

## Самоорганизация размерного и концентрационного разнообразия в кластеризованной структуре пленок $CN_x : Eu_y O_z$

© З.А. Самойленко,<sup>1</sup> Н.Н. Ивахненко,<sup>1,2</sup> Е.И. Пушенко,<sup>1</sup> Е.И. Шемченко,<sup>1</sup> В.Н. Варюхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
83114 Донецк, Украина

<sup>2</sup> Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского,  
83050 Донецк, Украина  
e-mail: yulduz19.77@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2019 г.

В окончательной редакции 2 июня 2019 г.

Принято к публикации 11 июня 2019 г.

Проанализирована атомная структура алмазоподобных пленок  $CN_x : Eu_y O_z$ , полученных методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в азотной атмосфере. Показано, что в объеме рабочей плазмы происходят процессы самоорганизации компонентов мишени и атмосферы с сильным химическим взаимодействием оксида европия и углерода в виде твердотельных реакций замещения с образованием комплексов типа  $CN_x : Eu_y O_z$ , что проявляется в группах мелких кластеров растущей пленки. Установлено, что в образце, выращенном при промежуточном давлении рабочего газа, образовалась уникальная наиболее равномерно перемешанная структура, заполненная разнообразными кластерами.

**Ключевые слова:** алмазоподобные пленки, нанокolonны, нанотрубки, атомная структура, кластеры.

DOI: 10.21883/JTF.2020.02.48827.222-19

### Введение

Магнетрон постоянного тока — один из немногих уникальных приборов, который позволяет формировать материалы заранее заданного состава и структуры. Это возможно благодаря свойству магнетрона распылять материал мишени не в виде атомарного потока, а в виде готовых кластеров нанометрового размера, и создавать с помощью процессов самоорганизации условия для формирования кристаллических и аморфных наноразмерных пленок. Распыляя композитную мишень, можно получать кластеры сложного состава, выращивая соответственно многокомпонентные пленки. При этом свойства химических элементов, составляющих пленки, будут дополняться свойствами структуры, определяемыми ее размерностью [1–5].

Особенно перспективны легированные редкоземельными металлами (РЗМ) углеродные нанокolonарные массивы, которые и сочетают свойства, определяемые структурой и материалом.

В целом материалы, легированные редкоземельными ионами (РЗИ), являются ключевыми элементами современных устройств генерации, передачи и управления оптическими сигналами. Разнообразие оптических эффектов, наблюдаемых в таких средах, как эффект фотонной лавины, безызлучательный перенос энергии в системе „матрица–РЗИ“, изменение зарядового состояния под воздействием интенсивного лазерного излучения определяют неугасающий интерес к РЗИ [5].

$Eu_2O_3$  — один из тех оксидов редкоземельных элементов, которые в качестве легирующей примеси обладают ярко выраженной люминесценцией, миллисекундным диапазоном времени жизни возбужденного состояния, фиксированным положением полос электронных переходов. При этом, взаимодействуя с углеродом, он положительно влияет на образование наноструктуры в материале. Таким образом, композиты на основе  $Eu_2O_3$  могут оказаться приемлемыми в качестве компонентов фото- и электролюминесцентных, светопреобразующих, сенсорных устройств, оптоэлектроники, квантовых вычислительных систем.

### 1. Материал и методики эксперимента

Алмазоподобные пленки  $CN_x : Eu_y O_z$  получены на модернизированной серийной вакуумной установке ВУП-5М методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в азотной атмосфере.

Был применен планарный магнетрон постоянного тока с индукционной стабилизацией плазмы. В качестве мишени использован графит, на котором располагали примесь в виде порошка  $Eu_2O_3$ . Трехвалентный оксид европия специальным образом отжигался в вакууме для 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.

Параметры эксперимента

№ образца	$t$ , h	$I$ , mA	$P$ , mbar	$U$ , V	$T$ , °C
573	1	40–42	119–122	385–405	200–210
560	1.5	55–66	190–218	380–390	200–210
558	2	45–67	155–175	382–417	384–390

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.

Параметры эксперимента представлены в таблице, где выделены наиболее высокие значения, используемые при выращивании конкретного образца.

С помощью анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей были проведены исследования структуры пленок  $CN_x:Eu_yO_z$ . Использовали длинноволновое  $CrK_{\alpha}$ -излучение с  $V$ -фильтром и фотометод, чувствительный к регистрации диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности, с последующим микрофотометрированием [6,7].

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

### 2.1. Разнообразие размерной неоднородности в атомной структуре пленок $CN_x:Eu_yO_z$

Для анализа атомной структуры дальнего и мезоскопического порядков были проанализированы дифракционные картины от пленок  $CN_x:Eu_yO_z$  (рис. 1).

