

10,11

Влияние избыточного потока водорода в реакторе на PECVD рост углеродных нанотрубок

© С.В. Булярский, М.С. Молоденский, П.Е. Львов, А.А. Павлов, Ю.В. Ануфриев, Ю.П. Шаман, Г.Г. Гусаров, К.А. Модестов, А.В. Сыса, А.Р. Шевченко

Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Москва, Россия

E-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 января 2025 г.

В окончательной редакции 10 января 2025 г.

Принята к публикации 11 января 2025 г.

Изучено влияние величины потока водорода на парофазный синтез углеродных нанотрубок в плазме газового разряда. Установлено, что увеличение потока водорода в реакторе снижает температуру плазмы и увеличивает количество дефектов в синтезированных нанотрубках. Анализ термодинамики синтеза показывает, что увеличение концентрации водорода снижает активность катализатора и уменьшает количество углерода, поступающего к растущей нанотрубке, что и приводит к увеличению ее дефектности.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, синтез, дефекты.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59991.8-25

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом, для многих технически важных приложений [1,2]. На их основе созданы холодные катоды, которые позволяют разрабатывать миниатюрные электронные лампы, источники рентгеновского излучения [2,3], усилители в СВЧ диапазоне [4], дисплеи [5]. Для реализации данных приложений необходимы УНТ с определенными параметрами, в том числе с необходимой длиной, диаметром и плотностью расположения на подложке. Условия роста УНТ с такими параметрами интенсивно изучаются. Кристаллическая структура УНТ, хиральность, диаметр и темпы роста зависят от типа катализатора и способа выращивания.

Метод выращивания углеродных нанотрубок из паровой фазы (CVD) и с усилением плазмой (Plasma-enhanced CVD, PECVD), в последнее время находят все большее применение. Благодаря включению плазмы в процесс роста, синтез протекает при более низкой температуре подложки. Это происходит за счет дополнительного источника энергии плазмы, который способствует диссоциации прекурсора, а также обеспечивает улучшенный контроль над такими параметрами УНТ, как хиральность, длина и диаметр [6–9]. Тем не менее, влияние состава газовой смеси в реакторе на качество выращенных УНТ изучено пока недостаточно. В связи с этим, целью данной статьи является изучение влияния величины потока водорода в реакторе на рост УНТ.

2. Образцы для исследования

2.1. Подготовка катализатора

В качестве катализатора роста массивов УНТ использовалось железо. Формирование наночастиц желе-

за на поверхности оксида кремния было реализовано спрей-методом. Для этого использовался раствор нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) в изопропиловом спирте. Концентрация $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в растворе составляла 0.15 mg/ml . Распыление раствора на поверхность подложки осуществлялось с помощью установки ExactaCoat фирмы Sono-Tek, оснащенной распыляющей насадкой Impact. Схематическое изображение процесса нанесения представлено на рис. 1. Скорость перемещения распыляющей насадки над поверхностью подложки задавалась равной 100 mm/s . Высота расположения насадки над поверхностью образца составляла 60 mm . Траектория движения насадки над поверхностью подложки представляла собой меандр с шагом 15 mm . Количество используемого раствора составляло 0.3 ml/cm^2 , что эквивалентно толщине пленки железа на поверхности подложки равной 8 nm . Температура нагревательного сто-

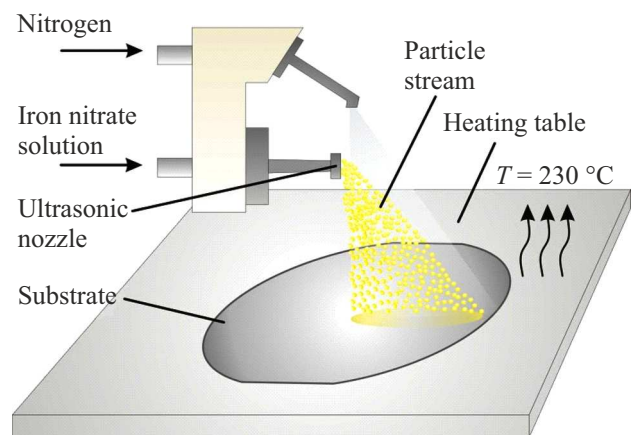


Рис. 1. Схематическое изображение процесса нанесения раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в изопропиловом спирте.

