

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

И.Я. Лихтенштейн, Е.И. Шемченко, В.А. Глазунова

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МАГНЕТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА

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

Статья поступила в редакцию 21 февраля 2020 года

Исследованы особенности строения наноструктурных пленок нитрида углерода, легированных трехвалентным оксидом европия в процессе роста, выращенных с помощью DC-магнетрона. Обнаружено, что в пленках могут формироваться многослойные углеродные нанотрубки с внутренним строением, соответствующим каталитическому механизму роста с предварительным засеиванием поверхности металлическими частицами. Предполагается, что возникновение такого механизма роста зависит от восстановительных химических реакций между трехвалентным оксидом европия и углеродом мишени, а формирование характерных нанотрубок определяется резонансными процессами на поверхности роста, которые зависят от сочетания параметров плазмы магнетрона химическим составом плазмы магнетрона, и температурой подложки.

Ключевые слова: нитрид углерода, наноструктурная пленка, наноструктура, наноклонны, нанотрубки, DC-магнетрон, плазма

Введение

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

В этой связи наиболее привлекательно выглядит способ получения материалов из готовых, наперед заданных структурных элементов с наперед заданными свойствами. Такие элементы могут обладать необходимыми химическими и физическими свойствами, обусловленными размерными факторами [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 также положительно влиять на формирование наноструктуры в материале. Однако этот процесс осложняется ввиду большого количества аллотропных форм углерода. Определение закономерностей формирования необходимых наноструктурных элементов в зависимости от параметров получения углеродных пленок является актуальнейшей современной задачей.

Материал и методика эксперимента

Наноструктурные пленки $CN_x:Eu_yO_z$ приготовлены на модернизированной вакуумной установке ВУП-5М с DC-магнетроном методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в атмосфере азота. Был применен планарный DC-магнетрон 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. В качестве подложек использовали покровные стекла, которые проходили двухступенчатую очистку поверхности. Пленки выращивали при стабильном токе DC-магнетрона и напряжении разряда в атмосфере азота при различных температурах подложки (таблица) [4–5]. Полученные пленки изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL».

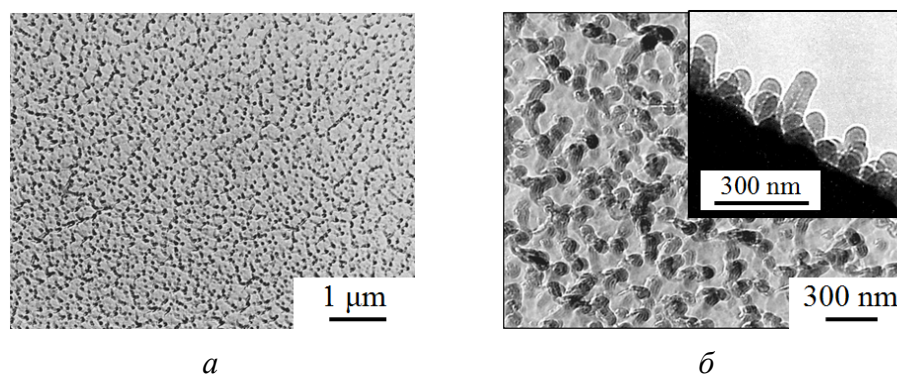


Рис. 1. 2D-изображения пленок $CN_x:Eu_yO_z$ (образец № 1), полученные методами ПЭМ при различном увеличении: *a* – вид сверху, $\times 10000$; *б* – вид сверху, $\times 30000$; на вставке – вид сбоку, $\times 30000$

Таблица

Параметры получения образцов пленок $CN_x:Eu_yO_z$

№ образца	Температура подложки, °C	Ток магнетрона, mA	Напряжение магнетрона, V	Давление в рабочей камере, mTorr	Время роста, min
1	225	47–48	235–247	160–170	60
2	310		331–337		

Результаты и обсуждение

Для исследования были взяты два типичных произвольных образца из серий пленок, которые отличались температурой подогрева подложки и напряжением разряда DC-магнетрона в процессе роста. Первый образец привлек внимание нетипичным строением структурных элементов пленки, второй был взят для сравнения.

