров хлорсодержащих кремнийорганических мономеров/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, Р.В. Пичугин, И.С. Митченко, Л.А. Кашарина // Вестник СевКавГТУ. 2007. №1 (10). С. 16–19.

25. Синельников, Б.М. Модель электропроводности аморфных пленок карбида кремния с позиции фрактально-кластерной модели/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, Л.А. Кашарина, Р.В. Пичугин, И.С. Митченко // Вестник СевКавГТУ 2007. № 1. С. 16–19.
26. Синельников, Б.М. Разработка и применение нечеткой системы управления процессом синтеза объемных монокристаллов/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, М.А. Оспищев, Ж.В. Сало // Вестник СевКавГТУ. 2007. № 1. С. 38–41.
27. Синельников, Б.М. Оптические свойства аморфных гидрогенизированных пленок углерода, осажденных из ВЧ разряда/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, Т.Н. Прохода // Вестник СевКавГТУ. 2006. № 2. С. 5–10.

#### **Прочие публикации**

28. КРС-анализ пленок алмазоподобного углерода / Д. П. Валухов, Р. В. Пигулев, К. И. Сидоров, **В. А. Тарала**, А. А. Титаренко, М. Ю. Шевченко // Сборник научных трудов Sworld. 2013. Т. 11. № 2. С. 55–60.
29. Synthesis and study of physical properties of a-C:H films deposition from radio-frequency plasma / K. Schirmer, J. Lutz, **V. Tarala**, T. Prochoda // CfM. Annual report 2007. Chemnitz: Chemnitz University of technology. 2008. P.74–76.
30. Ion Source Based on Reflex-Discharge with Cold Hollow Cathode for reactive Ion-Beam Synthesis of Diamond-Like Films / B.M. Sinelnikov, V. Ya. Martens, E. F. Shevchenko, **V. A. Tarala** // 9th International Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. – Tomsk: Publishing house of the TAOSBRAS. 2008. P. 96–99.
31. Sinelnikov, B.M. Silicon carbide crystalline films synthesis out of organosilicon monomers vapors in reactors with cold walls / B.M. Sinelnikov, **V.A. Tarala**, I.S. Mitchenko // Materials Science Forum. 2009. Т. 615. P. 173-176.
32. Синельников, Б.М. Методика анализа спектров комбинационного рассеяния света углеродсодержащих материалов/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, Т.Н. Прохода // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: тезисы докл. X юбилейной Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». (г. Ставрополь. 17–22 октября 2010 г.). – Ставрополь, 2010. С. 47–49.
33. **Тарала, В. А.** Исследование влияния условий синтеза пленок DLC на величину внутренних напряжений в структурах a-C:H/ В.А. Тарала, И.В. Белашов // XI Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы и нанотехнологии» (г. Ставрополь, 22–27 апреля 2012 г.). – Ставрополь, 2012. С.77–79.
34. **Тарала, В.А.** Синтез пленок ультрананокристаллического алмаза на кремнии/ В.А. Тарала, А.А. Титаренко // XI Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы и нанотехнологии» (г. Ставрополь, 22–27 апреля 2012г.). – Ставрополь, 2012. С. 132–135.
35. Синтез кристаллических пленок карбида кремния из паров кремнийорганических мономеров в реакторе с холодными стенками/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, И.С. Митченко, К.И. Сидоров // Вестник Южного научного центра РАН. 2008. Т. 4. № 4. С. 21–24.
36. Математический расчет состава парогазовой смеси при синтезе пленок a-SiC:H из паров кремнийорганических мономеров, протекающий в диффузионной области

