

PACS: 36.40.-c, 36.40.Vz, 42.50.Gy

Е.И. Шемченко¹, В.В. Свиридов², Н.А. Радкевич²

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ НОРМАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ И БРЮСТЕРОВСКОЕ ОТРАЖЕНИЕ ОТ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА CN_x И $CN_x:Eu_y$

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2012 года

Методами спектrophотометрии нормального отражения исследованы алмазоподобные углеродные пленки CN_x и $CN_x:Eu_y$. Образцы получены методом ионно-плазменного сораспыления композитной углеродной мишени на установке ВУП-5М магнетроном постоянного тока. Измерения отражательной способности поверхности пленок при нормальном падении зондирующего луча и брюстеровского отражения показали, что пленки являются оптически неоднородными по площади и глубине. Наличие ионов европия изменяет характер отражательной способности и приводит к уменьшению значения угла Брюстера.

Ключевые слова: европий, угол Брюстера, углеродная пленка

Методами спектrophотометрії нормального відображення досліджено алмазоподібні вуглецеві плівки CN_x і $CN_x:Eu_y$. Зразки отримано методом іонно-плазмового сорозпилення композитної вуглецевої мішені на установці ВУП-5М магнетроном постійного струму. Вимірювання відбивної здатності поверхні плівок при нормальному падінні зондуємого променя й брюстеровське відображення показали, що плівки є оптично неоднорідними за площею й глибиною. Наявність іонів европію змінює характер відбивної здатності й призводить до зменшення значення кута Брюстера.

Ключові слова: европій, кут Брюстера, вуглецева плівка

Введение

Не ослабевает интерес к применению материалов на основе соединений лантанидов в различных областях науки и техники. Задачи, связанные с поиском способов оптимизации сочетания оптических, механических и других свойств соединений лантанидов, относятся к фундаментальной проблеме материаловедения по созданию новых материалов и, несмотря на большое количество предлагаемых решений, до сих пор не получено соединений с удовлетворительным сочетанием технических и оптических характеристик.

Интенсивно развиваются исследования люминофоров, активированных редкоземельными элементами, лазерных материалов, светотрансформирующих веществ и материалов для различных физических датчиков. Свойства алмазоподобных углеродных пленок, естественным образом связанные с разнообразием аллотропных форм углерода, позволяют использовать их как перспективную матрицу для внедрения соединений лантанидов [1–3]. Люминесцирующие пленки на их основе сочетают механические и полупроводниковые свойства, присущие алмазоподобным материалам, и оптические свойства, характерные для соединений лантанидов. При этом оптические свойства алмазоподобных углеродных пленок тесно связаны с их структурой и топологией поверхности. Вследствие этого актуальны исследования структуры поверхности пленок оптическими методами [4–6].

Цель настоящей работы – сравнительные исследования методами спектрофотометрии нормального отражения алмазоподобных углеродных пленок, выращенных в атмосфере азота, и тех же пленок, легированных оксидом европия.

1. Методика получения образцов

Алмазоподобные пленки CN_x и $CN_x:Eu_y$ получены на 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 использовали графит, на котором располагали примесь в виде порошкообразного оксида европия.

При изготовлении и полировке поверхности углеродной мишени применяли различные абразивные материалы, которые насыщали поверхностные слои мишени полировочным материалом. Чтобы эти загрязнения не попадали в образец, углеродную мишень стравливали тлеющим разрядом для удаления загрязненных поверхностных слоев.

Примесь в виде порошкообразного оксида европия также проходила предварительную обработку. Для удаления абсорбированной воды примесь отжигали при температуре не менее $900^\circ C$ в вакууме не хуже $1.7 \cdot 10^{-6}$ mm Hg в течение 4 h. В результате из 10 молекул абсорбированной воды оставалось 4, что контролировалось методами рентгеноструктурного анализа.

В качестве подложки использовали пластины из кварца марки КУ-1, обработанные не хуже 14-го класса чистоты обработки поверхности с волнистостью не более 2 интерференционных колец. Кварцевые пластины были расположены относительно магнетрона постоянного тока строго одинаково для сохранения неизменных условий роста пленок.