лика задавалась равной 230°C. Выбор этой температуры был обусловлен температурой, при которой происходит полное разложение нитрата железа до Fe₄O₂(OH)₄ [10].

2.2. PECVD синтез

Рост массивов УНТ осуществлялся в реакторе PECVD. Синтез проводился при следующих условиях: расход аргона (Ar) = 50 cm³/min, расход аммиака (NH₃) = 25 cm³/min, расход ацетилена (C₂H₂) = 50 cm³/min, расход гелия (He) = 2.1 cm³/min. Температура процесса составляла T = 750°C. Мощность плазмы была R_f = 150 W и оставалась постоянной. Условия для каждой серии экспериментов задавались следующим образом: параметры синтеза не изменялись кроме потока водорода в системе. Величины изменяющихся потоков приведены в тексте ниже. Каждый эксперимент состоял из 4 стадий: 1) нагрев подложки с нанесенным слоем катализатора; 2) окисление пленки катализатора в кислороде; 3) восстановление катализатора в потоках аммиака и водорода; 4) синтез. На стадии окисления в реакционную зону с катализатором подавался кислород, стадия восстановления сопровождалась подачей водорода. Данные стадии необходимы для получения кластеров катализатора на подложке кремния для синтеза УНТ.

3. Методики исследования образцов и определения температуры плазмы

Морфологию полученных УНТ изучали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (JEOL JEM-2100Plus). Качественный анализ полученных УНТ проводился с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для возбуждения спектров КРС использовался лазер с длиной волны 532 nm. Спектральное разрешение было меньше 0.5 cm⁻¹. Дифракционная решетка имела 1200 lines/mm².

Важным параметром PECVD синтеза является температура плазмы. Эта температура рассчитывалась по спектрам излучения плазмы аргона. В данном случае был выбран метод отношения интенсивности линий [11]. На рис. 2 показаны оптические переходы между двумя спектральными линиями с общим нижним уровнем, l → i и k → i.

Температура плазмы вычислялась по формуле [11]:

$$T_p = \frac{h(v_{li} - v_{ki})}{k \ln\left(\frac{I_{ki} A_{li} v_{li} g_l}{I_{li} A_{ki} v_{ki} g_k}\right)}, \quad (1)$$

где A_{ki} — вероятность перехода, v_{ki} — частоты переходов, h — постоянная Планка, I_{ki} и I_{li} — интенсивности спектральных линий, g_l и g_k — факторы вырождения соответствующих состояний.

При расчетах использовались линии, характеристики которых приведены в таблице. Интенсивности переходов определялись по спектрам излучения плазмы аргона.

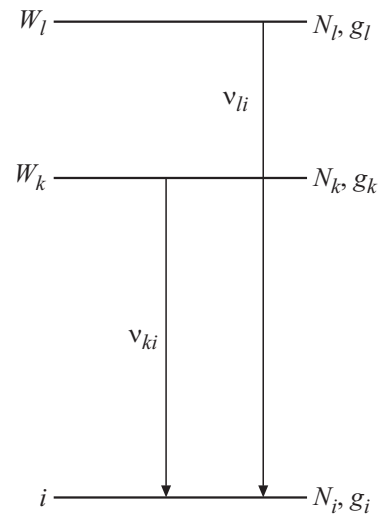


Рис. 2. Схема оптических переходов с одним основным уровнем и двумя возбужденными.

Температуры плазмы вычислялась для каждого эксперимента, который всегда сопровождался измерением спектров излучения.

Для массивов УНТ, выращенных при разных расходах водорода (25, 50 и 100 cm³/min) в процессе синтеза, были получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС). На всех спектрах КРС (не приведены) наблюдались две полосы D (1350 cm⁻¹) и G (1580 cm⁻¹). Известно, что отношение интенсивности этих полос (I_D/I_G) используется для численной характеристики среднего значения дефектности массива УНТ [12]. Отношения интенсивностей I_D/I_G для каждого эксперимента составило: 0.846 при отсутствии водорода; 1.176 при расходе H₂ равном 25 cm³/min; 1.435 при расходе H₂ равном 50 cm³/min и 1.786 при расходе H₂ равном 100 cm³/min. Данные зависимости отношения интенсивностей I_D/I_G от расхода водорода приведены на рис. 3. Лучшее соотношение I_D/I_G имеет образец, синтезированный без подачи водорода. Таким образом можно сделать вывод, что с увеличением содержания водорода в процессе синтеза увеличивается дефектность УНТ.