Рентгеновские дифракционные картины от всех образцов представляют собой суперпозицию рассеяния рентгеновских лучей от атомных группировок с различным масштабом упорядочения. Одновременное присутствие на дифракционных картинах широких диффузных полос — гало и достаточно четких диффузных максимумов указывает на разноразмерность структурных групп в полученных пленках. Появление гало в виде основного дифракционного элемента означает, что пленки имеют аморфную структуру, представляющую собой суперпозицию группировок атомов мезоскопического масштаба (кластеров) и разупорядоченной межкластерной среды, сохраняющей ближний порядок, представляющей разупорядоченно расположенные атомы, участвующие в некогерентном диффузном рассеянии рентгеновских лучей (на дифракционной картине проявляется в виде фона).

Большое количество и разнообразие флуктуационных диффузных максимумов характеризует высокую степень размерной и фазовой неоднородности в данной структурной группе. При этом, как видно на рис. 1, наблюдается изменение формы и соотношения интенсивностей

гало, что свидетельствует о гибком характере эволюции структуры при изменении внешних условий. Методика изготовления пленок позволяет получать новое веще-

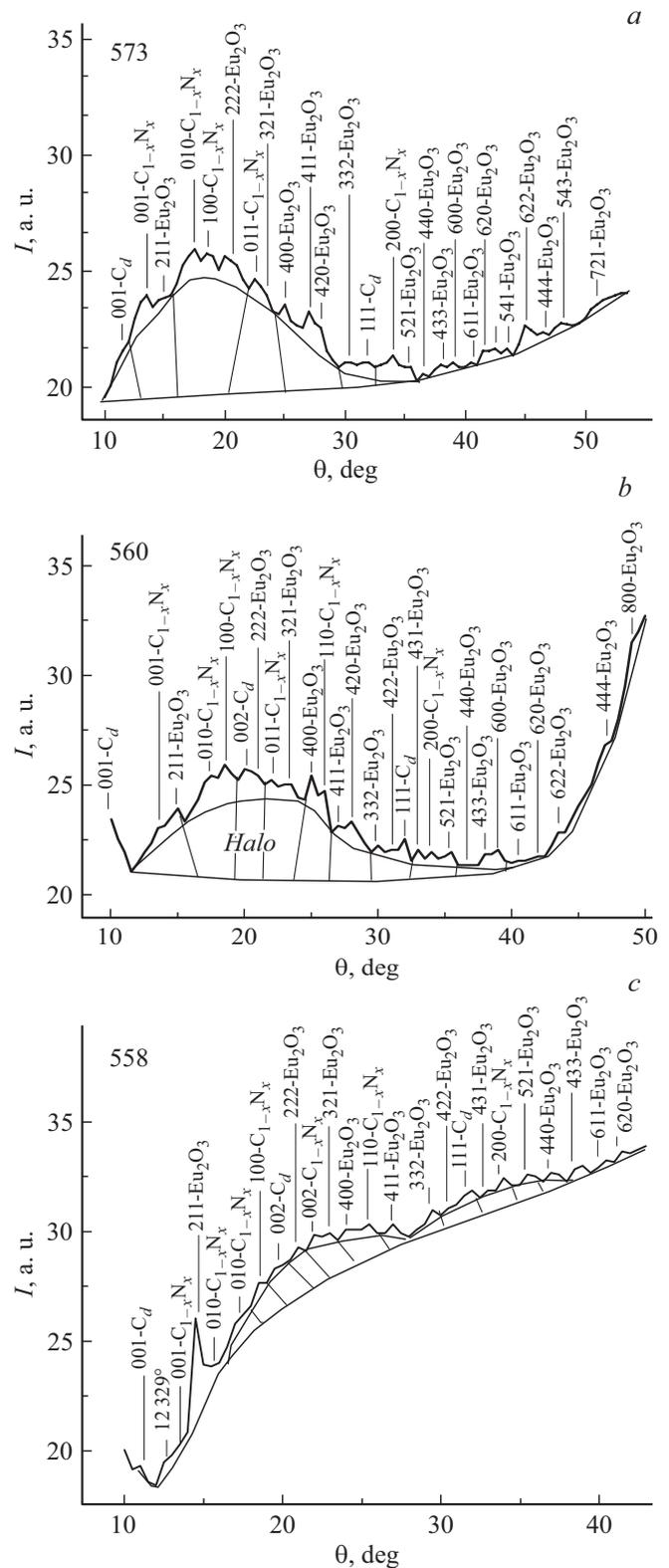


Рис. 1. Дифракционные картины от композита  $CN_x:Eu_yO_z$ , полученного в атмосфере  $N_2$  (100%), при различных условиях роста.

