

PACS: 81.15.Cd, 78.55.-m, 85.40.Sz, 81.15.-z, 81.07.Ta

Е.И. Шемченко¹, В.И. Кириченко², А.Н. Гангало¹

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И МОДЕЛЬ РОСТА НАНОКОЛОНАРНЫХ ПЛЕНОК $CN_x:Eu_yO_z$, ПОЛУЧЕННЫХ НА МАГНЕТРОНЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 7 марта 2017 года

Исследованы пленки нитрида углерода, легированные оксидом европия $CN_x:Eu_yO_z$, полученные с помощью магнетрона постоянного тока. Предложена модель роста таких пленок. Проведено исследование спектра люминесценции пленки и показано его соответствие спектру люминесценции иона Eu^{+3} . Установлено, что валентность этого иона не изменяется в процессе роста пленки, и в его лигандном окружении с высокой вероятностью присутствует кислород. Сделано предположение о резонансном влиянии структуры пленки на люминесценцию иона Eu^{+3} .

Ключевые слова: нитрид углерода, пленка, люминесценция, ион европия, наноструктура, нанокolonны

Введение

Исследование новых свойств известных материалов, которые обусловлены введением примесей и/или изменением их структуры, позволяет не только решать актуальные технические задачи, но и применять хорошо известные методы для их изучения.

Разработка способов инкапсулирования, применение известных, но ранее не использовавшихся методов легирования, изучение особенностей состояния «гостевых» веществ (интеркалятов) в конденсированных наноструктурированных средах представляют собой самостоятельное, быстро развивающееся научное направление [1–3]. В частности, применение магнетрона постоянного тока, который способен осуществлять распыление полупроводниковых композитных мишеней в виде кластеров [4], позволяет получать совершенно новые материалы. Такие материалы могут сочетать преимущества как свойств, определяемых их структурой, так и свойств легирующей примеси. При получении оптических материалов с размерно-зависимыми характеристиками для последующего легирования в качестве матрицы традиционно используют пористые носители – силикагели, пористые стекла,

цеолиты, опалы, пленки, получаемые золь-гельным методом. Наноструктурные пленки нитрида углерода в этих целях практически не применяют ввиду того, что сложно получить качественные образцы и ввести оптимальные примеси без деградации структуры пленки.

Что касается гостевых веществ, то на их роль среди прочих обоснованно претендуют соединения редкоземельных элементов, обладающие ярко выраженной люминесценцией, миллисекундным диапазоном времени жизни возбужденного состояния, фиксированным положением полос электронных переходов [4–6]. Кроме того, редкоземельные металлы при взаимодействии с углеродом способны положительно влиять на образование наноструктуры в материале. Для оптимального лигандного окружения люминесцирующего центра необходимы кислород и/или азот. Обычно их вводят либо путем ионной имплантации, либо отжигом в соответствующей атмосфере [6,9,12]. В первом случае это приводит к деградации структуры, во втором – к химическому травлению пленок, а в целом – к очень скромным результатам. При соответствующем подборе параметров работы магнетрон постоянного тока позволяет избежать перечисленные негативные моменты и получить наноструктурную пленку $CN_x:Eu_yO_z$ необходимого качества.

Композиты таких пленок могут оказаться приемлемыми в качестве материалов компонентов фото- и электролюминесцентных, светопреобразующих, сенсорных устройств, приборов оптоэлектроники, квантовых вычислительных систем. Эти материалы можно использовать одновременно и как отдельные элементы (например, кубиты и полосковые лазеры), и как единый твердотельный комплекс (кубит–лазер) [7]. К сожалению, отсутствуют модели роста пленок $CN_x:Eu_yO_z$ и теоретическое обоснование происходящих процессов, требующие большого количества экспериментов, предположений и допущений при объяснении результатов.

Цель данной работы – попытаться объяснить механизмы роста наноструктуры пленки нитрида углерода $CN_x:Eu_yO_z$, полученной с помощью магнетрона постоянного тока, а также исследовать изменение ее спектра люминесценции.

Материалы и методика эксперимента

Пленки нитрида углерода CN_x , легированного трехвалентным оксидом европия Eu_2O_3 , получали методом магнетронного распыления планарной комбинированной мишени магнетроном постоянного тока в атмосфере чистого азота на вакуумной установке ВУП-5М. Мощность магнетрона не превышала 20 W при индукционной стабилизации плазмы разряда и давлении азота в рабочем объеме от 90 до 120 мТорг.

