

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

Е.И. Шемченко, И.Я. Лихтенштейн

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЕВРОПИЯ

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

Статья поступила в редакцию 31 мая 2019 года

Исследованы некоторые особенности морфологии поверхности пленок $CN_x:Eu_yO_z$, полученных при различных параметрах работы магнетрона постоянного тока, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлено, что пленки $CN_x:Eu_yO_z$ при малых величинах тока и напряжения магнетрона растут в виде плотноупакованных нанотрубок и наноколонн, не влияющих друг на друга в процессе роста, а при больших величинах указанных параметров растут в виде плотноупакованных пучков наноколонн как самостоятельных субъединиц структуры пленки. Также в системе магнетрон–подложка–подложкодержатель при малых значениях тока и напряжения магнетрона в плазме могут возникать собственные электромагнитные колебания, модулирующие плотность распыляемого потока вещества мишени, что приводит к появлению регулярной структуры в пленках $CN_x:Eu_yO_z$.

Ключевые слова: нитрид углерода, пленка, наноструктура, наноколонна, атомно-силовая микроскопия, плазма

Введение

Исследование новых свойств известных материалов, обусловленных изменением размерного фактора их структуры, позволяет решать актуальные технические задачи, что ранее было невозможно осуществить традиционными методами.

В этой связи наиболее привлекательно выглядит способ получения материалов с контролируемыми параметрами структурных элементов, обладающих наперед заданными свойствами. Такие элементы могут иметь необходимые химические и физические свойства, обусловленные, в том числе, размерным фактором [1–5].

Особый интерес представляют углеродные пленочные структуры, легированные атомами редкоземельных металлов, поскольку они сочетают в себе полупроводниковые свойства углеродных материалов и оптические свойства, характерные для лантаноидов. Последние при взаимодействии с углеродом способны положительно влиять на формирование наноструктуры в материале.

Такие композитные пленки могут найти применение в оптоэлектронике в качестве компонентов фото- и электролюминесцентных, светопреобразующих и сенсорных устройств. Кроме того, возможно создание на их основе квантовых точек, которые могут быть использованы в качестве кубитов для квантовых компьютеров.

Цель данной работы – проанализировать отдельные механизмы роста наноструктуры пленок нитрида углерода $CN_x:Eu_yO_z$, выращенных с помощью магнетрона постоянного тока, при различных условиях осаждения.

Материал и методики эксперимента

Наноструктурные пленки $CN_x:Eu_yO_z$ получены на модернизированной вакуумной установке ВУП-5М с магнетроном постоянного тока методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в атмосфере азота.

Был применен планарный магнетрон постоянного тока с индукционной стабилизацией плазмы. В качестве мишени использовали графит, на котором располагали примесь в виде порошка Eu_2O_3 . Трехвалентный оксид европия специальным образом отжигали в вакууме с целью удаления абсорбированной из атмосферы воды. Комбинированную углеродную мишень стравливали тлеющим разрядом для удаления загрязненных поверхностных слоев непосредственно в ростовом объеме перед каждым напылением серии образцов.

В качестве подложек использовали покровные стекла микроскопа, которые проходили двухступенчатую очистку, включая травление поверхности в тлеющем разряде аргоновой плазмы. Пленки выращивали при стабильном токе магнетрона и напряжении разряда в атмосфере азота. Для исследований были отобраны образцы № 1 и 3, поскольку они были изготовлены при различных параметрах работы магнетрона постоянного тока, и образец № 2 – ввиду наличия особенностей в морфологии его поверхности (таблица).