ство, отличающееся от исходных компонентов, но сохраняющих некоторые особенности их индивидуальности, что следует из возможности индексировать диффузные максимумы по их расположению на дифракционных картинах согласно закону Вульфа–Брэгга.

На дифракционной картине от композита  $CN_x : Eu_yO_z$  для всех образцов обнаружено примерно одинаковое количество дифракционных максимумов от углеродной фазы  $C_d$ , от фазы цианидов  $C_{1-x}N_x$  и от оксида европия  $Eu_2O_3$ . При этом самые интенсивные смешанные отражения, а также диффузные максимумы от кристаллических кластеров ( $D > 100 \text{ \AA}$ ) и гало от аморфных кластеров ( $D < 100 \text{ \AA}$ ) и максимумы от одиночных группировок кристаллических кластеров с размытыми вершинами и пологими перекрывающимися склонами указывают на проявление химического взаимодействия различных компонентов соседних групп разнородных плоскостей между собой.

Интенсивность некогерентного диффузного рассеяния для образцов, представленных на рис. 1, *a* и *c*, изменяется пропорционально  $I_{\text{incoh}} \sin^2 \Theta$ . Этот результат означает, что в области существования мелких, аморфных, и одновременно более крупных, кристаллических кластеров структура материала оказывается релаксированной. Когда же в структуре формируются преимущественно кристаллические кластеры, проявляется образование околосферных переходных зон с нарушенным атомным порядком. Интенсивность некогерентного диффузного рассеяния для образца, представленного на рис. 1, *b*, почти не изменяется до  $\Theta = 40^\circ$ , а затем при  $\Theta > 42^\circ$  быстро растет пропорционально  $I_{\text{incoh}} \sin^2 \Theta$ , что, согласно В.Л. Гилярову [8], указывает на развитие упругих напряжений в семействе соответствующих высокоиндексных плоскостей с малыми межплоскостными расстояниями (622), (444), (800) фазы  $Eu_2O_3$ .

## 2.2. Размеры кристаллических и аморфных кластеров в образцах $CN_x : Eu_yO_z$

Определяя полуширину  $\beta$  флукуационных максимумов и углы из рис. 1, зная длину волны  $\lambda$  для  $CgK_\alpha$ -излучения по методике Л.И. Китайгородского [9], оценили линейный размер кластеров (рис. 2) из соотношения  $D = 3 \cdot \frac{\lambda}{4\pi\eta}$ , где  $\lambda$  — длина волны используемого рентгеновского излучения;  $\eta$  — безразмерный коэффициент, связывающий размеры кластеров с шириной диффузного максимума при учете геометрических параметров регистрирующей рентгеновской камеры, определяемый из формулы  $\frac{B}{2R} = \frac{18\eta}{0.004 + 0.084 \cos \vartheta} + 0.0064 \cdot \vartheta$ , где  $B$  — ширина диффузного максимума,  $2R$  — диаметр фокусного пятна на образце,  $\vartheta$  — величина угла диффузного максимума.

Пилообразный характер угловых зависимостей распределения размеров флукуационных кристаллических кластеров для исследуемых образцов (рис. 2) означает неустойчивость этих структурных образований.

