

13,14

Полученные плазменно-химическим осаждением a-C:ND покрытия: взаимосвязь эмиссионных свойств и фазового состава

© И.А. Завидовский, О.А. Стрелецкий, А.А. Татаринцев, К.Ф. Миннебаев, А.А. Хайдаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: ia.zavidovskii@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 18 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2022 г.

Принята к публикации 24 января 2023 г.

Рассмотрены покрытия, содержащие фазы на основе наноалмазов и аморфного углерода (a-C:ND-покрытия), синтезированные методом химического газофазного осаждения в плазме дугового разряда (плазменно-химического осаждения) при различных относительных концентрациях Ar/H₂/CH₄. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния, исследуемые покрытия помимо алмазной субструктуры содержат фазы на основе аморфного углерода и полиенов, тогда как алмазная фаза пассивирована водородом в различной степени. Рассмотрена взаимосвязь между параметрами осаждения и структурой материалов. Показано, что упорядоченность аморфной субструктуры и формирование границ раздела фаз оказывают влияние на свойства электронного транспорта и вторичной электронной эмиссии. Рассмотрен вопрос анализа спектров истинно вторичных электронов в применении к аттестации наноструктурированных углеродных образцов. Показано, что изменение доли полиенов в структуре образцов приводит к вариации соотношения автоэлектронной и надбарьерной эмиссии. Рассмотрено влияние структурного и фазового состава образцов на их эмиссионные характеристики, в частности, на поле активации эмиссии, значение которого для исследуемых образцов варьировалось в диапазоне 9–18 V/μm.

Ключевые слова: наноалмазные композиты, полиеноподобные материалы, транспорт электронов, водородная пассивация, поле активации эмиссии.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55306.556

1. Введение

Электронная эмиссия углеродных материалов активно изучается в настоящее время [1–5]. При этом развитие практических приложений наноструктурированного углерода связывают с исследованием как полевой [1–3], так и вторичной электронной эмиссии [4,5]. Метод химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) часто применяется для синтеза материалов на основе углерода, характеризующихся в зависимости от структуры как низкой [6], так и высокой [7] вторичной электронной эмиссией, а также для формирования высокоэффективных термоэлектронных [8] и полевых эмиттеров [9].

Эффективную автоэлектронную эмиссию наноструктурированных углеродных материалов связывают с сочетанием отрицательного электронного сродства пассивированного водородом алмаза и с формированием проводящей субструктуры на основе sp²-углерода, обеспечивающей перенос электронов к эмитирующей поверхности [10]. При этом ряд работ посвящен исследованию многоэтапных процессов обработки материалов на основе алмаза: так, в [8] рассматривается формирование в алмазе проводящей субструктуры при помощи лазерного облучения, в [11] была проанализирована возможность имплантации ионов серебра, инициирующей графитизацию алмаза, а в [12] было показано, что эмиссионные

характеристики допированного алмаза можно улучшить при помощи многоступенчатого процесса, включающего обработку кислородной плазмой и покрытия структуры слоем цезия. Однако увеличение числа этапов формирования материалов отрицательно сказывается на их доступности и масштабируемости производства.

Стоит отметить, что как PVD- (физическое осаждение из газовой фазы), так и CVD-процесс позволяет в ходе одноэтапного технологического процесса формировать структуры, содержащие наноалмазную и аморфную фазы (a-C:ND-структуры), свойства которых в существенной степени изменяются при вариации параметров осаждения [13–16]. В [15] показано, что наноалмазы, инкапсулированные в матрицу аморфного углерода, возможно формировать путем магнетронного распыления наноалмазной мишени. В то же время, согласно [15], из-за воздействия плазмы на мишень свойства таких покрытий существенно зависят от времени осаждения. Это затрудняет создание покрытий с желаемыми параметрами и толщиной при помощи PVD-методик.

Вследствие этого представляет интерес исследование структуры a-C:ND-композитов, полученных при помощи CVD-методов. Также актуальной задачей является анализ эмиссионных характеристик таких структур: так, в [17] показано, что хорошие эмиссионные свойства подобных структур могут обеспечиваться эмиссией не только с поверхности алмаза, но

и с sp^2 -гибридизованных границ раздела. Вследствие этого представляет интерес комплексный анализ таких структур, позволяющий выявить взаимосвязь между структурой графитизированной компоненты и эмиссионными свойствами.

В настоящей работе a-C:ND-покрытия были изготовлены при помощи химического газофазного осаждения в плазме дугового разряда (плазменно-химического осаждения) при различных парциальных давлениях газов в атмосфере рабочей камеры. Исследуемый способ осаждения относится к CVD-методам, однако в сравнении с CVD-методами, не асистируванными плазмой, имеет преимущества низкой температуры осаждения [18], высокой скорости осаждения и, как следствие, сравнительно низких энергетических и временных затрат [19]. Структура синтезированных материалов была проанализирована при помощи рентгеновской дифракции, растворовой электронной микроскопии (РЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии). Были рассмотрены характеристики вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) образцов, что позволило получить информацию о свойствах электронного транспорта. Полученные данные позволили выявить взаимосвязь между условиями осаждения, характеристиками электронной эмиссии образцов под действием электрического поля, а также фазовым составом, разупорядоченностью и водородной пассивацией кристаллитов алмаза.

2. Материалы и методы

2.1. Изготовление образцов

Исследуемые образцы изготавливались методом плазменно-химического осаждения углерода из газовой фазы при дуговом разряде в атмосфере смеси водорода, аргона и метана. Принципиальная схема процесса осаждения представлена на рис. 1.

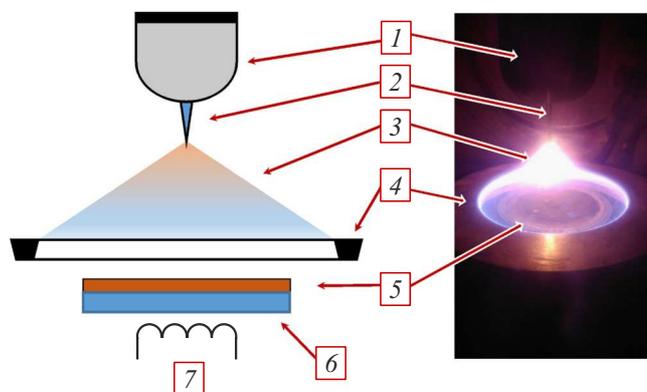


Рис. 1. Схема и фотография процесса осаждения пленок a-C:ND. 1 — молибденовый держатель катода; 2 — графитовый катод; 3 — разряд; 4 — анод; 5 — подложка; 6 — подложкодержатель; 7 — нагреватель.

Подложки в виде пластин кремния n -типа (рис. 1, 5) располагались за анодом (4) на подложкодержателе (6) с косвенным нагревателем (7), позволяющим осуществлять нагрев до 1000°C . Между катодом, выполненным в виде графитового стержня (2), установленным в молибденовый держатель (1), и анодом (4), выполненным в виде медного диска, инициировался дуговой разряд (3). Покрытия осаждались при рабочем давлении 60 Torr, ток разряда составлял 1 А, напряжение — 700 В. На вставке рис. 1 изображен процесс осаждения покрытия. Температура подложкодержателя измерялась при помощи хромель-копелевой термопары, установленной внутри него, и составляла 700°C . Покрытия изготавливались в трех режимах, при различных относительных концентрациях газов в рабочей камере, которые в дальнейшем будут обозначены I, II и III. Для I, II и III соотношение $\text{H}_2 : \text{Ar} : \text{CH}_4$ составляло 86.5 : 10 : 3.5, 77.5 : 20 : 2.5 и 87.5 : 10 : 2.5 соответственно. Толщина покрытий определялась по краю скола кремниевой пластины и составляла для всех серий образцов 1 μm .

2.2. Анализ образцов

Рентгеновская дифракция. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500.

РЭМ. Поверхность образцов исследовалась при помощи электронного микроскопа LEO 1455VP при ускоряющем напряжении 10 keV. Сбор вторичных электронов осуществлялся с помощью детектора Эверхарта–Торнли.

КР-спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния были получены при помощи спектрометра Sunshine GE-Raman, сопряженного с микроскопом Leitz Wetzlar. Длина волны возбуждения лазера составляла 532 nm, мощность — 1 mW. При измерении спектров использовался объектив $\times 50$ (числовая апертура N.A. = 0.85). Измерения образцов проводилось по 3–5 областям на поверхности, для анализа выбирался наиболее характерный из полученных для каждого образца спектров. Обработка результатов сканирования проводилась в программном пакете MagicPlot.

ВЭЭ. Исследование энергетической зависимости ВЭЭ полученных образцов проводилось на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP при различных энергиях пучка первичных электронов. Схема для измерения энергетического спектра на базе тороидального электронного спектрометра представлена в работах [20,21]. Измерения вторичных электронов проводились следующим образом: первичный пучок электронов направлялся на цилиндр Фарадея, с помощью которого проводилось определение полного потока первичных электронов, после чего луч перемещался на заданную координату на плоскости, где находился исследуемый образец. В ходе эксперимента при помощи полусферического коллектора, покрытого с внутренней стороны аквадагом, детектировался ток вторичных электронов. По отношению тока на коллекторе к току, измеренному на

цилиндре Фарадея, определялся коэффициент вторичной электронной эмиссии. Измерения токов проводились при помощи наноамперметров Keithley 6485.