Таблица

Параметры получения образцов пленок $CN_x:Eu_yO_z$

№ образца	Ток магнетрона, mA	Напряжение магнетрона, V	Давление в рабочей камере, mTorr	Время роста, min
1	46–48	375–385	115–118	60
2	47–48	365–372	115–116	60
3	56–58	445–460	120–122	60

АСМ-изображения пленок $CN_x:Eu_yO_z$ были получены с помощью зондовой лаборатории NTEGRA Aura (рис. 1, I–III, a, в). Обработку и анализ АСМ-изображений осуществляли в программном пакете «Image Analysis 3.5.0.16814», который выделяет по заранее заданным параметрам неоднородности на поверхности образца – зерна, являющиеся частями нанотрубок и наноколонн,

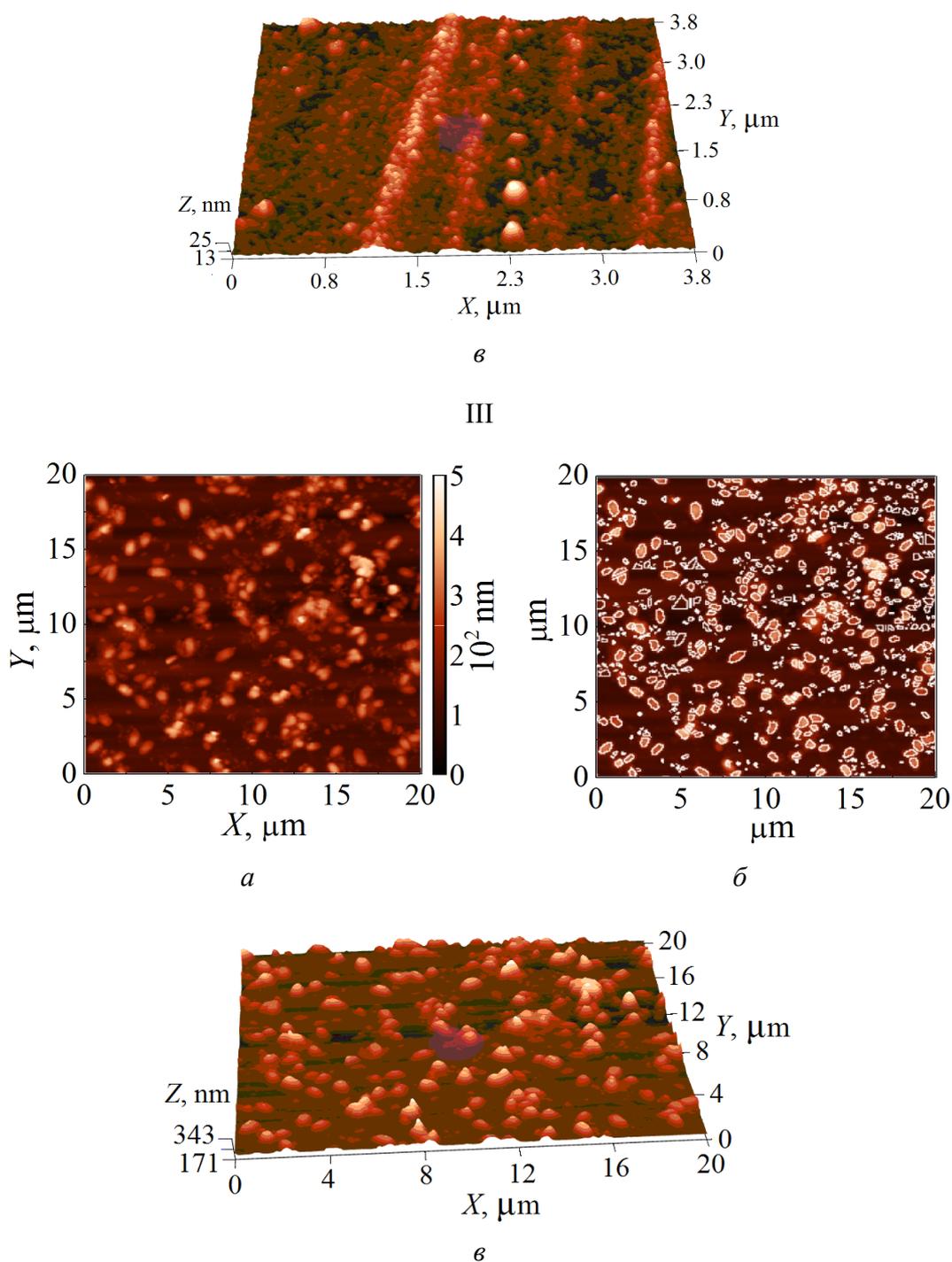
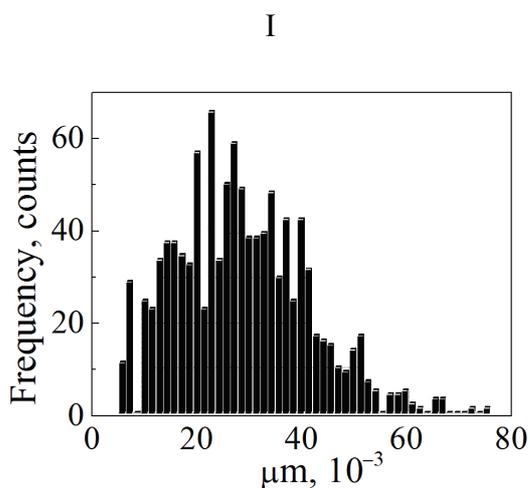