Комбинированная мишень представляла собой пластину химически чистого графита, в которой в зоне максимального разряда были просверлены несквозные отверстия диаметром 2 мм, заполненные трехвалентным оксидом европия, подготовленным специальным образом. Мелкодисперсный по-

рошок Eu_2O_3 сильно гигроскопичен, и абсорбированная вода в процессе распыления углеродной мишени активно реагирует с распыляемым углеродом, тем самым полностью стравливая растущую пленку. Таким образом, возникает необходимость убрать абсорбированную воду. Учитывая, что оксид европия может иметь на одну собственную молекулу до 14 молекул абсорбированной воды, порошок компактировали в условиях всестороннего гидростатического сжатия и отжигали при непрерывной откачке рабочего объема не менее 10^{-5} Торр при температуре от 300 до 400°C.

В качестве подложек применяли полированные пластины гадолиний-галлиевого граната и покровные стекла для оптической микроскопии. Подложки предварительно проходили двухступенчатую очистку в химически чистых этиловом и изопропиловом спиртах, а также парах изопропилового спирта. Непосредственно перед процессом выращивания пленки осуществляли финальную очистку поверхности подложки аргоновой плазмой тлеющего разряда. Больше не проводили никакие специальные процедуры по подготовке подложек для роста наноструктур.

Подложкодержатель разогревали штатным радиационным нагревателем установки ВУП-5М. При этом для различных образцов температуру подложек варьировали от 200 до 250°C, время роста пленок – от 0.5 до 1.0 h.

Изображения пленок $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$ были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-200A (фирма «JEOL»). Спектры люминесценции измеряли с помощью установки, созданной на базе монохроматора МДР-23. Люминесценцию образцов возбуждали четвертой гармоникой (266 nm) импульсного лазера YAG:Nd³⁺ (модель NL202, фирма EKSPLA, Литва).

Для регистрации спектра люминесценции (а фактически – интенсивности светового потока в зависимости от длины волны) на выходную щель монохроматора устанавливали фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R9110, который работал в режиме счета отдельных фотонов. Электрический сигнал от фотоумножителя передавали через систему КАМАК к персональному компьютеру. Управление шаговым двигателем и запись спектров люминесценции выполняли с помощью программного обеспечения собственной разработки Spectral measurement v.17. Для минимизации случайных ошибок полученное число импульсов на каждой длине волны усредняли по результатам нескольких измерений.

Результаты и обсуждение

Электронная микроскопия является одним из наиболее эффективных способов исследования наноструктурных материалов. Он позволяет визуализировать получаемые объекты, изучить морфологию поверхности и ее изменения, а также нанороструктуру пленок. Характерные изображения пленки $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$, полученные методом ПЭМ, приведены на рис. 1. Хорошо видно, что пленка состоит из расширяющихся к поверхности роста и плотно приле-

гающих друг к другу пучков наноколонн. Диаметр наноколонн ~ 20 nm, длина – до 1200 nm (на всю толщину образца).

Отдельный пучок наноколонн образует хорошо заметную ветвистую структуру, т.е. количество наноколонн у поверхности пленки и у поверхности подложки в пучке может быть разным. Следовательно, длина отдельной наноколонны не обязательно равна толщине пленки, а может быть и меньше. Необходимо отметить, что переходной слой в системе подложка–пленка не обнаруживается, что обусловлено либо его отсутствием, либо малой толщиной, выходящей за пределы разрешения электронного микроскопа.

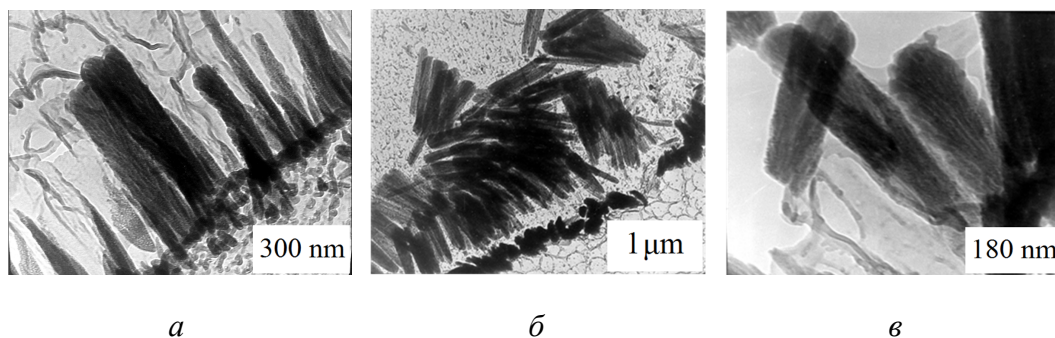


Рис. 1. Характерные ПЭМ-изображения пленок $CN_x:Eu_yO_z$: *a* – торец пленки (в верхнем левом углу – ее поверхность, а в нижнем правом углу – поверхность подложки); *б, в* – отдельные пучки наноколонн, удаленных из массива пленки, при различных масштабах