Электронная эмиссия под действием электрического поля. Измерения характеристик полевой эмиссии проводились в условиях сверхвысокого вакуума на установке Riber Lass-4000 при давлении, не превышающем 10^{-9} Torr.

Исходный образец устанавливался на катоде, выполненном из полированной пластины нержавеющей стали. Катод и образец располагались на расстоянии $300 \mu\text{m}$ от анода, также выполненного из полированной пластины нержавеющей стали. Между катодом и анодом устанавливался специальный сепаратор из политетрафторэтилена. Сепаратор был размещен таким образом, чтобы рабочая эмитирующая площадь составляла 0.2 cm^2 , а расстояние между электродами было равно $300 \mu\text{m}$.

На анод подавалось напряжение в диапазоне от 0 до 7 kV. Измерения тока осуществляли с помощью наноамперметра Tektronix DMM 4050, сопряженного с персональным компьютером.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгеновская дифракция

На рис. 2 приведены результаты РФА образца I. Приведенная дифрактограмма была характерной для всех исследуемых образцов. Два пика, которые имеют положения $2\Theta = 44.0^\circ$ и 75.4° , отвечают межплоскостным расстояниям 2.06 и 1.26 Å соответственно. Подобные положения линий характерны как для разупорядоченного углерода с высоким содержанием sp^3 -гибридизованных атомов [22], так и для поликристаллического алмаза [23]. В то же время, ширина рассмотренных пиков более характерна для кристаллических образцов, вследствие чего можно сделать вывод, что в образце присутствует фаза на основе алмазных кристаллитов. Помимо приведенных на рис. 2 пиков, на дифрактограммах также наблюдался интенсивный максимум, отвечающий межплоскостному расстоянию 2.7 Å. Данный пик отвечает линии (002) кремния [24] и обусловлен вкладом кремниевой подложки.

Стоит отметить, что межплоскостное расстояние 2.06 Å характерно для линии (111) алмаза, тогда как в окрестности положения 1.26 Å в углеродных материалах может присутствовать как пик (110) графита на 1.23 Å, так и пик (220) алмаза на 1.26 Å [22]. Вследствие этого для определения размера кристаллитов по формуле Шеррера [25] была выбрана линия (111) алмаза. Оценка по формуле Шеррера показала, что размер кристаллита алмаза составляет порядка 10 nm. Однако метод рентгеновской дифракции не всегда достаточен для анализа образцов, содержащих несколько фаз на основе углерода: так, в работе [26] дифрактограмма а-С:ND-композиций показала лишь наличие двух пиков, связанных с алмазными кристаллитами, тогда как анализ

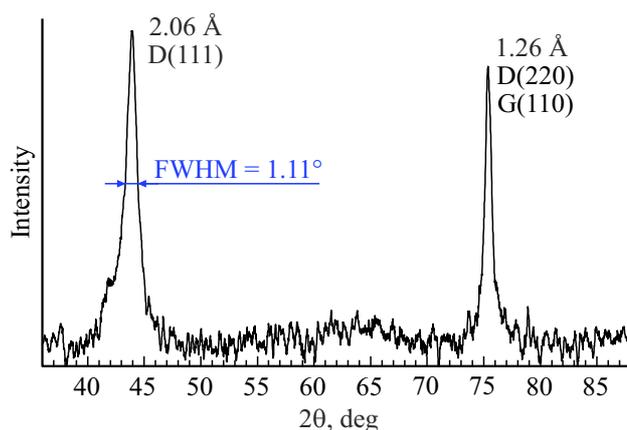


Рис. 2. Результаты фотометрирования характерной рентгеновской дифракции образцов. Отмечено положение пиков в единицах межплоскостных расстояний, атрибутирование линий и полная ширина на середине высоты для пика 44.0° .

методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявил, что доля атомов „алмазной“ гибридизации (соотношение интенсивностей линий $\text{sp}^3/\text{sp}^3 + \text{sp}^2$) составляла лишь 41%.

3.2. РЭМ

На рис. 3 представлены РЭМ-изображения образцов. Для образца I на поверхности пленки наблюдается образование крупных неоднородностей с размерами 25–50 μm . Формирование данных особенностей происходит неоднородно по площади покрытия. Образцы II и III характеризуются морфологическими особенностями с размером 3–6 и 3–15 μm соответственно, достаточно равномерно распределенными по поверхности. Стоит отметить, что размер неоднородностей, наблюдаемых с помощью РЭМ, на несколько порядков выше характерного размера алмазной компоненты (см. раздел 3.1). Таким образом, морфологические особенности пленок не связаны напрямую с sp^3 -составляющей исследуемых структур. Это позволяет предположить, что в исследуемом образце помимо алмазной компоненты содержатся не-алмазные фазы на основе углерода. Для их анализа часто применяется КР-спектроскопия.

3.3. КР-спектроскопия

На рис. 4 представлены КР-спектры исследуемых образцов. Данные спектры характеризуются достаточно интенсивными D- и G-линиями, максимумы которых лежат на 1343–1349 и 1555–1558 cm^{-1} соответственно. Присутствие D- и G-пиков типично для разупорядоченных углеродных материалов [27]. В окрестности D- и G-пиков наблюдаются менее интенсивные линии с максимумами на 1010–1130, 1158–1200 и 1343–1349 cm^{-1} . Схожие спектры рассматривались в работах [28,29], в которых было показано, что присутствие дополнительных линий

связано с присутствием в материале различных полимерных субструктур. В свою очередь, линии в диапазоне $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ могут быть связаны как с наличием вторых порядков D- и G-линий, так и с C–H-связями [30].

Чтобы более подробно рассмотреть КР-спектры, с помощью программы MagicPlot было проведено их разложение на гаусс–лоренцевы компоненты. Результаты данного разложения представлены в табл. 1.

Прежде всего, для интерпретации данных стоит отметить, что проявление D-пика связано с дыхательной модой sp^2 -гибридизованных кластеров, проявляющейся в КР-спектрах разупорядоченных структур. В то же время, наличие G-пика обусловлено возбуждением валентных колебаний sp^2 -гибридизованного углерода [31]. Таким образом, рассматриваемые линии преимущественно связаны с графитизированной компонентой пленок. Это подтверждается теоретическим анализом, показывающим, что рамановский отклик алмаза на два порядка

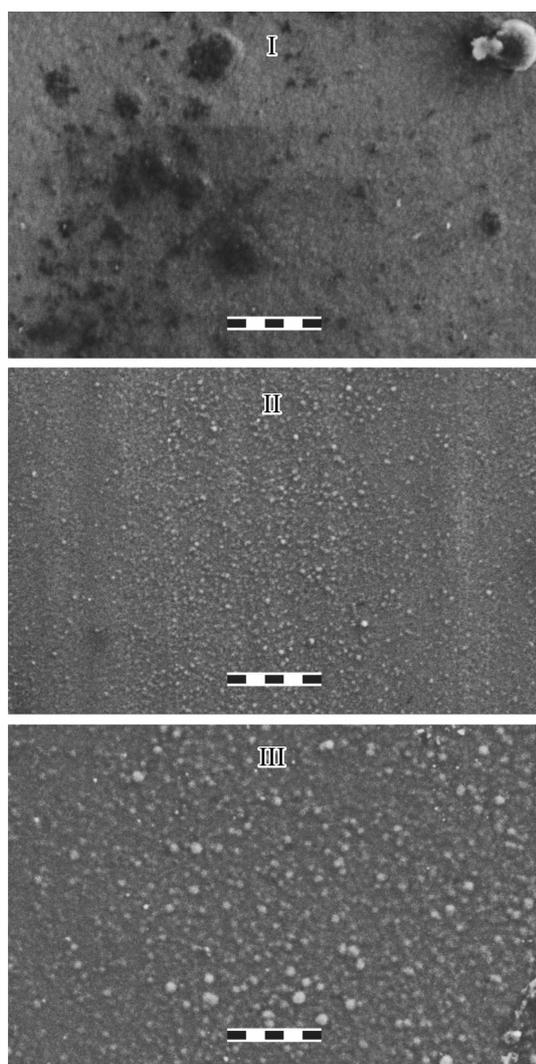


Рис. 3. РЭМ-изображения образцов. Масштабная метка имеет длину $10\text{ }\mu\text{m}$.

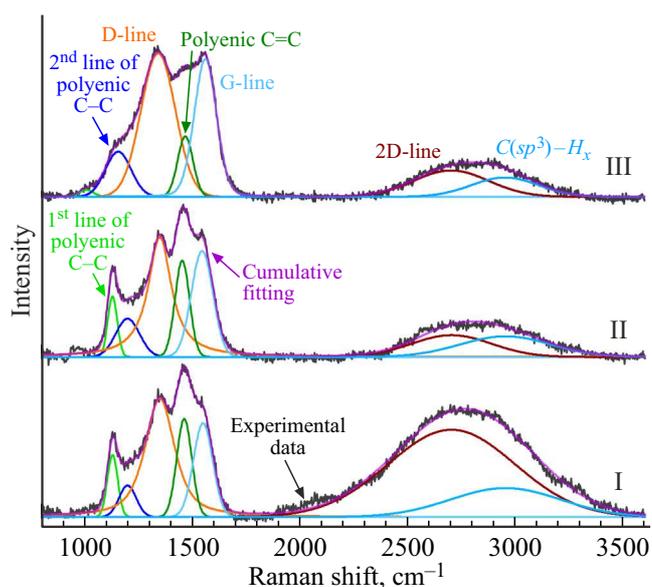


Рис. 4. КР-спектры исследуемых образцов и их разложение на гаусс–лоренцевы составляющие.