Измерение оптических спектров плазмы позволило определить ее температуру. При увеличении расхода H₂ величина температуры плазмы уменьшается. Вместе с этим в спектрах плазмы ожидаемо растет интенсивность линий, связанная с радикалами С–Н, и уменьшается интенсивность линий С–С, что связано с взаимодействием водорода с углеродом.

Характеристики линий, которые использовались при расчетах

Терм	λ (Å)	hν _{ki} , eV	A _{ki}	g _{ki}	A _{ki} g _{ki} v _{ki}
1S ⁵	7067	1.733	3.8	5	33.61
	8015	1.545	9.3	5	71.89

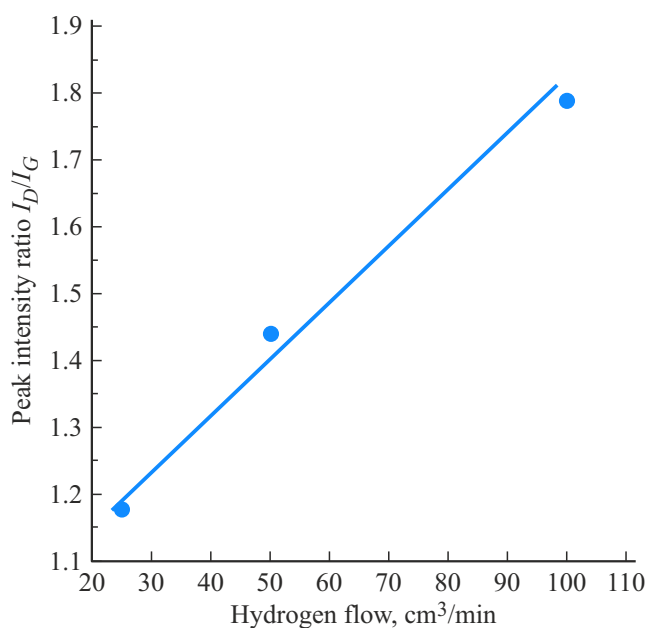


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивности пиков КРС от величины потока водорода.

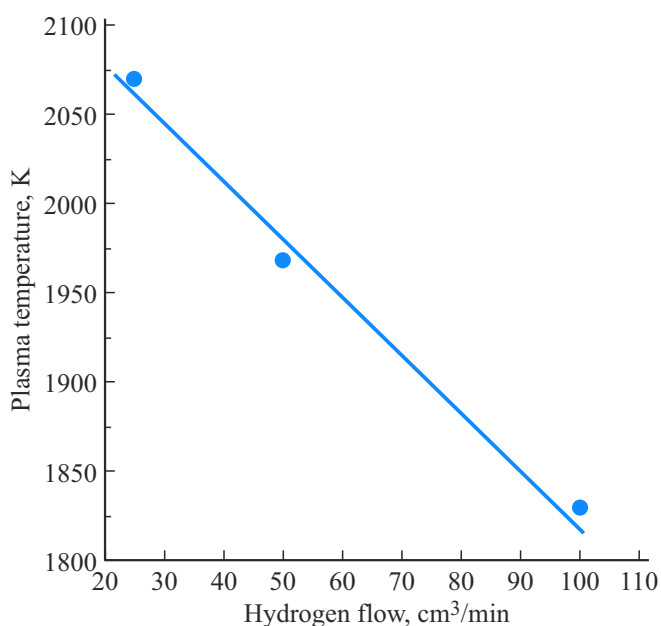


Рис. 4. Зависимость температуры плазмы от потока водорода.

4. Термодинамика пиролиза углеводородов в газовом разряде

Важной характеристикой роста УНТ является фугитивность атомарного углерода в веществе катализатора. Именно этот углерод участвует в росте нанотрубки. Вычислим эту величину при протекании процессов плазмо-химического пиролиза. Учитывая сложность протекающих процессов и большое число реакций при

расчетах использовался метод минимизации свободной энергии Гиббса [13,14], который позволяет учитывать все многообразие процессов.

Применение данного метода, предполагает, что в системе существует равновесие: выровнялись температура и давление, и все кинетические процессы стали стационарными. В этом случае, при постоянной температуре и давлении, должна быть минимальна свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS.$$

Алгоритм расчета состоит в анализе составляющих свободной энергии системы. Затем эта энергия минимизируется с использованием дополнительных условий, в качестве которых выступают законы сохранения.