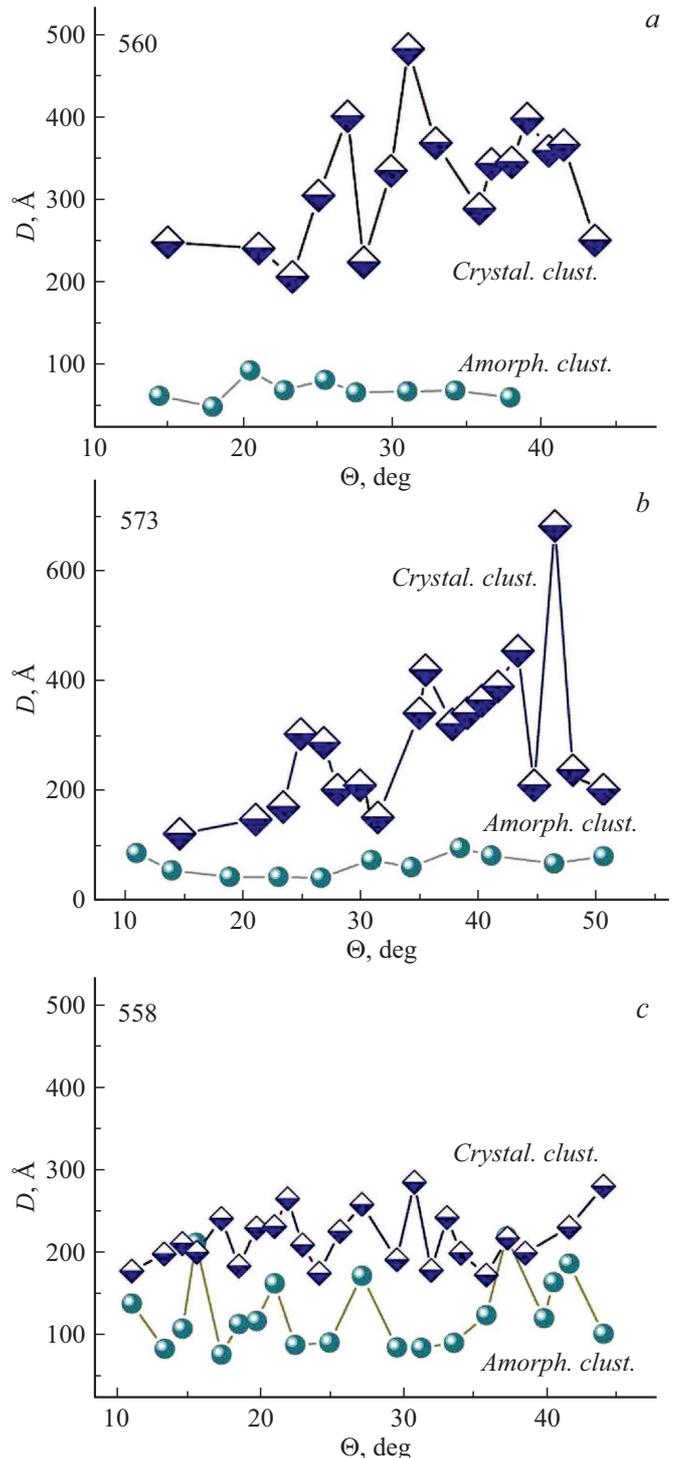


Рис. 2. Размеры кластеров в образцах композита  $CN_x : Eu_yO_z$ .

Многочисленные эксперименты по деформированию хрупких структурно-неоднородных материалов как природного происхождения, так и искусственно созданных показывают, что накопление дефектов происходит в несколько стадий. В начале нагружения дефекты образуются случайным образом во всем объеме. По мере деформирования происходит переход к стадии

локализации дефектообразования в области, где в дальнейшем образуется макротрещина. Однако накопление повреждений и формирование магистральной трещины представляет собой нестационарный процесс, имеющий свои характерные нелинейные закономерности [8].

Размер аморфных кластеров, на порядок меньший, чем средний размер кристаллических кластеров, способствует релаксации внешних напряжений без микроразрушений и благоприятствует большей упругости материала в процессе деформационных нагрузок.

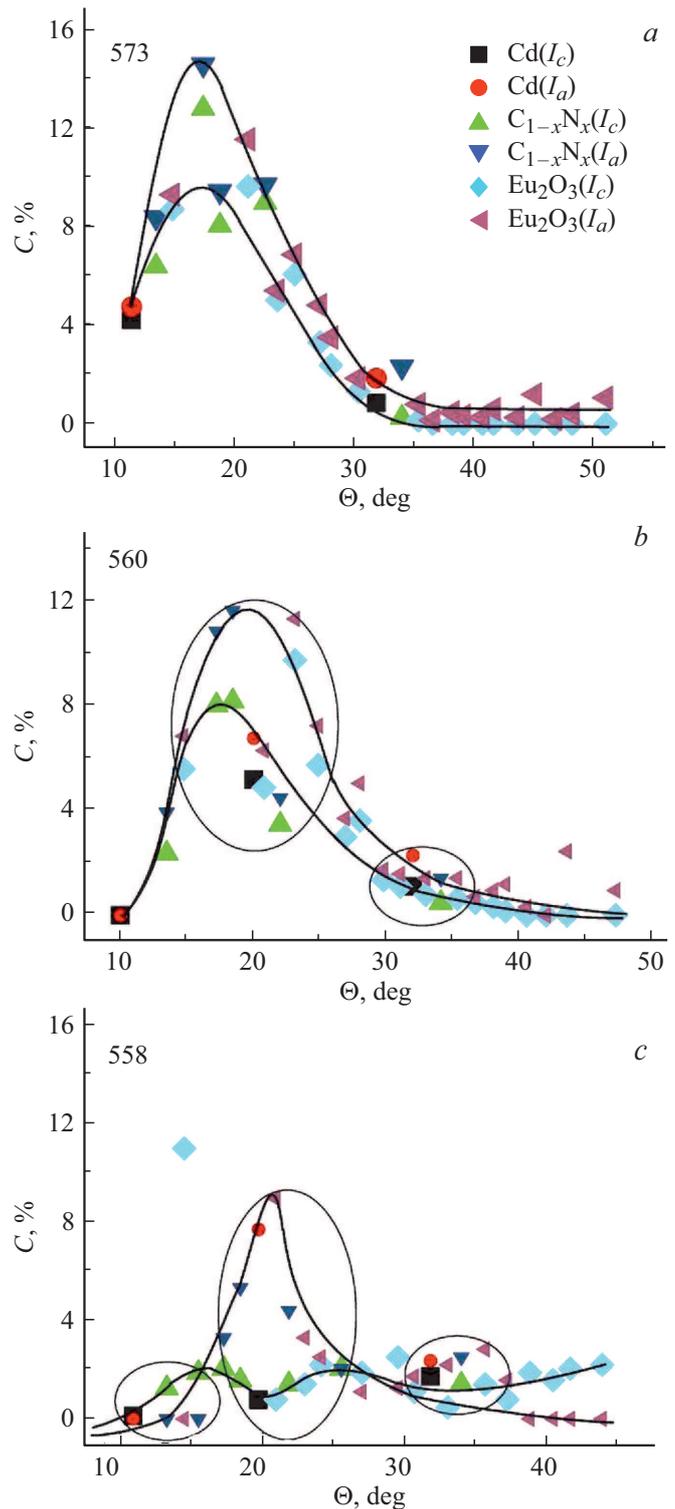
### 2.3. Особенности распределения кластеров различных фаз в образцах $CN_x : Eu_yO_z$