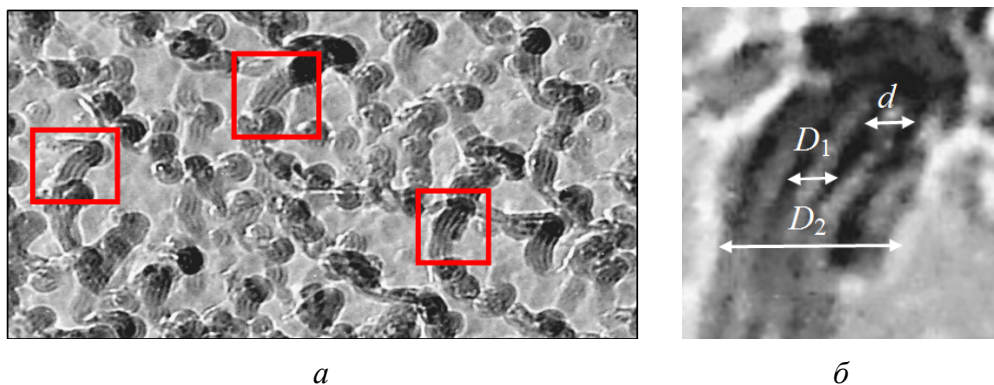


Рис. 2. 2D-изображения многослойной углеродной нанотрубки в пленке $CN_x:Eu_yO_z$ (образец № 1), полученные методами ПЭМ: *a* – общий вид образца; *б* – внешний ($D_1 \sim 65\text{--}75\text{ nm}$) и внутренний ($D_2 \sim 13\text{--}19\text{ nm}$) диаметры нанотрубки, $d \sim 25\text{--}30\text{ nm}$ – толщина ее стенки

Образец № 1, полученный при температуре подложки 225°C и напряжении магнетрона $235\text{--}247\text{ V}$, имеет достаточно однородную поверхность (рис. 1,*a*), состоящую из многослойных нанотрубок (рис. 1,*б* и 2,*a*). Внешний диаметр нанотрубки D_1 варьируется в диапазоне $65\text{--}75\text{ nm}$, внутренний D_2 – в диапазоне $13\text{--}19\text{ nm}$ (рис. 2,*б*). Толщина их стенок d составляет в среднем $25\text{--}30\text{ nm}$.

Примечательно, что данные многослойные нанотрубки имеют внутренние периодические перегородки и шарообразную «шляпку» (рис. 3). Подобное строение характерно для каталитического механизма роста нанотрубок, в ходе которого распыляемый углерод растворяется в кластере металла и впоследствии выделяется с наиболее «холодной» его части, образуя первичный зародыш [6]. Формирование второго и последующих зародышей при росте многослойных нанотрубок приводит к образованию внутренних перегородок. Данный механизм, подробно описанный в работах [7,8], предполагает, что кластер металла размером более 5 nm [9] под воздействием внутренних напряжений всегда находится на вершине растущей трубки, внутри которой остаются полые графитовые секции. Но в нашем случае предварительное засеивание металлическими кластерами отсутствует, что также контролировалось методами электронной микроскопии.

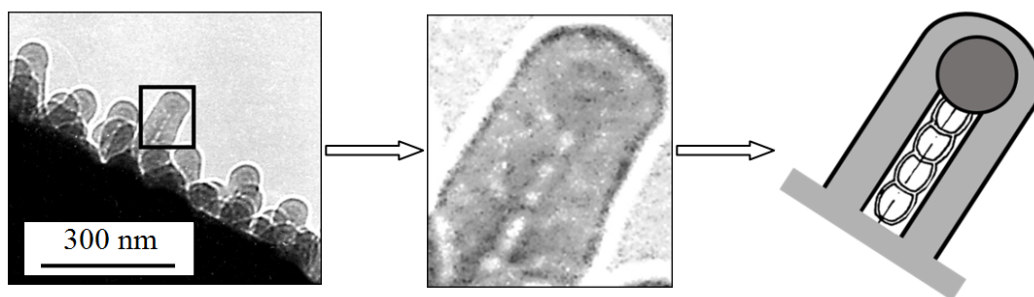


Рис. 3. Схема формирования нанотрубок в пленках $CN_x:Eu_yO_z$ при каталитическом механизме роста