меньше, чем отклик графита [32], а также рассмотрением a-C:ND-структур, вид КР-спектров которых определялся главным образом аморфной компонентой [15]. В свою очередь, квантово-химический анализ рамановского отклика кристаллитов алмаза показал, что для кластеров, пассивированных водородом, может иметь место проявление ряда КР-линий, связанных с колебаниями C–C- и C–H-связей, в диапазоне $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ [33], однако для sp^3 -углерода является специфичной лишь узкая линия в окрестности 1332 cm^{-1} , интенсивность которой сравнительно мала в случае a-C:ND-структур. Таким образом, в исследуемых в настоящей работе КР-спектрах не наблюдается вклад алмазной компоненты покрытий, что соотносится с литературными данными.

Стоит отметить, что положения D- и G-линий образцов I–III отличаются незначительно. Это свидетельствует о том, что соотношение sp^2/sp^3 -гибридизованного углерода в аморфной компоненте исследуемых покрытий не претерпевает существенных изменений. Однако оценка данного соотношения затруднена многокомпонентной структурой покрытий и вариативностью отношения интенсивностей D- и G-линий (I_D/I_G), осложняющей рассмотрение спектров в соответствии с „траекторией аморфизации“ [34]. Вариация значения I_D/I_G может быть обусловлена не только изменением sp^2/sp^3 -соотношения [35], но и вариацией степени упорядоченности аморфной компоненты [36,37]. Характер изменений данной величины будет рассмотрен далее.

Наличие линий в диапазонах в $1010\text{--}1200$ и $1453\text{--}1462\text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о присутствии в структуре пленок компоненты на основе полимеров, содержащих C–C- и C=C-связи, колебаниями которых обусловлено проявление данных линий.

Таблица 1. Результаты разложения спектров: положение пиков k ; ширина пиков на половине высоты (FWHM); интенсивность пиков, отнесенная к суммарной интенсивности всех компонент спектра в исследуемом диапазоне

	Полиеновые C–C (1)	Полиеновые C–C (2)	Линия D	Полиеновые C=C	Линия G	Линия 2D	$C(sp^3)-H_x$
Образец I							
k, cm^{-1}	1130	1200	1349	1462	1549	2700	2950
FWHM, cm^{-1}	56	94	162	82	106	691	599
Относительная интенсивность, %	3	2	20	6	8	47	14
Образец II							
k, cm^{-1}	1130	1200	1349	1453	1545	2700	2950
FWHM, cm^{-1}	52	130	129	79	117	437	494
Относительная интенсивность, %	4	7	32	11	18	13	14
Образец III							
k, cm^{-1}	1010	1158	1343	1469	1562	2700	2950
FWHM, cm^{-1}	86	94	162	84	126	410	366
Относительная интенсивность, %	1	8	36	7	24	15	9

Так, в работах [28,29] появление схожих линий было атрибутировано формированию транс-полиацетилена и полифениленвинилена. Для углеродных покрытий, изготовленных CVD-методом, схожие пики в общем случае связывают с формированием полиенов — сопряженных полимеров, содержащих не менее трех чередующихся двойных и одинарных C–C-связей — к которым относится и транс-полиацетилен [38]. В то же время, как было показано в работе [39], положения пиков в спектрах полиеносодержащего аморфного углерода отличны от максимумов, наблюдаемых в спектрах чистого транс-полиацетилена, что может свидетельствовать о присутствии примесных атомов, $-CH_x$ -групп и цис-изомерных фрагментов в структуре полимерной компоненты. В свою очередь, наличие двух характерных пиков в диапазоне $1010-1200 cm^{-1}$ может свидетельствовать о присутствии в структуре нескольких видов полимеров [28,29]: для исследуемой структуры данный вопрос требует дополнительного изучения.

Широкое плато пика, лежащего на $2100-3500 cm^{-1}$, свидетельствует о том, что данная линия может быть фиттирована несколькими гауссовыми компонентами. В работе [30] показано, что к компонентам схожих пиков могут относиться вторые порядки D- и G-линий (2D- и 2G-линии), а также линии, отвечающие колебанию C– H_x -связей. Положения линий, отвечающих 2D и 2G, для исследуемых структур находятся на 2700 и $3100 cm^{-1}$. При этом положение линий, отвечающих C– H_x -связям, варьируется в зависимости от гибриди-

зации атома углерода: так, для sp^3 -гибридизованного атома положение данного пика находится в диапазоне $2800-2950 cm^{-1}$, а для sp^2 -гибридизованного атома данный пик имеет максимум на $2980-3060 cm^{-1}$. Вследствие того, что в исследуемых спектрах область, для которой волновое число превышает $3000 cm^{-1}$, находится вне выраженного плато ($2600-2900 cm^{-1}$), можно сделать вывод, что 2G- и $C(sp^2)-H_x$ -пики в исследуемых спектрах имеют относительно низкую интенсивность и могут не учитываться в разложении. Вследствие этого в качестве компонент фиттирования участка спектра $2100-3500 cm^{-1}$ были выбраны линии 2D и $C(sp^3)-H_x$, положения которых были зафиксированы на 2700 и $2950 cm^{-1}$. Положение C– H_x было выбрано из диапазона $2800-2950 cm^{-1}$ по соображениям наилучшего фиттирования экспериментальных спектров.

Низкая интенсивность 2G-линии по сравнению с 2D-линией типична для углеродных материалов [40–42]. В то же время, большая интенсивность линии $C(sp^3)-H_x$ по сравнению с линией $C(sp^2)-H_x$ может свидетельствовать о том, что в структуре исследуемых образцов водородной пассивации преимущественно подвержены наноалмазные кристаллиты.

Анализ КР-спектров показывает, что образцы содержат фазы на основе полиенов и аморфного углерода. В свою очередь, наноалмазная компонента, детектируемая методом рентгеновской дифракции, согласно данным КР-спектроскопии, пассивирована водородом. Таким образом, наиболее важными количествен-

Таблица 2. Отношение интенсивностей компонент КР-спектров I_D , $I_{\text{polyenic C=C}}$, $I_{\text{C(sp}^3\text{)-H}}$ к I_G

	I_D/I_G	$I_{\text{polyenic C=C}}/I_G$	$I_{\text{C(sp}^3\text{)-H}}/I_G$
I	2.59	0.82	1.76
II	1.84	0.61	0.82
III	1.51	0.28	0.40

ными характеристиками спектров, позволяющими выявить изменение степени разупорядоченности аморфной компоненты, соотношения полиеновой и аморфной углеродной фазы, а также характер водородной пассивации, является I_D/I_G , соотношение интенсивностей линии колебаний полиеновых C=C-связей и G-линии ($I_{\text{polyenic C=C}}/I_G$), а также отношение интенсивностей C(sp³)-H- и G-линии ($I_{\text{C(sp}^3\text{)-H}}/I_G$). Данные значения приведены в табл. 2.

Стоит отметить, что интенсивность G-линии пропорциональна числу sp²-связей в структуре образца [43], вследствие чего ее значение часто используют в качестве референсной величины при анализе изменения различных спектральных компонент [44,45].

Таким образом, данные, рассмотренные в разделах 3.1 и 3.3, свидетельствуют о том, что а-C:ND-образцы представляют собой пассивированные водородом алмазы размером порядка 10 nm, диспергированные в матрице, содержащей аморфный углерод и несколько фаз на основе полиеноподобных структур. Для образца I в наибольшей степени выражены водородная пассивация, разупорядочение аморфной матрицы и доля полиеноподобных включений в структуре материала. Данные эффекты проявляются в средней степени для образца II и в наименьшей степени — для III.

