Министерство образования и науки Донецкой Народной Республики
Государственное учреждение
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»

В печать
22.02.2022

Подпись заверяю:
Учёный секретарь
ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
О.В. Прокофьева

ДОНЕЦКАЯ НАРОДНАЯ РЕСПУБЛИКА
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.А. ГАЛКИНА»
05420497
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

На правах рукописи

Шемченко Евгений Иванович

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЕВРОПИЯ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Донецк – 2022

Работа выполнена в Государственном учреждении «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк.

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, член-корреспондент НАНУ, профессор **Варюхин Виктор Николаевич** Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», советник при Дирекции
Официальные оппоненты:	**Милославский Александр Григорьевич** доктор физико-математических наук, профессор, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет», профессор кафедры теоретической физики и нанотехнологий **Николаенко Юрий Макарович,** кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», заведующий отделом теории электронных и кинетических свойств нелинейных систем
Ведущая организация:	**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет»**

Защита состоится « 28 » апреля 2022 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 01.015.01 при ГУ ДонФТИ по адресу: Донецк-114, ул. Розы Люксембург, 72, конференц-зал. Тел. факс: 342-90-18, e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГУ ДонФТИ по адресу: Донецк-114, ул. Розы Люксембург, 72, сайт ГУ ДонФТИ: www.donfti.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 01.015.01,
канд. физ.-мат. наук, ст.науч.сотр., доцент Т.Н. Тарасенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Материалы, легированные ионами редкоземельных металлов (РЗМ), являются ключевыми элементами современных устройств генерации, передачи, управления и визуализации оптических сигналов. На основе поликристаллических и стеклообразных матриц, легированных РЗМ, созданы различные типы твердотельных и волоконных лазеров, усилители оптических сигналов и множество других оптических приборов, широко применяющихся в современной технике.

В последнее время такие материалы находят своё применение как перспективные среды для создания элементов квантовых компьютеров, начиная от управляемых источников фотонов и заканчивая полной вычислительной ячейкой типа «ввод сигнала – вычислительный кубит – вывод сигнала», одним из значительных преимуществ которой является полная совместимость с современной полупроводниковой электронной базой.

Одним из наиболее широко используемых РЗМ является европий. Благодаря своим свойствам этот элемент широко применяется в лазерной технике – ионы европия служат для генерации лазерного излучения в видимой области спектра с длиной волны ~630 нм, поэтому европий используется для создания широкого круга твердотельных лазеров. Кроме этого, различные соединения европия активно используются в качестве люминофора в плазменных дисплеях смартфонов, телевизоров и другой электронной техники для усиления яркости цвета изображения. Еще одно применение европий нашел в медицине: катионы европия используются в качестве флуоресцентных зондов, а радиоактивные изотопы – при лечении некоторых форм рака.

Интенсивные исследования оптических свойств РЗМ как легирующей примеси привели к изучению практически всех перспективных оптических матриц, но эти исследования проведены в основном для объёмных образцов. Гораздо меньшее внимание получили наноразмерные оптические матрицы или наноразмерные системы вследствие их большого разнообразия и невысокой изученности происходящих в них процессов. Поэтому в последние десятилетия ведется активное изучение свойств различных наноструктурных сред как оптических матриц для ионов РЗМ. Основным преимуществом таких сред является сочетание в себе как собственных свойств химических элементов их составляющих, так и свойств, обусловленных низкой размерностью среды. При уменьшении размера элементов оптической матрицы происходит искажение структуры, влияющее на локальное окружение РЗМ, что изменяет их люминесцентные свойства, такие как квантовая эффективность, радиационное время жизни, безызлучательная релаксация, а также механизмы передачи энергии возбуждения.

В настоящее время среди всех наноразмерных систем особое внимание уделяется массивам многослойных углеродных нанотрубок, легированных редкоземельными ионами. Комбинация малых размеров углеродных нанотрубок и наличие легирующих примесей – люминесцентных центров – ионов редкоземельных элементов обеспечивает высокую эффективность и

стабильность люминесценции таких материалов по сравнению с органическими люминофорами, что способствует расширению потенциальных областей их применения. Также сочетания уникальных свойств многослойных углеродных нанотрубок и свойств легирующих ионов редкоземельных металлов, открывают большие возможности применения таких материалов в науке и технике. При этом легирование углеродной матрицы оксидами РЗМ с сохранением необходимой структуры матрицы является отдельной нетривиальной задачей.

Необходимо учитывать особенности электронного строения всех РЗМ, электроны *4f*-оболочки которых являются внутренними и не играют роли в образовании химических связей. Люминесценция РЗМ связана с электронными переходами внутри незаполненной *4f*-оболочки. Однако эти электронные переходы являются запрещенными для свободных ионов, так как для них нарушаются правила отбора по квантовым числам *n* и *l*.

Соответственно, чтобы обеспечить необходимые условия для люминесценции, нужно получить оптимальное лигандное окружение ионов РЗМ, при внедрении которых в матрицу, энергетические уровни ионов, например, слабо смещались, и происходило бы частичное смешение состояний разной четности ($4f^{n-1}$ и $5d$), что приводит в итоге к появлению электрических дипольных переходов внутри *4f*-оболочки, то есть люминесценции. Для этого достаточно обеспечить применение в качестве легирующих материалов готовых сочетаний РЗМ с необходимым лигандным окружением, то есть не чистых металлов, а оксидов РЗМ.

Таким образом, изучение структурных и оптических свойств углеродных нанотрубок, легированных оксидами РЗМ, имеет большое значение для их дальнейшего применения в различных областях науки и техники. Все вышесказанное обосновывает актуальность выбранной темы исследования.

Исследования, результаты которых представлены в диссертации, выполнены в отделе физики высоких давлений и перспективных технологий ГУ ДонФТИ в рамках плановых госбюджетных тем: «Формирование структуры и свойств перспективных многофункциональных материалов» (01.01.2019-31.12.2023, № гос. регистрации: 0119D000004) и «Физические основы формирования гибридных материалов с использованием высокого давления» (01.07.2014-31.12.2018, № гос. регистрации: 0117D000026).

Степень разработанности темы. Развитие современных технологий и возросшие требования к характеристикам оптических приборов, особенно в новых областях, таких как построение квантового компьютера, потребовали поиска новых материалов, которые могли бы усилить, или сочетать прежние свойства с новыми свойствами.

Свойства наноматериалов во многом определяются их структурой. При этом одно из главных преимуществ состоит в возможности синтеза наноматериалов из готовых функциональных химических блоков, что зачастую сталкивается с проблемой совместимости матрицы и такого функцио-

нального блока. В значительной степени проблему совместимости возможно снять применением новых или модернизированных методов синтеза.

Так, для активации РЗМ в матрице в качестве ближайшего лигандного окружения часто применяется кислород, который традиционными методами практически невозможно поместить в углеродную матрицу без деградации последней.

Решению ряда из перечисленных проблем посвящена настоящая диссертационная работа. В работе представлены экспериментальные результаты по синтезу с помощью магнетрона постоянного тока массивов многослойных углеродных нанотрубок, легированных оксидом европия в процессе роста, и изучению их структуры и оптических свойств.

Цель исследования. Целью диссертационной работы являлось установление корреляции структурных и оптических свойств плёнок нитрида углерода, легированных оксидом европия в процессе роста, полученных с помощью магнетрона постоянного тока, с технологическими режимами роста.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определение технологических режимов напылительной системы вакуумной установки ВУП-5М, которые являются значимыми для получения люминесцирующих плёнок;
- установление корреляции между параметрами работы магнетрона постоянного тока и свойствами получаемых плёнок нитрида углерода;
- определение влияния структуры плёнок (матрицы) на параметры люминесценции плёнок;
- предложена адаптированная физическая модель механизма роста углеродных нанотрубок в плёнках нитрида углерода, легированных оксидом европия.