Измерив интегральные интенсивности диффузного когерентного рассеяния для индивидуальных максимумов (образованных в результате интерференции рентгеновских лучей от плоскостей кристаллических кластеров) и областей диффузных гало (интерференция от более мелких атомных группировок из фрагментов соответствующих плоскостей аморфных кластеров) и нормируя суммарную интенсивность на 100, получили результаты распределения индивидуальных групп кластеров в образцах (рис. 3).

Во всех образцах сохранилась фазовая индивидуальность композитных фракций, однако их распределение в объеме материала количественно и качественно различается, на что указывают выявленные закономерности.

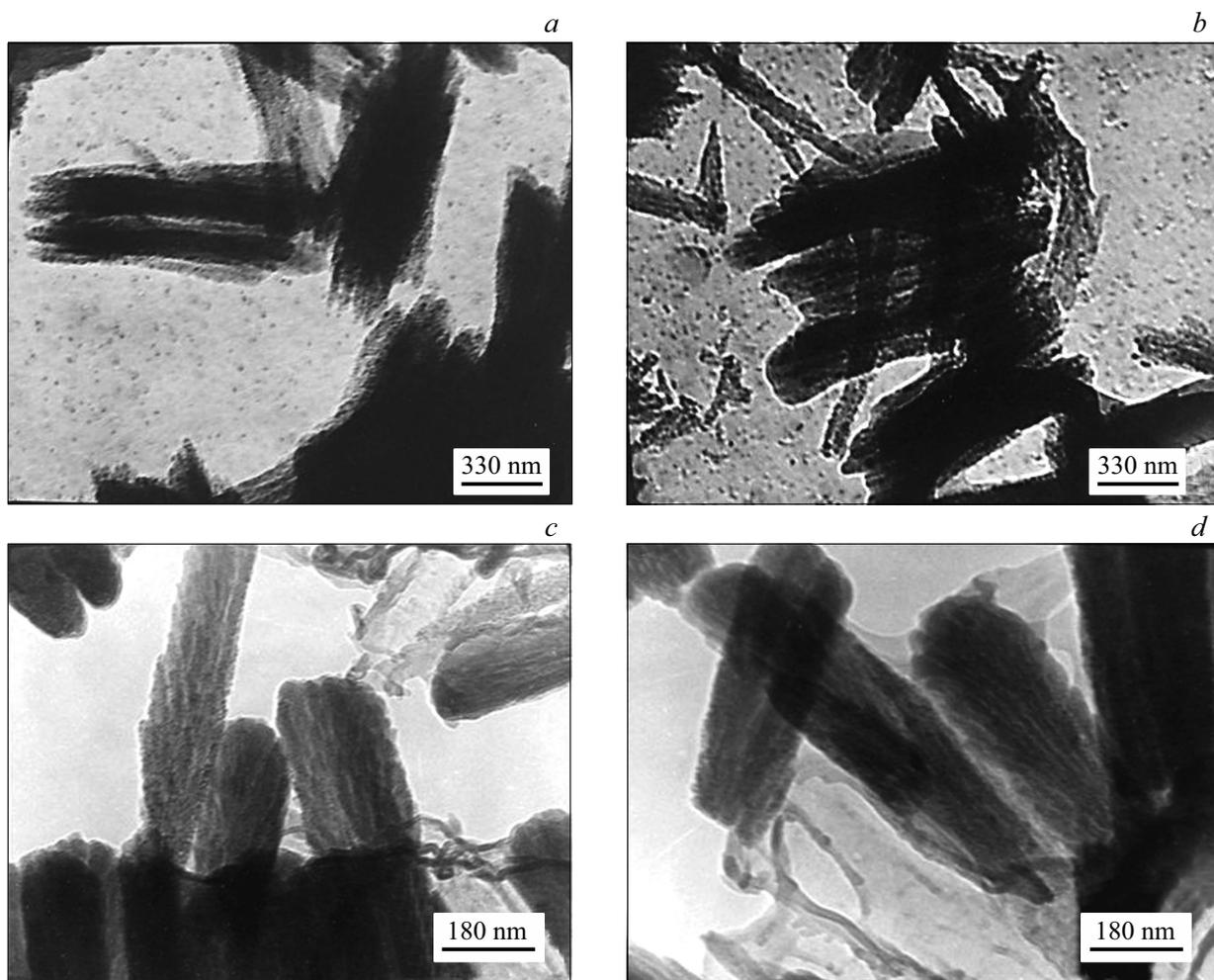
С увеличением дифракционного угла до второго порядка отражений в области  $\Theta \sim (30-36)^\circ$  выявляется вторая разнофазная группа кластеров, включающая  $C_{1-x}N_x$  и  $Eu_2O_3$ , а также кластеры углеродной  $C_d$ -фазы. В образце 560, выращенном при наибольшем давлении рабочего газа (рис. 3, *b*), образовались подобные две структурные группы с несколько смещенным менее интенсивным максимумом. По сравнению с предыдущим состоянием в образце 560 произошло группирование кластеров в более разнообразном наборе фаз: максимум более интенсивной кривой содержит кластеры аморфной и кристаллической фракций цианидной  $C_{1-x}N_x$  и оксидной  $Eu_2O_3$  фаз, а максимум менее интенсивной кривой, кроме названных, включает также и углеродную  $C_d$ -фазу. С увеличением дифракционного угла до  $\Theta \sim (30-36)^\circ$  концентрационные кривые уменьшаются по интенсивности и сближаются, а количество кластерных группировок цианидной  $C_{1-x}N_x$  и оксидной  $Eu_2O_3$  фаз в указанном интервале углов увеличивается, что указывает на образование самоорганизованных разнофазных композитов.