4.1. Законы сохранения при пиролизе углеводородов

Законы сохранения определяются балансом частиц и молекул в системе. Обозначим количество атомов каждого из веществ нижним индексом N_α . Индекс „ α “ соответствует атому простого вещества. Для соединений будем использовать индекс „ k “. Под этим индексом будем понимать любое соединение независимо от его состава. Количество молекул одного сорта соединения, которое находится только в газовой фазе, обозначим N_k . Число мест будем обозначать верхним индексом. Соответственно для простого вещества обозначение числа мест будет N^α , а для соединения N^k . Число мест частиц в системе определяется давлением насыщающих паров при данной температуре. Эту табличную величину можно найти из диаграммы состояния данного типа газа

$$N^\alpha = p_{as}/kT, \quad N^k = p_{ks}/kT. \quad (2)$$

Общее число мест в газовой фазе определяется суммой величин, задаваемых выражениями:

$$N = \sum_{\alpha} p_{as}/kT + \sum_k p_{ks}/kT = \sum_{\alpha} N^\alpha + \sum_k N^k. \quad (3)$$

Число мест можно рассчитать, исходя из давления насыщающего пара, состоящего целиком и полностью из молекул газа рассматриваемого сорта. Их количество равно числу химических компонентов системы, и для каждого из них можно записать закон сохранения числа мест.

Для простых веществ:

$$\varphi^\alpha = N^\alpha - N_\alpha - N_\alpha^0 = 0, \quad (4)$$

а для соединений углерода:

$$\varphi^k = N^k - N_k - N_k^0 = 0, \quad (5)$$

где $N_{\alpha,k}^0$ — число мест в газовой фазе, которые остаются свободными.

Молекулы углеводорода могут объединяться и создавать новые соединения. Эти сложные объекты с

термодинамической точки зрения могут быть описаны единым образом. Кроме того, атомы или молекулы каждого вещества могут находиться в свободном и ионизованном состоянии. Количество атомов углерода, образующие определенные ионы обозначим: $N_{\alpha q}$. Индекс q , обозначающий зарядовые состояния, может принимать дискретные значения. Так, например, для ионизации двухзарядной молекулы данный индекс принимает два значения „0“ и „+1“, либо „0“ и „-1“. Для многократно ионизованной молекулы этот индекс принимает более широкий круг значений. Число их равно числу зарядовых состояний молекулы. Использование понятия „зарядовое состояние“ позволяет единым образом рассматривать положительно и отрицательно заряженные ионы, а также однократно и многократно ионизованные молекулы.

Атом каждого элемента может быть в свободном состоянии или в составе соединения. При пиролизе состав соединений и количество свободных атомов азота и других веществ может меняться, но сумма их остается постоянной в силу замкнутости системы. Это положение является основой записи закона сохранения атомов и молекул определенного сорта:

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha} &= N_{\alpha} - \sum_{\alpha q} N_{\alpha q} - \sum_{\alpha, k} N_k m_{\alpha k} = 0, \\ \varphi_k &= N_k - \sum_{kq} N_{kq} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь m_{α} — количество атомов простого вещества (углерода или водорода) в молекуле углеводорода.

Условие квазинейтральности плазмы требует баланса положительных и отрицательных зарядов, а именно: выполнения закона сохранения заряда:

$$\varphi_e = n - \sum_{\alpha q} q_{\alpha} N_{\alpha q} - \sum_{q, k} q_k N_k = 0. \quad (7)$$

Заметим, что индекс (q) может быть как положительным, так и отрицательным. Могут быть ионизованы как отдельные атомы, так и соединения, что также учитывается формулой (7), которая записана в самом общем виде.

4.2. Свободная энергия системы

Свободную энергию Гиббса системы представим в виде:

$$G = G^G(N_{\alpha q}^G, N_{kq}) + G^e, \quad (8)$$

где G^G — свободная энергия газовой фазы; $N_{\alpha q}$ — концентрация атомов сорта α в газовой фазе, находящихся в зарядовом состоянии q ; N_{kq} — концентрация соединений в определенном зарядовом состоянии; G^e — свободная энергия электронной подсистемы, в которую вносят вклад все несущие заряд элементы, как атомы, так и молекулы.