Объект исследования. Корреляция технологических режимов работы магнетрона постоянного тока, процессов распыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени и характеристик люминесценции получаемых плёнок нитрида углерода, легированных оксидом европия.

Предмет исследования. Наноструктурные плёнки нитрида углерода, легированные в процессе роста оксидом европия, получаемые распылением углерод-металлооксидной мишени магнетроном постоянного тока.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

1. Получены плёнки нитрида углерода, легированные оксидом европия в процессе роста (CN_x:Eu_yO_z), путём распыления твёрдотельной металлооксидной углеродной мишени магнетроном постоянного тока без деградации наноструктуры плёнки.

2. Показано, что процесс формирования плёнок CN_x:Eu_yO_z, идёт путём трехфазной самоорганизации: на первом этапе формируются готовые углеродные ансамбли в виде отдельных графеновых плоскостей; на втором этапе формируется аморфный углеродный зародыш нанотрубки; на третьем этапе на основе каталитического действия аморфного углеродного зародыша и потока распыленного вещества мишени растут многослойные углеродные нанотрубки.
3. Определено, что интенсивность люминесценции полученных плёнок CN_x:Eu_yO_z определяется наноструктурной фазой в образцах и соответствует спектру люминесценции трёхвалентного иона европия.
4. Показано, что формирование наноструктурной фазы в плёнках CN_x:Eu_yO_z, непосредственно зависит от геометрии и технологических режимов работы напылительного узла.
5. Предложена физическая модель роста многослойных углеродных нанотрубок в плёнках CN_x:Eu_yO_z.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в диссертационной работе результаты расширяют существующие представления о факторах и механизмах, влияющих на рост многослойных углеродных нанотрубок, процессах роста плотноупакованных массивов нанотрубок, процессах взаимодействия РЗМ и углеродных наноструктур, люминесценции РЗМ в наноуглеродной матрице.

Они позволяют обосновать применение новых подходов в теоретическом описании процессов формирования углеродных наноструктурных объектов; применить новые методы получения сложных наноструктурных углеродных плёнок, легированных РЗМ, с оптимальным для люминесценции высокой интенсивности лигандным окружением.

Результаты, полученные в диссертации, применимы к широкому кругу методов синтеза углеродных наноматериалов, легированных оксидами металлов. Установленные в работе закономерности формирования углеродных наноструктурных объектов могут быть использованы в разработке широкого круга углеродных аморфных и наноструктурых материалов с заранее заданными свойствами, что позволяет существенно расширить области применения углеродных наноматериалов, включая области генерации, передачи и визуализации оптических сигналов.

Результаты работы могут быть использованы в научных организациях, занимающихся изучением свойств углеродных наноструктурных элементов, нанотрубок и исследованием углеродных наноструктур, легированных оксидами металлов.

Методология и методы исследования. Параметры, определяющие рост углеродных нанотрубок, устанавливались путём подстановки экспериментально полученных значений в теоретические модели.

Структура образцов, характеристики наноструктуры плёнок изучались методами электронной микроскопии, абсорбционной ИК-спектроскопии и

рентгеноструктурного анализа, а интенсивность люминесценции – методами люминесцентного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- усовершенствованная технология получения наноструктурных углеродных плёнок, легированных оксидом европия, на основе напылительного узла вакуумной установки с планарным магнетроном постоянного тока;
- корреляция технологических параметров напылительного узла и характеристик наноструктурных элементов плёнок CN_x:Eu_yO_z;
- зависимость люминесцентных свойств от характеристик наноструктуры в плёнках CN_x:Eu_yO_z;
- физическая трёхфазная модель формирования наноструктурных люминесцирующих плёнок CN_x:Eu_yO_z;
- физическая модель роста многослойных нанотрубок в плёнках CN_x:Eu_yO_z.

Степень достоверности. Достоверность полученных в диссертационной работе научных результатов и выводов обеспечивается корректным использованием взаимодополняющих современных методов исследования, адекватных решаемым задачам, и воспроизводимостью экспериментальных результатов, применением соответствующих компьютерных программ обработки экспериментальных данных. Подтверждается физически разумными значениями оценённых параметров моделей, а также согласием экспериментальных и расчётных данных между собой и с данными, полученными другими авторами.

Личный вклад соискателя. Все экспериментальные исследования структуры образцов, подготовка исходных материалов, настройка экспериментальной техники и приборов, получение образцов, представленных в диссертационной работе, выполнены лично соискателем или при его непосредственном участии. Также соискателем выполнена основная часть работы по анализу экспериментальных данных и оценке параметров модели, постановке задач и обсуждению результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлению публикаций. Соискатель непосредственно выступал с докладами на научных конференциях по материалам диссертационной работы. Во всех опубликованных по материалам диссертации работах соискатель принимал равноправное участие.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

1. 10-я международная конференция «Высокие давления 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты», Судак, Крым, Украина, 2008.
2. International Conference on Crystal Materials 2010 ICCM2010, Харьков, Украина, 2010.
3. «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург, Россия, 2010.

4. «Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наноструктур», МКФТТПН-XIV, Івано-Франківськ, Україна, 2013.
5. Третья российско–тайваньская школа-семинар "Нелинейная оптика и фотоника", Владимир – Суздаль, Россия, 2013.
6. 21-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА и ТЕХНОЛОГИИ – 2014», Санкт-Петербург, Россия, 2014.
7. Международная научно-техническая конференция студентов и молодых учёных «Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса», Донецк, ДНР, 2017.
8. XXVII Российская конференция по электронной микроскопии и 5-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов», Черноголовка, Россия, 2018.
9. 3-международная конференция «Донецкие чтения 2018: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», Донецк, ДНР, 2018.
10. 5-международная конференция «Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», Донецк, ДНР, 2020.
11. Международная научно-практическая конференция «Открытые физические чтения», Луганск, ЛНР, 2020.
12. 5-международная конференция «Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», Донецк, ДНР, 2020.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 статьях и 13 тезисах научных конференций.

Структура и объём диссертации соответствует целям и задачам исследования. Диссертация состоит из введения, четырёх разделов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы из 145 наименований. Работа изложена на 126 страницах и включает 52 рисунка и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана связь с научными темами, планами и программами, сформулированы цели и задачи, указаны предмет, объект и методы исследования. Отмечена научная новизна работы, практическое значение полученных результатов и личный вклад соискателя, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

В первой главе приведён обзор литературы по теме диссертационной работы, касающийся строения, структуры и свойств углеродных нанотрубок, а также способов их получения, и разработанность темы.

Важным аспектом исследования является связь свойств углеродных нанотрубок с их геометрическим строением и способом получения, наличия поверхностных неоднородностей и примесей в стенках нанотрубок.

Показано, что свойства однослойных углеродных нанотрубок (УНТ), которые представляют собой свёрнутые в бесшовный цилиндр графеновые плоскости, состоящие из правильных шестиугольников, или соответственно многослойных углеродных нанотрубок, которые представляют собой вложенные в друг друга цилиндры, определяются в том числе хиральностью трубок, то есть координатами радиус-вектора R в заданной на графеновой плоскости косоугольной системе координат, определяющего ориентацию оси трубки относительно графеновой плоскости и ее диаметр. Также показано, что возможно увеличение разнообразия свойств нанотрубок путём модифицирования УНТ, которое может быть осуществлено разными способами:

- заполнением внутренних полостей различными веществами, в том числе между слоями многослойных УНТ, изменяющими их электронные, магнитные или механические свойства;
- абсорбцией стенками УНТ различных функциональных групп;
- замещением части углеродных атомов в УНТ на атомы других элементов;
- частичным или полным «раскрытием» двойных связей на боковых поверхностях путем присоединения тех или иных реагентов;
- интеркаляцией (внедрением) или легированием атомов или молекул между стенками многослойных УНТ.