Одна из сторон пластин была частично заматирована с неоптимизированной шероховатостью, но так, что диаграмма направленности рассеянного отраженного света на базе в 50 см оптической установки [8,9] не подсвечивала образец.

Перед помещением на электрически изолированный держатель подложки проходили двухступенчатую очистку в химически чистых этиловом, изопропиловом спиртах и парах изопропилового спирта. Финальную очистку

поверхности подложки непосредственно перед процессом выращивания пленки осуществляли азотной плазмой тлеющего разряда.

Пленки выращивали при стабильном токе магнетрона 40 мА и напряжении разряда 350 В в 100%-ной атмосфере азота при температуре подложки не более 40°C.

Общий вид образцов подложка–пленка (кварцевая пластина–углеродная пленка) представлен на рис. 1. Часть поверхностей подложек, которые в процессе напыления были экранированы, оставались без напыленного слоя. Температуру подложек дополнительно не повышали.

2. Отражательная способность образцов

Установка для оптических исследований [8] позволяет проводить сканирование по поверхности изучаемого объекта. Поэтому поверхность образцов с помощью препаратоводителя блока сканирования была условно топографирована.

2.1. Спектрофотометрические измерения нормального падения зондирующего луча при сканировании по поверхности образцов $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ и $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$

При детектировании отраженного сигнала применена CMOS-матрица [9]. Серии цифровых фотографий поддаются пикселизации, что увеличивает разрешающую способность прибора. Разрешающая способность оказалась такой, что каждый пиксель цифровой фотографии нес информацию о поверхности образца размером $10 \times 10 \mu\text{m}$, что было определено с помощью стандартного объектного микрометра.

Для исследования систем выбран шаг сканирования по поверхности образца 2 мм и шаг сканирования по длинам волн 5 нм.

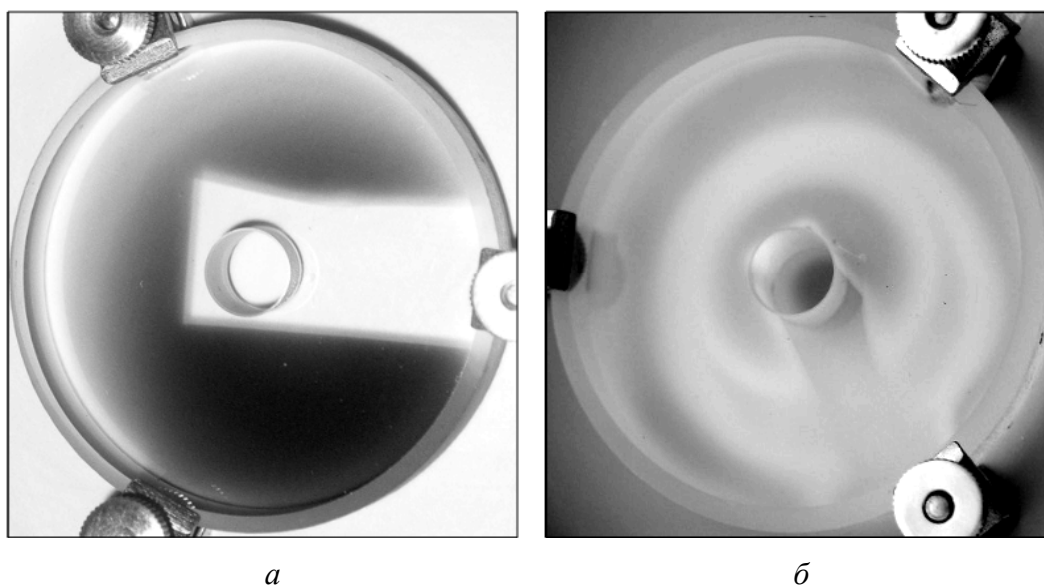


Рис. 1. Внешний вид образцов подложка–пленка (кварцевая пластина–углеродная пленка): *a* – $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$, *б* – $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$

После математической обработки соответствующих цифровых фотографий получена серия зависимостей отношения I/I_0 (где I_0 и I – интенсивность зондирующего луча исходная и отраженная соответственно) от длины волны. Все зависимости были получены в диапазоне длин волн 450–650 nm. Из множества проанализированных данных на рис. 2 приведены 3 пары зависимостей.

