

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACS numbers: 65.40.gh, 73.20.At, 73.30.+y, 73.63.Bd, 79.40.+z, 81.05.uj, 81.65.Lp

### Эмиссионные характеристики легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных в плазме тлеющего разряда

С. Ф. Дудник\*, К. И. Кошевой\*, М. М. Нищенко, С. В. Смольник,  
В. Е. Стрельницкий\*, Н. А. Шевченко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского 36,  
03680, ГСП, Киев, Украина*

*\*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
ул. Академическая 1,  
61108, Харьков, Украина*

Исследованы эмиссионные характеристики легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий с удельным сопротивлением в диапазоне  $2,3 \cdot 10^4$ – $4 \cdot 10^1$  Ом·см, полученных в плазме тлеющего разряда в различных условиях. Показано, что эмиссионный ток с поверхности образцов появляется после удаления примесей при отжиге в интервале 603–818 К, создающих поверхностные акцепторные электронные состояния  $p$ -типа, влияющие на работу выхода, определяемую методом контактной разницы потенциалов по смещению вольт-амперной характеристики. Для наноструктурного алмазного покрытия с удельным сопротивлением  $2,4 \cdot 10^2$  Ом·см получено наиболее низкое значение работы выхода 1,28 эВ и наибольшая плотность тока 6,9 мА/см<sup>2</sup> при 963 К.

---

Correspondence author: Sviatoslav Viktorovich Smolnik  
E-mail: sviatsmol@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine  
\*National Science Centre 'Kharkiv Institute of Physics and Technology',  
1 Akademichna Str., 61108 Kharkiv, Ukraine*

S. F. Dudnyk, K. I. Koshevoi, M. M. Nishchenko, S. V. Smolnik, V. E. Strelnytskyi,  
and M. Ya. Shevchenko,  
Emission Characteristics of Nitrogen-Doped Nanostructure Diamond Coatings  
Synthesized in Glow Discharge Plasma, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 11:  
1487–1501 (2015) (in Russian).

**Ключевые слова:** алмазные плёнки, термоэлектронная эмиссия, работа выхода, поверхностные электронные состояния.

Досліджено емісійні характеристики легованих Нітрогеном наноструктурних діамантових покриттів із питомим опором у діапазоні  $2,3 \cdot 10^4$ – $4 \cdot 10^1$  Ом·см, одержаних у плазмі жеврійного розряду за різних умов. Показано, що емісійний струм із поверхні зразків з'являється після видалення домішок при відпалі в інтервалі 603–818 К, що створюють поверхневі акцепторні електронні стани *p*-типу, які впливають на роботу виходу, що визначається методом контактної різниці потенціалів по зміщенню вольт-амперної характеристики. Для наноструктурного діамантового покриття з питомим опором у  $2,4 \cdot 10^2$  Ом·см одержано найбільш низьке значення роботи виходу у 1,28 еВ і найбільшу густину струму у 6,9 мА/см<sup>2</sup> при 963 К.

**Ключові слова:** діамантові плівки, термоелектронна емісія, робота входу, поверхневі електронні стани.

The emission characteristics of the nitrogen-doped nanostructure diamond coatings with a resistivity in the range of  $2.3 \cdot 10^4$ – $4 \cdot 10^1$  Ohm·cm obtained in glow discharge plasma under different conditions are investigated. As shown, the emission current from the sample surface appears after the removing of impurities during annealing in the range 603–818 K, which create surface acceptor electron states of *p*-type. That states affect the work function determined by the contact potential difference of shifting current–voltage characteristics. For the nanostructure diamond coating with a resistivity of  $2.4 \cdot 10^2$  Ohm·cm, the lowest value of the work function of 1.28 eV and the highest current density of 6.9 mA/cm<sup>2</sup> at 963 K are determined.

**Keywords:** diamond films, thermionic emission, work function, surface electron states.

*(Получено 17 сентября 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Алмаз, обладая отрицательным сродством к электрону [1], привлекает к себе внимание исследователей в области разработки новых термоэмиссионных материалов и материалов для «холодных» катодов. Практическая возможность использования алмаза в качестве эмиссионного материала появилась с разработкой методов легирования для придания ему свойств полупроводника. Одним из таких методов является метод легирования азотом наноструктурных плёночных алмазных материалов при получении их осаждением из газовой фазы [2].

Исследования эмиссионных свойств легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий показали, что работа выхода электронов, температурный порог эмиссии, пороговое значение напряжённости электрического поля электронной эмиссии у раз-

ных авторов имеют разные значения [3–6]. Это, по-видимому, связано с разными условиями получения таких покрытий и, как следствие, с разным составом, структурными и другими характеристиками, оказывающими влияние на эмиссионные свойства исследуемых материалов. Синтез легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий в плазме тлеющего разряда позволяет получать их в условиях, которые могут существенно отличаться от условий получения таких покрытий наиболее распространёнными методами — методом горячей нити или в плазме СВЧ-разряда [7, 8]. Поэтому представляет интерес исследование эмиссионных характеристик легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, полученных в плазме тлеющего разряда в различных условиях.