На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны экспериментальные методы, использованные в работе, и обоснован выбор объекта исследования.

Описаны принципы работы и влияние энергетических зон планарного магнетрона постоянного тока (DC-магнетрона) на распыление комбинированной углерод-металлооксидной мишени для получения углеродных наноструктурных элементов. С учетом того, что геометрия напылительного узла оказывает существенное влияние на формирование наноструктуры в плёнках CN_x:Eu_yO_z, приводится обоснование параметров напылительного узла: соотношение расстояний между катодом, анодом планарного магнетрона постоянного тока вакуумной установки и нагревателем с подложкодержателем. Также, на основе литературных данных, предложен механизм формирования из графита мишени отдельных ансамблей – графеновых плоскостей, которые взаимодействовали с азотом в качестве буферного газа и примесью, трехвалентным оксидом европия, в процессе распылении и в потоке распылённого вещества мишени.

Предложен вариант оптимизации настройки напылительного узла по величине яркости люминесценции получаемых плёнок, которая непосредственно связана с наличием наноструктуры в плёнках CN_x:Eu_yO_z. Тем самым, экспериментально были определены параметры напылительной системы вакуумной установки ВУП-5М и диапазон параметров работы планарного DC-магнетрона, при которых в получаемых образцах величина люминесценции максимальна.

Были выращены серии наноструктурных плёнок нитрида углерода, легированных трехвалентным оксидом европия – CN_x:Eu_yO_z, с толщиной (800÷1200) нм. Количество примеси, трёхвалентного оксида европия Eu_2O_3, также было постоянно, и зафиксировано в плёнке на уровне (3,0÷3,5)%.

С использованием экспериментально подобранных режимов напыления было получено более 700 образцов: с вариацией по току и напряжению разряда планарного DC-магнетрона; по температуре нагрева подложки.

Исследования структуры образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на электронном микроскопе JEM200A, а методами атомно-силовой микроскопии – с помощью зондовой лаборатории Ntegra Aura. Рентгеноструктурный анализ проводили фотометодом на основе длинноволнового *CrKα*-излучение с V-фильтром, чувствительным к регистрации диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности, с последующим микрофотометрированием.

Методами абсорбционной инфракрасной микроскопии, которая проводилась на ИК-Фурье спектрофотометре Nicolet 300 (диапазоном измерения 440 – 4000 $см^{-1}$), были исследованы электронные связи в плёнках, что позволило определить не только соотношение аморфной и наноструктурной фаз в плёнках, но и типы химических связей в образце.

Методами люминесцентного анализа была исследована структура спектров люминесценции, относительная амплитуда по отношению к образцовому спектру трёхвалентного оксида европия, в зависимости от параметров работы планарного DC-магнетрона.

Использованные в работе методы исследования структуры, электронных связей и люминесценции отвечают поставленным в работе задачам и широко используются для исследований углеродных плёнок.

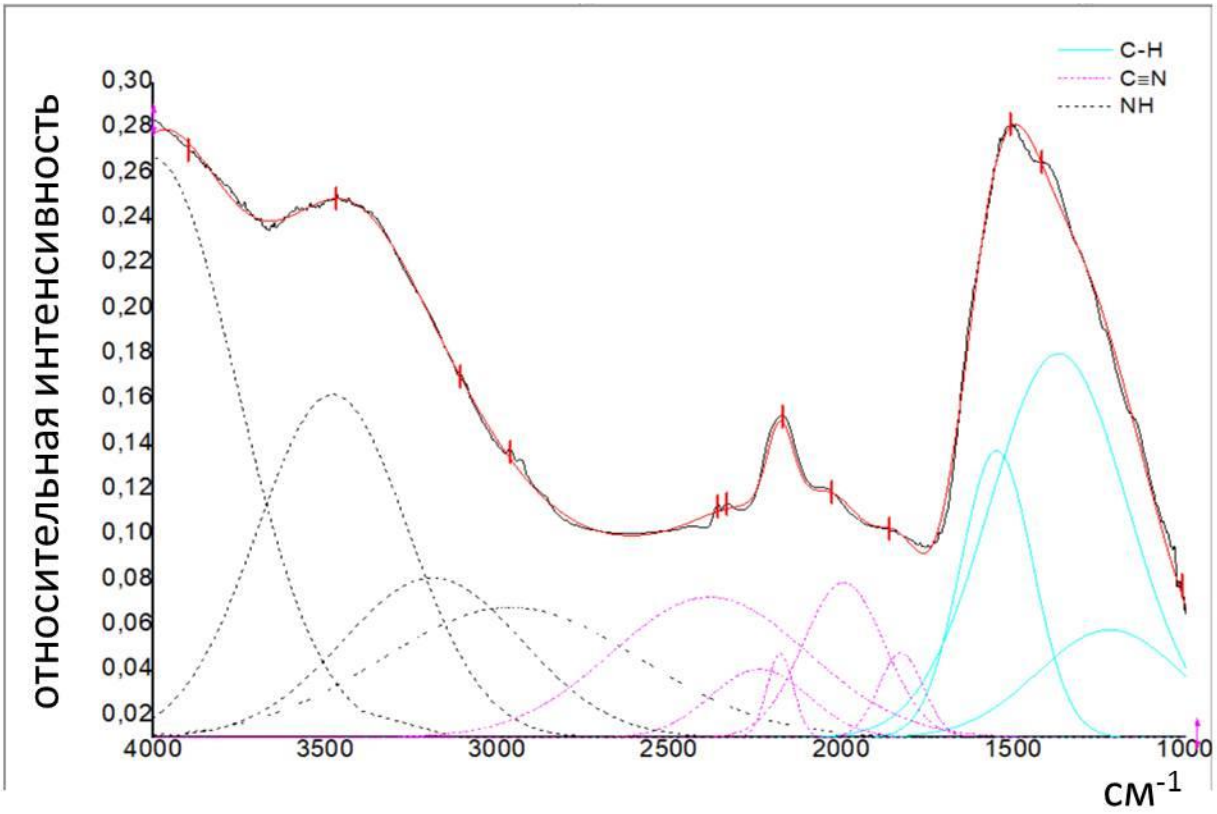
В третьей главе приведены исследования особенностей структуры полученных образцов, влияющих на яркость люминесценции.

При определении диапазона параметров работы планарного DC-магнетрона для получения плёнок с максимальной яркостью люминесценции и учитывая, что процессы безызлучательной релаксации особенно развиты в плёнках с аморфной структурой, была произведена оценка влияния аморфной составляющей плёнок на яркость люминесценции, с помощью методов абсорбционной инфракрасной микроскопии.