Планарный магнетрон постоянного тока, примененный для роста образцов, представляет собой довольно простую систему со сложной физикой протекающих процессов. Цилиндрический магнит, помещенный в капсулу магнитопровода, которая находится непосредственно под катодом, создает магнитное поле. Таким образом, комбинированная мишень, расположенная на катоде, находится в области максимума напряженности магнитного поля – между магнитопроводом и центральным цилиндрическим магнитом.

Обычно выделяют три зоны магнетронного разряда: 1) вблизи катода, где ионы ускоряются и бомбардируют его (собственно мишень); 2) повышенного магнитного поля, где локализованы захваченные электроны; 3) между «ловушечной» областью и стенками, где ионы репродуцируются в результате ионизации атомов буферного газа электронным ударом. Отметим, что энергия, затрачиваемая на такую ионизацию, в несколько раз превышает потенциал ионизации атома. Следовательно, напряжение в области, где протекают ионизационные процессы с участием атомов буферного газа и электронов, составляет несколько десятков электрон-вольт, что на порядок величины меньше, чем напряжение в прикатодной области генерации вторичных электронов. Таким образом, основную долю энергии ионы получают в этой узкой области. В работе [8] предложена эмпирическая формула связи между напряжением разряда и кинетической энергией ионов:

$$E_i = 0.73U, \quad (1)$$

где E_i – кинетическая энергия иона, U – напряжение разряда.

Можно расширить область, в которой образуются ионы, за счет ионизации электронным ударом так, что число ионов на один вторичный электрон в данной области заметно превысит единицу. При этом вблизи анода возникнет область, похожая на положительный столб, а число электронов и ионов, прилипающих к стенкам, здесь будет одинаковым. Тогда при увеличении напряжения выполняются условия для возникновения самоподдерживающегося разряда.

Прикатодная область магнетрона представляет собой промежуток между «ловушечной» областью и катодом, его ширина мала по сравнению со средней длиной пробега ионов. Важно, что в соответствии с характером протекающих в прикатодной области процессов выключение магнитного поля приведет к падению напряжения. Соответственно не будет условий для реализации самоподдерживающегося разряда, т.е. разряд прекратится.

Проанализируем параметры ускоряющего промежутка с точки зрения некомпенсированного ионного заряда, который создает в этом промежутке дополнительное напряжение, приводящее к повышению полного напряжения разряда. Используем закон трех вторых Чайлда–Ленгмюра [9–11], связывающий плотность тока насыщения i , напряжение в ускоряющем промежутке U и его толщину L :

$$i = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{2m_i}} \frac{U^{3/2}}{L^2}, \quad (2)$$

где m_i – масса иона.

Таким образом, можно установить связь между напряжением разряда и током магнетрона, а также массой ионов буферного газа и выявить условия возникновения стационарного разряда магнетрона.

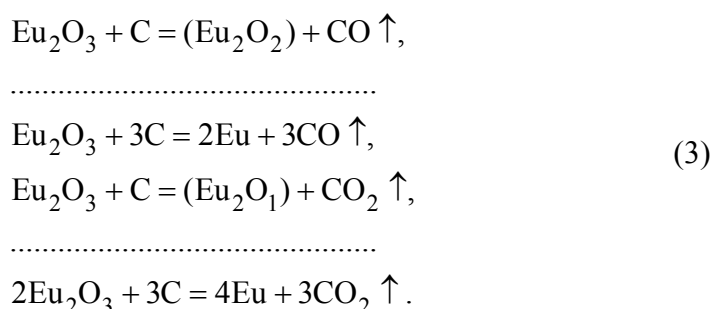
Указанные условия требуют большого времени жизни магнетронной плазмы и значительного давления буферного газа (в нашем случае около 150 mTorr – почти на порядок выше, чем приведено в литературе). Эти параметры позволяют достичь высокой концентрации распыленных атомов в небольшой области расположения плазмы. При относительно невысокой температуре распыленных атомов создаются условия, при которых они могут образовывать химические связи. Начинают протекать процессы самоорганизации – формирования кластеров из материала мишени. При этом через зону разряда магнетрона непрерывно прокачивается буферный газ. Скорость его прокачки мала по сравнению с тепловыми скоростями атомов самого буферного газа и атомов мишени и не оказывает влияния на концентрацию и распространение распыленных атомов.