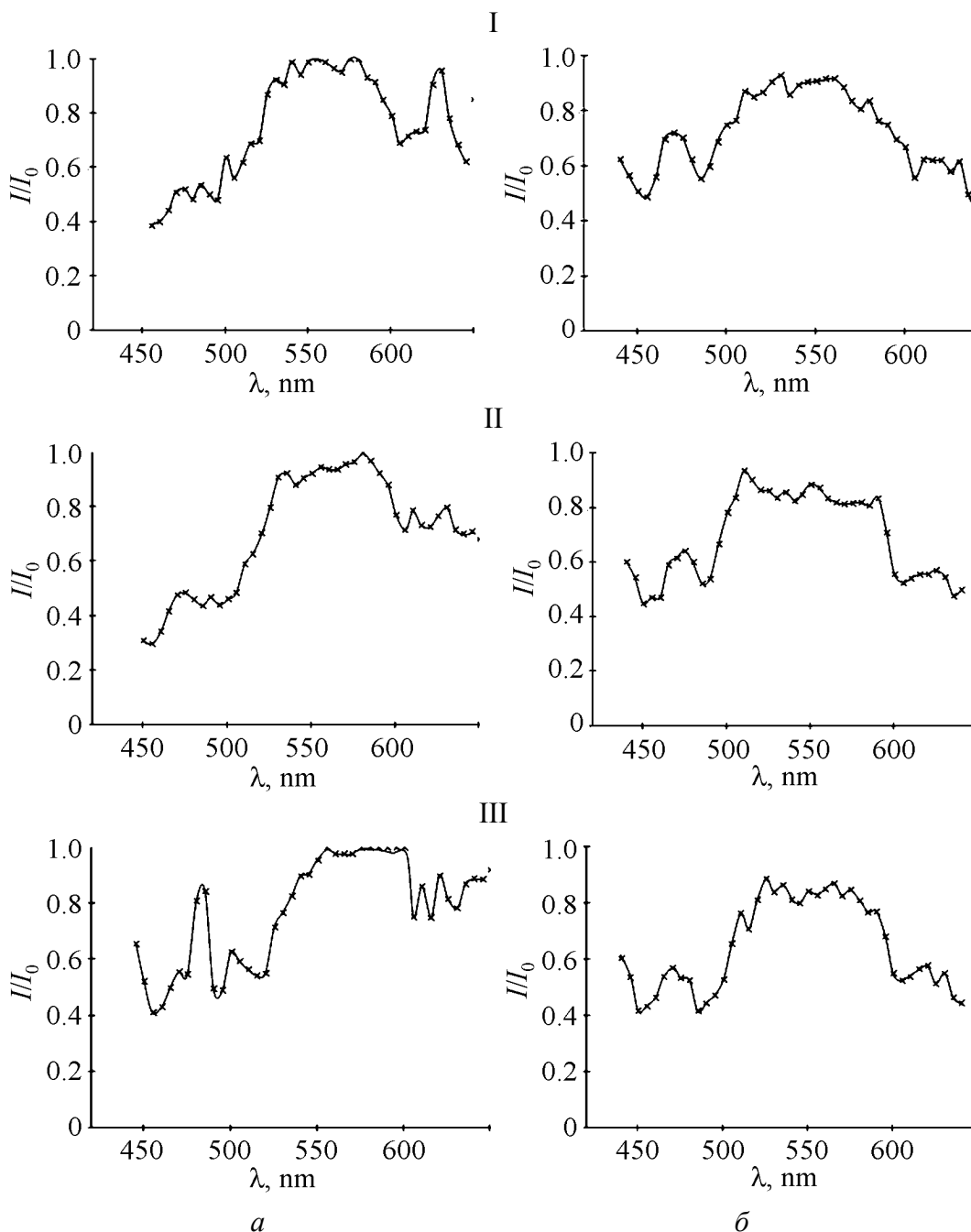


Рис. 2. Экспериментальные зависимости отражательной способности поверхности образцов $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ (а) и $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$ (б) от длины волны для выбранного участка с условными координатами 76–02 (I), 78–02 (II), 80–02 (III). Размер отражающей поверхности $10 \times 10 \mu\text{m}$