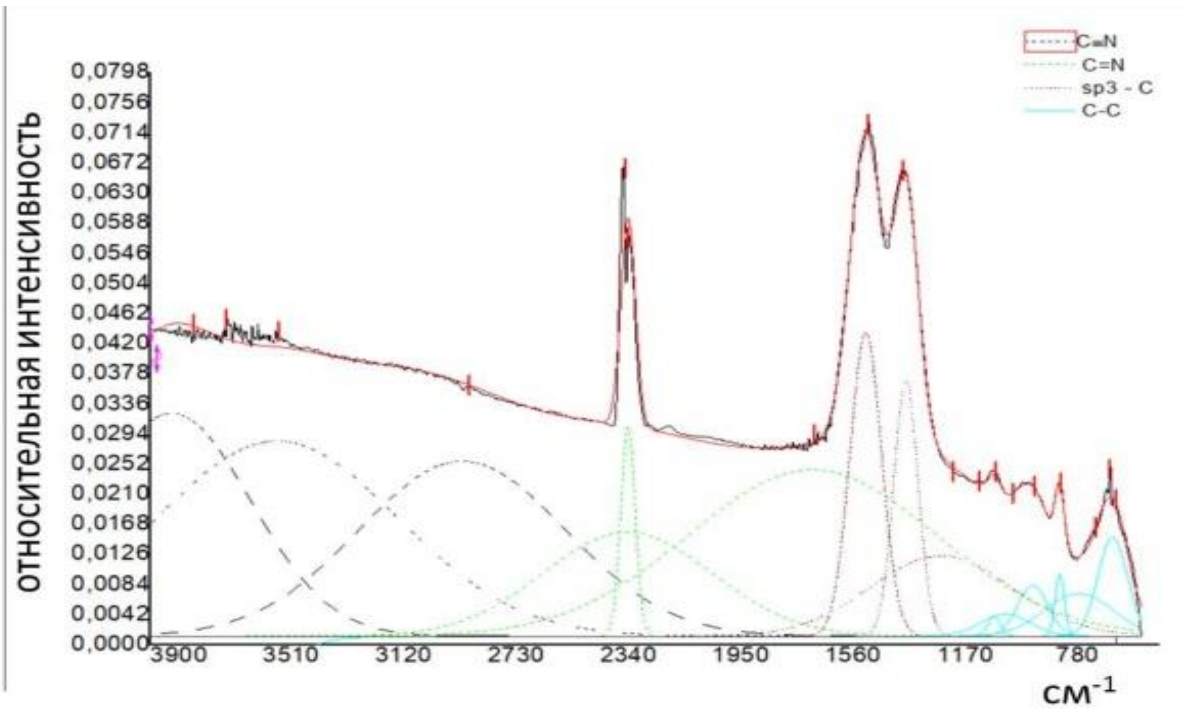
Данный метод позволяет определить величину энергии связи между ядрами химических элементов в плёнке. Таким образом, учитывая литературные данные, возможно, связать экспериментально полученные типы хи-

мических связей с образованием ими определённой структуры – аморфной или упорядоченной. Это позволяет качественно оценить величину аморфной составляющей плёнок, и определить её влияние на яркость люминесценции.

На рисунке 1 приведены типичные спектры серий плёнок CN_x:Eu_yO_z, полученных при малой плотности потока распылённого вещества мишени, что соответствует нижней границе стабильного диапазона работы планарного DC-магнетрона, и составляет ~40 мА (образец №1), и при большой плотности потока распылённого вещества мишени, что соответствует верхней границе стабильного диапазона работы планарного DC-магнетрона, и составляет ~65 мА (образец №2).



№1



№2

Рисунок 1. – Абсорбционный ИК-спектр образцов № 1 и № 2 (чёрная линия), разложенный по гауссовым компонентам (цветные линии) с результирующей кривой разложения (красная линия).

Полученные абсорбционные ИК-спектры образцов, рисунок 1, можно поставить в соответствие с суперпозицией величин энергии всех химических связей в плёнках CN_x:Eu_yO_z. Для определения отдельных соответствующих химических связей необходимо разложить экспериментальный график на составляющие его компоненты, максимумы которых будут соответствовать величинам энергии химических связей. Разложение было проведено (рисунок 1 – цветные линии), и в качестве проверки были построены результирующие кривые – красные линии, которые совпали с экспериментальными графиками с достаточной точностью. Результат разложения приведён в таблице 1.

Максимумы компонентов полученного разложения, лежащие преимущественно в диапазоне от 4000 см$^{-1}$ до 2500 см$^{-1}$, образуют в подавляющем большинстве случаев аморфные структуры. Оказалось, что при малых плотностях потока распылённого вещества мишени образуется плёнка с большим количеством аморфной фазы (образец № 1), а при больших плотностях потока распылённого вещества мишени плёнка (образец № 2), состоящая из плотно упакованных массивов углеродных многослойных нанотрубок. Таким образом, было обнаружено, что с увеличением плотности потока распылённого вещества мишени в аморфных плёнках появляются сначала одиночные многослойные УНТ с дальнейшим увеличением их количества вплоть до плёнок полностью состоящих их многослойных УНТ.

Таблица 1

Значения максимумов гауссовых компонент при разложении абсорбционных ИК-спектров образцов № 1 и № 2 и соответствующие им химические связи.

Характерный для химической связи диапазон, $см^{-1}$	Связь	Длина волны (образец №1) $см^{-1}$	Длина волны (образец №2) $см^{-1}$
3000–3700	O-H	3558	
2200	C≡N	2333–2180	2240
1500–2000	N-H	2038	
1500–2000	C=N	1532	1500
1000–1500	C-N	1395	1383
1000–1500	sp^3 – C	1134	1067
1000	C-C		958, 841, 665

Во всех образцах в процессе исследования контролировалась интенсивность люминесценции. Её величина сравнивалась с интенсивностью люминесценции чистого трёхвалентного оксида европия, который был взят как эталон − 100%, и применяемого в качестве примеси. Соответственно образец № 1 имел интенсивность люминесценции более чем в 10^3 раз меньше по сравнению с интенсивностью люминесценции чистого Eu_2O_3, а образец № 2 имел интенсивность люминесценции почти 90% по сравнению с интенсивностью люминесценции чистого Eu_2O_3.

Учитывая экспериментально полученную зависимость интенсивности люминесценции от структуры образцов, методами просвечивающей электронной микроскопии были исследованы характеристики наноструктуры пленок. С помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM200A были оценены форма, размеры и внутренняя структура отдельных многослойных УНТ.

Оказалось, что углеродные нанотрубки имеют длину на всю толщину плёнки (до 1200 нм), при этом переходный слой «плёнка-подложка» обнаружен не был. В среднем диаметр единичной многослойной УНТ у основания на поверхности подложки составлял от 20 нм до 80 нм. Трубки могут формировать пучки из нескольких штук преимущественно с диаметром пучка от 120 нм до 450 нм.

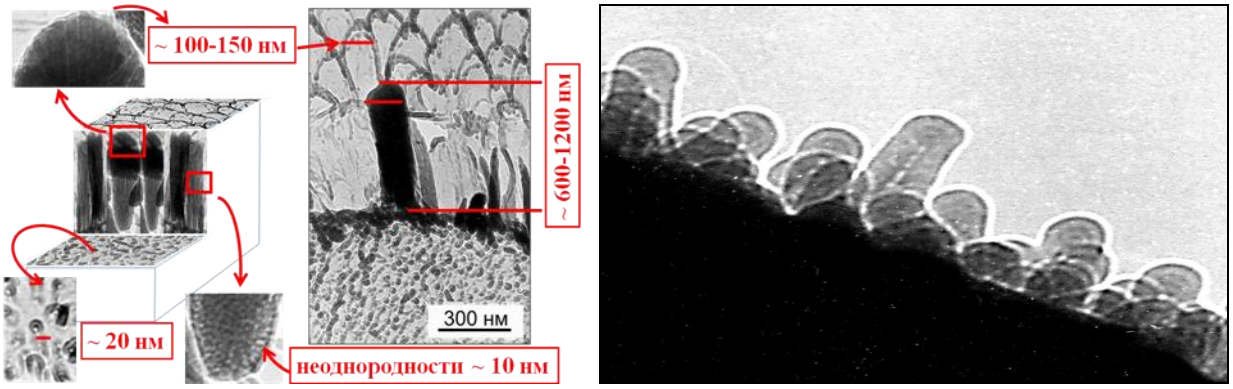
При анализе внутренней структуры трубок было определено, что они представляют собой многослойные УНТ с толщиной стенки около 20 нм и пустотелым центральным каналом порядка 20 нм. На конце трубки находится каталитическая аморфная капля углерода, которая обеспечивает рост такого вида трубок.