## 2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

Наноструктурные легированные азотом алмазные покрытия получали на оборудовании, основные характеристики которого приведены в работе [7]. В качестве подложек при получении алмазных покрытий использовались пластинки из молибдена  $\cong 7 \times 7$  мм<sup>2</sup> толщиной 0,4 мм. Перед нанесением покрытия поверхность подложек механически обрабатывалась порошком ультрадисперсного алмаза для создания на поверхности подложки первичных центров кристаллизации алмазной фазы. Синтез покрытий осуществляли при общем давлении газов  $8 \cdot 10^3$  Па в диапазоне температур 1125–1285 К. Концентрация компонентов газовой смеси выбиралась на основании ранее проведённых исследований [9] такой, чтобы получить образцы с различными структурными характеристиками и с удельным электрическим сопротивлением в широком диапазоне изменения этой величины. Температура подложки при синтезе алмазных плёнок контролировалась по показаниям термопары, вмонтированной в подложкодержатель, и оптического пирометра «Промінь».

Морфология и структурные характеристики наноструктурных алмазных покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F и рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. Удельное сопротивление покрытий определяли с использованием двухэлектродной схемы. Одним из электродов служила молибденовая подложка, вторым — покрытие из Ti, нанесённое вакуумно-дуговым методом через маску с отверстием  $\varnothing 4$  мм. В таблице 1 приведены характеристики полученных экспериментальных образцов.

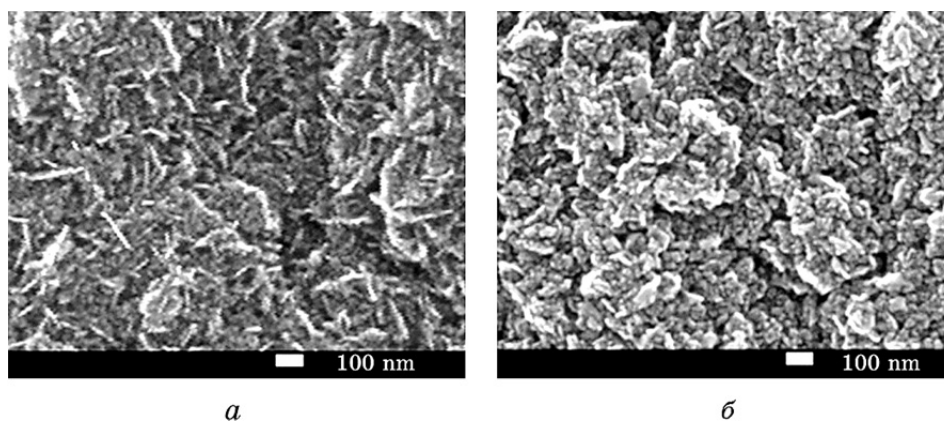
Морфология наноструктурных легированных азотом алмазных покрытий представлена на рис. 1. Покрытия с удельным сопротивлением от  $2,8 \cdot 10^3$  Ом·см и ниже (образцы 3–5) имели примерно одинаковую структуру поверхности с анизотропной формой нанокри-

**ТАБЛИЦА 1.** Удельное электросопротивление и величина ОКР полученных образцов.**TABLE 1.** The electrical resistivity and the magnitude of the coherent-scattering region (CSR) for obtained samples.

№ образца	Удельное сопротивление, Ом·см	Величина ОКР, нм
1	$2,3 \cdot 10^4$	16
2	$7,7 \cdot 10^3$	21
3	$2,8 \cdot 10^3$	25
4	$2,4 \cdot 10^2$	15
5	$4,0 \cdot 10^1$	15

сталлов (рис. 1, *а*). Покрытия с удельным сопротивлением более  $7,7 \cdot 10^3$  Ом·см (образцы 1, 2) имели иную структуру поверхности с глобулярной формой нанокристаллов (рис. 1, *б*).

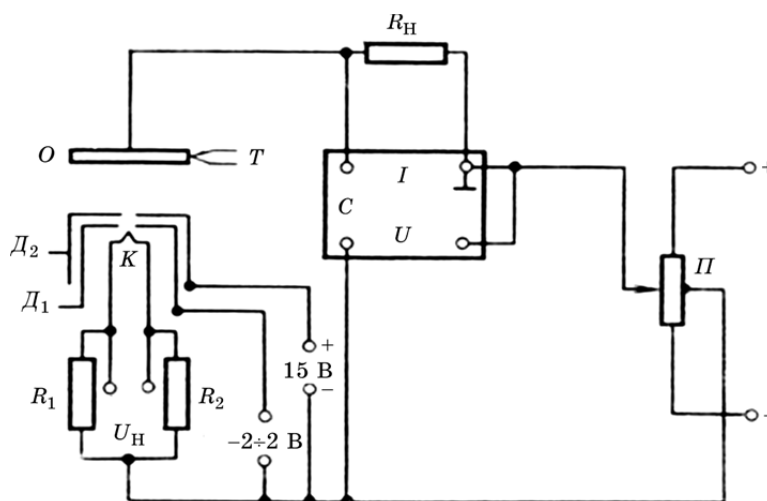
Эмиссионные характеристики покрытий определялись в сверхвысоковакуумной установке [10], в которой с помощью безмасляных средств откачки получен вакуум  $1,33 \cdot 10^{-9}$  Па. Для измерения работы выхода электронов  $\phi$  и определения изменения её величины в результате различных воздействий на поверхность материалов (отжиг, адсорбция, десорбция, сегрегация) применён метод определения контактной разности потенциалов (КРП) по смещению вольтамперной характеристики (ВАХ) в тормозящем поле, предложенный Ан-