Для всей серии экспериментальных зависимостей общими являются единая подложка и условия напыления, а различными – расположение участка с условными координатами относительно элементов напылительной установки и обнаруженная неоднородность слоев образцов $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ и $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$ по площади и глубине.

Спектрофотометрический метод позволяет определить толщину и оптические постоянные пленки по экспериментально измеренным спектральным коэффициентам отражения $\rho(\lambda)$ или пропускания $\tau(\lambda)$ системы пленка–подложка. В случае прозрачной пленки на прозрачной подложке последнюю изготавливают или клиновидной с углом $\theta = 3\text{--}5^\circ$, или заматированной, что позволяет исключить влияние нерабочей поверхности. Формула для коэффициента отражения системы пленка–поверхность подложки при нормальном зондировании, полученная с учетом многолучевой интерференции в пленке, имеет следующий вид:

$$\rho(\lambda) = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_2 d_2\right)}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_2 d_2\right)}, \quad (1)$$

где r_{12} , r_{23} – амплитудные коэффициенты отражения границ раздела воздух–пленка и пленка–подложка. Графики, соответствующие формуле (1) при $n_2 > n_3$ и $n_2 < n_3$, приведены на рис. 3.

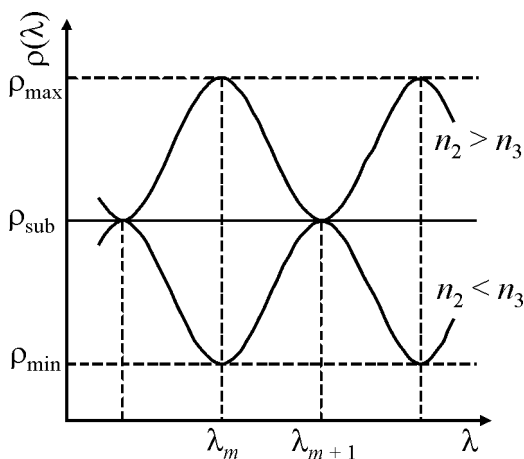


Рис. 3. Теоретическая зависимость спектрального коэффициента отражения при нормальном падении зондирующего луча

Измеряя длины волн λ_m и λ_{m+1} , соответствующие двум экстремумам $\rho(\lambda)$, и значение экстремума ρ_m , можно определить параметры прозрачного слоя по следующим формулам:

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3 \frac{1 + \sqrt{\rho_m}}{1 - \sqrt{\rho_m}}}, \quad d_2 = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{4n_2 (\lambda_{m+1} - \lambda_m)}, \quad (2)$$

где $\rho_m = \rho_{\min}$ при $n_2 < n_3$; $\rho_m = \rho_{\max}$ при $n_2 > n_3$.

В спектрофотометрических измерениях оптическая толщина слоев должна быть не менее $\lambda_1/4$, где λ_1 – длина волны первого экстремума.

Такая модельная зависимость спектрального коэффициента отражения должна выполняться для каждого элемента цифровой фотографии, который несет информацию об оптических параметрах физически малой поверхности образца.

В действительности этого может и не быть вследствие неоднородности пленки. Последнее обстоятельство дает возможность судить о величине и характере неоднородности по спектрофотометрическим кривым коэффициентов отражения. Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 2, показывают значительные отклонения от модельных, представленных на рис. 3. Расхождения такого характера являются следствием неоднородностей оптических параметров n , k , d .

2.2. Брюстеровское отражение

Для выяснения влияния напылительной установки на поверхность подложки из кварца марки КУ-1 получена зависимость интенсивности отраженного света от угла падения зондирующего луча (кривая Брюстера). Длина волны зондирующего луча λ выбрана по результатам спектрофотометрии нормального отражения и составила 530 nm (рис. 4).