Для того чтобы найти явный вид зависимости свободной энергии от концентрации атомов и молекул, введем парциальный потенциал Гиббса, приходящийся на один атом или молекулу соединения:

$$\begin{aligned} g_{\alpha q} &= g_{\alpha} = H_{\alpha} - TS_{\alpha}, \\ g_{kq} &= g_k = H_k - TS_k + \sum_{\alpha k q} m_{\alpha k} (H_k - TS_k), \end{aligned} \quad (9)$$

где $H_{\alpha(k)}$ — свободная энергия образования нейтрального атома (соединения), $S_{\alpha(q)}$ — колебательная (тепловая) энтропия, связанная с атомом (соединением), $\varepsilon_{\alpha(k)q}$ — энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы перевести атом (соединение) в зарядовое состояние q . В формуле (9) учитывается формирование соединений из отдельных атомов. Для экономии записи в обозначениях использованы скобки: α — относится к атому, а в скобках (k) к соединению. В формулах (9) они приведены отдельно.

Тепловую часть свободной энергии системы ищем в виде суммы произведения парциальной свободных энергий атомов и молекул на их концентрацию:

$$G_T = \sum_{\alpha} g_{\alpha} N_{\alpha} + \sum_k g_k N_k + G^e. \quad (10)$$

Конфигурационная часть свободной энергии выражается формулой Больцмана:

$$G_K = -kT \ln W, \quad (11)$$

где W — термодинамическая вероятность состояния (число способов реализации макроскопического состояния).

$$\begin{aligned} W &= \prod_{\alpha, k} \frac{N_{\alpha}!}{N_{\alpha q}! (N_{\alpha} - N_{\alpha}! (N_{\alpha} - \sum_q N_{\alpha q})!)} \\ &\times \frac{N_k!}{N_{kq}! (N_k - N_k! (N_k - \sum_q N_{kq})!)} \end{aligned} \quad (12)$$

учитывает все перестановки тождественных атомов и соединений по своим местам, а также зарядовых состояний по своим элементам. При этом общее число частиц одного сорта в системе:

$$N_{\alpha} = \sum_{\alpha, q} N_{\alpha q} + \sum_{\alpha, k, q} N_{kq} m_{\alpha k}. \quad (13)$$

Свободную энергию электронной подсистемы можно представить в виде:

$$G^e = \sum_{\alpha, q} N_{\alpha q} \varepsilon_{\alpha q} + \sum_{k, q} N_{kq} \varepsilon_{kq}. \quad (14)$$

Электроны в системе возникают в результате ионизации атомов и молекул, поэтому закон сохранения заряда запишем в виде:

$$\varphi_e = n - \sum_{\alpha, q} q_{\alpha} N_{\alpha q} - \sum_{k, q} q_k N_{kq}. \quad (15)$$

Равновесную концентрацию атомов углерода и водорода, а также соединений, возникших при пиролизе, находим методом неопределенных множителей Лагранжа. Равновесие в системе соответствует минимуму функционала:

$$\Psi = G_T + G_K + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \varphi_{\alpha} + \sum_{\alpha} \lambda^{\alpha} \varphi^{\alpha} + \lambda_e \varphi_e + \sum_k \lambda_k \varphi_k + \sum_k \lambda^k \varphi^k. \quad (16)$$

Окончательное выражение для функционала свободной энергии будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi = & \sum_{\alpha} g_{\alpha} N_{\alpha} + \sum_k g_k N_k + \sum_{\alpha, q} N_{\alpha q} \varepsilon_{\alpha q} + \sum_{k, q} q N_{kq} \varepsilon_{kq} \\ & - kT \ln \prod_{\alpha, k} \frac{N^{\alpha!}}{\prod_{\alpha} N_{\alpha q}! (N^{\alpha} - N_{\alpha})! (N_{\alpha} - \sum_q N_{\alpha q})!} \\ & \times \frac{N^k!}{\prod_k N_{kq}! (N^k - N_k)! (N_k - \sum_q N_{kq})!} \\ & + \lambda^p \left(N - \sum_{\alpha} N^{\alpha} - \sum_k N^k \right) \\ & + \sum_{\alpha, k, q} \lambda_{\alpha} \left(N_{\alpha} - \sum_{\alpha, q} N_{\alpha q} - \sum_{\alpha, k} N_k m_{\alpha k} \right) \\ & + \lambda_e \left(n - \sum_{\alpha, q} q_{\alpha} N_{\alpha q} - \sum_{k, q} q_k N_{kq} \right) + \lambda_k \sum_{k, q} \left(N_k - \sum_{kq} N_{kq} \right) \\ & + \lambda^k \sum_k \left(N^k - N_k - N_k^0 \right) + \lambda^{\alpha} \sum_{\alpha} \left(N^{\alpha} - N_{\alpha} - N_{\alpha}^0 \right). \end{aligned} \quad (17)$$