**Рис. 1.** Морфология поверхности наноструктурных алмазных покрытий: анизотропная форма нанокристаллов (образцы 3–5) (*а*), глобулярная форма нанокристаллов (образцы 1, 2) (*б*).

**Fig. 1.** The surface morphology of nanostructure diamond coatings: anisotropic nanocrystals form (samples 3–5) (*a*), globular form of nanocrystals (samples 1, 2) (*b*).

дерсоном [11]. В этом методе пучок электронов из измерительной электронной пушки (схема измерений приведена на рис. 2) направляется на исследуемую поверхность и снимается зависимость тока  $I$  от приложенного напряжения  $U$  между образцом и катодом измерительной пушки. На поворотном устройстве камеры вакуумной установки располагается шесть образцов, что позволяет проводить исследование их свойств в идентичных вакуумных условиях и измерять работу выхода относительно образцов с известной работой выхода. В качестве таковых были выбраны грани (110) и (100) вольфрама, полученные из совершенных монокристаллов, выращенных методом зонной плавки. Эти кристаллы длительно прогревались при 2800–3000 К, обезуглероживались в атмосфере кислорода до тех пор, пока не были получены стабильные их ВАХ и значения работы выхода [12, 13], которые характеризуют атомарно-чистые поверхности.

После снятия ВАХ образца с известной величиной  $\phi$  снимается ВАХ исследуемого образца и определяется КРП между ними. Метод



**Рис. 2.** Измерительная пушка и схема измерений работы выхода и спектров полного тока:  $O$  — образец,  $K$  — катод измерительной пушки,  $T$  — термопара ВР5-ВР20,  $D_1$  и  $D_2$  — диафрагмы для формирования электронного пучка,  $C$  — двухкоординатный самописец,  $\Pi$  — потенциометр для изменения потенциала образца (энергии первичных электронов),  $R_H$  — сопротивление нагрузки для измерения тока в цепи образца.

**Fig. 2.** Measuring gun and the measurements' scheme of both work function and spectra of the total current:  $O$ —sample,  $K$ —cathode of the gun measuring,  $T$ —thermocouple ВР5-ВР20,  $D_1$  and  $D_2$ —apertures to form an electron beam,  $C$ —XY recorder,  $\Pi$ —potentiometer for changing the potential of the sample (the primary electron energy),  $R_H$ —load resistance for measuring current in a circuit pattern.

КРП применим для определения величины  $\phi$  в области температур, при которой отсутствует эмиссия электронов из поверхности образца. При появлении эмиссионного тока его эмиссионные параметры ( $\phi_R$  и постоянная Ричардсона  $A$ ) определялись из уравнения Ричардсона–Дэшмана:  $j(T) = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)$ . Для этого измерялась зависимость плотности эмиссионного тока от температуры образца.

Для измерения эмиссионного тока использовалась та же электродная система, что и для измерения контактной разности потенциалов. Подложка (образец) радиационно нагревалась от вольфрамо-рениевой (WRe20) спирали, расположенной на расстоянии 2–3 мм параллельно нелегированной стороне подложки. Температура подложки определялась термопарой WRe5–WRe20. Электроны из образца попадали на катод измерительной пушки, которым была вольфрамовая проволока диаметром 80 мкм. Расстояние образец–катод составляло 4 мм. Площадь поверхности, на которую собирались электроны, составляла  $\cong 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$ .

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 3 представлены ВАХ исходного состояния образцов № 3, № 4, № 5, а также ВАХ атомарно-чистой грани (110)W с работой выхода 5,3 эВ. Относительно этого значения определена величина  $\phi$  образцов:  $\phi_3 = 4,6$  эВ,  $\phi_4 = 4,2$  эВ,  $\phi_5 = 4,4$  эВ. Эти образцы в вакуумной камере не прогревались (не считая обезгаживания камеры при температуре 473–573 К для получения вакуума  $1,33 \cdot 10^{-9}$  Па), поэтому на их поверхности могут присутствовать различные загрязнения, которые также могут оказывать влияние на величину работы выхода электрона.

**Образец № 2.** После записи ВАХ исходного состояния поверхности образца № 2 с  $\phi = 3,94$  эВ в диапазоне 0–80 В (время записи 30 сек) произошло увеличение  $\phi$  до 5,24 эВ, а после воздействия электронов с большей энергией ( $E = 160$  эВ) в течение  $t = 2$  мин, наоборот, привело к уменьшению  $\phi$  до 3,86 эВ, что на 0,1 эВ меньше исходного значения (3,94 эВ). Это связано, по-видимому, с десорбцией газовых примесей с поверхности образца при облучении её электронами с этой энергией.