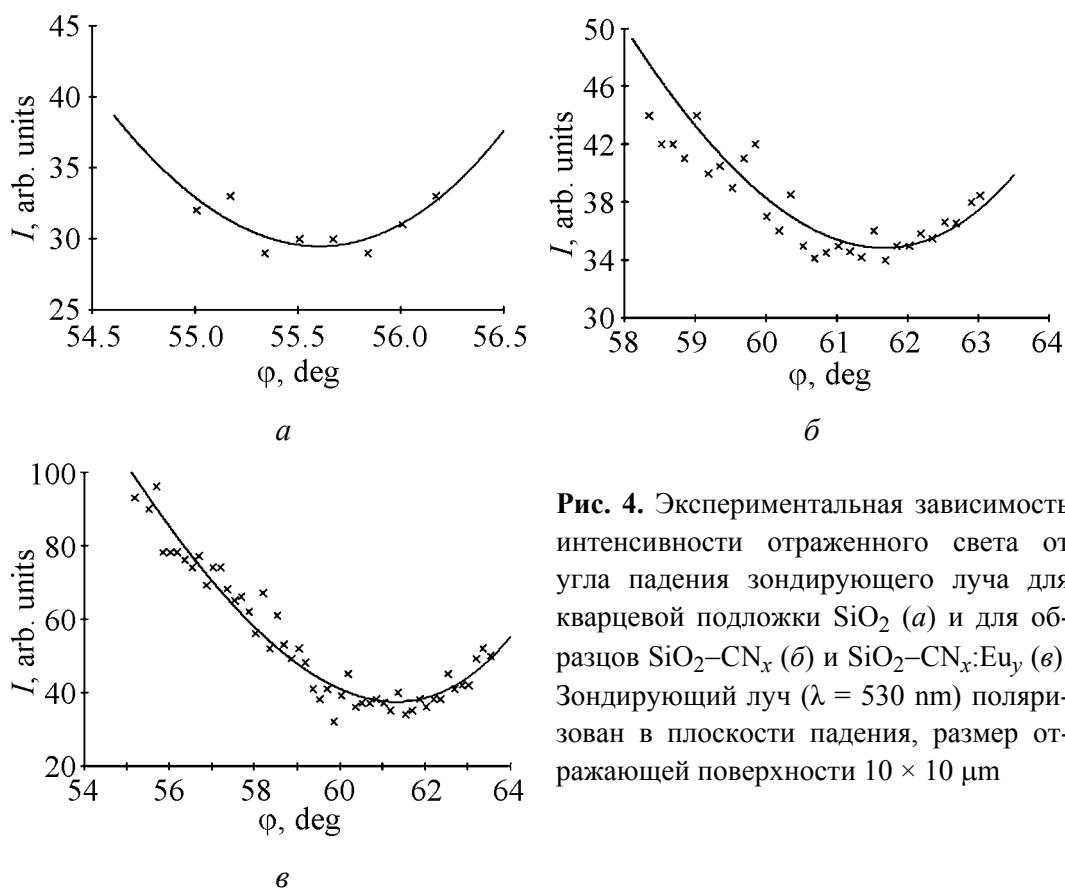


Рис. 4. Экспериментальная зависимость интенсивности отраженного света от угла падения зондирующего луча для кварцевой подложки SiO_2 (а) и для образцов $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ (б) и $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$ (в). Зондирующий луч ($\lambda = 530 \text{ nm}$) поляризован в плоскости падения, размер отражающей поверхности $10 \times 10 \mu\text{m}$

Угол наименьшей интенсивности (угол Брюстера) $\varphi = 55.61^\circ$. Показатель преломления, вычисленный как тангенс этого угла, составил 1.461, что согласуется с дисперсионной кривой кварца.

Для получения зависимостей интенсивности отраженного света от угла падения зондирующего луча $I = f(\varphi)$ анализируемые точки падения выбраны вблизи указанных ранее.