Следовательно, кластеры, образовавшиеся из материала мишени в магнетроне постоянного тока, а также из продуктов химического взаимодействия

атомов мишени и буферного газа, осаждаются на подложке. Необходимо отметить, что расстояние от зоны формирования кластеров до подложки в несколько раз больше длины свободного пробега атомов как буферного газа, так и мишени. Соответственно время жизни кластеров в свободном состоянии значительное, что приводит к взаимодействию между кластерами и протеканию множества химических реакций между кластерами и буферным газом. Кластерные потоки непосредственно над магнетроном и у поверхности подложки могут существенно отличаться, поскольку расстояние между магнетроном и подложкой во многом определяет размер кластеров и плотность их потока. Необходимо учитывать, что кластерный поток в процессе осаждения проходит через область повышенного магнитного поля, о чем говорилось выше. В этой области электроны, захваченные магнитным полем, образуют в большом объеме пространственный заряд, втягивающий в область тепловые ионы, которые, в свою очередь, компенсируют заряд электронов. В результате взаимодействия кластеров, электронов и тепловых ионов кластерный поток представляет собой поток разноименно заряженных частиц.

При выращивании пленок нитрида углерода, легированных оксидом европия, одновременно изменяются несколько параметров роста, что существенно увеличивает количество происходящих процессов. Кроме того, необходимо учитывать химическое взаимодействие оксида европия и углерода.

Энергия электронного удара значительно превосходит энергию, необходимую для ионизации или распада молекулы оксида европия. При этом могут образовываться различные радикалы последней, которые при протекающих процессах кластеризации углерода могут одновременно инициировать различные химические реакции – преимущественно реакции окисления углерода мишени кислородом примеси и восстановления углеродом мишени оксида примеси с образованием летучих продуктов:



Несмотря на то, что буферный газ непрерывно прокачивается через рабочий объем магнетрона, продукты химического взаимодействия композитной углеродной мишени могут не полностью выводиться из рабочего объема и будут также взаимодействовать с образующимися углеродными кластерами. Суммарно все эти взаимодействия и химические реакции оказывают травящее действие на углеродные кластеры и приводят к тому, что кластерный поток становится более однородным как по сечению потока, так и по размеру кластеров.

Заряженные разноименно практически однородные по размеру кластеры, попадая на подложку, начинают слипаться, образуя островки роста. Соответственно следующий заряженный кластер, попадая на такой островок, в зависимости от своего заряда может прилипнуть к данному островку или, наоборот, будет вытолкнут за его пределы (рис. 2). Ввиду большого количества кластеров на подложке образуется большое количество таких островков роста. Расстояние между ними минимально и определяется преимущественно величиной заряда кластеров. Конкурентные процессы массопереноса и зарядовое взаимодействие между островками приводят к тому, что притягивающиеся кластеры локализуются преимущественно на вершине островка, что вызывает формирование узких структур, вытянутых к свободной поверхности роста. В дальнейшем они превратятся в наностолбы.

В научной литературе отсутствуют модели роста таких пленок и теоретическое объяснение происходящих явлений. Поэтому данный экспериментальный результат требует переосмысления процессов роста наноструктурных пленок нитрида углерода, получаемых методом магнетронного распыления. На рис. 2 представлены спектры люминесценции иона Eu^{+3} в чистом оксиде европия и в пленке $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$.

Основные свойства трехвалентных редкоземельных ионов [12–14], связанные с люминесценцией, определяются внутриконфигурационными переходами между $4fn$ -состояниями, а также межконфигурационными переходами между $4fn$ - и $5d$ -состояниями. Благодаря наличию у редкоземельных ионов полностью за-

полненных $5s2$ - и $5p6$ -оболочек, электроны, находящиеся на уровнях $4fn$ -оболочки, практически полностью экранированы от влияния внешнего лигандного окружения. При этом влияние внешних $5s2$ - и $5p6$ -оболочек объясняется не столько их экранирующей ролью, сколько тем, что электроны $4f$ -оболочки имеют достаточно малый радиус волновых функций.