3.4. Обсуждение структурных особенностей покрытий

Чтобы установить взаимосвязь между структурой покрытий, полученных при различных парциальных давлениях газов, и условиями осаждения, необходимо рассмотреть роли газов, используемых в ассистированном плазмой CVD-процессе. Данные роли схематически представлены на рис. 5. Так, на рис. 5, *a* показана характерная особенность плазменно-ассистированного CVD-метода, заключающаяся в том, что аргоновая плазма взаимодействует с молекулами углеводородов и водорода, приводя к их диссоциации и ионизации [46,47], что, в свою очередь, увеличивает химическую активность компонент рабочей атмосферы. Роль метана и его производных (C_xH_y) продемонстрирована на рис. 5, *b* и *c*: осаждение углеводородов на поверхности пленки является источником материала для ее роста. Вытравливание же водорода с поверхности растущей пленки происходит главным образом при взаимодействии —C_xH_y-радикалов с атомарным водородом [47], что схематически показано

на рис. 5, *b* и *c*. При этом реакционно-способный атомарный водород формируется в результате диссоциации не только молекулярного водорода, но и метана [48]. Отличие в протекании процесса удаления водорода, представленного на рис. 5, *b* и *c*, отражает то, что различный баланс между скоростью осаждения углеводородов и „отжигом“ водорода приводит к формированию различных структур, как имеющих sp³-гибридизацию (рис. 5, *b*), так и полиеноподобных (рис. 5, *c*). В случае, когда водород не полностью удаляется из материала в процессе синтеза, в зависимости от динамики процесса он может формировать не только полимерную субструктуру, но и водородную пассивацию на границах раздела кристаллитов алмаза [49,50]. Неоконченный процесс индуцированной атомарным водородом sp² → sp³-перестройки может также приводить к формированию разупорядоченной графитизированной компоненты, но

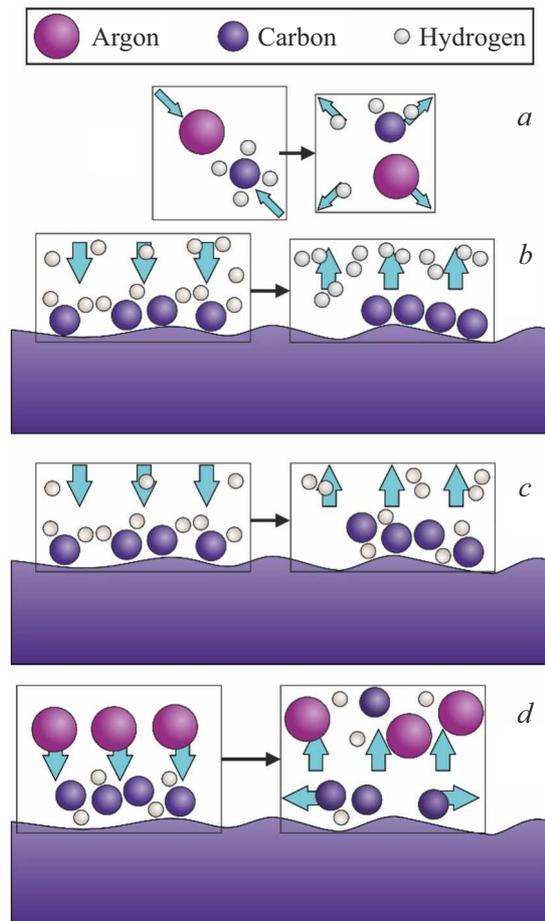


Рис. 5. Характерные процессы, оказывающие влияние на структуру покрытий. Во вставках представлены характерные картины до и после взаимодействия частиц. *a*) Ионизация газов при взаимодействии с аргоном. *b, c*) Процесс вытравливания водорода из осажденных на поверхность —C_xH_y-радикалов, приводящий к формированию *b*) алмазной или *c*) полиеноподобной компоненты. *d*) Воздействие аргона, приводящее к расплыванию материала и усилению поверхностной диффузии.

данный процесс, как правило, не удается описать в рамках простых соображений [50].

В свою очередь, для плазменно-ассистированного CVD, проводимого в содержащей аргон рабочей атмосфере, может играть роль и проявление процессов, связанных с взаимодействием частиц аргона с поверхностью. Так, в работе [46] показано, что добавление аргона способствует формированию центров зародышеобразования кристаллитов. Такой эффект схож с воздействием ионного ассистирования в рамках PVD-метода: так, известно, что облучение низкоэнергетическими ионами Ar^+ в процессе осаждения способствует формированию на поверхности растущей пленки дефектов, являющихся предпочтительными центрами зародышеобразования [39,51,52]. В то же время, как показано в [52], дефектообразованию при ионном ассистировании сопутствует селективное распыление слабосвязанных компонент материала и усиление поверхностной диффузии адатомов и зародышей. Данные процессы схематически показаны на рис. 5, *d*. Для углеводородной структуры энергия связи C–H составляет 3.7 eV [53], энергия смещения sp^2 -гибридизованного атома углерода составляет 25 eV, тогда как энергия смещения sp^3 -гибридизованного атома углерода — 80 eV [54], вследствие чего удаление водорода может происходить под воздействием не только атомарного водорода газовой фазы, но и селективного распыления частицами аргона. В то же время, согласно [52], различная степень проявления процессов дефектообразования и усиления поверхностной диффузии может приводить как к графитизации, так и к увеличению доли sp^3 -компоненты. Известно, что для плазменного-ассистированного CVD при облучении аргоном преобладает вклад дефектообразования [55]. По-видимому, вследствие этого увеличение относительной концентрации аргона в ходе усиленного плазмой CVD-процесса приводит к разупорядочению материала [56].

Отметим, что представленное в данном разделе описание не учитывает различие в протекании осаждения материала и процессов взаимодействия газов при варьируемых давлениях рабочей смеси и температурах подложки. Для настоящей работы целью рассмотрения является выявление взаимосвязи между составом рабочего газа и структурой покрытий. Вследствие этого вариация других параметров и исследование их влияния на структуру материала представляется предметом анализа последующих работ.

Приведенное рассмотрение позволяет заключить, что для покрытия I, изготовленного при наибольшей концентрации метана и наименьшей концентрации аргона, имеет место малая степень „отжига“ водородной компоненты и малое воздействие потока аргона. Вследствие этого в структуре покрытий сравнительно много водорода, присутствующего как в полиеновой фазе, так и в пассивированной водородом алмазной фазе; в то же время, малый вклад стимуляции ионов аргона приводит к тому, что проявление индуцированного дефектами

зародышеобразования и усиления поверхностной диффузии выражено меньшим образом, вследствие чего покрытие I характеризуется большим размером неоднородно расположенных морфологических особенностей. Для покрытия II, изготовленного при наибольшей концентрации аргона, наблюдается формирование сравнительно небольших поверхностных неоднородностей малого размера, что свидетельствует о существенном вкладе ионно-индуцированного распыления и зародышеобразования. Для покрытия III, изготовленного при большой концентрации водорода, имеет место формирование небольших морфологических особенностей с более широким, чем у образца II, распределением; при этом доля полиеновой фазы и степень пассивации образца III выше, чем для образца II. Таким образом, взаимодействие аргона с поверхностью более эффективно создает центры зародышеобразования, нежели водородное облучение, однако химический механизм вытравливания водорода при взаимодействии с атомарным H более эффективен, чем распыление сравнительно слабосвязанного водорода ионами аргона.

Стоит отметить, что разупорядоченность аморфной компоненты покрытий, изменяется при вариации параметров осаждения, о чем свидетельствует вариация соотношения I_D/I_G в КР-спектрах. Увеличение I_D/I_G коррелирует с увеличением $I_{\text{polyenic C=C}}/I_G$ (то есть с ростом доли полиеновой фазы) и $I_{\text{C(sp}^3\text{)-H}}/I_G$ (то есть с ростом водородной пассивации алмазов). В то же время известно, что увеличение гидрогенизации аморфного углерода уменьшает I_D/I_G [35,57], вследствие чего изменение I_D/I_G не может быть описано при помощи встраивания водорода в аморфную фазу покрытий. По-видимому, в исследуемом случае на разупорядоченность аморфной субструктуры оказывает влияние рост доли полиеновой фазы, который приводит к увеличению площади границ раздела между аморфной и полимерной компонентами, что проявляется в спектрах как разупорядочение материала.

3.5. Вторичная электронная эмиссия

Вторичная электронная эмиссия углеродных материалов часто становится предметом изучения благодаря ее вариативности, позволяющей находить различные приложения покрытий на основе углерода, связанных с ВЭЭ [58,59]. Так, аморфные пленки с низким коэффициентом выхода вторичных электронов (SEY, secondary electron yield) $\text{SEY} \approx 1.1$ предлагается использовать в качестве покрытий для компонент синхротронов с целью снижения электронно-стимулированной десорбции, поперечного расширения пучка заряженных частиц, а также уменьшения тепловой нагрузки криогенных вакуумных систем и потерь частиц пучка [58]. В свою очередь, покрытия на основе нанокристаллического алмаза с $\text{SEY} \approx 10$ могут быть использованы в качестве элементов электронных и фотоэлектронных умножителей. Применимость углеродных материалов в различных

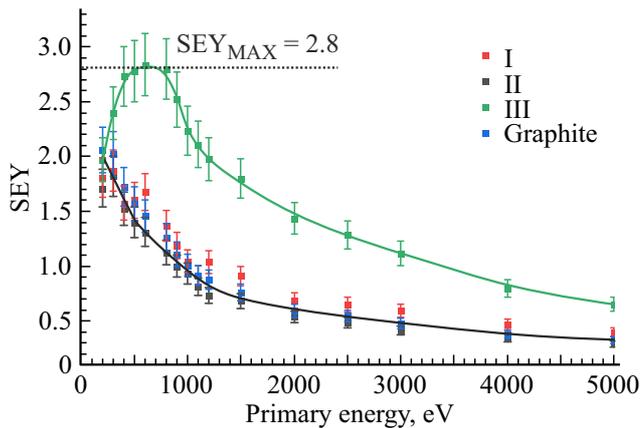


Рис. 6. Зависимость коэффициента выхода вторичных электронов SEY от энергии первичного пучка электронов. Черная линия отображает зависимость, характерную для HOPG и образцов I, II.