При последующем воздействии электронов с  $E = 20$  эВ в течение  $t = 2$  мин на поверхность этого образца с  $\phi = 3,86$  эВ произошло увеличение  $\phi$  на 0,56 эВ, а при  $E = 40$  эВ на 1,06 эВ и  $\phi$  стала равной 4,92 эВ. Начиная с энергии электронов 60 эВ, наблюдалось уменьшение  $\phi$  от достигнутого значения, и при  $E = 160$  эВ величина  $\phi$  снова становилась равной 3,94 эВ. Последующее воздействие электронов с  $E = 180$  и 200 эВ не привело к изменению состояния поверхно-

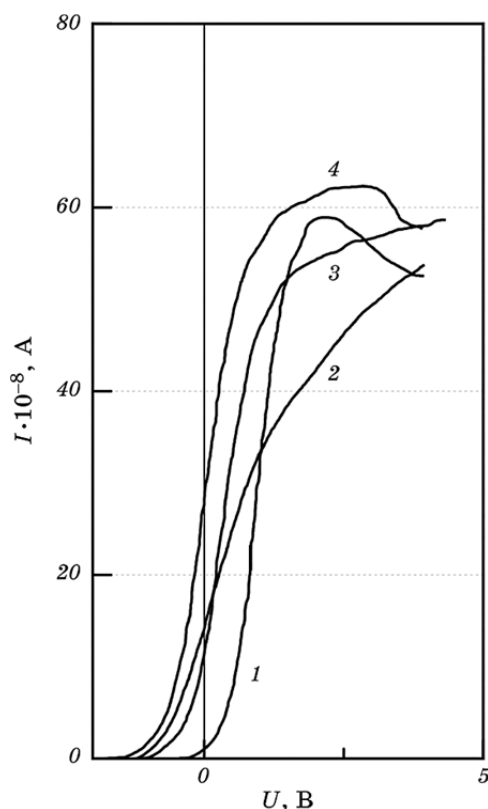
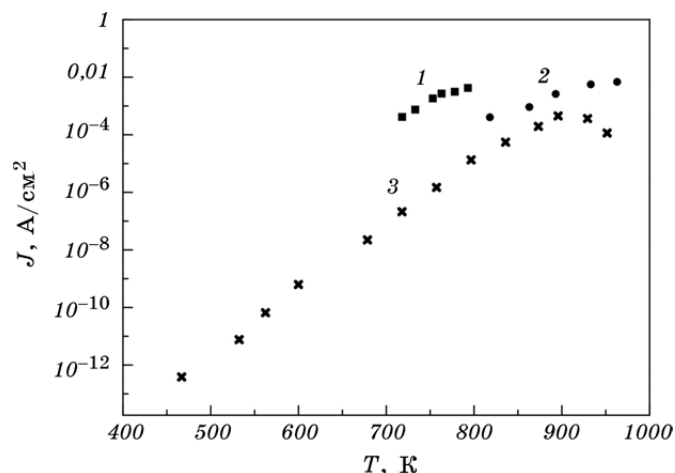


Рис. 3. ВАХ образцов: 1 — W(110), 2 — образец № 5, 3 — образец № 3, 4 — образец № 4.

Fig. 3. The current-voltage characteristics of samples: 1—W(110), 2—sample No. 5, 3—sample No. 3, 4—sample No. 4.

сти и, соответственно, величины  $\phi = 3,94$  эВ. Следует отметить, что экспозиция этой поверхности в вакууме  $9,8 \cdot 10^{-3}$  Па в течение  $t > 30$  часов не изменяет  $\phi$ , т.е. адсорбция газов остаточной атмосферы ( $H_2$ ,  $N_2$ ) не происходит.

После прогрева образца до 523 К величина  $\phi$  уменьшилась на 0,32 эВ и стала равной 3,62 эВ. Прогрев до 603 К не изменил это значение работы выхода электронов. При этой температуре была зафиксирована эмиссия электронов из образца. Измеренная зависимость плотности тока  $j$  от температуры  $T$  в диапазоне 703–793 К (рис. 4, кривая 1) позволила определить из зависимости  $\ln(jT^2) = f(1000/T)$  (рис. 5, кривая 1) значения  $\phi_R = 1,48$  эВ и  $A = 23$  А·см<sup>-2</sup>·К<sup>-2</sup>. Для сравнения на рис. 4 и рис. 5 (кривая 3) приведены результаты из работы [4] в которой получена работа выхода  $\phi_R = 1,99$  эВ и постоянная Ричардсона  $A_R = 70$  А·см<sup>-2</sup>·К<sup>-2</sup>. При темпе-



**Рис. 4.** Зависимость плотности эмиссионного тока  $J(T)$  от температуры: 1 — образец № 2, 2 — образец № 4, 3 — данные работы [4].

**Fig. 4.** Density of emission current  $J(T)$  as a function of temperature: 1—sample No. 2, 2—sample No. 4, 3—data from [4].