Возбужденная смешанная конфигурация $4f \leftrightarrow n-15d$ в кубическом кристаллическом поле (симметрия Oh) образуется в результате межконфигурационного электронного перехода из основного состояния $4fn$ -конфигурации в пустую $5d$ -оболочку редкоземельного иона. В смешанной $4fn-15d$ -конфигурации облако $5d$ -электрона является внешним, поэтому лигандное окружение оказывает на него сильное влияние.

Переходы $4fn \leftrightarrow 4fn-15d$ (т.е. переходы между термами основной $4fn$ -конфигурации и смешанной $4fn-15d$ -конфигурации), проявляющиеся в спектрах

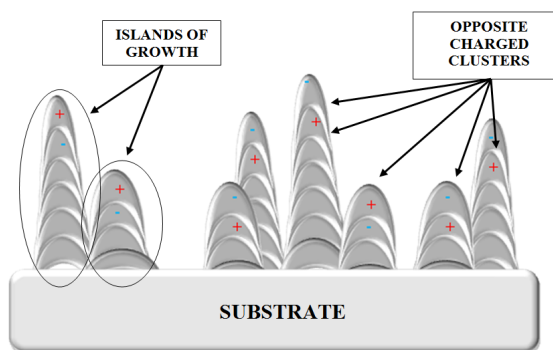


Рис. 2. Модель островкового роста пленок $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$

люминесценции, по характеру резко отличаются от описанных выше переходов внутри экранированной $4fn$ -конфигурации. Межконфигурационные переходы $4fn \leftrightarrow 4fn-15d$ разрешены правилом Лапорта и приводят к появлению широких полос в спектрах люминесценции. Кроме того, вовлечение d -электронов, имеющих большой радиус волновых функций и подверженных сильному влиянию лигандного окружения, приводит к значительному смещению полос межконфигурационных переходов для разных материалов.

Приведенные на рис. 3 спектры соответствуют классическому спектру трехвалентного иона европия Eu^{+3} . Как видим, ион европия не изменил валентность, несмотря на разложение оксида европия в плазме тлеющего разряда магнетрона постоянного тока и на химические взаимодействия с продуктами распыляемой мишени и буферной атмосферой.

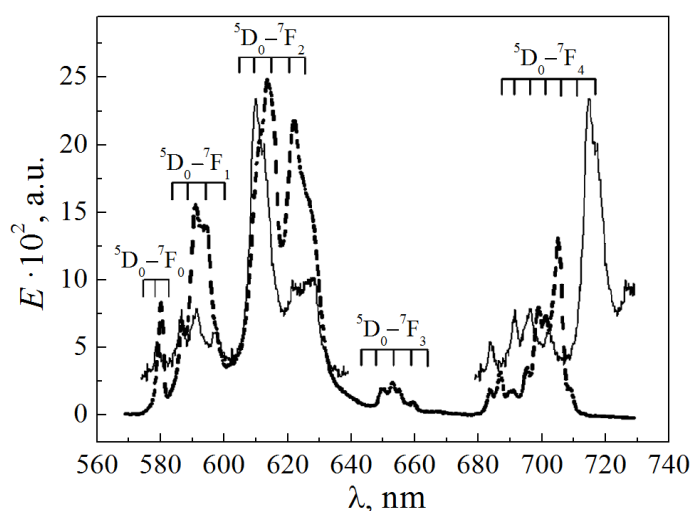


Рис. 3. Спектры люминесценции иона Eu^{+3} в чистом оксиде европия (---) и в пленке $\text{CN}_x:\text{Eu}_y\text{O}_z$ (—)

На рисунке видны смещение линий люминесценции иона европия в пленке относительно таковых у чистого оксида европия и большая разница амплитуд этих линий. Первое объясняется действием механических напряжений в матрице. Это характерно для углеродных материалов, поскольку углерод обладает большой вариабельностью одновременно существующих структур и соответственно гибридизаций. Несовпадение размеров различных структур и приводит к сильным механическим напряжениям. Действительно, на ПЭМ-изображениях виден пучок наноколонн, расширяющийся к поверхности пленки. Вероятно, он мог бы иметь одинаковую ширину по всей длине, если бы не влияние соседних пучков в глубине пленки.

На смещение линий люминесценции иона европия большое влияние оказывает также его лигандное окружение. Химический анализ пленки показал присутствие кислорода в составе образца. Необходимо обратить внимание на ширину полос соответствующих переходов – она практически (на уровне ошибки измерения) не поменялась, что означает неизменность лигандного

окружения иона европия как в чистом оксиде, так и в пленке. С учетом вышеописанных процессов роста пленки, с высокой вероятностью кислород состоит в ближайшем окружении иона европия.