приложениях, связанных с ВЭЭ, определяет структура материала. Наиболее показательной характеристикой, которая существенно зависит от структуры материала, является зависимость ВЭЭ от энергии первичного пучка электронов. Чем больше значение энергии пучка, на которой наблюдается максимальное значение SEY, тем больше длина свободного пробега вторичных электронов, и, следовательно, тем меньше проявляется эффект рассеяния электронов. Для углеродных материалов, состав которых определяется единственной фазой, было показано, что сечение взаимодействия вторичного электрона с sp^2 -гибридизованными атомами значительно выше, чем сечение взаимодействия вторичного электрона с sp^3 -углеродом [59]. Однако для структур, состоящих из нескольких фаз, на перенос электронов может оказывать влияние рассеяние электронов на границах раздела [60,61].

Зависимость ВЭЭ от энергии первичного пучка, полученная для исследуемых образцов, представлена на рис. 6. В качестве контрольного образца использовался высокоориентированный пиролитический графит (highly-oriented pyrolytic graphite, HOPG), высокоориентированный пиролитический графит типа ZYB с углом разориентации плоскостей $0.8 \pm 0.2^\circ$, изготовленный ООО „НТ-МДТ“. Результаты, полученные для графита, находятся в соответствии с литературными данными [62,63]. Но данные [62,63] свидетельствуют о том, что в экспериментально полученных в настоящей работе зависимостях не удалось выявить максимальное значение SEY (SEY_{MAX}), наблюдающееся для энергии электронов ~ 100 eV.

Энергетические SEY образцов I и II в измеренном диапазоне схожи с зависимостями, полученными для графита, однако SEY образца III существенно отличаются от данных, полученных для других образцов. SEY_{MAX} образца III наблюдается для электронов с энергией

600 eV, его значение составляет 2.8. В то же время, для поликристаллического алмаза значение SEY_{MAX} превышает 10, и данный максимум наблюдается для электронов, энергия которых превышает 1000 eV [64]. Данные о ВЭЭ исследуемых образцов свидетельствуют о том, что присутствующие в них фазы на основе разупорядоченного углерода и полиенов оказывают существенное влияние на эмиссию и транспорт электронов, ухудшая их характеристики по сравнению с образцами с преимущественной упорядоченной sp^3 -гибридизованной фазой.

В то же время, ВЭЭ-характеристики покрытий находятся в соответствии с данными КР-спектроскопии, свидетельствующими о том, что для образца III характерна наибольшая упорядоченность аморфной фазы и наименьшая доля полиенов в структуре. Электросопротивление полиенов сопоставимо с сопротивлением аморфного углерода ($\sim 10^5 \Omega \cdot cm$) [60,65]. При этом в ходе CVD-процесса полиеновая фаза формируется главным образом в окрестности алмазных наночастиц [66]. Следовательно, полиеновая компонента, по-видимому, представляет собой оболочку алмазных наночастиц, существенно усложняющую перенос электронов за счет рассеяния на границах разделов фаз. Таким образом, для образца III как упорядоченность, так и меньшая доля полиеновой фазы способствуют меньшему рассеянию электронов, что увеличивает глубину их выхода и, соответственно, усиливает эффект ВЭЭ.

Стоит отметить, что диагностический потенциал вторичной электронной эмиссии в отношении анализа углеродных наноструктур не ограничивается различным значением SEY для различных энергий первичного пучка электронов. Вторичные электроны обладают характерным распределением по энергиям (рис. 7, a), в котором можно выделить участки истинно вторичных электронов (на рис. 7, a — область TSE, true secondary electrons), неупруго рассеянных первичных электронов (на рис. 7, a — область ISPE, inelastically scattered primary electrons), упруго рассеянных первичных электронов (на рис. 7, a — область ESPE, elastically scattered primary electrons) [67]. Для анализа изменения пика упруго рассеянных первичных электронов необходимо узкое энергетическое распределение пучка налетающих электронов и разрешение детектора порядка десятых долей eV [68]. В то же время, энергетический спектр истинно вторичных электронов для различных форм углерода имеет особенности, детектирование которых возможно при помощи аппаратуры с разрешением порядка 1 eV [69,70]. На вставке рис. 7, a приведены проанализированные пики истинно вторичных электронов, сглаженные при помощи программы OriginPro путем фильтрации высоких гармоник при помощи преобразования Фурье.

Выход истинно вторичных электронов при электронном облучении индуцирован каскадным неупругим взаимодействием электронов и твердого тела. Вследствие этого энергетическое распределение вторичных электронов связано с зонной структурой материалов [69].

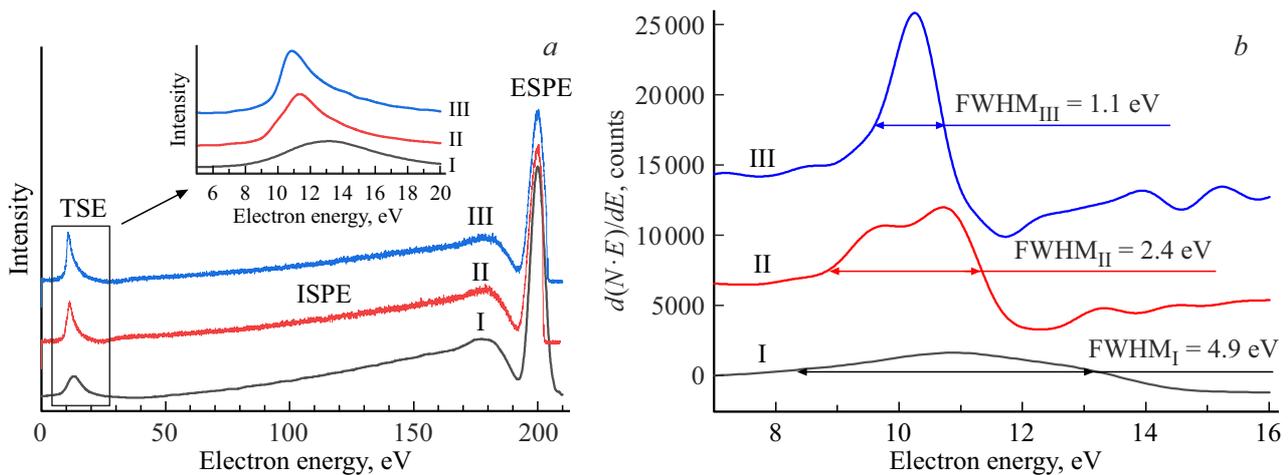


Рис. 7. *a)* Спектр вторичных электронов для образцов (обозначены римскими цифрами), облученных первичным пучком энергией 200 eV. Показаны области истинно вторичных электронов TSE, неупруго рассеянных первичных электронов ISPE, упруго рассеянных первичных электронов ESPE. Во вставке представлен сглаженный спектр истинно вторичных электронов. *b)* Дифференциал $d(N \cdot E)/dE$ и ширины пиков.

Чтобы выраженным образом показать особенности спектров вторичных электронов, в работах [69,70] энергетическое распределение истинно вторичных электронов было перестроено в координатах $d(N \cdot E)/dE$ от E , где N — интенсивность сигнала, E — энергия электронов. На рис. 7, *b* приведено построение спектра в данных координатах, выполненное для исследуемых образцов.

В работах [69,70] показано, что для образцов с выраженной зонной структурой, таких, как упорядоченные алмаз и графит, в зависимостях $d(N \cdot E)/dE$ от E характерно наличие нескольких выраженных максимумов и минимумов. В то же время, разупорядочение образцов приводит к уширению наблюдаемых пиков и сглаживанию особенностей спектров. Рассмотренный в разделе 3.3 тренд роста разупорядочения $III \rightarrow II \rightarrow I$ находится в соответствии с наблюдаемым изменением полной ширины пика $d(N \cdot E)/dE$ на середине высоты ($FWHM_I = 4.9$ eV, $FWHM_{II} = 2.4$ eV, $FWHM_{III} = 1.1$ eV). Однако стоит отметить, что в силу композитной структуры образцов рассмотренные зависимости не соответствуют характеристикам $d(N \cdot E)/dE$ для алмаза, облученного различными дозами ионов [69,70], и, по-видимому, являются суммой вкладов линий, отвечающих различным субструктурам.

Таким образом, метод анализа $d(N \cdot E)/dE$ позволяет качественно оценить упорядоченность композитных а-C:ND-образцов. Однако при анализе результатов, полученных данным методом, стоит учитывать, что для углеродных материалов спектр истинно вторичных электронов может зависеть от энергии первичного пучка [71]. Также стоит отметить, что глубина выхода вторичных электронов составляет порядка 1–2 nm [72,73]. Вследствие этого на спектры вторичных электронов может оказываться

важное влияние поверхностный оксидированный/азотированный/гидрогенизированный слой, присутствие которого характерно для ряда углеродных материалов [74]. Помимо этого, для углеродных покрытий, изготовленных PVD-методами, может наблюдаться формирование поверхностного слоя, насыщенного sp^2 -углеродом в большей степени по сравнению с объемом материала [27,75,76], что может оказывать влияние на результаты поверхностно-чувствительной аналитики.