В соответствии с определением уровня Ферми (химического потенциала электрона) находим смысл множителя λ_e :

$$E_F = \frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial \Psi}{\partial n} = \lambda_e. \quad (18)$$

Этот множитель Лагранжа совпадает с энергией уровня Ферми.

Производная от свободной энергии системы по числу атомов одного вещества или количеству молекул является химическим потенциалом, следовательно, диссоциирующие молекулы находятся в равновесии с атомами, которые возникают при пиролизе. Поэтому химический потенциал этих свободных атомов и атомов в молекуле равны, так как в системе имеет место термодинамическое равновесие. В соответствии с этим для каждого сорта частиц имеет место условие: $\mu_{\alpha}^g = \mu_{\alpha}^{mol}$, где μ_{α}^g — химический потенциал атома в газовой фазе, μ_{α}^{mol} — химический потенциал атома в молекуле.

$$\mu_{\alpha}^{mol} = \mu_{\alpha}^0 + \ln m_{k\alpha} x_{k\alpha} \approx \mu_{\alpha}^0 + \ln m_{k\alpha} f_{k\alpha}, \quad (19)$$

где $x_{k\alpha}$ — концентрация в газовой фазе молекул, в результате пиролиза которых возникают атомы типа α ; $f_{k\alpha}$ — фугитивность этих молекул.

Дифференцируя функционал Ψ по N^{α} , получаем связь между множителем Лагранжа и концентрациями:

$$\lambda_{\alpha} = -kT \ln N^{\alpha} + kT \ln(N^{\alpha} - N_{\alpha}). \quad (20)$$

Дифференцируя функционал Ψ по N_{α} , получаем, что химический потенциал элементов α в газовой фазе выражается через множители Лагранжа закона сохранения мест и частиц:

$$\lambda_{\alpha} = \mu_{\alpha}^0 + \ln m_{k\alpha} f_{k\alpha} - \left[g_{\alpha} + kT \ln \left(N_{\alpha} - \sum_q N_{q\alpha} \right) - kT \ln(N^{\alpha} - N_{\alpha}) \right]. \quad (21)$$

Здесь использовано обычное представление для химического потенциала: $\mu_{\alpha}^0 + kT \ln a$, μ_{α}^0 — химический потенциал азота при стандартных условиях.

Берем производную от функционала Ψ по $N_{q\alpha}$. В результате вычислений получаем:

$$\begin{aligned} N_{q\alpha} = & N^{\alpha} kT \frac{(p_0)^m N^{C_n H_m}}{p_{C_n H_m} (p_H^g)^m} \exp \left(- \frac{g_{\alpha} + \varepsilon_{q\alpha} - \mu_{\alpha}^0 - q_{\alpha} E_F}{kT} \right) \\ = & f_{k\alpha} N^{\alpha} \exp \left(- \frac{E_{\alpha} - q_{\alpha} E_F}{kT} \right), \end{aligned} \quad (22)$$

где $E_{\alpha} = g_{\alpha} + \varepsilon_{q\alpha} - \mu_{\alpha}^0$ — энергия активации обычного, не плазмохимического пиролиза.

Растворимость углерода в катализаторе можно рассчитать по формулам, которые описывают солидус диаграммы состояния Fe-C. Этот расчет описан в монографии [14]. Выполнив его, получаем:

$$\begin{aligned} X_C^{Fe} = & \frac{a_C^{Fe}}{\gamma_C^{Fe}} = \left[kT \frac{(p_0)^m N^{C_n H_m}}{p_{C_n H_m} (p_H^g)^m} \right. \\ & \times \exp \left(- \frac{g_{C_n H_m} - m \mu_H^0 - n \mu_C^0 - q_C E_F}{kT} \right) \left. \right]^{1/n} \\ & \times \exp \left(- \frac{\Omega(1 - X_C^{Fe})}{kT} \right). \end{aligned} \quad (23)$$