В образце 558, выращенном при промежуточном давлении рабочего газа, но при наибольшем электрическом напряжении и наиболее высокой температуре (см. таблицу), получилась уникальная наиболее равномерно перемешанная структура с наложением кривых концентрационного распределения кластеров различных смесей фаз в виде периодической синусоидальной зависимости, дополненной кривой с узким максимумом,



**Рис. 3.** Распределения концентрации кластеров различных фаз в образцах  $CN_x : Eu_yO_z$ , полученные на основе дифракционных картин.

расположенным в области минимума синусоиды. Таким образом, все пространство дифракционной картины для данного образца оказывается равномерно заполненным разнообразными кластерами, что видно на рис. 3, *c*).



**Рис. 4.** Характерные ПЭМ-изображения пленок  $CN_x:Eu_yO_z$ : *a* и *b* — серия № 1, отдельные пучки наноколонн поверх массива пленки; *c* и *d* — серия № 2, отдельные пучки наноколонн, удаленных из массива пленки.

#### 2.4. Изображения пленок $CN_x:Eu_yO_z$ , полученные методом электронной и сканирующей микроскопии

Характерные ПЭМ-изображения пленок  $CN_x:Eu_yO_z$ , полученных методами просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM200A, приведены на рис. 4.

Переходный слой в системе подложка–пленка не обнаруживается, что обусловлено либо его отсутствием, либо малой толщиной, выходящей за пределы разрешения электронного микроскопа.

Данные образцы состоят из пучков углеродных наноколон и нанотрубок, плотно прилегающих друг к другу. Длина их составляет порядка толщины пленки, а диаметр и структура сильно отличаются. На ПЭМ-изображениях (рис. 4, *a* и *b*) образцы 558 и 556 (серия № 1), диаметр волокон составляет порядка 10–15 nm, они прямые и не имеют разветвлений по всей длине. В отличие от них нановолокна в образце 573

(серия № 2) (рис. 4, *c* и *d*) имеют диаметр 15–25 nm и интенсивно разветвленную структуру.

Эти отличия обусловлены параметрами работы магнетрона постоянного тока, а значит различными параметрами роста серий. В серии № 1 ток магнетрона постоянного тока в начале процесса был относительно невелик, повышаясь во время роста пленки до максимального, а в серии № 2 ток магнетрона постоянного тока был во время роста пленки максимален и не изменялся.

Характерные СЭМ-изображения пленок  $CN_x:Eu_yO_z$ , полученных методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi SU8220, приведены на рис. 5.