Такая структура типична для многослойной УНТ, которая растёт с образованием каталитической зародышевой капли. В работе предложена схема роста таких трубок на основе адаптированной теории роста многослойной

УНТ с предварительным засеванием подложки металлическими каплями-катализаторами.

В начальный момент попадания распылённого вещества мишени на поверхность подложки в виде ансамблей, включающих в себя графеновые плоскости углеродной мишени, последние преобразуются в аморфную глобулу. Следующие графеновые плоскости, попадающие на поверхность аморфной глобулы, не сливаются с ней, вследствие того, что она имеет более низкую температуру по сравнению с ними. В результате, через непродолжительное время аморфная углеродная глобула оказывается в «чехле» из графеновых плоскостей. Из-за того, что вся эта система стремится принять минимальную энергию, и вследствие капиллярного эффекта, действующего на углеродную аморфную глобулу, она выталкивается на поверхность относительно графеновых плоскостей, тем самым стимулируя сращивание графеновых плоскостей в единую поверхность многослойной УНТ. Таким образом, аморфная углеродная глобула, образовавшаяся на поверхности подложки, превращается в каплю-катализатор роста многослойной УНТ.

На рисунке 2 приведены типичные изображения плёнок CN_x:Eu_yO_z:



а б

Рисунок 2. – 2-D изображения плёнок CN_x:Eu_yO_z, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии, JEM200A: а – сросток многослойных УНТ; б – отдельные многослойные УНТ с каталитическим аморфным углеродным зародышем.

Для подтверждения наличия аморфной фазы были проведены исследования образцов методами рентгеноструктурного анализа с использованием фотометода в длинноволновом фильтрованном CrKα-излучении, чувствительном к регистрации диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности, с последующим микрофотометрированием. Проведённый анализ показал, что дифракционные картины образцов многослойных УНТ представляют собой суперпозицию рассеяния рентгеновских лучей от атомных группировок с различным масштабом упорядочения. Были обнаружены дифракционные максимумы от углеродной фазы C_d, которые могут быть связаны с графеновыми стенками многослойной УНТ, от фазы цианидов типа $C_{1-x}N_x$, которые могут быть связаны как с примесным азотом, так и с аморф-

ной углеродной каплей на вершине многослойной УНТ, и от трехвалентного оксида европия Eu_2O_3. Определяя полуширину дифракционных максимумов и углы, учитывая известную длину волны для CrK_a – излучения по методике Л.И. Китайгородского, была сделана оценка линейного размера кластеров из соотношения

$$D = 3 \times \frac{\lambda}{4\pi\eta},$$

где λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, η – безразмерный коэффициент, связывающий размеры характерного кластера с шириной диффузного максимума при учёте геометрических параметров регистрирующей рентгеновской камеры. Размеры предполагаемой ростовой глобулы составили около 10 нм, что достаточно хорошо совпадает с экспериментальными данными, полученными другими методами.

Морфология поверхности плёнок исследовалась методами атомно-силовой микроскопии с помощью зондовой лаборатории Ntegra Aura. Были получены 2-D и 3-D изображения, которые обрабатывались методами математического анализа в программе «Image Analysis» NT-MDT. Для адекватного результата анализа выбиралась предполагаемая форма неоднородностей на поверхности образцов. В данном случае были выбраны неоднородности с формой близкой к кругу в поперечном сечении с длиной существенно большей их диаметра, то есть с формой близкой к форме многослойной УНТ. Все другие предполагаемые формы неоднородностей приводили к результатам, не имеющим физического смысла.

Было определено, что многослойные УНТ располагаются по образцу в произвольном порядке, независимо друг от друга. В образце № 1 растут трубки диаметром преимущественно 20 нм – 40 нм, что соответствует единичным или сдвоенным многослойным УНТ, с высотой преимущественно 50 нм – 80 нм. А в образце № 2 растут трубки преимущественно диаметром 4 нм – 6 нм и высотой 5 нм – 15 нм (рисунок 3).

Такая зависимость геометрических размеров трубок хорошо объясняется травящим действием кислорода примеси – при больших токах происходит более полная диссоциация молекулы трёхвалентного Eu_2O_3 с большим количеством свободного кислорода в распыляемом углеродном потоке. Соответственно доля углерода в потоке уменьшается, трубки становятся тоньше и короче. При этом характерная для многослойных УНТ аморфная фаза, которая может присутствовать на внешних стенках, травится быстрее, делая структуру углеродных нанотрубок более совершенной.