ратуре 793 К плотность тока достигала значения  $4,24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . После прогрева при этой температуре работа выхода электронов, измеренная методом КРП при комнатной температуре и температуре образца, при которой отсутствует эмиссия электронов, была равной 3,8 эВ. Важно отметить то, что в этом состоянии отсутствовало влияние медленных электронов на работу выхода, наблюдаемое для исходного состояния поверхности образца № 2.

**Образец № 4.** Образец прогревался в интервале температур 353–963 К. После прогрева образца при 743 К работа выхода электронов, определённая относительно W(110), равна 3,8 эВ. Вакуум в процессе прогрева составлял  $(1,33\text{--}5,31)\cdot 10^{-7}$  Па. После отжига образца при 778 К величина  $\phi$  стала равной 4,0 эВ.

При нагреве образца до 818 К в вакууме  $3,99\cdot 10^{-7}$  Па был зафиксирован с образца ток эмиссии. В таблице 2 приведены значения тока и давление  $P$  в камере для соответствующих температур.

Зависимость плотности тока от  $T$  приведена на рис. 4 (кривая 2). Из зависимостей на рис. 5 (кривая 2) определена работа выхода электронов, которая равна 1,28 эВ, а постоянная Ричардсона  $A_R = 0,048 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$ . После прогрева данного образца при температуре 963 К работа выхода электронов, определённая методом КРП, стала равной 4,2 эВ.

**Образец № 5.** На рисунке 6 в вакууме  $1\cdot 10^{-7}$  Па записана ВАХ грани (110) W (кривая 1) и исходного состояния образца 5 (кривая 2). Как видно, она идёт не параллельно ВАХ атомарно чистой грани воль-

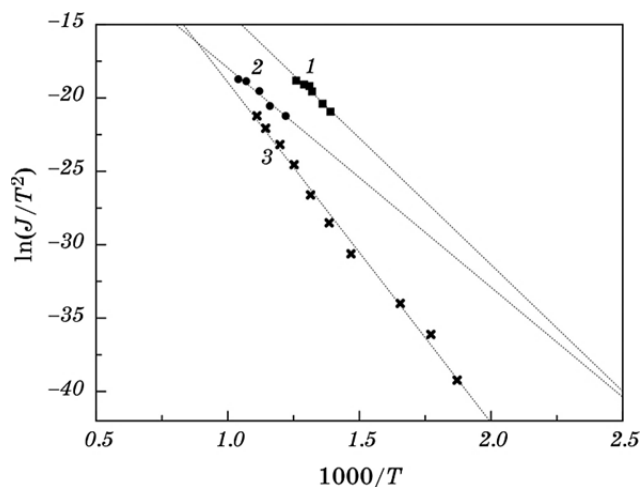


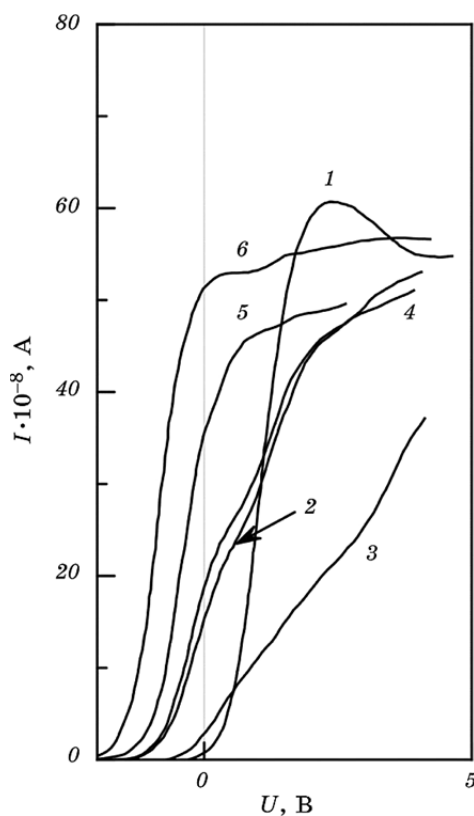
**ТАБЛИЦА 2.** Значение тока эмиссии и давления в камере в зависимости от температуры нагрева образца № 4.**TABLE 2.** The value of the both emission current and pressure in the chamber depending on the heating temperature of the sample No. 4.

$T, \text{K}$	$I \cdot 10^{-8}, \text{A}$	$J \cdot 10^{-3}, \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$P \cdot 10^{-7}, \text{Pa}$
818	2,6	0,405	4
863	5,9	0,920	9
893	16,8	2,620	
933	36	5,616	53
963	44	6,860	93

фрама, что свидетельствует о неоднородности поверхности, т. е. о наличии пятен на поверхности с различной работой выхода от 4,4 эВ и больше. После записи ВАХ в диапазоне (0–80) В (время записи 30 сек.) ВАХ в области напряжений –5–5 В сместилась в область больших напряжений (кривая 3), что связано с накоплением заряда на поверхности образца при воздействии электронов с энергией 80 эВ, который препятствует (тормозит) потоку электронов с измерительной пушки.