В магнетроне постоянного тока при сораспылении графитовой мишени и трехвалентного оксида европия в плазме магнетронного разряда происходят окислительно-восстановительные реакции:

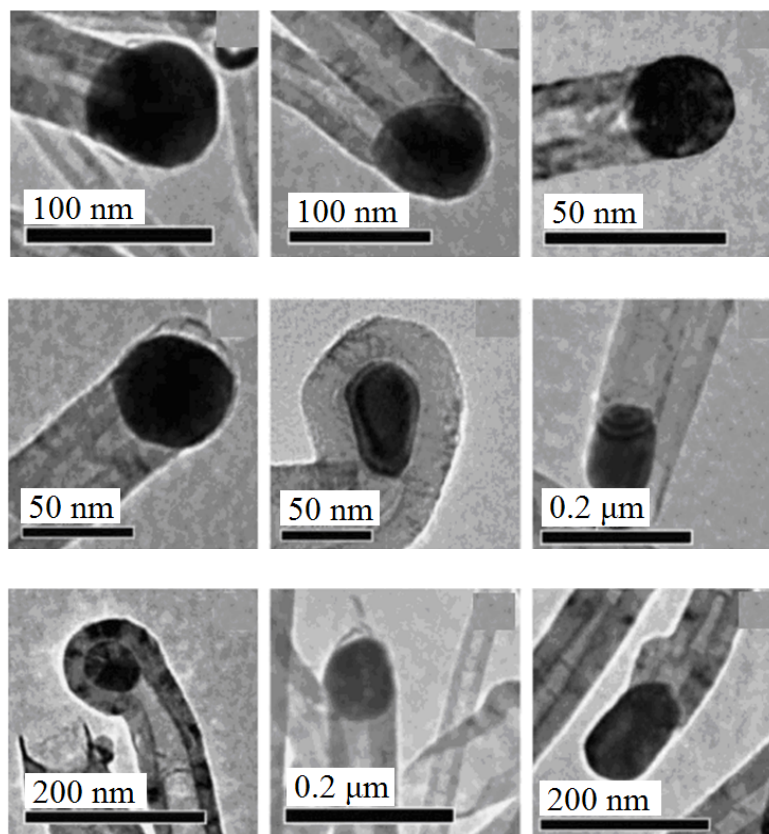
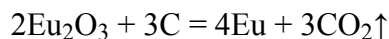
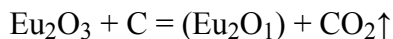
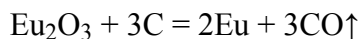
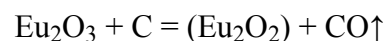


Рис. 4. Примеры инкапсулированных частиц катализатора [10]

В результате формируются многочисленные радикалы молекулы трехвалентного оксида европия, возможно, вплоть до образования металлического европия. Согласно описанному выше механизму вероятные кластеры металлического европия должны были бы находиться на верхушках нанотрубок, что объясняло бы наличие шарообразных «шляпок» (см. рис. 2). При сравнении нанотрубок образца № 1 с нанотрубками, выращенными плазмохимическим методом с предварительным засеиванием подложки частицами металлического катализатора [10] (рис. 4), видно, что в наших нанотрубках область «шляпки» значительно менее контрастна (см. рис. 3). Это указывает на относительно небольшое процентное содержание атомов европия в данной области. По нашему предположению, на ПЭМ-изображениях (рис. 3) кла-

стеры европия покрыты достаточно толстым слоем аморфного углерода. Скорее всего, такая углеродная оболочка сформировалась в процессе остывания образца.