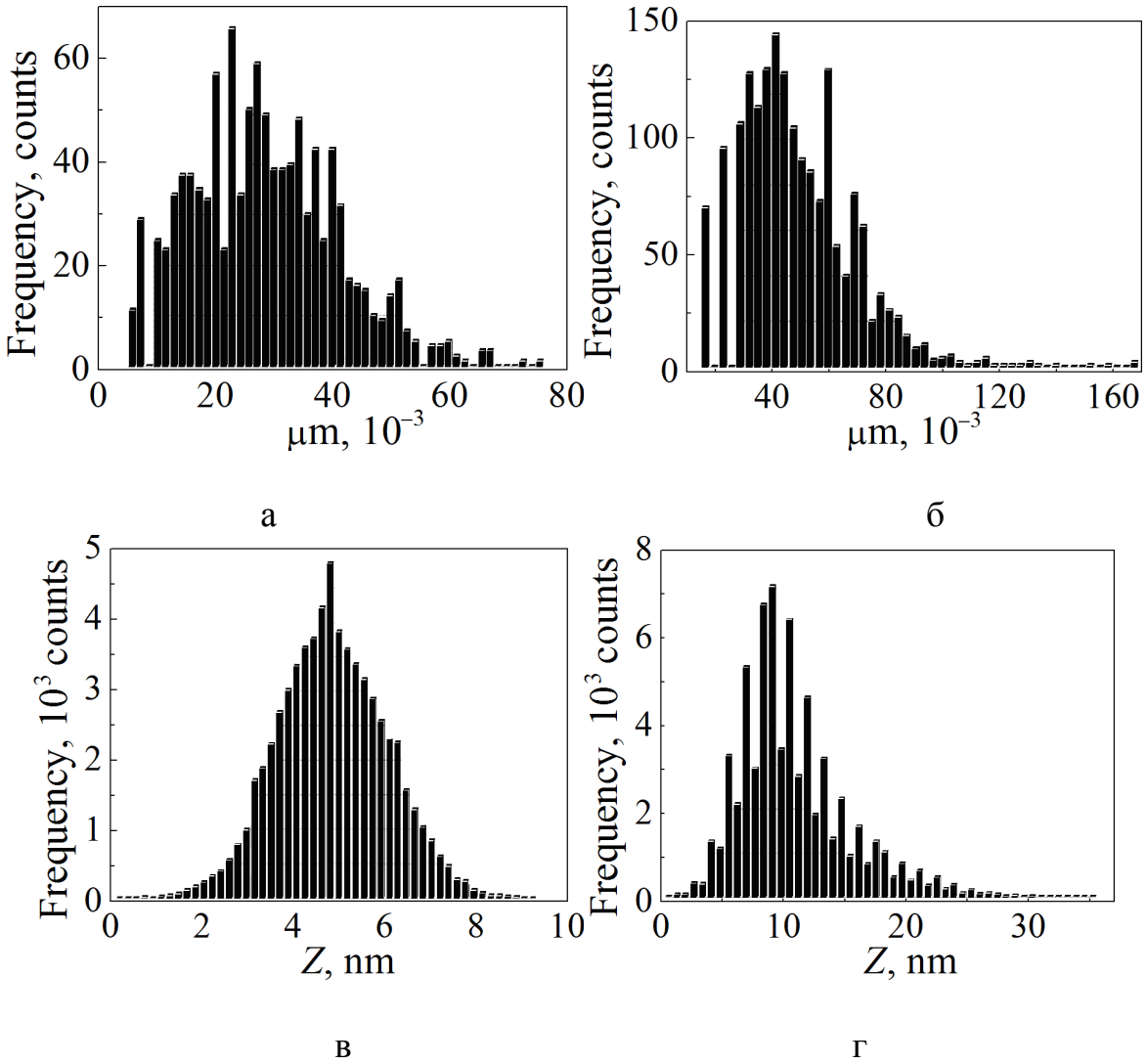


Рисунок 3. – Гистограммы распределения характеристик неоднородностей для образцов №1 и №2: а, б – диаметр; в,г – длина многослойных УНТ соответственно.

В качестве экспресс метода быстрого определения характеристик поверхности плёнок нитрида углерода, легированных европием, был применен метод отображающей эллипсометрии и проведены экспериментальные исследования для обоснования критериев его возможного применения. Было рассмотрено две модели: одного однородного слоя на некоторой подложке и большого количества однородных слоев на некоторой подложке.

Так как плёнки CN_x:Eu_yO_z представляют собой плотноупакованные массивы многослойных УНТ, то необходимые условия для применения этого метода, такие как однородность и изотропность слоя, бесконечная протяженность по площади, т.е. отсутствие вариаций поля в этих направлениях, с определёнными ограничениями могли быть соблюдены.

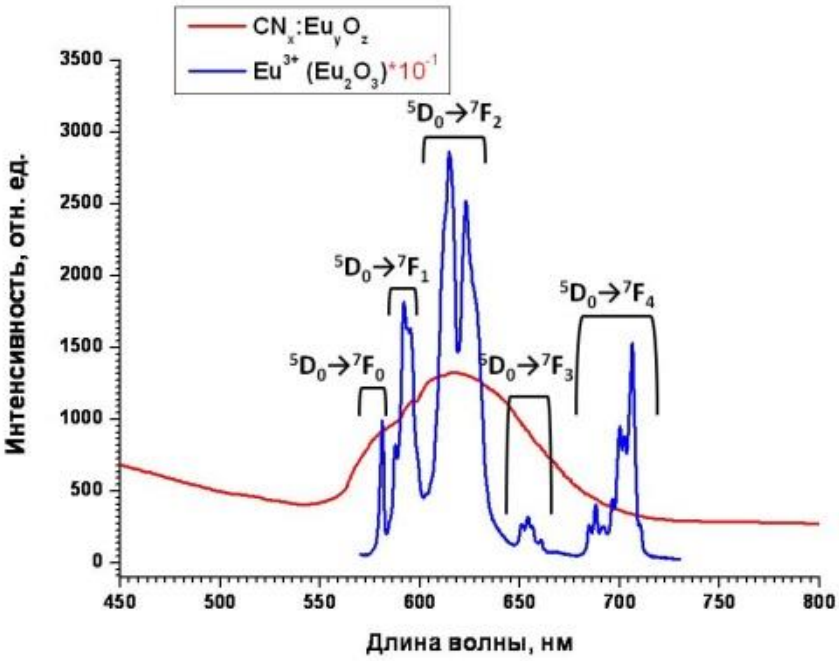
Однако оказалось, что при вычислении оптических характеристик плёнок, их значения потеряли физический смысл. Таким образом, данный метод к плёнкам нитрида углерода, легированным в процессе роста оксидом европия, полученным с помощью магнетрона постоянного тока, неприменим из-за нарушения базовых условий применимости метода.

В четвёртой главе приведены результаты исследований характеристик люминесценции плёнок CN_x:Eu_yO_z в зависимости от условий получения.

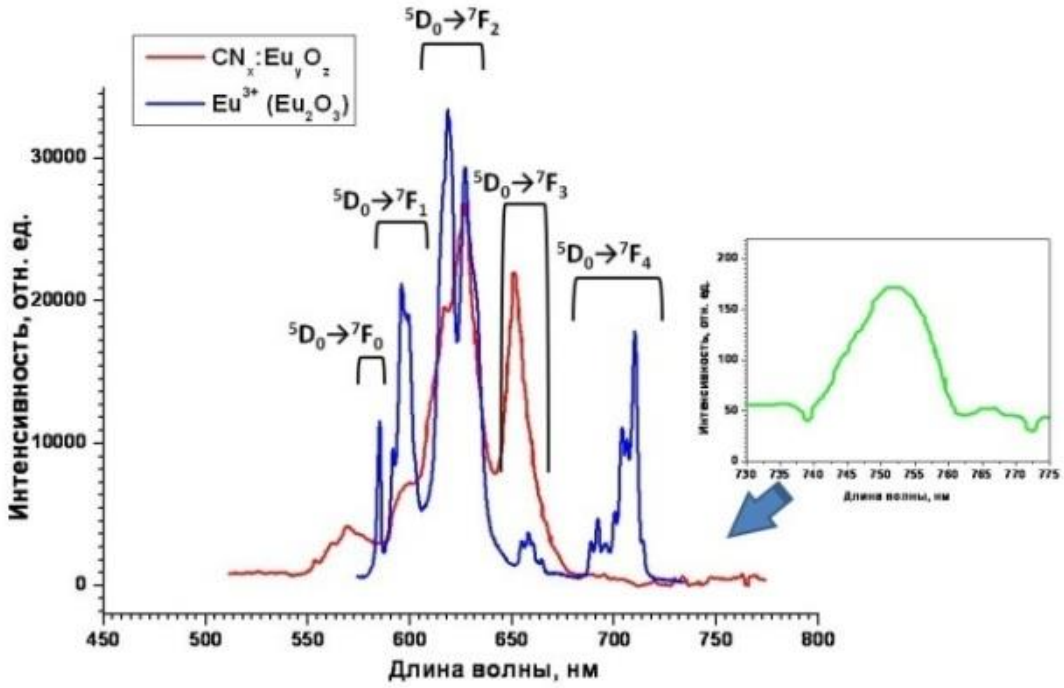
Параметры люминесценции измерялись на установке, собранной на базе монохроматоров МДР-2, ФЭУ-112, с максимальной полосой чувствительности от 200 до 900 нм.

При возбуждении в собственной полосе поглощения европия (345÷355) нм, люминесценция фиксировалась на уровне ошибки измерения приборов. Так как образцы легировались готовыми комплексами Eu_yO_z, где в роли активатора, то есть сенсибилизатора, выступает кислород, то в качестве длины волны возбуждения была взята середина полосы поглощения иона кислорода O^2 – 296 нм. Для сравнения при измерении уровня люминесценции был взят спектр люминесценции того же оксида европия, который применялся для легирования получаемых плёнок нитрида углерода.