Был произведён отжиг образца в диапазоне 328–808 К. Уже через 10 мин при  $T = 328 \text{ K}$  произошло смещение ВАХ (кривая 4) в сторону меньших напряжений и к уменьшению  $\phi$ , что связано с частич-

**Рис. 5.** Зависимость плотности эмиссионного тока  $\ln(J/T^2) = f(1000/T)$ : 1 — образец № 2, 2 — образец № 4, 3 — данные работы [4].**Fig. 5.** Dependence of emission current density  $\ln(J/T^2) = f(1000/T)$ : 1—sample No. 2, 2—sample No. 4, 3—data from [4].



**Рис. 6.** ВАХ образца W(110) (1) и образца № 5 для различных состояний его поверхности, а именно, 2 — исходное состояние, 3 — после воздействия электронов, после прогрева: 4 — 328 К, 5 — 413 К, 6 — 578 К.

**Fig. 6.** The current–voltage characteristics of the sample the W(110) (1) and the sample No. 5 for different states of the surface, *i.e.* 2—original state, 3—after influence of the electrons, after annealing: 4—328 K, 5—413 K, 6—578 K.

ным снятием заряда с поверхности. Но на поверхности все же имеются участки с различной работой выхода. После отжига при 413 К  $t = 10$  мин ВАХ (кривая 5) идёт параллельно ВАХ грани (110)W. Это свидетельствует об отсутствии участков с различной  $\phi$ , на которые падает пучок электронов из катода измерительной пушки. Работа выхода в этом случае равна 3,94 эВ. Повышение температуры приводит к дальнейшему уменьшению  $\phi$  и после прогрева при  $T = 578$  К  $t = 10$  мин  $\phi = 3,45$  эВ (ВАХ 6).

При 613 К обнаружен ток с поверхности величиной  $3,2 \cdot 10^{-8}$  А и повышение давления от  $4 \cdot 10^{-7}$  Па до  $2 \cdot 10^{-6}$  Па. Прогрев до 708 К не изменил работу выхода, измеренную методом КРП, которая равна 3,45 эВ. Это значение  $\phi$  не изменяется при облучении поверхности

образца медленными электронами с энергией до 80 эВ, что свидетельствует об отсутствии поверхностных загрязнений, создающих акцепторные уровни.

После прогрева при 808 К  $t = 1$  мин эмиссионный ток с поверхности образца составляет  $10,1 \cdot 10^{-8}$  А при вакууме  $1 \cdot 10^{-6}$  Па. Через 20 мин прогрева величина тока уменьшилась до значения  $4 \cdot 10^{-8}$  А и вакуум улучшился до  $5 \cdot 10^{-7}$  Па. Работа выхода, измеренная при комнатной температуре, равна 3,73 эВ и не изменяется при воздействии медленных электронов.

В таблице 3 приведены эмиссионные параметры всех исследованных образцов, а также данные работ [4–6]. В работе [4] исследовали эмиссионные свойства алмазных нанокристаллических плёнок, легированных азотом, выращенных на Si-подложке, а в работах [5, 6] — на молибденовой подложке.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Из таблицы 3 следует, что после прогрева образцов до 793–963 К

**ТАБЛИЦА 3.** Эмиссионные параметры всех исследованных образцов, а также данные работ [4–6].

**TABLE 3.** Emission parameters of all investigated samples as well as the data from Refs. [4–6].

№ образца	$\Phi_R$ , эВ	$A_R$ , А·см <sup>-2</sup> ·К <sup>-2</sup>	$T$ , К (нач. эмисс.)	$J$ , мА/см <sup>2</sup>	$\phi$ , эВ (измеренная КРП)
2	1,48	23	603	4,24 при 793 К	3,94 — исходное значение 3,62 — после 553–603 К 3,80 — после 793 К
3			633	2,57 при 743 К	4,6 — исходное значение 3,74 — после 633 К 4,1 — после 843 К
4	1,28	0,048	818	6,86 при 963 К	4,2 — исходное значение 3,80 — после 743 К 4,2 — после 963 К
5			613	1,57 при 808 К	4,4 — исходное значение 3,94 — после 413 К 3,45 — после 708 К 3,73 — после 808 К
Работа [4]	1,99	70	533	0,7 при 943 К	
Работа [5]	1,29	0,84	523		
Работа [6]	1,44	4,05	643		

величина  $\phi$ , измеренная методом КРП, равна 3,73–4,2 эВ, а измеренная методом Ричардсона — 1,28–1,48 эВ. Это отличие может быть связано с тем, что при измерении  $\phi$  методом КРП поток электронов направлен из вакуума на поверхность образца, а при измерении методом Ричардсона — из образца в вакуум. Для низкоэнергетических электронов (0–5 эВ), которые используются в методе КРП, средняя длина пробега составляет 5–20 Å, что соответствует 2–5 поверхностным слоям твёрдого тела [14].

В работе [15] для монокристалла алмаза (100), легированного азотом, фотоэмиссионные измерения показали изгиб границ энергетической зоны кверху и величину  $\phi$ , имеющую значение больше 3 эВ. Все водород-обработанные поверхности показывают отрицательное электронное сродство (ОЭС), в то время как Н-свободные — положительное электронное сродство (ПЭС).