- процесса / Б.М. Синельников, **В.А.Тарала**, Р.В. Пичугин, Л.А. Кашарина// Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники: материалы V Российско-японского семинара (Саратов, 18–19 июня 2007 г.). – М.: МИСиС, 2007. – Т. 2. С. 736–739.
37. Синельников, Б. М. ИК-спектры поглощения пленок карбида кремния, полученных термическим разложением кремнийорганических соединений/ Б. М. Синельников, **В. А. Тарала**, И. С. Митченко // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники: материалы V Российско-японского семинара (Саратов, 18–19 июня 2007 г.). – М.: МИСиС. 2007. – Т. 2. С. 740–749.
38. Синельников, Б. М. Влияние кристаллографической ориентации подложки на структуру пленок карбида кремния/ Б.М. Синельников, **В. А. Тарала**, И. С. Митченко // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: тезисы докл. VIII Международной науч. конф. (Кисловодск. 14–17 сент. 2008 г.). – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. С. 59–60.
39. Синельников, Б. М. Описание структуры кристаллических решеток карбида кремния с позиции высокомолекулярных соединений / Б.М. Синельников, **В. А. Тарала**, И. С. Митченко // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: тезисы докл. VIII Международной науч. конф. (Кисловодск, 14–17 сент. 2008 г.). – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. С. 291–294.
40. Синельников, Б. М. Кинетика осаждения слоев гидрогенизированного карбида кремния синтезированных из паров диметилдихлорсилана/ Б.М. Синельников, **В. А. Тарала**, И. С. Митченко // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: тезисы докл. VII Международной науч. конф. (Кисловодск, 17–22 сент. 2007 г.). – Ставрополь: СевКавГТУ, 2007. С. 304–306.
41. Исследование влияния условий осаждения на электрические свойства пленок а-С:Н/ Б.М. Синельников, Дж. Лутц, **В.А. Тарала**, К. Ширмер // Сборник материалов научного семинара стипендиатов программы "Михаил Ломоносов" 2006/2007 г. – М., 2007. С.228–230.
42. Синельников, Б. М. Газо-химическое осаждение карбида кремния из паров диметилдихлорсилана / Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, Р.В. Пичугин // Перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники: труды IV Российско-японского семинара. – Астрахань: Издательский дом «Астраханский университет». 2006. – Ч. 1. С. 266–274.
43. Синельников, Б. М. Исследование влияния способа активации процесса на структуру пленок а-SiC:H/ Б.М.Синельников, **В.А. Тарала**, Л.А. Кашарина // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: тезисы докл. VI Международной науч. конф. (Кисловодск, 18–23 сент. 2005 г.). – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. С. 8–9.
44. Исследование влияния давления паров гексана на оптические и фотолюминесцентные свойства а-С:Н пленок/ Б.М. Синельников, **В.А. Тарала**, А.С. Гусев, В.И. Буков, М.В. Дьяченко // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: тезисы докл. VII Международной науч. конф. (Кисловодск, 17–22 сент. 2007 г.). – Ставрополь: СевКавГТУ. 2006. С. 308–310.

### **Цитируемая литература**

- 45.** Harrison, S. J., Goodwin D.G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface // Technical report № 5, Contract № 00014-90-J-1386, Pasadena, California, 1992 26p.
- 46.** Tuinstra, F. Raman Spectrum of Graphite / F. Tuinstra and J. L. Koenig // J. Chem. Phys. V53. № 3. 1970. p.1126-1131
- 47.** Ferrai, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrai, J Robertson // Phys. Rev. B. V 61. № 20. 2000. p. 14095-14107
- 48.** May, P.W. From ultrananocrystalline diamond to single crystal diamond growth in hot filament and microwave plasma-enhanced CVD reactor: a unified model for growth rates and grain sizes // P.W. May, Y.A. Mankelevich. J. Phys. Chem. C. 2008, V 112. № 32. p. 12432- 12441.
- 49.** Grujicic, M. Multi-length scale modeling of CVD of Diamond / M. Grujicic, S.G. Lai // J. of Materials science. 2000 V. 35. p. 5371-5381.
- 50.** Yan, C. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond / C. Yan, Y. K. Vohra, H. Mao, R.J. Hemley // J. Applied physical sciences. 2002 V. 99. № 20. p. 12523-12525
- 51.** Heng, Z. Low-temperature growth of ultra-thin nano-crystalline diamond films by hfcvd in a CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixture // Z. Heng, H. Tian-liang, S. Cheng-Ru, H. Gao-Rong // J. infrared millim. waves. 2006. V.25. № 2. p.81-85.