3.6. Электронная эмиссия под действием электрического поля

На рис. 8 представлены вольт-амперные эмиссионные характеристики исследуемых образцов. Для данных покрытий поле активации эмиссии ($E_{\text{turn-on}}$, turn-on field) было оценено как значение напряженности поля, при котором достигается плотность тока $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [77].

Значение порога активации эмиссии, полученное для образцов I, II и III, составило 9, 18 и 12 $\text{V}/\mu\text{m}$ соответственно. Данные значения существенно ниже, чем характерные значения полей активации эмиссии для поликристаллических алмазных покрытий, не содержащих разупорядоченной фазы. Для алмазных покрытий поле активации эмиссии, согласно различным источникам, может составлять 140 $\text{V}/\mu\text{m}$ [10], $> 60 \text{V}/\mu\text{m}$ [78], 19–24 $\text{V}/\mu\text{m}$ [79]. Столь существенное расхождение может быть связано с различной морфологией материалов и размером кристаллитов, а также с различными методами оценки $E_{\text{turn-on}}$. Высокое значение порога активации эмиссии алмаза, как правило, связывают с существенной шириной его запрещенной зоны (5.5 eV), препятствующей переходу электронов в зону проводимости и, соответственно, их транспорту [80]. В то же время, показано, что присутствие проводящей фазы на границах

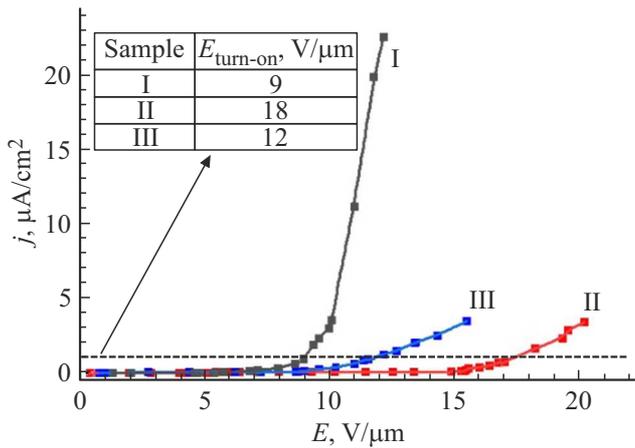


Рис. 8. Вольт-амперограммы эмиссии исследуемых структур. Пунктирной линией показано значение плотности тока, использованное для оценки поля активации эмиссии $E_{\text{turn-on}}$. Во вставке приведены значения $E_{\text{turn-on}}$.

раздела зерен может формировать каналы проводимости, облегчающие перенос электронов [81]. Вследствие этого для образцов на основе наноалмазов, содержащих на границах зерен графитизированную или углеводородную субструктуру, значение поля активации эмиссии составляет порядка 10–30 V/μm [82,83]. Таким образом, характеристики полевой эмиссии исследуемых образцов находятся в соответствии с приведенной в разделах 3.1–3.3 структурной аттестацией, а также свидетельствуют о том, что исследуемые условия осаждения позволили изготовить покрытия со сравнительно низким порогом активации эмиссии.

Поскольку эмиссия углеродных материалов может быть обусловлена вкладом нескольких механизмов [84], в настоящей работе был проведен анализ полученных вольт-амперограмм путем их перестройки в ко-

ординатах, отвечающих различным механизмам эмиссии. На рис. 9, а представлены эмиссионные характеристики исследуемых образцов в координатах Фаулера–Нордгейма ($1/E; \ln(j/E^2)$), которые характерны для автоэлектронной эмиссии. На рис. 9, b представлены вольт-амперограммы в координатах Шоттки ($\sqrt{E}; \ln(j)$), характерных для надбарьерной эмиссии. Для покрытий на основе алмазной фазы (в т.ч. для алмазов, пассивированных водородом) а также для графит-алмазных композитов характерен автоэмиссионный механизм [10,13]. В то же время, согласно [85], надбарьерная эмиссия по механизму Шоттки может давать вклад в эмиссию полиеносодержащих структур, для которых эмиссия обеспечивается полимерной компонентой, а транспорт электронов — графитизированной субструктурой.

Для исследуемых зависимостей с помощью программы OriginPro была проведена оценка коэффициентов детерминации R^2 для их линейной аппроксимации в координатах Фаулера–Нордгейма (R_{FN}^2) и Шоттки (R_{S}^2). Данная оценка показывает, что вольт-амперограммы образца I лучше спрямляются в координатах Шоттки ($R_{\text{FN}}^2(\text{I}) = 0.96 < 0.99 = R_{\text{S}}^2(\text{III})$), хотя координаты Фаулера–Нордгейма дают лучшее спрямление для образца III ($R_{\text{FN}}^2(\text{III}) = 0.97 > 0.95 = R_{\text{S}}^2(\text{III})$). При этом для образца II обе рассмотренных зависимости дают худшее спрямление ($R_{\text{FN}}^2(\text{II}) \approx R_{\text{S}}^2(\text{II}) = 0.91$). Таким образом, для эмиссии образца I определяющим является вклад механизма Шоттки, для III — вклад туннельной эмиссии, тогда как выявить преобладающий механизм для образца II не представляется возможным. Этот результат находится в соответствии с данными раздела 3.3, показывающими, что доля полиенов в структуре уменьшается при вариации образца I → II → III, и подтверждает данные [85], свидетельствующие о вкладе полиеновой фазы в надбарьерную эмиссию по механизму Шоттки. Для образца II, по-видимому, вклад обоих

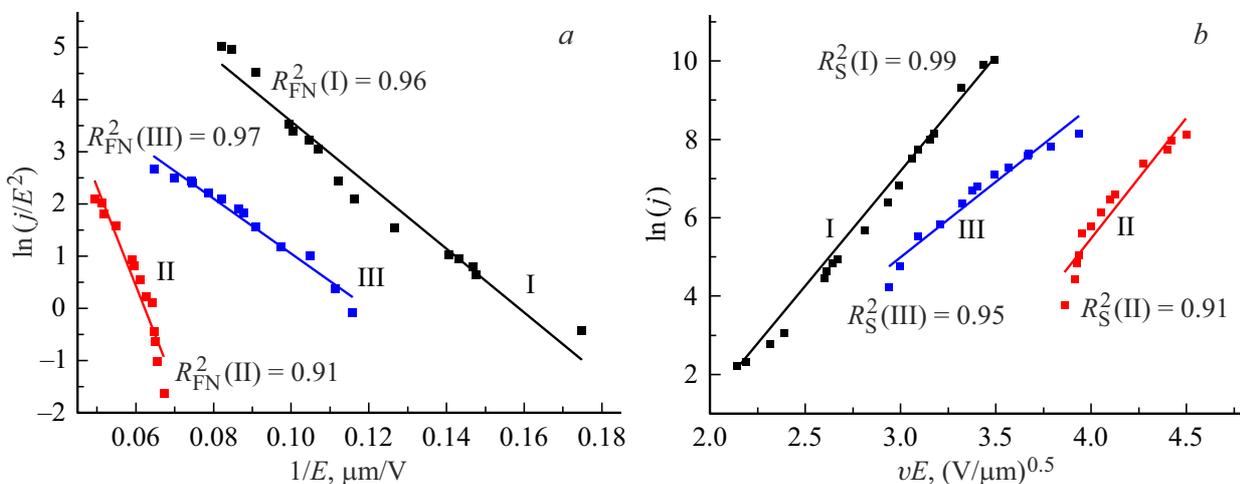


Рис. 9. Вольт-амперограммы эмиссии в координатах а) Фаулера–Нордгейма и б) Шоттки. Показаны номера образцов и значения коэффициентов детерминации для линейной аппроксимации экспериментальных точек в соответствующих координатах.

механизмов является существенным, что не позволяет определить преимущественный механизм.

Эмиссионные характеристики наноструктурированных образцов, содержащих алмазную компоненту, определяются как эмиссией с поверхностного слоя материала, так и транспортом электронов. Как было показано в разделе 3.5, характеристики ВЭЭ исследуемых образцов напрямую связаны с переносом носителей заряда. Так, было установлено, что образец III обладает наилучшими транспортными характеристиками, однако на транспортные свойства I и II оказывает негативное влияние их разупорядоченность и рассеяние электронов на границах раздела фаз между субструктурами полиенов и аморфного углерода. Также стоит отметить, что, согласно данным, представленным в разделе 3.3, для образца I характерна большая степень водородной пассивации алмазных наночастиц, что снижает работу выхода алмазной фазы и способствует усилению эмиссии [10]. В то же время, вариация механизма эмиссии при изменении доли полиеновой компоненты свидетельствует о том, что рост доли полиенов в структуре может способствовать увеличению эмитирующей поверхности и оказывать положительное влияние на эмиссионные характеристики материалов.