Было обнаружено, что в образце № 1 с большой долей аморфной фазы спектр люминесценции не структурирован по соответствующим электронным переходам иона европия и представляет собой сплошную полосу от 550 нм до 760 нм (рисунок 4). При возрастании количества наноструктурной фазы в пленке, вплоть до полностью состоящей из плотноупакованных многослойных УНТ – образец № 2, в спектрах люминесценции появляются электронные переходы, соответствующие иону Eu^{3+}: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (рисунок 4):



№1



№2

Рисунок 4. – Спектры люминесценции плёнок CN_x:Eu_yO_z: красный – образцы № 1 и № 2, эталонный спектр чистого Eu_2O_3 – синий. На вкладке (зеленая линия) показана люминесценция, обусловленная размерностью матрицы.

Основные свойства трёхвалентного иона европия, связанные с люминесценцией, как и для всех других ионов РЗМ, определяются внутри конфигурационными переходами между $4f^n$-состояниями, а также межконфигурационными переходами между $4f^n$- и $5d$- состояниями. Благодаря наличию у редкоземельных ионов полностью заполненных $5s^2$- и $5p^6$- оболочек, электроны, находящиеся на уровнях $4f^n$- оболочки, практически полностью экранированы от влияния внешнего лигандного окружения. При этом влияние внешних $5s^2$- и $5p^6$- оболочек объясняется не столько их экранирующей ролью, сколько тем, что электроны $4f$- оболочки имеют достаточно малый радиус волновых функций.

Возбужденная смешанная $4f$- ↔ $4f^{n-1}5d$- конфигурация образуется в результате межконфигурационного электронного перехода из основного состояния $4f^n$- конфигурации в пустую $5d$- оболочку редкоземельного иона. В смешанной $4f^{n-1}5d$ конфигурации облако $5d$- электрона является внешним, поэтому лигандное окружение оказывает на него сильное влияние.

Переходы $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ (то есть переходы между термами основной $4f^n$- конфигурации и термами смешанной $4f^{n-1}5d$ конфигурации), проявляющиеся в спектрах люминесценции, по своему характеру резко отличаются от описанных выше переходов внутри экранированной $4f^n$- конфигурации. Межконфигурационные переходы $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-15}d$ 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.

Другими словами, чтобы получить такую смешанную конфигурацию, необходимо активировать ион РЗМ соответствующим лигандным окружением, что достигается присутствием в матрице ионов фтора, хлора, кислорода, реже азота или углерода.

Приведённые на рисунке 4 спектры соответствуют классическому спектру трёхвалентного иона европия Eu^{+3}. Как видим, он не изменил валентности, несмотря на разложение оксида европия в плазме тлеющего разряда планарного магнетрона постоянного тока, а также на химические взаимодействия с продуктами распыляемой мишени и буферной атмосферой.

На рисунке 4 хорошо видно смещение линий люминесценции иона европия в плёнке относительно таковых для чистого оксида европия, а также большая разница в амплитуде этих линий. Первое объясняется влиянием 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. Возрастание яркости люминесценции хорошо объясняется двумя факторами. Первый фактор – это минимизация безызлучательных процессов в матрице вследствие того, что матрица состоит из одинаковых структурных элементов – многослойных УНТ. Процессы обмена энергией между элементами минимальны, что характерно именно для многослойных УНТ вследствие наличия аморфного углерода на внешний поверхности нанотрубок и, соответственно, резкого различия структуры стенок многослойных УНТ и аморфного углерода. Второй фактор – это обогащение ростовой глобулы аморфного углерода на вершине многослойной УНТ легирующей примесью – европием, в отличие от образцов с большой частью аморфной фазы, в которых примесь распределена равномерно по всему объему пленки. Вследствие этого минимизируются потери как энергии возбуждения, так и энергии люминесценции.

В заключении в тезисной форме представлены основные результаты диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что рост и структурные характеристики многослойных углеродных нанотрубок в пленках CN_x:Eu_yO_z зависят от определённого диапазона технологических параметров напылительного узла и планарного магнетрона постоянного тока.
2. Показано, что количество многослойных углеродных нанотрубок в пленках CN_x:Eu_yO_z увеличивается с возрастанием плотности потока распыленного вещества комбинированной углерод-металлооксидной

мишени планарного магнетрона постоянного тока, который коррелирует с током магнетрона.

3. Показано, что интенсивность люминесценции возрастает при увеличении количества и совершенства наноструктурной фазы в плёнках CN_x:Eu_yO_z.
4. Установлено, что увеличение однородности размеров многослойных углеродных нанотрубок приводит к увеличению яркости люминесценции.
5. Определено, что в процессе роста пленок CN_x:Eu_yO_z, реализуется процесс трехфазной самоорганизации: на первом этапе формируется готовые углеродные ансамбли в виде отдельных графеновых плоскостей; на втором этапе формируется аморфный углеродный зародыш нанотрубки; на третьем этапе на основе каталитического действия аморфного углеродного зародыша и потока распыленного вещества мишени растут многослойные углеродные нанотрубки.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Фазовые переходы в системе CN_x-Co при изменении температуры роста пленок [Текст] / З.А. Самойленко, Е.И. Пушенко, Н.Н. Ивахненко, В.Н. Варюхин, Е.И. Шемченко // Журнал технической физики. – 2005. – Т.78, №8. – С. 132-138.
2. Электронные и оптические свойства аморфных пленок a-C< N> с гранулированной структурой [Текст] / В.Н. Варюхин, Т.А. Дьяченко, В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, А.Л. Плехов, Е.И. Шемченко / Письма в журнал технической физики. – 2005. – Т.31, №6. – С. 1-8.
3. Оптическая спектроскопия алмазоподобных слоёв нитрида углерода [Текст] / В.В. Свиридов, Н.А. Радкевич, Е.И. Шемченко, А.А. Вельченко // Вестник Кременчугского государственного политехнического университета им. Михаила Остроградского – 2008, №5(52). – С. 85-88.
4. Formation of Nanocolumnar Structures under Magnetron Growth of Europium-oxide-doped Carbon Nitride Films [Текст] / E.I. Shemchenko, K.V. Gumennyk, V.V. Rumyantsev // Journal of Nanoscience with Advanced Technology. – 2015, №1. – P. 1-5.
5. Элипсометрическое изображение как критерий выбора модели слоя CN_x:Eu_yO_z на SiO2 [Текст] / В.В. Свиридов, Е.И. Шемченко, И.Я. Вербенко, А.А. Павелко // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля – 2017, №2-1(4) – С. 240-246.
6. Оптические свойства алмазоподобных плёнок CN_x , активированных европием [Текст] / Ю.В. Техтелев, В.В. Свиридов, Е.И. Шемченко, С.В. Кара-Мурза // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля – 2018, №5(11) – С. 110-114.
7. Люминесценция и модель роста наноколонарных плёнок CN_x:Eu_yO_z, полученных на магнетроне постоянного тока [Текст] / Е.И. Шемченко, В.И. Кириченко, А.Н. Гангало // Физика и техника высоких давлений. – 2017. – Т.27, №2. – С. 27-36.
8. Некоторые особенности морфологии поверхности наноструктурных плёнок нитрида углерода, легированных оксидом европия [Текст] / Е.И. Шемченко, И.Я. Лихтенштейн // Физика и техника высоких давлений. – 2019. – Т.29, №2. – С. 63-71.
9. Особенности структуры плёнок CN_x:Eu_yO_z , полученных с помощью магнетрона постоянного тока [Текст] / И.Я. Лихтенштейн, Е.И. Шемченко, И.Я. Глазунова // Физика и техника высоких давлений. – 2020. – Т.30, №2. – С. 81-87.
10. Самоорганизация размерного и концентрационного разнообразия в кластеризованной структуре пленок CN_x: Eu_yO_z [Текст] / З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, Е.И. Пушенко, В.Н. Варюхин, Е.И. Шемченко // Журнал технической физики. – 2020. – Т.90, №2. – С. 319-324.
11. Механизм формирования внутренней структуры в многослойных углеродных нанотрубках, полученных на DC-магнетроне [Текст] /

И.Я. Лихтенштейн, Е.И. Шемченко, В.Н. Варюхин // Физика и техника высоких давлений. – 2021. – Т.31, №4. – С. 42–47.