Образец № 2, выращенный при температуре подложки 310°C и напряжении ДС-магнетрона 331–337 V, также имеет достаточно однородную поверхность (рис. 5,а), образованную из вертикально ориентированных пучков нанотрубок с общим диаметром 150–200 nm и наноколонн с диаметром порядка 10–40 nm (рис. 5,б,в) [4,5]. Наличие пустот на поверхности можно объяснить частичным разрушением образца в результате его подготовки к исследованию на просвечивающем электронном микроскопе.

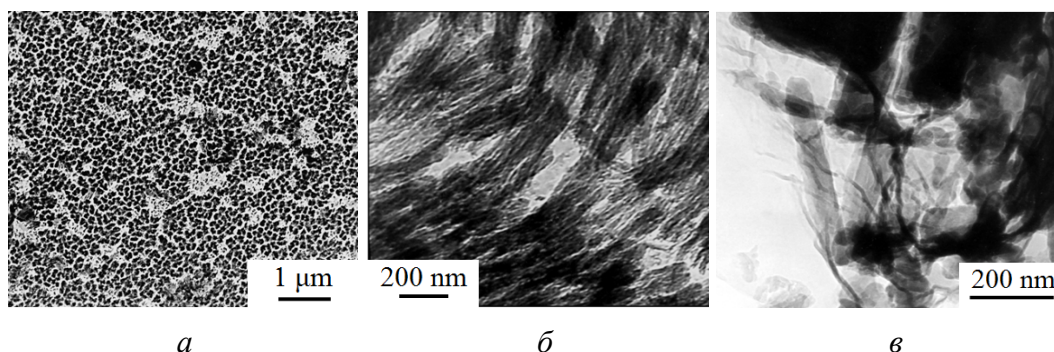


Рис. 5. 2D-изображения пленки $\text{CN}_x:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (образец № 2), полученные методами ПЭМ при различном увеличении: а – $\times 10000$; б, в – $\times 50000$

В данном образце не наблюдаются нанотрубки с внутренними перегородками и шарообразными «шляпками». При этом для серий образцов № 1 и 2 процессы роста не отличались, т.е. происходили окислительно-восстановительные реакции с образованием радикалов трехвалентного европия. Такую разницу в строении наноструктурных элементов пленок можно объяснить (учитывая параметры роста) наличием двух наиболее вероятных факторов.

В качестве первого может выступать напряжение разряда ДС-магнетрона. Поскольку для исследованных образцов напряжение разряда различное, энергия ионов азота, бомбардирующих комбинированную углерод-металлооксидную мишень, существенно отличается. При более низком напряжении разряда образуются более мелкие и менее подвижные углеродные кластеры, при более высоком – более крупные и подвижные [4,5]. Следовательно, должен отличаться химический состав ростовой плазмы ДС-магнетрона: соотношение количества различных радикалов трехвалентного оксида европия и соответственно кислорода в ростовой атмосфере, размер и химический состав кластеров нитрида углерода.

Вторым фактором могут быть процессы, которые протекают на поверхности роста пленки и определяются химическим составом ростовой плазмы и временем «подвижности» углеродных кластеров. Время их «подвижности», в свою очередь, непосредственно зависит от их энергии, приобретенной в процессе распыления мишени, от различных взаимодействий между

кластерами (в том числе химических) в потоке плазмы ДС-магнетрона и температуры подогрева подложки.

Таким образом, в образце № 1, полученном при относительно низком напряжении разряда, более мелкие и менее «подвижные» углеродные кластеры не успевают до застывания равномерно распределить в себе примесь в виде радикалов молекулы оксида европия, образуя «шляпки», обогащенные атомами европия. Это приводит к вышеописанному механизму роста нанотрубок с перегородками. В образце № 2, полученном при относительно высоком напряжении разряда, более крупные и более «подвижные» углеродные кластеры равномерно распределяют атомы европия и, как следствие, не создаются условия для образования перегородок и «шляпок», обогащенных атомами европия.