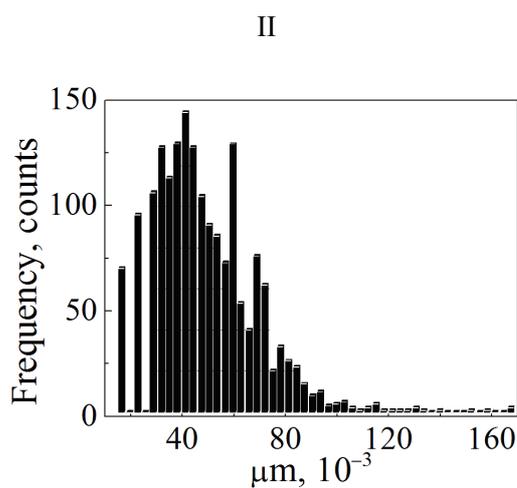
Рис. 1. АСМ-изображения образцов № 1 (I), № 2 (II) и № 3 (III) пленок $CN_x:Eu,O_z$: а и в – соответственно 2-D- и 3-D-изображения пленки; б – изображения выбранных частиц в программном пакете «Image Analysis 3.5.0.16814»

Кроме того, данный пакет дает возможность получать такие характеристики образцов, как диаметр, высота зерен и шероховатость поверхности пленки (рис. 2). Это позволяет визуально оценивать однородность распреде-

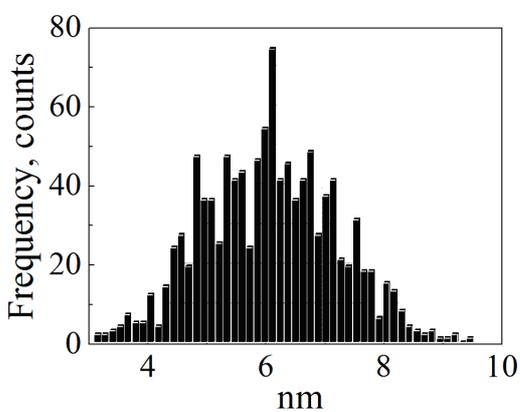
ления зерен по поверхности пленок, выбирать необходимые участки для анализа, при необходимости корректировать параметры выделения.