Отмеченную большую разницу амплитуд линий люминесценции можно объяснить поглощением в пучках наноколонн вследствие развитой структуры пленки и обменным взаимодействием между наноколоннами. Тем не менее большая амплитуда одного из термов перехода ${}^5D_0-{}^7F_4$ по отношению к соответствующему терму чистого оксида европия может быть связана с неизвестным резонансным процессом в пленке. Учитывая литературные данные и особенности спектра люминесценции чистого оксида европия, можно предположить, что на этот резонансный процесс оказывает влияние наноструктура пленки.

Представленные объяснения нельзя считать исчерпывающими. Требуется проведение дополнительных исследований спектральных характеристик люминесценции пленок $CN_x:Eu_yO_z$.

Выводы

1. Обнаружено, что валентность иона европия не изменяется при легировании в процессе роста пленки нитрида углерода, получаемой с помощью магнетрона постоянного тока.

2. Установлено, что спектр люминесценции пленки $CN_x:Eu_yO_z$ соответствует спектру иона европия Eu^{+3} .

3. Выявлен резонансный процесс, вероятно, обусловленный наноструктурой пленки $CN_x:Eu_yO_z$ и влияющий на люминесценцию иона европия Eu^{+3} .

4. Установлено, что в лигандное окружение иона европия с высокой вероятностью входит кислород.

1. *А.Л. Бучаченко*, Успехи химии **72**, 419 (2003).
2. *Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий*, Успехи химии **73**, 542 (2004).
3. *Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев*, Успехи химии **73**, 974 (2004).
4. *E.I. Shemchenko, K.V. Gumennyk, V.V. Rumyantsev*, Journal of Nanoscience with Advanced Technology **1**, № 1, 1 (2015).
5. *Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова*, Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов, Наука думка, Киев (1989).
6. *С. Паркер*, Фотолюминесценция растворов, Мир, Москва (1972).
7. *K. Ohno, F.J. Heremans, C.F. de las Casas, B.A. Myers, B.J. Aleman, A.C. Bleszynski Jayich, D.D. Awschalom*, Appl. Phys. Lett. **105**, 052406 (2014).
8. *M.J. Goeckner, J.A. Goree, T.E. Sheridan, Jr*, IEEE. Trans. Plasma Sci. **19**, 301 (1991).
9. *H. Haberland, B. von Issendorff, Ji. Yufeng, T. Kolar*, Phys. Rev. Lett. **69**, 321 (1992).
10. *H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner*, J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 3266 (1992).

11. *H. Haberland, Z. Insepov, M. Karrais, M. Mall, M. Moseler, Y. Thurner*, Mater. Sci. Eng. **B19**, 31 (1993).
12. *М.А. Ельяшевич*, Спектры редких земель, Гостехтеоретиздат, Москва (1953).
13. *А.С. Марфунин*, Введение в физику минералов, Недра, Москва (1974).
14. *А.С. Марфунин*, Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах, Недра, Москва (1975).

E.I. Shemchenko, V.I. Kirichenko, A.N. Gangalo

LUMINESCENCE AND A MODEL OF GROWTH OF THE NANOCOLUMNAR FILMS OF $CN_x:Eu_yO_z$ OBTAINED WITH USING A DIRECT CURRENT MAGNETRON

The carbon nitride films doped by europium oxide $CN_x:Eu_yO_z$ produced with the use of a dc-magnetron are tested. A model of the film growth is suggested. The study of the luminescence spectrum of the film is carried out and the accordance of the spectrum with the luminescence of the Eu^{+3} ion is demonstrated. It is found that the valence of the ion is not modified in the course of the film growth. Oxygen is very likely present in the ligand environment. An assumption about resonance effect of the film structure on the luminescence of the Eu^{+3} ion is made.

Keywords: carbon nitride, film, luminescence, europium ion, nanostructure, nanocolumns

Fig. 1. Characteristic TEM images of the $CN_x:Eu_yO_z$ films: *a* – face end of the film (the film surface is at the upper left-hand corner, the substrate surface is at the bottom right-hand corner); *b*, *c* – single strands of nanocolumns eliminated from the film massif at varied magnifications

Fig. 2. Model of island-type growth of the $CN_x:Eu_yO_z$ films

Fig. 3. Luminescence spectra of the Eu^{+3} ion in pure europium oxide (---) and in the $CN_x:Eu_yO_z$ film (—)