Работа выхода бор-легированной алмазной поверхности (100) намного больше, чем для азот-легированной. Аналогичные результаты были получены для *p*- и *n*-типа поверхности Si. Для поверхности *p*-типа уровень Ферми  $E_F$  ближе к максимуму валентной зоны (МВЗ), а  $E_F$  *n*-типа поверхности ближе к минимуму зоны проводимости (МЗП). Водород удаляет поверхностные состояния *p*-типа, вызывая сжатие зон на поверхности.

В работе [16] отмечалось, что информация, получаемая об электронном сродстве к электрону твёрдых тел из фотоэмиссионных данных с использованием значения ширины запрещённой зоны, полученной в оптических измерениях, относится к возбуждённой электронной системе. Поэтому вычисленное из этих данных значение электронного сродства  $e\chi$  может отличаться от истинного на величину до 0,6 эВ [17]. Сродство к электрону зависит от поверхностных условий, от агрегатного состояния твёрдого тела, от кристаллографической ориентации поверхности. Для реализации условия отрицательности электронного сродства необходимо, чтобы  $\phi < E_g$  [16].

Для всех исследованных образцов наблюдается смещение ВАХ в область больших напряжений (это в методе КРП соответствует увеличению  $\phi$ ) при воздействии на их поверхность медленных электронов. После отжига до температур 600–800 К смещение ВАХ отсутствует и появляется эмиссионный ток с поверхности образцов. По-видимому, на поверхности присутствуют примеси, которые служат источником поверхностных состояний акцепторного типа. На акцепторные уровни переходят электроны из приповерхностного слоя, и вблизи поверхности образуется двойной заряженный слой, который препятствует выходу электронов из образцов. Эти акцепторные уровни захватывают также электроны, падающие на поверхность со стороны вакуума, создавая отрицательный заряд. Этот заряд тормозит падающие электроны от измерительной электронной пушки и необходима большая их энергия для преодоления

этого тормозящего потенциала. С этим связано смещение ВАХ в область больших напряжений.

Отсутствие изменения поверхностного потенциала при воздействии медленных электронов после отжига образцов при температурах 600–800 К и появление эмиссионного тока является индикатором удаления примесей из поверхности образцов, создающих поверхностные состояния акцепторного типа.

Отличие температур появления эмиссионного тока (603–613 К) для образцов № 2, 3, 5 и 813 К для образца № 4, по-видимому, связано с различными примесями, отличающихся энергией десорбции.

Работа выхода исследуемых образцов после отжига до 800 К не изменяется при экспозиции их в вакууме  $10^{-2}$  Па. В работе [1] методом низкоэнергетической электронной дифракции (LEED) также было обнаружено, что поверхность алмаза (111) с ОЭС экстремально инертна к адсорбции. В работе [15] отмечается, что алмазные поверхности устойчивы на воздухе. Ни одна из исследованных поверхностей не обнаруживает загрязнение даже после пребывания их в течение нескольких недель на воздухе.

Сравнение эмиссионных параметров образцов № 2 и № 4, имеющих различное удельное сопротивление покрытий, показывает уменьшение работы выхода и увеличение плотности эмиссионного тока до 6,86 мА/см<sup>2</sup> при 963 К для образца № 4 с меньшим удельным сопротивлением. Работа выхода этого образца такая же, как и в работе [5], но имеется различие в величине постоянной Ричардсона  $A_R$ . Для образца № 4 она равна 0,048, а в работе [5] — 0,84.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Смещение ВАХ в область больших напряжений при облучении поверхности образцов электронами с энергией 80 эВ связано с накоплением отрицательного заряда на поверхности, который препятствует потоку электронов с измерительной пушки и свидетельствует о наличии поверхностных электронных состояний *p*-типа (акцепторных уровней), увеличивающих работу выхода.
2. Отжиг покрытий в диапазоне 603–818 К удаляет примеси с поверхности образцов, влияющие на работу выхода при воздействии медленных электронов.
3. Для наноструктурного алмазного покрытия с удельным сопротивлением  $2,4 \cdot 10^2$  Ом·см получено наиболее низкое значение работы выхода 1,28 эВ и наибольшая плотность тока 6,86 мА/см<sup>2</sup> при 963 К.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B*,