Угол падения зондирующего луча измеряли гониометром, имеющим предел допускаемой погрешности при измерении угла одним приемом $\pm 2.4241 \cdot 10^{-5}$ rad при цене деления нониуса $\pm 4.8481 \cdot 10^{-6}$ rad. Отраженный сигнал детектировался CMOS-матрицей [9].

Для образца $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ $\varphi = 61.65^\circ$ (рис. 4,б), а для образца $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$ $\varphi = 61.29^\circ$ (рис. 4,в).

Полученные численные результаты сведены в таблицу.

Таблица

Образец	Угол Брюстера φ , deg	$\text{tg}\varphi$	Минимум интенсивности, rel. units
Поверхность подложки до напыления [8]	55.57	1.459	2
Поверхность подложки после напыления	55.61	1.461	29
Образец $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$	61.65	–	35
Образец $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$	61.29	–	39

Минимальное отклонение от формул Френеля показывает брюстеровская кривая, полученная для подложки до напыления. Это подтверждает качество обработки ее поверхности.

Как указывалось выше, нами намеренно закрывались экраном участки образцов. Для этих участков (без слоев CN_x и $\text{CN}_x\text{:Eu}_y$) закон Брюстера нарушен в большей мере. После напыления наблюдается увеличение минимума отражения от 2 до 29 rel. units. Это показывает, что подложка значительнее, чем ожидалось, деполяризует зондирующий луч. При этом угол Брюстера меняется мало (т.е. в эксперименте экран надежно закрывал подложку от напыляемых материалов CN_x и $\text{CN}_x\text{:Eu}_y$).

Образцы $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ и $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$ еще в большей степени деполяризуют зондирующий луч. При этом угол Брюстера также меняется значительно. Этот факт и несоответствие модельным представлениям зависимостей отражательной способности от длины волны (см. рис. 2 и 3) указывают на появление поглощения и диффузной составляющей отражения.

Выводы

1. Алмазоподобные углеродные пленки CN_x и $\text{CN}_x\text{:Eu}_y$ на поверхности кварца марки КУ-1 формируются не как интерференционные слои. Вид

спектрофотометрических зависимостей нормального отражения указывает на механизм отражения от неоднородных поверхностей.

2. Кривая нормального отражения является структурированной и не подчиняется теории интерференции в однородных слоях, т.е. слои неоднородны. Это указывает на необходимость дополнительных исследований по оптимизации условий напыления.

3. Легирование европием приводит к увеличению значений минимумов брюстеровских кривых от 35 rel. units для образца $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ до 39 rel. units для образца $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$, а также к уменьшению значения угла Брюстера соответственно от 61.65 до 61.29°. Это указывает на то, что легирование европием приводит к еще большей неоднородности структуры углеродных пленок по сравнению с нелегированными.

1. В.Н. Варюхин, Т.А. Дьяченко, В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, А.Л. Плехов, Е.И. Шемченко, Письма в ЖТФ **31**, № 6, 1 (2005).
2. В.И. Иванов-Омский, С.Г. Ястребов, А.О. Голубок, С.А. Масалов, В.В. Розанов, Письма в ЖТФ **24**, № 20, 28 (1998).
3. Э.А. Сморгонская, Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, И.И. Новак, В.И. Иванов-Олемский, ФТТ **45**, 1579 (2003).
4. I. Hu, P. Yang, C.M. Lieber, Phys. Rev. **B57**, 3185 (1998).
5. D. Li, Y. Chung, M.J. Wong, Appl. Phys. **74**, 219 (1993).
6. H. Sjostrom, S. Stafstrom, Phys. Rev. Lett. **49**, 1336 (1994).
7. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Письма в ЖЭТФ **43**, № 1, 24 (1986).
8. В.В. Свиридов, Н.А. Радкевич И.В. Жихарев, ФТВД **16**, № 2, 43 (2006).
9. В.В. Свиридов, Н.А. Радкевич, С.П. Романченко, Вісник СХУ № 6(100), 151 (2006).