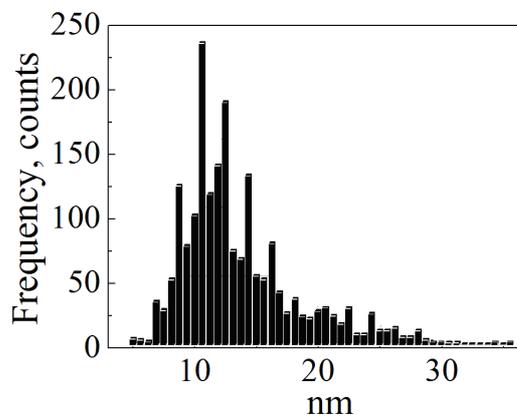
a



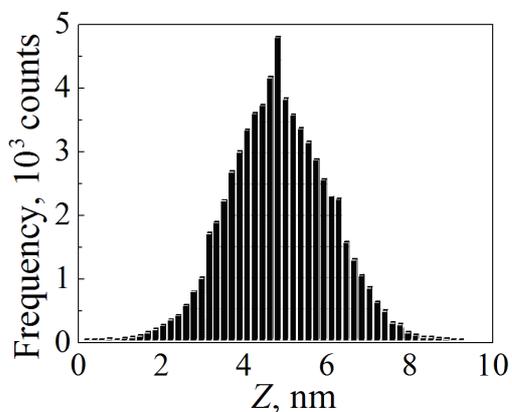
a



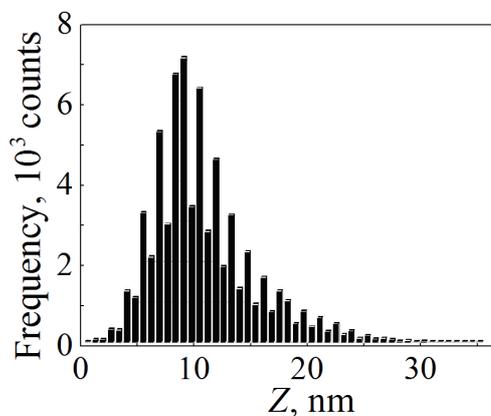
б



б



в



в

III

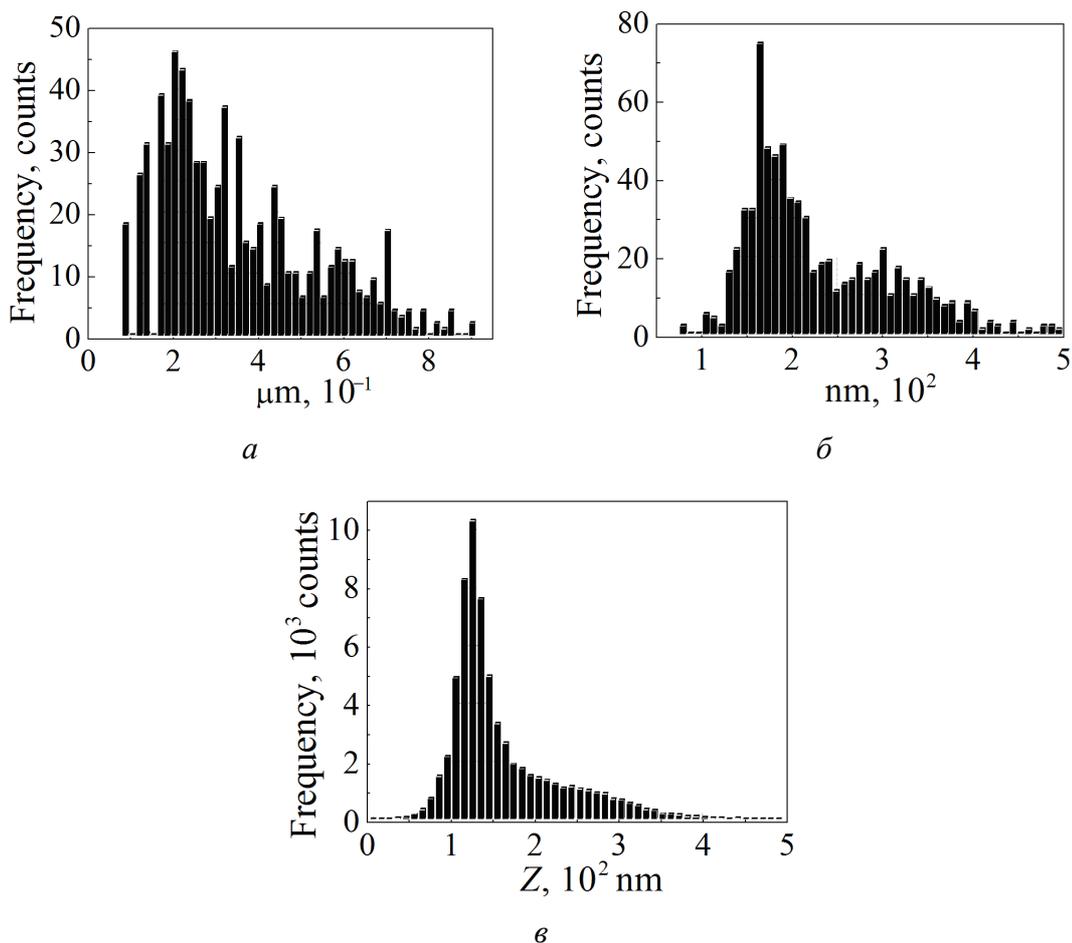


Рис. 2. Гистограммы распределения исследованных величин образцов № 1 (при $S_{sk} = 0.0588$, I), № 2 ($S_{sk} = 1.104$, II) и № 3 ($S_{sk} = 1.423$, III): а и б – соответственно диаметра и высоты зерна; в – шероховатости поверхности пленки