- 20: 624 (1979).
2. O. A. Williams, S. Curat, J. E. Gerbi, D. M. Gruen, and R. B. Jackman, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 10: 1680 (2001).
  3. S. H. Seo, T. H. Lee, Y. D. Kim, Ch. K. Park, and J. S. Park, *Thin Solid Films*, **447–448**: 212 (2004).
  4. M. Suzuki, T. Ono, N. Sakuma, and T. Sakai, *Diamond & Related Materials*, **18**: 1274 (2009).
  5. F. A. M. Koeck and R. J. Nemanich, *Diamond & Related Materials*, **18**, No. 2: 232 (2009).
  6. F. A. M. Koeck, R. J. Nemanich, Y. Balasubramaniam, K. Haenen, and J. Sharp, *Diamond & Related Materials*, **20**, No. 8: 1229 (2011).
  7. И. И. Выровец, В. И. Грицына, С. Ф. Дудник, О. А. Опалев, О. М. Решетняк, В. Е. Стрельницкий, *Материалы 21 Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»* (Москва: ОАО «ЦНИТИ ТЕХНОМАШ»: 2008).
  8. И. И. Выровец, В. И. Грицына, С. Ф. Дудник, О. А. Опалев, Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий, *Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» (октябрь 2009 г., Харьков)*, т. 1, с. 210.
  9. В. И. Грицына, С. Ф. Дудник, К. И. Кошевой, О. А. Опалев, Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий, *Физическая инженерия поверхности*, **11**, № 4: 338 (2013).
  10. Б. Я. Меламед, В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, *Физические методы исследования металлов* (Киев: Наукова думка: 1981).
  11. P. A. Anderson, *Phys. Rev.*, **47**: 958 (1935).
  12. В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, Б. Я. Меламед, *УФЖ*, **24**, № 8: 1227 (1979).
  13. В. И. Силантьев, Н. А. Шевченко, Б. Я. Меламед, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика*, **1**, № 2: 66 (1983).
  14. С. А. Комолов, *Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности* (Ленинград: Изд. Ленинградского университета: 1986).
  15. L. Diederich, O. M. Küttel, P. Aebi, and L. Schlapbach, *Surf. Sci.*, **418**: 219 (1998).
  16. О. М. Артамонов, С. Н. Самарин, *ЖТФ*, **61**, № 10: 186 (1991).
  17. D. Straub, L. Ley, and F. I. Himpfel, *Phys. Rev. B*, **33**, No. 4: 2607 (1986).

## REFERENCES

1. F. J. Himpfel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B*, **20**: 624 (1979).
2. O. A. Williams, S. Curat, J. E. Gerbi, D. M. Gruen, and R. B. Jackman, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 10: 1680 (2001).
3. S. H. Seo, T. H. Lee, Y. D. Kim, Ch. K. Park, and J. S. Park, *Thin Solid Films*, **447–448**: 212 (2004).
4. M. Suzuki, T. Ono, N. Sakuma, and T. Sakai, *Diamond & Related Materials*, **18**: 1274 (2009).
5. F. A. M. Koeck and R. J. Nemanich, *Diamond & Related Materials*, **18**, No. 2: 232 (2009).
6. F. A. M. Koeck, R. J. Nemanich, Y. Balasubramaniam, K. Haenen, and J. Sharp, *Diamond & Related Materials*, **20**, No. 8: 1229 (2011).
7. I. I. Vyrovets, V. I. Gritsyna, S. F. Dudnik, O. A. Opalev, O. M. Reshetnyak, and

- V. E. Strel'nickii, *Materialy 21 Mezhdunarodnogo Simpoziuma 'Tonkie Plenki v Elektronike'* (Moscow: OAO 'TsNITI TEHNOMASH': 2008) (in Russian).
8. I. I. Vyrovets, V. I. Gritsyna, S. F. Dudnik, O. A. Opalev, O. M. Reshetnyak, and V. E. Strel'nickii, *Mezhdunarodnaya Nauchnaya Konferentsiya 'Fiziko-Khimicheskie Osnovy Formirovaniya i Modifikatsii Mikro - i Nanostruktur'*, (October 2009, Kharkov), vol. 1, p. 210 (in Russian).
  9. V. I. Gritsyna, S. F. Dudnik, K. I. Koshevoi, O. A. Opalev, E. N. Reshetnyak, and V. E. Strel'nickii, *Physical Surface Engineering*, **11**, No. 4: 338 (2013) (in Russian).
  10. B. Ya. Melamed, V. I. Silantiev, and N. A. Shevchenko, *Fizicheskie Metody Issledovaniya Metallov [Physical Methods of Metals Studying]* (Kiev: Naukova Dumka: 1981) (in Russian).
  11. P. A. Anderson, *Phys. Rev.*, **47**: 958 (1935).
  12. V. I. Silantiev, N. A. Shevchenko, and B. Ya. Melamed, *Ukrainskiy Fizicheskiy Zhurnal*, **24**, No. 8: 1227 (1979) (in Russian).
  13. V. I. Silantiev, N. A. Shevchenko, and B. Ya. Melamed, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki. Seriya: Obshchaya i Yadernaya Fizika*, **1**, No. 2: 66 (1983) (in Russian).
  14. S. A. Komolov, *Integral'naya Vtorichno-Elektronnaya Spektroskopiya Poverkhnosti [Total Current Spectroscopy of Surfaces]* (Leningrad: Izd. Leningrad Universitet: 1986) (in Russian).
  15. L. Diederich, O. M. Küttel, P. Aebi, and L. Schlapbach, *Surf. Sci.*, **418**: 219 (1998).
  16. O. M. Artamonov and S. N. Samarin, *ZhTF*, **61**, No. 10: 186 (1991) (in Russian).
  17. D. Straub, L. Ley, and F. I. Himpfel, *Phys. Rev. B*, **33**, No. 4: 2607 (1986).