Учитывая высокую энергию ионов буферного газа, образующихся в тлеющем разряде магнетрона постоянного тока — до 250 eV, представляется вероятным выбивание отдельным ионом сразу небольшого участка однослойной графитовой плоскости из материала мишени. Совокупность таких частиц обычно называют фуллереновой сажой. Фуллереновая сажа представляет

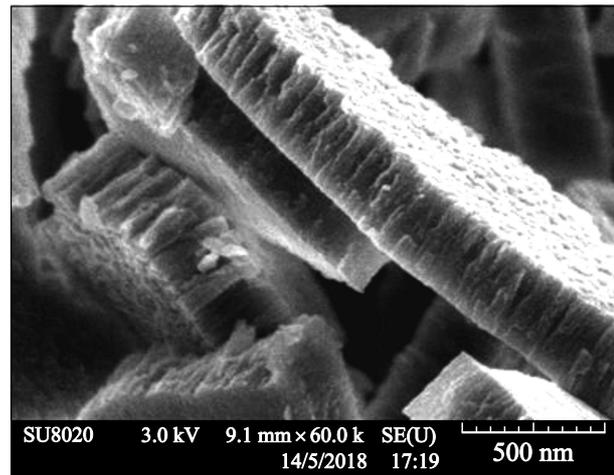
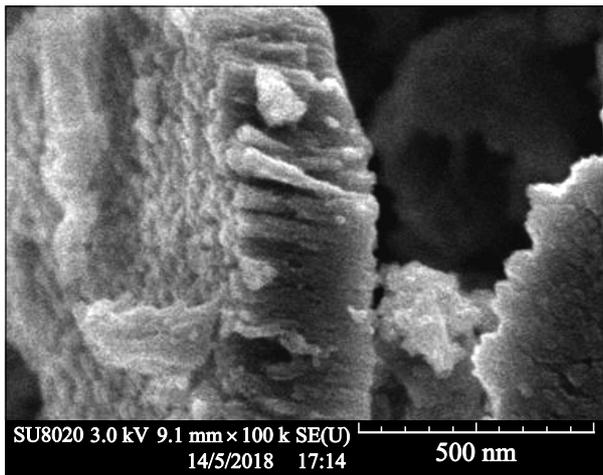


Рис. 5. Характерные СЭМ-изображения пленки  $CN_x:Eu_2O_3$ , образец 558.

собой главным образом случайно свернутые графитовые слои небольшой площади. Эти слои обычно содержат поры размером около 2 nm, но могут иметь и случайным образом сформированные поры большего размера. Предполагается, что эти графитовые слои состоят из фрагментов фуллереноподобного углерода, в котором как пентагоны, так и гептагоны распределены случайно по гексагональной сетке, образуя непрерывную кривизну [10–18].

Учитывая, что мишень композитная, при выращивании пленок нитрида углерода, легированных оксидом европия, меняется несколько параметров роста одновременно. Это значительно увеличивает количество происходящих процессов. Необходимо учитывать, в том числе, химическое взаимодействие оксида европия и углерода.

Моделирование фазового равновесия этих реакций показало, что условия в зоне магнетронного разряда (температура газов, скорость остывания компонентов реакций, давление в рабочем объеме и т.д.) не позволяют восстановить европий до металлического состояния. С высокой вероятностью происходят твердотельные реакции замещения с образованием комплексов типа  $CN_x:Eu_yO_z-nC_n$ . Эти комплексы могут служить как центрами зародышеобразования отдельных кластеров, так и входить в состав уже сформировавшихся углеродных кластеров, т.е. графитовых слоев небольшой площади. Эти же выводы косвенно подтверждаются исследованиями химического состава пленок с помощью методов электронной спектроскопии. При этом в процессе нахождения этих кластеров в потоке распыленного вещества мишени во время пролета от мишени до подложки отдельные графитовые слои могут объединяться. В то же время эти слои будут травиться кислородом примеси, уменьшаясь в размере [10]. Размер таких кластеров будет ограничен пороговой температурой газового объема и диффузной концентрацией углеродного потока. Эти условия ограничения роста кластеров зависят от геометрии напылительного узла: размеров магнетрона,

расстояния от катода до анода и до подложки, расстояния от магнетрона до подложкодержателя. Так же они прямо пропорционально зависят от параметров работы магнетрона постоянного тока.

Таким образом, подбирая состав комбинированной мишени, параметры работы магнетрона и напылительного узла в целом, состав буферного газа, можно формировать кластеры необходимого химического состава и размера.