Выводы

В пленках нитрида углерода, легированных трехвалентным оксидом европия в процессе роста, полученных при относительно низком напряжении магнетронного разряда, обнаружены нанотрубки с внутренними перегородками и «шляпками». Строение этих нанотрубок соответствует каталитическому процессу роста. В случае использования относительно высокого напряжения магнетронного разряда обнаружены нанотрубки без внутренних перегородок и «шляпок».

Возникновение наноструктурных элементов с разным строением и, вероятно, принципиально разным механизмом роста определяют преимущественно два основных фактора: 1) соотношение количества различных радикалов молекулы трехвалентного оксида европия в плазме магнетрона, что зависит от восстановительных химических реакций между оксидом европия и углеродом мишени; 2) характеристики образующихся углеродных кластеров – их размеры, приобретенная в процессе роста «подвижность» и энергия.

1. H. Haberland, B. von Issendorff, Ji Yufeng, T. Kolar, Phys. Rev. Lett. **69**, 3212 (1992).
2. H. Haberland, Z. Insepov, M. Karrais, M. Mall, M. Moseler, Y. Thurner, Mater. Sci. Eng. **B19**, 31 (1993).
3. R.T.K. Baker, P.S. Harris, Chem. Phys. Carbon **14**, 83 (1978).
4. E.I. Shemchenko, K.V. Gumennyk, V.V. Rumyantsev, Journal of Nanoscience with Advanced Technology **1**, 1 (2015).
5. Е.И. Шемченко, А.Г. Петренко, И.Я. Лихтенштейн, Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля № 5(11), 151 (2018).
6. В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева, И.Н. Мазов, Российский химический журнал **48**, № 5, 37 (2004).
7. Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, J. Phys. Chem. Solids **54**, 1849 (1993).
8. Y. Saito, Carbon **33**, 979 (1995).
9. A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea, M.A. Djouadi, Carbon **46**, 1331 (2008).
10. C.P. Deck, K. Vecchio, Carbon **43**, 2608 (2005).

I.Ya. Liechtenstein, E.I. Shemchenko, V.A. Glazunova

FEATURES OF THE STRUCTURE OF THE $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$ FILMS PRODUCED WITH USING OF A DC-MAGNETRON

Features of the structure of carbon nitride films doped by tree-valence europium oxide in the course of growth performed with using of a DC-magnetron are studied. It is found that multi-layered carbon nanotubes can be formed in the films. The internal structure is associated with catalytic growth mechanism accompanied by the preceding seeding of the surface with metal particles. It is supposed that the emergence of this growth mechanism depends on the reducing chemical reactions between tree-valence europium oxide and carbon of the target. The formation of the characteristic nanotubes is determined by resonance processes on the growth surface that depend on the combination of the parameters of magnetron plasma including chemical composition and the substrate temperature.

Keywords: carbon nitride, nanostructured film, nanostructure, nanocolumns, nanotubes, DC-magnetron, plasma

Fig. 1. 2D TEM images of the $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$ films (sample 1) at varied magnification: *a* – top view, $\times 10000$; *b* – top view, $\times 30000$; in the insert – side view, $\times 30000$

Fig. 2. 2D TEM images of a multi-layered carbon nanotube in the $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$ film (sample 1): *a* – general view of the sample; *b* – external ($D_1 \sim 65\text{--}75$ nm) and internal ($D_2 \sim 13\text{--}19$ nm) diameter of the nanotube, $d = 25\text{--}30$ nm – nanotube wall thickness

Fig. 3. Scheme of formation of nanotubes in the $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$ films in the course of catalytic growth

Fig. 4. Encapsulated particles of the catalyst [10]

Fig. 5. 2D TEM images of the $\text{CN}_x\text{:Eu}_y\text{O}_z$ film (sample 2) at varied magnification: *a* – $\times 10000$; *b*, *c* – $\times 50000$