E.I. Shemchenko, V.V. Sviridov, N.A. Radkevich

SPECTROPHOTOMETRY OF NORMAL REFLECTION AND BREWSTER REFLECTION FROM DIAMOND-LIKE FILMS OF THE CN_x AND $\text{CN}_x\text{:Eu}_y$ CARBON NITRIDE

The problems associated with the search for optimization methods for optical properties of lanthanide compounds in various matrices are related to a fundamental problem of material science that is creation of new materials. Despite a large number of proposed solutions, the problems have not yet been solved.

Being naturally associated with a variety of allotropic forms of carbon, properties of diamond-like carbon films allow the use as a promising template for penetration of lanthanide compounds. Thus, optical properties of diamond-like carbon films are closely related to their structure and topology of the surface.

The present work is aimed at comparative studies by normal reflection spectrophotometry DLC of the diamond-like carbon films grown in nitrogen atmosphere and the films doped by europium oxide.

Diamond-like films of CN_x and $CN_x:Eu_y$, combined on the area, were obtained with the use of the vacuum system VUP-5M by ion plasma planar DC magnetron co-sputtering of carbon-metal oxide target in nitrogen atmosphere.

The substrate was the quartz plate KU-1 treated no worse than 14th grade of surface finish and no more than two interference rings in undulation. In part, one of the sides of the plates was delustered with non-optimized surface roughness, but so that the radiation pattern of the scattered light reflected on the basis of 50 cm of optical installation did not illuminate the sample.

For the detection of the reflected signal, in the course of spectrophotometric measurements of normal incidence of the probe beam, when scanning surfaces of the quartz SiO_2-CN_x and $SiO_2-CN_x:Eu_y$ systems, CMOS sensor was applied. The series of digital photos allow pixelation that increases the resolution of the device. The resolving power provided a pixel of the digital photography to carry information about the surface of $10 \times 10 \mu m$ in size. The scan step on the surface was of 2 mm and the scan step of the wavelength was of 5 nm.

After mathematical treatment of the corresponding digital photographs, a series of wavelength dependences of I/I_0 ratio was obtained, where I_0 and I are the initial and reflected intensities of the probe beam, respectively. All dependences were calculated within the wavelength range of 450–650 nm.

To ascertain the effect of the sputtering plant on the substrate surface, the dependence of intensity of reflected light on the probe beam angle of incidence (Brewster curve) was established.

According to the results of measurements, it was found that the diamond-like carbon CN_x and $CN_x:Eu_y$ films on the surface of quartz KU-1 are not formed as interference layers. Spectrophotometric dependences of normal reflection are indicative of the mechanism of reflection from heterogeneous surfaces. The curve of the normal reflection is structured, being not subjected to the theory of interference in homogeneous layers. Europium doping increases the values of Brewster minimums of the curves from 35 relative units in the SiO_2-CN_x system up to 39 relative units in the $SiO_2-CN_x:Eu_y$ system and also reduces the value of the Brewster angle from 61.65 to 61.29° , respectively.

Keywords: europium, Brewster angle, luminescence, carbon film

Fig. 1. Appearance of the substrate–film samples (quartz plate–carbon film): *a* – SiO_2-CN_x , *b* – $SiO_2-CN_x:Eu_y$

Fig. 2. Experimental wavelength dependences of reflection factor of the SiO_2-CN_x (*a*) and $SiO_2-CN_x:Eu_y$ (*b*) samples at the selected region with false coordinates 76–02 (I), 78–02 (II), 80–02 (III). The reflecting surface is $10 \times 10 \mu m$ in size

Fig. 3. Theoretical wavelength dependence of spectral reflectance at normal incidence of the probe beam

Fig. 4. Experimental dependence of the intensity of reflected light vs the angle of incidence of the probe beam for the SiO_2 substrate (*a*), SiO_2-CN_x (*b*) and $SiO_2-CN_x:Eu_y$ (*c*). The probe beam ($\lambda = 530 \text{ nm}$) is polarized in the incidence plane, the reflecting surface is $10 \times 10 \mu m$ in size