12. Алмазоподобные плёнки нитрида углерода, легированные оксидом европия / Е.И.Шемченко, А.А. Яковец, В.В. Свиридов // 10-я международная конференция «Высокие давления 2008. Фундаментальные и прикладные аспекты», 16-18 сентября 2008, Судак, Крым, Украина, – С.205.
13. Наноструктурные алмазоподобные плёнки, полученные в атмосфере азота [Текст] / Е.И. Шемченко, В.В. Свиридов, А.А. Яковец // International Conference on Crystal Materials 2010 ICCM2010, 31 мая - 03 июня 2010, Харьков, Украина, – С. 76-77.
14. Наноструктурные алмазоподобные углеродные плёнки, легированные Eu_2O_3 [Текст] / Е.И. Шемченко, А.А. Яковец // «Нанотехнологии функциональных материалов», 22-24 сентября 2010, Санкт-Петербург, Россия, – С.125.
15. Наноструктурные алмазоподобные углеродные плёнки, легированные Eu_2O_3 [Текст] / Е.И. Шемченко, В.М. Варюхін, Р.В. Шалаєв [et al] // «Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наноструктур», МКФТТПН-XIV 20-25 травня 2013, Івано-Франківськ, Україна, – С. 230.
16. Алмазоподобные плёнки нитрида углерода, легированные оксидом европия в процессе роста [Текст] / Е.И. Шемченко, В.В. Румянцев, С.А. Федоров, М.В. Проскуренко // Третья российско–тайваньская школа-семинар "Нелинейная оптика и фотоника", 14 – 18 июня 2013, Владимир – Суздаль, Россия, – С. 234-235.
17. Наностуктурные плёнки нитрида углерода, легированные оксидом европия / В.В. Свиридов, Е.И. Шемченко, А.А. Яковец // 21-я Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «ВАКУУМНАЯ ТЕХНИКА и ТЕХНОЛОГИИ – 2014», 17 – 19 июня 2014, Санкт-Петербург, Россия, – С. 178.
18. Особенности наноструктуры плёнок нитрида углерода, легированных оксидом европия в процессе роста [Текст] / Е.И. Шемченко, В.И. Глазунова // XXVII Российская конференция по электронной микроскопии и 5-я Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов», 26-30 августа 2018, Черноголовка, Россия, – С. 422-423.
19. Наноструктурные плёнки нитрида углерода, легированные оксидом европия. [Текст] / Е.И. Шемченко, А.Г. Петренко // 3-международная конференция «Донецкие чтения 2018: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», 25 октября 2018, Донецк, ДНР, Т1, – С. 96-96.
20. Изучение зависимости морфологии и структуры плёнок нитрида углерода, легированных редкоземельными металлами, от условий получения [Текст] / В.А. Пожалов , Е.И. Шемченко, А.Г. Петренко // Международ-

ная научно-техническая конференция студентов и молодых учёных «Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса», 17-20 октября 2017, Донецк, ДНР, Т1, – С.170-172.

21. Исследование структуры углеродных плёнок, легированных оксидом европия, на основе ИК-спектров поглощения [Текст] / В.И. Кириченко, Е.И. Шемченко, А.Г. Петренко // Международная научно-техническая конференция студентов и молодых учёных «Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса», 17-20 октября 2017, Донецк, ДНР, Т1, – С. 148-149.
22. Исследование структуры плёнок CN_x:Eu_yO_z на основе ИК-спектров поглощения [Текст] / А.А. Занозин, А.Г. Петренко, Е.И. Шемченко // 5-международная конференция «Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», 17-18 ноября 2020, Донецк, ДНР, Т1, – С.96-97.
23. Люминесценция ионов Eu^{3+} в плёнках CN_x:Eu_yO_z, полученных с помощью DC-магнетрона [Текст] / Е.И. Шемченко, А.А. Яковец // Международная научно-практическая конференция «Открытые физические чтения», 16-17 октября 2020, Луганск, ЛНР, – С.15-16.
24. Исследование структурообразования плёнок CN_x:Eu_yO_z при различных параметрах работы DC-магнетрона. / Е.И. Шемченко, И.Я. Лихтенштейн // 5-международная конференция «Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», 17-18 ноября 2020, Донецк, ДНР, Т1, – С.104-106.

АННОТАЦИЯ

Шемченко Е. И. Структурные и оптические свойства плёнок нитрида углерода, легированных оксидом европия – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния – Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк, 2022.

Исследованы механизмы формирования многослойных углеродных нанотрубок в плёнках нитрида углерода, легированных трёхвалентным оксидом европия в процессе роста. Показано, что процесс роста таких плёнок нитрида углерода идёт путём трехфазной самоорганизации: на первом этапе формируется готовые углеродные ансамбли в виде отдельных графеновых плоскостей; на втором этапе формируется аморфный углеродный зародыш нанотрубки; на третьем этапе на основе каталитического действия аморфного углеродного зародыша и потока распыленного вещества мишени растут многослойные углеродные нанотрубки.

Экспериментально показано, что интенсивность люминесценции полученных плёнок CN_x:Eu_yO_z прямо пропорциональна количеству наноструктурной фазы и соответствует спектру люминесценции трёхвалентного иона европия Eu^{+3}.

Предложена модель роста многослойных углеродных нанотрубок для процесса роста плёнок, получаемых путём ионно-плазменного сораспыления твёрдотельной комбинированной металлооксидной мишени планарного магнетрона постоянного тока. Показано, что для формирования многослойных углеродных нанотрубок необходимо образование зародышевой аморфной углеродной глобулы, что согласуется с экспериментальными и литературными данными.

Ключевые слова: плёнки нитрида углерода, люминесценция, оксид европия, графен, наноструктура.

ABSTRACT

Shemchenko E. I. Structural and optical properties of carbon nitride films doped with europium oxide - Manuscript.

Thesis for a Candidate's degree in Physics and Mathematics in specialty 01.04.07 – condensed matter physics – Public Institution “A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering”, Donetsk, 2022.

The mechanisms of the formation of multilayer carbon nanotubes in films of carbon nitride doped with trivalent europium oxide during growth are investigated. It is shown that the growth process of such films of carbon nitride proceeds by means of three-phase self-organization: at the first stage, ready-made carbon en-

sembles are formed in the shape of separate graphene planes; at the second stage, an amorphous carbon nanotube nucleus is formed; at the third stage, multilayer carbon nanotubes grow on the basis of the catalytic action of the amorphous carbon nucleus and the flow of the target sputtered substance.

It has been shown experimentally that the luminescence intensity of the obtained CN_x: Eu_yO_z films is directly proportional to the amount of the nanostructured phase and corresponds to the luminescence spectrum of the trivalent europium ion Eu^{+3}.

A model for the growth of multilayer carbon nanotubes is proposed for the growth of films obtained by ion-plasma co-sputtering of a solid-state combined metal oxide target of a planar DC-magnetron. It is shown that for the formation of multi-walled carbon nanotubes, the formation of a nucleus amorphous carbon globule is necessary, which is consistent with experimental and literature data.

Keywords: carbon nitride films, luminescence, europium oxide, graphene, nanostructure.