Таким образом, наилучшие эмиссионные характеристики образца I ($E_{\text{turn-on}} = 9 \text{ V}/\mu\text{m}$) связаны с высокой долей полиенов в структуре, а также с водородной пассивацией алмазной компоненты. Для образца III характерна наименьшая водородная пассивация и доля полимерной компоненты, однако высокая степень разупорядоченности аморфной компоненты и рассеяния электронов на границах раздела фаз существенно улучшает перенос электронов, что приводит к среднему среди рассмотренных значению поля активации эмиссии $E_{\text{turn-on}} = 12 \text{ V}/\mu\text{m}$. В свою очередь, для образца II характерна промежуточная степень водородной пассивации, разупорядоченности и доли полиеновой фазы по сравнению с I и III, однако его транспортные характеристики сопоставимы с характеристиками образца I, тогда как доли полиеновой компоненты недостаточно для инициации существенного вклада надбарьерной эмиссии. Вследствие этого его поле активации эмиссии $E_{\text{turn-on}} = 18 \text{ V}/\mu\text{m}$ является наибольшим среди рассмотренных образцов.

4. Заключение

В настоящей работе представлен анализ взаимосвязи между параметрами осаждения наноструктурированных углеродных покрытий, нанесенных CVD-методом, их структурой и эмиссионными характеристиками.

По данным рентгеновской дифракции, основной компонентой покрытий являются алмазные кристаллиты размером $\sim 10 \text{ nm}$. Согласно данным КР-спектроскопии, разупорядоченная компонента пленки содержит фазу на основе аморфного углерода, а также несколько фаз на

основе полиенов. Таким образом, исследуемые образцы имеют структуру a-C:ND (наноалмазов, диспергированных в аморфной углеродной матрице). Было показано, что при уменьшении относительной концентрации метана в рабочей камере (I \rightarrow II) с 3.5 до 2.5%, а также при увеличении относительного давления водорода с 10 до 20% для давления метана 2.5% (II \rightarrow III) имеет место упорядочение субструктуры аморфного углерода, снижение водородной пассивации алмазной фазы, а также уменьшение доли полиеноподобных включений в структуре материала. Показано, что структура покрытий, синтезированных при различных концентрациях газов, определяется различным вкладом процессов осаждения углеводородов, вытравливания водорода, ионно-индуцированных процессов дефектообразования и поверхностной диффузии.

Характеристики вторичной электронной эмиссии образцов I и II схожи с ВЭЭ графита. Образец III показывает существенно лучшие характеристики ($\text{SEY}_{\text{MAX}} = 2.8$ при энергии первичного пучка 600 eV) вследствие того, что для данного покрытия как упорядоченность, так и меньшая доля полиеновой фазы способствуют меньшему рассеянию электронов, что улучшает его транспортные характеристики и вследствие этого усиливает эффект ВЭЭ. Изменение ширины пика истинно вторичных электронов в координатах $d(N \cdot E)/dE$ соотносится с разупорядочением исследуемых материалов. Это свидетельствует о возможности диагностики наноструктурированных углеродных материалов при помощи анализа спектра истинно вторичных электронов.

Значение порога активации эмиссии, полученное для образцов I, II и III, составило 9, 18 и 12 V/ μm соответственно. Наилучшие эмиссионные характеристики образца I связаны с водородной пассивацией алмазной фазы и вкладом надбарьерной эмиссией полиеновой субструктуры. Эмиссионные свойства образца III обусловлены его хорошими характеристиками электронного транспорта. Для образца II не наблюдается выраженного вклада водородной пассивации и надбарьерной эмиссии, а данные ВЭЭ свидетельствуют о том, что его свойства, связанные с переносом электронов, хуже транспортных характеристик образца III и сопоставимы со свойствами образца I. Вследствие этого образец II обладает худшими эмиссионными характеристиками среди рассмотренных образцов.

Финансирование работы

И.А. Завидовский является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики „БАЗИС“, грант № 20-2-2-7-1.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием системы прецизионной лазерной микрообработки МикроСЕТ-М Гранит РА с функцией создания 3D-структур, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Список литературы

- [1] Е.Д. Эйдельман, А.В. Архипов. УФН **190**, 7, 693 (2020). [E.D. Eidelman, A.V. Arkhipov. Phys. Usp. **63**, 7, 648 (2020)].
- [2] V.I. Kleshch, R.R. Ismagilov, V.V. Mukhin, A.S. Orekhov, A.S. Filatyev, A.N. Obraztsov. Nanotechnol. **33**, 41, 415201 (2022).
- [3] G. Kumar, H. Gupta, S. Ghosh, P. Srivastava. Physica E **135**, 114946 (2022).
- [4] T. Hu, S. Zhu, Y. Zhao, X. Sun, J. Yang, Y. He, X. Wang, C. Bai, H. Bai, H. Wei, M. Cao, Z. Hu, M. Liu, W. Cui. Chin. Phys. B **31**, 4, 047901 (2022).
- [5] H. Vázquez, A. Kononov, A. Kyritsakis, N. Medvedev, A. Schleife, F. Djurabekova. Phys. Rev. B **103**, 22, 224306 (2021).
- [6] M. Cao, X.-S. Zhang, W.-H. Liu, H.-G. Wang, Y.-D. Li. Diamond. Rel. Mater. **73**, 199 (2017).
- [7] R. Vaz, P.W. May, N.A. Fox, C.J. Harwood, V. Chatterjee, J.A. Smith, C.J. Horsfield, J.S. Lapington, S. Osbourne. J. Inst. **10**, 03, P03004 (2015).
- [8] M. Mastellone, A. Bellucci, M. Girolami, V. Serpente, R. Polini, S. Orlando, V. Valentini, A. Santagata, B. Paci, A. Generosi, M. Guaragno, D.M. Trucchi. Diamond. Rel. Mater. **128**, 109294 (2022).
- [9] M. Ficek, B. Dec, K.J. Sankaran, K. Gajewski, P. Tatarczak, I. Wlasny, A. Wysmolek, K. Haenen, T. Gotszalk, R. Bogdanowicz. Adv. Mater. Interf. **8**, 20, 2100464 (2021).
- [10] F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, L. Iemmo, G. Luongo, F. Urban. Appl. Sci. **8**, 4, 526 (2018).
- [11] K. Panda, J.J. Hyeok, J.Y. Park, K.J. Sankaran, S. Balakrishnan, I.-N. Lin. Sci. Rep. **7**, 1, 16325 (2017).
- [12] M.W. Geis, J.C. Twichell, J. Macaulay, K. Okano. Appl. Phys. Lett. **67**, 9, 1328 (1995).
- [13] X. Jia, N. Huang, Y. Guo, L. Liu, P. Li, Z. Zhai, B. Yang, Z. Yuan, D. Shi, X. Jiang. J. Mater. Sci. Technol. **34**, 12, 2398 (2018).
- [14] A. Iyer, J. Etula, Y. Ge, X. Liu, J. Koskinen. Appl. Phys. Lett. **109**, 20, 201905 (2016).
- [15] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, V.V. Sychev, A.A. Dudin, S.A. Savinov, A.V. Pavlikov. Appl. Phys. A **128**, 1, 83 (2022).
- [16] O. Streletskiy, E. Perevedentseva, I. Zavidovskiy, A. Karmenyan, V. Sychev, V. Sadykova, A. Kuvarina, C.-L. Cheng. Magnetochemistry **8**, 12, 171 (2022).
- [17] R.L. Harniman, O.J.L. Fox, W. Janssen, S. Drijkoningen, K. Haenen, P.W. May. Carbon **94**, 386 (2015).
- [18] Y. Liu, J. He, N. Zhang, W. Zhang, Y. Zhou, K. Huang. J. Mater. Sci. **56**, 22, 12559 (2021).
- [19] H.P. Zhou, B. Yang, Z.D. Zhang, H. Zhang, S. Zhang, T.T. Feng, Z.Q. Xu, J. Gao, M.Q. Wu. Appl. Surf. Sci. **605**, 154627 (2022).
- [20] A.A. Tatarintsev, K.E. Markovets, E.I. Rau. J. Phys. D **52**, 11, 115104 (2019).
- [21] Э.И. Рау, А.А. Татаринцев. ФТТ **63**, 4, 483 (2021). [E.I. Rau, A.A. Tatarintsev. Phys. Solid State **63**, 4, 628 (2021)].
- [22] T. Mōri, Y. Namba. J. Appl. Phys. **55**, 9, 3276 (1984).
- [23] J. Weng, F. Liu, L.W. Xiong, A. Bai, J.H. Wang. J. Cryst. Growth **495**, 1 (2018).
- [24] S.L. Cheng, H.C. Lin, Y.H. Huang, S.C. Yang. RSC Adv. **7**, 39, 23935 (2017).
- [25] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi. World J. Nano Sci. Eng. **2**, 3, 154 (2012).
- [26] K. Hanada, T. Yoshida, Y. Nakagawa, T. Yoshitake. Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 12R, 125503 (2010).
- [27] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, V.Yu. Balabanyan, A.V. Tsiskarashvili. Appl. Phys. A **128**, 10, 929 (2022).
- [28] M. Rybachuk, J.M. Bell. Carbon **47**, 10, 2481 (2009).
- [29] M. Rybachuk, A. Hu, J.M. Bell. Appl. Phys. Lett. **93**, 5, 051904 (2008).
- [30] D. Ballutaud, F. Jomard, T. Kociniewski, E. Rzepka, H. Girard, S. Saada. Diamond. Rel. Mater. **17**, 4, 451 (2008).
- [31] F. Wang, L. Wang, Q. Xue. Carbon **96**, 411 (2016).
- [32] N. Wada, S.A. Solin. Physica B+C **105**, 1–3, 353 (1981).
- [33] J. Filik, J.N. Harvey, N.L. Allan, P.W. May, J.E.P. Dahl, S. Liu, R.M.K. Carlson. Phys. Rev. B **74**, 3, 035423 (2006).
- [34] A.C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B **61**, 20, 14095 (2000).
- [35] J. Li, S.J. Kim, S. Han, H. Chae. Surf. Coat. Technol. **422**, 127514 (2021).
- [36] A. Dorner-Reisel, A. Engel, S. Svoboda, C. Schürer, S. Weißmantel. Diamond. Rel. Mater. **108**, 4, 107787 (2020).
- [37] T. Wu, C. Lu, T. Sun, Y. Li. J. Mater. Sci. **57**, 32, 15385 (2022).
- [38] G.S. Prabhakaran, R. Das, M.S.R. Rao, S.S. Bhattacharya. Surf. Coat. Technol. **441**, 128552 (2022).
- [39] I.A. Zavidovskiy, O.A. Streletskiy, O.Yu. Nishchak, A.A. Haidarov, A.V. Pavlikov. Thin Solid Films **738**, 138966 (2021).
- [40] G. Kalita, K. Wakita, M. Umeno. RSC Adv. **2**, 7, 2815 (2012).
- [41] Y.A. Abdu. Diamond. Rel. Mater. **118**, 108536 (2021).
- [42] A.N. Obraztsov, A.V. Tyurnina, E.A. Obraztsova, A.A. Zolotukhin, B. Liu, K.-C. Chin, A.T.S. Wee. Carbon **46**, 6, 963 (2008).
- [43] A. Hu, Q.-B. Lu, W.W. Duley, M. Rybachuk. J. Chem. Phys. **126**, 15, 154705 (2007).
- [44] F.-X. Liu, K.-L. Yao, Z.-L. Liu. Surf. Coat. Technol. **201**, 16–17, 7235 (2007).
- [45] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Yu. Nishchak, A.V. Pavlikov. Thin Solid Films **671**, 31 (2019).
- [46] S.J. Askari, F. Akhtar, G.C. Chen, Q. He, F.Y. Wang, X.M. Meng, F.X. Lu. Mater. Lett. **61**, 11–12, 2139 (2007).
- [47] K.J. Sankaran, P.T. Joseph, H.C. Chen, N.H. Tai, I.N. Lin. Diamond. Rel. Mater. **20**, 2, 232 (2011).
- [48] Y.S. Kim, J.H. Lee, Y.D. Kim, S.-K. Jerng, K. Joo, E. Kim, J. Jung, E. Yoon, Y.D. Park, S. Seo, S.-H. Chun. Nanoscale **5**, 3, 1221 (2013).
- [49] L. Mosińska, P. Popielarski, K. Fabisiak, A. Dychalska. Opt. Mater. **101**, 109676 (2020).
- [50] E.I. de Obaldía, J.J. Alcantar-Peña, F.P. Wittel, J.F. Veyan, S. Gallardo-Hernandez, Y. Koudriavtsev, D. Berman-Mendoza, O. Auciello. Appl. Sci. **11**, 9, 3990 (2021).
- [51] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Yu. Nishchak, A.A. Haidarov. Vacuum **175**, 109286 (2020).