Результаты и обсуждение

Рост пленок № 1 и 2 происходил при малых (примерно одинаковых) величинах тока и напряжения магнетрона постоянного тока (таблица). В результате оба образца имеют ярко выраженную мелкозернистую структуру с характерным диаметром зерен порядка 15–40 nm для № 1 и 20–70 nm для № 2 (рис. 2, I, II, а). Это точно соответствует отдельным или объединенным в пары наноколоннам [6–8]. Зерна диаметром менее 15 nm с высокой вероятностью представляют собой нанотрубки. Процесс роста пленки № 3 происходил при наибольших значениях параметров тока и напряжения, что привело к совершенно иной картине (рис. 2, III, а) – преимущественный диаметр зерен лежит в пределах от 200 до 400 nm, что соответствует характерным размерам пучков наноколонн [6,7].

Таким образом, можно сделать вывод, что при малых величинах тока и напряжения магнетрона пленка растет в виде отдельных наноколонн и на-

нотрубок, практически не объединяясь в пучки, а при больших величинах – в виде объединенных в пучки наноколонн.

Для образца № 1 характерно достаточно симметричное распределение высоты зерен и параметров шероховатости (рис. 2, I, б, в): коэффициент асимметрии $S_{sk} = 0.0588$, средняя квадратичная шероховатость $S_q = 1.231$ nm. Это указывает на высокую однородность поверхности образца и статистические законы роста наноколонн и нанотрубок. Другими словами, они практически не влияют друг на друга в процессе роста.

В отличие от предыдущего, в образце № 2 отчетливо видны параллельные ряды зерен (рис. 1, II, а, в). При этом распределение высот зерен уже менее симметрично, а точнее – имеет небольшую положительную асимметрию: $S_{sk} = 1.104$ и $S_q = 4.498$ nm. Эти значения шероховатости и четко видимую структуру нельзя объяснить только влиянием наноструктурных элементов друг на друга в процессе роста пленки.

Возникновение упорядоченных структур в пленках $CN_x:Eu_yO_z$ может быть связано с возникновением в плазме, формируемой магнетроном постоянного тока, устойчивых неоднородностей плотности потока распыленного вещества мишени в виде стоячей волны. Такое явление, по-видимому, возникает при появлении в плазме магнетрона собственных электромагнитных колебаний, модулирующих распыляемый поток, и обусловлено пространственным резонансом в системе магнетрон–подложка–подложкодержатель, т.е. определяется положением и расстоянием подложкодержателя по отношению к магнетрону при неизменных значениях его тока и напряжения [7,8].

Несмотря на то, что аналогичные процессы достаточно хорошо известны в физике плазмы, данная гипотеза требует проверки на практике. В случае подтверждения этого предположения открываются широкие возможности для формирования упорядоченных наноструктур в пленках нитрида углерода.

Анализ полученных гистограмм (рис. 2, б) показал, что достаточно симметричное (в среднем от 5 до 7 nm) распределение высот зерен в образце № 1 подтверждает предположение об отсутствии влияния друг на друга растущих нанотрубок и наноколонн. В образце № 2 распределение высот заметно несимметрично – в среднем от 8 до 15 nm, что значительно больше, чем в образце № 1. Учитывая, что плотность распределения зерен по образцу не имеет видимых неоднородностей (рис. 1, II, в), можно сделать вывод, что параллельные ряды зерен в пленке отличаются от остальных только высотой. Это хорошо подтверждает предположение о возникновении устойчивых неоднородностей плотности потока распыленного вещества мишени.

