

04,13

## Преобразование микроструктуры и люминесцентных характеристик пленок LiF в процессе отжига

© Н.Л. Лазарева<sup>1,2</sup>, В.П. Дресвянский<sup>1</sup>, А.Л. Ракевич<sup>1</sup>, В.Л. Паперный<sup>2</sup>, О.И. Шипилова<sup>2</sup>, С.С. Колесников<sup>3</sup>, Н.В. Астраханцев<sup>3</sup>, Н.А. Иванов<sup>3</sup>, Е.Ф. Мартынович<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Иркутск, Россия

<sup>2</sup> Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

<sup>3</sup> Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

E-mail: filial@lph.irk.ru

(Поступила в Редакцию 17 ноября 2015 г.)

В окончательной редакции 26 февраля 2016 г.)

Исследована микроструктура пленок фторида лития, нанесенных на стеклянную подложку методом термовакуумного напыления. В процессе дополнительного отжига пленок на воздухе при температурах 400, 500 и 600°C происходило укрупнение зерен, образующих пленку. Параллельно наблюдалась трансформация спектров люминесценции исходных и отожженных образцов до и после их рентгеновского облучения, служащего для создания в пленках центров окраски, выполняющих роль люминесцентного зонда. Установлено, что с увеличением температуры отжига по мере укрупнения зерен снижается интенсивность характерных полос фотолюминесценции центров окраски фторида лития и возникают новые, нехарактерные для него спектральные полосы люминесценции. По результатам рентгенофазового анализа сделано заключение, что укрупнение зерен происходит вследствие преобразования химического состава пленок преимущественно за счет взаимодействия фторида лития с материалом подложки.

Работа поддержана в рамках проекта П.10.1.6 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг., а также в рамках проекта № 3833 госзадания Иркутского государственного университета.

Исследования выполнены при использовании оборудования ЦКП „Байкальский аналитический центр“ ИНЦ СО РАН и ЦКП „Байкальский центр нанотехнологий“.

### 1. Введение

Фторид лития является перспективным материалом, который нашел применение в различных областях науки и техники. Центры окраски (ЦО) LiF являются рабочими центрами в лазерных средах и насыщающихся затворах [1,2], детекторах радиации [3–5] на основе данного материала. Созданы объемные и многослойные флуоресцентные носители для записи информации в цифровых форматах или в виде изображений [6–9]. Одним из приложений для тонких пленок фторида лития является создание экранов для визуализации изображений в рентгеновских лучах [10,11].

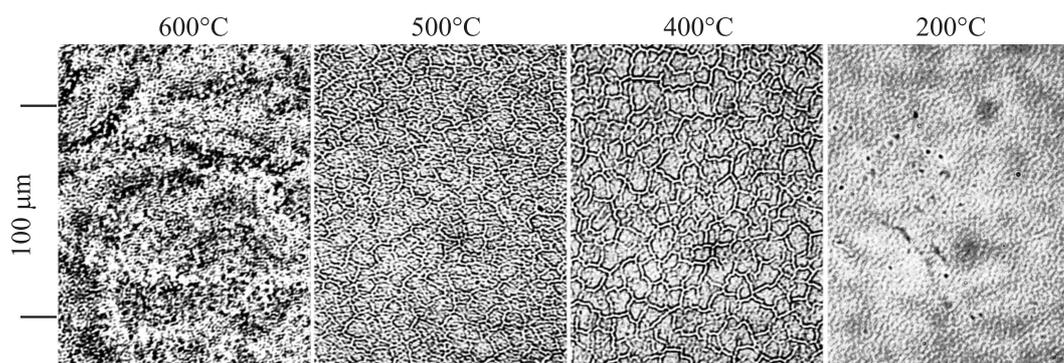
Наиболее распространенный метод приготовления пленок фторида лития — метод термовакуумного напыления [12]. Реже применяются методы распыления вещества пучками электронов или ускоренных ионов различной зарядности и энергии [13], а также методы лазерного распыления [14].

Обычно отжиг пленок после их напыления проводится в той же вакуумной камере, где напыляются пленки, чтобы устранить влияние атмосферы. Однако кристаллы фторида лития являются наиболее устойчивыми среди других щелочно-галлоидных кристаллов,

и их можно выращивать, отжигать и обрабатывать в обычной лабораторной атмосфере. Поэтому в настоящей работе использовался именно такой подход: отжиг пленок, напыленных в вакууме, производился на воздухе. Целью работы является исследование изменений микроструктуры тонких пленок фторида лития, полученных методами термовакуумного напыления на стеклянную подложку, при отжиге на воздухе при различных температурах.

### 2. Методика эксперимента

Пленки фторида лития были получены методом термовакуумного напыления на подложки из покровных стекол фирмы MENZEL в камере вакуумного универсального поста ВУП-5. Исходным материалом для приготовления пленок служили монокристаллические образцы фторида лития массой 0.2 г. Использованные монокристаллы были выращены методом Киропулоса на воздухе из сырья марки чда. Образцы помещались в нагревательную титановую лодочку испарителя. Подложки размещались в специальной кассете над лодочкой на расстоянии 17 см. Температура подложек составляла



**Рис. 1.** Фотографии поверхности пленок фторида лития, отожженных при различных температурах. Температура 200°C соответствует неотожженной пленке.