Учитывая все вышеприведенное, представляется вероятным, что кластеры меньшего размера образуют более тонкие нанокolonны и нанотрубки. При этом более мелкие кластеры имеют меньшую жесткость структуры вследствие меньшей площади графитовой плоскости, что позволяет им образовывать более гладкие волокна без разветвлений, что соответствует минимальной энергии для данной структуры. При увеличении тока, а значит увеличении размеров кластеров, сформировавшиеся нанокolonны служат центрами роста, определяя энергетику углеродных связей, тем самым препятствуя ветвлению нанокolonн. Кластеры большего размера имеют большую жесткость и не могут при росте нанокolonны образовать гладкую боковую поверхность. Получившиеся неоднородности становятся центрами роста новых нанокolonн, что хорошо видно на ПЭМ-изображениях.

## Заключение

В результате рентгеноструктурных исследований пленок  $CN_x:Eu_2O_3$  были выявлены следующие закономерности:

- во всех образцах присутствуют две разноразмерные группы кластеров, одни из них мелкие, аморфные, с начальной стадией формирования дальнего атомного порядка в районе  $D \sim 100 \text{ \AA}$  (показано нижней линией на рис. 2), другие характеризуются практически полным

набором всевозможных кристаллографических фрагментов, но в интервале размеров  $D = 100-1000 \text{ \AA}$ ;

- в образце 558, выращенном при наибольшем электрическом напряжении и наиболее высокой температуре, получилась равномерно перемешанная структура с наложением кривых концентрационного распределения кластеров различных смесей фаз в виде периодической синусоидальной зависимости дополненной кривой с узким максимумом, расположенным в области минимума синусоиды (рис. 3);

- большой разброс по размерам кластеров в образцах 573 и 560 может быть неблагоприятным с точки зрения прочностных свойств пленок, а именно, согласно работе В.Л. Гилярова [8], способствовать развитию микротрещин и даже магистральной трещины в образце 573;

- образец 558, с наиболее однородными размерами кластеров в каждой из групп и внутри каждой группы, является наиболее прочным и в результате размерной и химической равномерности в распределении разнофазных атомных группировок (кластеров) обещает быть лучшим в оптических свойствах.

#### Финансирование работы

Работа выполнялась в рамках программы исследований, запланированных в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Финансирование работы

#### Список литературы

- [1] Бучаченко А.Л. // *Rus. Chem. Rev.* 2003. Vol. 72. N 5. P. 375–391.
- [2] Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // *Rus. Chem. Rev.* 2004. Vol. 73. N 5. P. 501–515.
- [3] Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // *Rus. Chem. Rev.* 2004. Vol. 73. N 9. P. 899–921.
- [4] Shemchenko E.I., Gumennyuk K.V., Romyantsev V.V. // *J. Nanoscience with Advanced Technology.* 2015. Vol. 1. N 1. P. 1–5.
- [5] Свиридов В.В., Шемченко Е.И., Вербенко И.А., Павелко А.А. // *Вестник Луганского нац. ун-та им. Владимира Даля.* 2014. № 2. С. 142–146.
- [6] Самойленко З.А., Пушенко Е., Ивахненко Н.Н., Варюхин В.Н., Шемченко Е.И. // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 132–135.
- [7] Самойленко З.А., Пушенко Е., Ивахненко Н.Н., Варюхин В.Н., Прудников А.М., Шалаев Р.В. // *ЖТФ.* 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 57–62.
- [8] Гиляров В.Л. // *ФТТ.* 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 808–811.
- [9] Китайгородский Л.И. *Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел.* М.: Наука, 1952. 588 с.
- [10] Kenichi Ohno, Heremans J., de las Casas Ch.F., Myers B.A., Aleman B.J., Bleszynski A.C., Jayich D.D. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. N 4. P. 052406-1–052406-6.
- [11] Goeckner M.J., Goree J.A., Sheridan T.E.(Jr) // *IEEE. Trans. Plasma Sci.* PS-19. 1991. Vol. 19. N 2. P. 301–308.
- [12] Hellmut Haberland, Bernd von Issendorff, Ji., Yufeng Thomas Kolar. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 69. N 22. P. 3212–3213.
- [13] Haberland H. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1992. Vol. 10. N 5. P. 3266–3271.
- [14] Haberland H. et al. // *Mater. Sci. Eng. B.* 1993. Vol. 19. N 1–2. P. 31–36.
- [15] Baker R.T.K., Xarris P.S. // *Chem. Phys. Carbon.* 1978. Vol. 14. P. 83–165.
- [16] Tsang S.C., Harris P.J.F., Caridge J.B., Green M.L.H. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993. N 19. P. 1519–1522.
- [17] Tsang S.C., Harris P.J.F., Caridge J.B., Green M.L.H. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. Vol. 90. N 18. P. 2799–2802.
- [18] Bursill L.A., Bourgeois L.N. // *Mod. Phys. Lett. B. Mod. Phys. Lett. B.* 1995. Vol. 9. P. 1461–1465.