На активность углерода в катализаторе оказывает влияние два фактора. Во-первых, парциальное давление водорода находится в знаменателе данной формулы. При его росте уменьшается растворимость углерода в катализаторе. Во-вторых, изменяется температура плазмы, которая падает с ростом величины потока водорода в реакторе (рис. 4). Значение E_F линейно связано с понижением энергии пиролиза в газовой фазе. Понижение энергии пиролиза происходит в виду разогрева газа в плазменном разряде

$$E_F = kT_p. \quad (24)$$

Как показывают экспериментальные результаты, температура плазмы уменьшается с ростом общего давления

в реакторе. При этом уменьшается E_F , но растет числитель экспоненты формулы (23), что также приводит к уменьшению активности углерода в катализаторе. Соответственно, уменьшается количество углерода, поступающего в растущую нанотрубку. Это и приводит к росту дефектности (рис. 3).

5. Заключение

В рамках работы проведены экспериментальные исследования роста УНТ в плазме газового разряда с различными расходами водорода. Эксперимент показывает, что с ростом потока водорода дефектность нанотрубок, оцененная по отношению интенсивностей пиков КРС I_D/I_G , также возрастает. Рост дефектности происходит, несмотря на то, что водород активно восстанавливает катализатор, очищая его от загрязнений продуктами пиролиза. Об этом свидетельствует рост интенсивности полосы излучения плазмы, соответствующая наличию радикалов C–H. Объяснению экспериментального факта способствует анализ термодинамики процесса пиролиза в газовой фазе, который выявляет два фактора снижения активности углерода в катализаторе, а именно: непосредственно увеличение давления водорода и снижения температуры плазмы с ростом потока водорода.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FFFG-2025-0002, с использованием Уникальной научной установки „Комплекс оборудования для исследования технологий гетерогенной интеграции и кремний-углеродных нанотехнологий“ Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Morais. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland) **13**, 19 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13192674>.
- [2] F.U. Siddiqui, S. Rathore. *Int. J. Mech. Eng. Technol.* **14**, 5, 1 (2023).
- [3] S.V. Bulyarskiy, A.A. Dudin, A.V. Lakalin, A.P. Orlov, A.A. Pavlov, R.M. Ryazanov, A.A. Shamanaev. *Tech. Phys.* **63**, 6, 894 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1063784218060099>.
- [4] K.L. Jensen, D.A. Shiffler, J.R. Harris, I.M. Rittersdorf, J.J. Pettillo. *J. Vac. Sci. Technol. B* **35**, 2 (2017). <https://doi.org/10.1116/1.4968007>.
- [5] M. Mauger, V.T. Binh. *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 2, 997 (2006). <https://doi.org/10.1116/1.2179454>.
- [6] D. Li, L. Tong. *Processes* **9**, 1, 36 (2021). <https://doi.org/10.3390/pr9010036>.
- [7] S.-I. Jo, B.-J. Lee, G.-H. Jeong. *J. Korean Phys. Soc.* **76**, 12, 1110 (2020). <https://doi.org/10.3938/jkps.76.1110>.
- [8] P. Ji, J. Chen, T. Huang, L. Zhuge, X. Wu. *Diam. Relat. Mater.* **109**, 108067 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108067>.
- [9] D. Mariotti, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki. *J. Appl. Phys.* **101**, 1 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2409318>.
- [10] P. Melnikov, V.A. Nascimento, I.V. Arkhangelsky, L.Z. Zannoni Consolo, L.C.S. de Oliveira. *J. Therm. Anal. Calorim.* **115**, 1, 145 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3339-1>.
- [11] В.И. Горбунков, В.В. Косицын, В.И. Рубан, В.В. Шалай. *Омский научный вестник. Серия: Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение* **2**, 3, 44 (2018). <https://doi.org/10.25206/2588-0373-2018-2-3-44-50>.
- [12] A. Thapa, Y.R. Poudel, R. Guo, K.L. Jungjohann, X. Wang, W. Li. *Carbon* **171**, 188 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.081>.
- [13] S.V. Bulyarskii, V.P. Oleinikov. *Physica Status Solidi B* **146**, 2, 439 (1988). <https://doi.org/10.1002/pssb.2221460204>.
- [14] С.В. Булярский, В.В. Фистуль. *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках*. Физматлит, Москва (1997). 351 с.

Редактор А.Н. Смирнов