Высота зерен в образце № 3 (рис. 2, III, б) очень близка к диаметру пучков, что позволяет говорить о форме конца пучка в виде полусферы [7]. Такая форма соответствует поверхности роста с минимальной энергией, а несимметричность параметров шероховатости свидетельствует о значительном влиянии соседних пучков друг на друга в процессе роста. Иными словами, присутствуют процессы конкуренции за материал роста в механизмах роста пучков наноколонн.

Учитывая предыдущие исследования [6–8], можно уверенно утверждать, что при больших величинах тока и напряжения магнетрона постоянного тока механизм роста пленки изменяется – пучки наноколонн растут как самостоятельные субъединицы структуры пленки.

Выводы

Установлено, что при малых величинах тока и напряжения магнетрона постоянного тока пленки $CN_x:Eu_yO_z$ растут в виде плотноупакованных нанотрубок и наноколонн, которые не влияют друг на друга в процессе роста, а при больших величинах – в виде плотноупакованных пучков наноколонн как самостоятельных субъединиц структуры пленки.

Обнаружено, что в системе магнетрон–подложка–подложкодержатель при малых значениях тока и напряжения магнетрона постоянного тока в плазме могут возникать собственные электромагнитные колебания, модулирующие плотность распыляемого потока вещества мишени, что приводит к появлению регулярной структуры в пленках $CN_x:Eu_yO_z$.

1. K. Ohno, F.J. Heremans, C.F. de las Casas, B.A. Myers, B.J. Alemán, A.C. Bleszynski Jayich, D.D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 052406 (2014).
2. M.J. Goeckner, J.A. Goree, T.E. Sheridan, Jr., *IEEE. Trans. Plasma Sci.* **19**, 301 (1991).
3. H. Haberland, B. von Issendorff, J. Yufend, T. Kolar, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3212 (1992).
4. H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 3266 (1992).
5. H. Haberland, Z. Insepov, M. Karrais, M. Mall, M. Moseler, Y. Thurner, *Mater. Sci. Eng.* **B19**, 31 (1993).
6. Е.И. Шемченко, В.И. Кириченко, А.Н. Гангало, *ФТВД* **27**, № 2, 27 (2017).
7. Е.И. Shemchenko, K.V. Gumennyuk, V.V. Romyantsev, *Journal of Nanoscience with Advanced Technology* **1**, № 1, 1 (2015).
8. Е.И. Шемченко, А.Г. Петренко, И.Я. Лихтенштейн, *Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля* № 5 (11), 151 (2018).

E.I. Shemchenko, I.Ya. Lichtenstein

SPECIFIC FEATURES OF THE SURFACE MORPHOLOGY OF NANOSTRUCTURED CARBON NITRIDE FILMS DOPED BY EUROPIUM OXIDE

Specific features of surface morphology of the $CN_x:Eu_yO_z$ films produced by varied operation mode of a dc-magnetron are studied by atomic-force microscopy (AFM) methods. It is found that the $CN_x:Eu_yO_z$ films grown at low current and voltage of the magnetron have the forms of close-packed nanotubes and nanocolumns that do not interact in the course of growth. At high current and voltage, the films grow as closely-packed bunches of nanocolumns as independent sub-units of the film structure. Besides, electro-magnetic self-oscillations can emerge in magnetron-substrate-substrate holder under small current and voltage. The self-oscillations modulate the density of the sputtered target material flow. Thos fact results in emergence of an ordered structure in the $CN_x:Eu_yO_z$ films.

Keywords: carbon nitride, film, nanostructure, nanocolumn, atomic-force microscopy, plasma

Fig. 1. AFM images of samples № 1 (I), № 2 (II) and № 3 (III) of the $CN_x:Eu_yO_z$ films: a and \bar{b} – 2-D- and 3-D-images of the film, respectively; ϑ – images of the selected particles in the program package «Image Analysis 3.5.0.16814»

Fig. 2. Histograms of distributions of the registered characteristics of samples № 1 (at $S_{sk} = 0.0588$, I), № 2 ($S_{sk} = 1.104$, II) and № 3 ($S_{sk} = 1.423$, III): a and \bar{b} – diameter and height of a grain, respectively; ϑ – surface roughness of the film