- [52] И.А. Завидовский, О.Ю. Нишчак, Н.Ф. Савченко, О.А. Стрелецкий. *ЖЭТФ* **161**, 6, 803 (2022). / I.A. Zavidovskiy, O.Y. Nishchak, N.F. Savchenko, O.A. Streletskiy. *JETP* **134**, 6, 682 (2022).
- [53] X. Jiang, W. Beyer, K. Reichelt. *J. Appl. Phys.* **68**, 3, 1378 (1990).
- [54] W. Möller. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 19, 2391 (1991).
- [55] C. Yang. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2152**, 1, 012052 (2022).
- [56] K. Uppireddi, B.R. Weiner, G. Morell. *Diamond. Rel. Mater.* **17**, 1, 55 (2008).
- [57] X.-M. Tang, J. Weber, Y. Baer, C. Müller, W. Hä nni, H.E. Hintermann. *Phys. Rev. B* **48**, 14, 10124 (1993).
- [58] C.Y. Vallgren, G. Arduini, J. Bauche, S. Calatroni, P. Chiggiato, K. Cornelis, P. Costa Pinto, B. Henrist, E. Métral, H. Neupert, G. Rumolo, E. Shaposhnikova, M. Taborelli. *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **14**, 7, 071001 (2011).
- [59] Y. Kang, B. Li, J. Zhao, B. Ge, M. Weng, Z. Shi, Y. Zhao. *Vacuum* **172**, 109043 (2020).
- [60] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Yu. Nishchak, S.V. Dvoryak. *Thin Solid Films* **701**, 137948 (2020).
- [61] C.E. Nebel. *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 3, S1 (2003).
- [62] J. Cazaux. *J. Phys. D* **38**, 14, 2442 (2005).
- [63] L.A. Gonzalez, R. Larciprete, R. Cimino. *AIP Adv.* **6**, 9, 095117 (2016).
- [64] K. Wei, S. Wu, Q. Wei, P. Zheng, W. Hu, H. Wang. *J. Electron. Mater.* **47**, 8, 4823 (2018).
- [65] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 17, 1098 (1977).
- [66] C.-S. Wang, H.-C. Chen, H.-F. Cheng, I.-N. Lin. *J. Appl. Phys.* **107**, 3, 034304 (2010).
- [67] M.P. Seah. *Surf. Sci.* **17**, 1, 132 (1969).
- [68] M. Vos, M.R. Went. *Phys. Rev. B* **74**, 20, 205407 (2006).
- [69] A. Hoffman, S. Prawer, M. Folman. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 4, 361 (1991).
- [70] A. Hoffman, S. Prawer, R. Kalish. *Phys. Rev. B* **45**, 22, 12736 (1992).
- [71] A. Modinos. *Field, Thermionic and Secondary Electron Emission Spectroscopy*. Springer, N.Y. (1984). 375 p.
- [72] W.F. van Dorp, I. Lazić, A. Beyer, A. Gö lzha user, J.B. Wagner, T.W. Hansen, C.W. Hagen. *Nanotechnol.* **22**, 11, 115303 (2011).
- [73] M.R. Scheinfein, J. Drucker, J.K. Weiss. *Phys. Rev. B* **47**, 7, 4068 (1993).
- [74] O.A. Streletskiy, O.Y. Nishchak, I.A. Zavidovskiy, K.I. Maslakov, A.V. Pavlikov. *Thin Solid Films* **739**, 138993 (2021).
- [75] M.A. Caro, V.L. Deringer, J. Koskinen, T. Laurila, G. Csányi. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 16, 166101 (2018).
- [76] S. Wang, K. Komvopoulos. *Sci. Rep.* **11**, 1, 3914 (2021).
- [77] S. Park, A.P. Gupta, S.J. Yeo, J. Jung, S.H. Paik, M. Mativenga, S.H. Kim, J.H. Shin, J.S. Ahn, J. Ryu. *Nanomater.* **8**, 6, 378 (2018).
- [78] W.J. Zhang, Y. Wu, W.K. Wong, X.M. Meng, C.Y. Chan, I. Bello, Y. Lifshitz, S.T. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 16, 3365 (2003).
- [79] W.-E. Chen, C. Chen, C.-J. Yeh, X. Hu, K.-C. Leou, I.-N. Lin, C.-R. Lin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 34, 28726 (2018).
- [80] W. Zhu, G.P. Kochanski, S. Jin, L. Seibles. *J. Appl. Phys.* **78**, 4, 2707 (1995).
- [81] K.J. Sankaran, S. Kunuku, K.-C. Leou, N.-H. Tai, I.-N. Lin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 16, 14543 (2014).
- [82] C.-J. Yeh, H.-T. Chang, K.-C. Leou, I.-N. Lin. *Diamond. Rel. Mater.* **63**, 197 (2016).
- [83] K.Y. Teng, H.C. Chen, H.Y. Chiang, C.C. Horng, H.F. Cheng, K.J. Sankaran, N.H. Tai, C.Y. Lee, I.N. Lin. *Diamond. Rel. Mater.* **24**, 126 (2012).
- [84] P.W. May, M.-T. Kuo, M.N.R. Ashfold. *Diamond. Rel. Mater.* **8**, 8–9, 1490 (1999).
- [85] О.А. Стрелецкий, И.А. Завидовский, О.Ю. Нишчак, А.А. Хайдаров, Н.Ф. Савченко, А.В. Павликов. *ЖЭТФ* **162**, 6, 881 (2022). [O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O.Y. Nishchak, A.A. Haidarov, N.F. Savchenko, A.V. Pavlikov. *JETP* **135**, 6, 844 (2022)].

Редактор Е.В. Толстякова