200°C, давление в камере  $7.5 \cdot 10^{-3}$  Pa, время напыления было около 10 min. После напыления образцы охлаждались в камере при том же давлении. Полученные образцы затем отжигались на воздухе при температурах 400, 500 и 600°C.

Крупномасштабная структура пленок исследовалась с помощью обычного оптического микроскопа Olympus IX 71, микроструктура пленок — с помощью сканирующего зондового микроскопа Certus Light фирмы NanoScan Technologies. Для изучения спектров фотолюминесценции полученных образцов использовался микроскоп MicroTime 200 (PicoQuant GmbH), сопряженный со спектрометром Ocean Optics QE65000. Люминесценция возбуждалась пикосекундными лазерами, входящими в комплект микроскопа MicroTime 200. В основном использовался лазер с длиной волны излучения 405 nm. Для устранения рассеянного на образцах возбуждающего излучения люминесценция регистрировалась через интерференционный светофильтр с Г-образной спектральной характеристикой пропускания с длиной волны отсечки  $\sim 430$  nm. Люминесцентные исследования проводились при комнатной температуре. Спектры исследовались до и после облучения пленок рентгеновским излучением, которое формировало в них ЦО, обладающие характерной фотолюминесценцией. Данные ЦО выполняли роль люминесцентного зонда. Наблюдая изменение характеристик люминесценции пленок в зависимости от температуры предварительного отжига образцов, можно делать определенные выводы об изменении состава или структуры пленок. Облучение производилось в течение 30 min излучением рентгеновской трубки с медным антикатодом при напряжении 35 kV и токе 15 mA при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ был проведен при использовании рентгеновского дифрактометра фирмы Shimadzu XRD-700. Прибор оснащен рентгеновской трубкой с медным анодом. В дифрактометре реализована фокусировка по Брэггу–Брентано с монохроматором на дифрагированном пучке. Съемка проводилась с шагом угла  $2\theta$ , равным  $0.1^\circ$ , и экспозицией 60 s на шаг в диапазоне

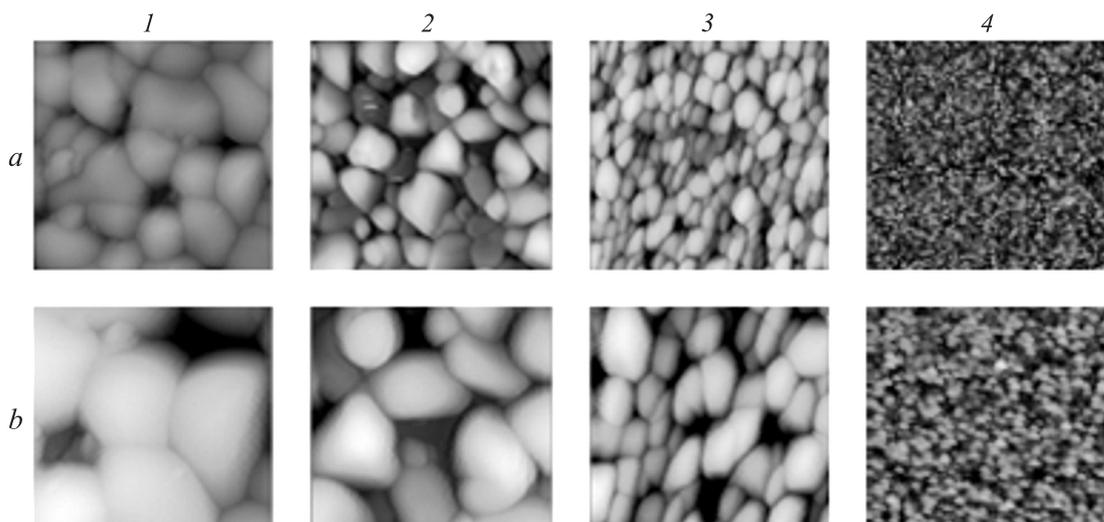
углов от  $3$  до  $82^\circ$ . Большая экспозиция обусловлена малой толщиной пленки.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования с помощью оптического микроскопа (рис. 1) показали, что исходные сравнительно однородные пленки после отжига при 400°C приобретают крупномасштабную мозаичную структуру со средним размером ячеек  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Отжиг при 500°C приводит к дальнейшему дроблению ячеек. Общая картина радикально меняется для образцов, отожженных при 600°C.

Для детального изучения структуры пленок и ее изменений при отжиге были исследованы изображения пленок, полученные с помощью атомно-силового зондового микроскопа. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что пленки имеют также и мелкомасштабную субмикронную структуру. Они сформированы из отдельных зерен. В ходе отжига при повышении температуры отжига происходит укрупнение зерен. Если в исходных пленках средний размер зерен составлял  $\sim 180$  nm, то в пленках, отожженных при 600°C, он был уже около  $1.7 \mu\text{m}$ . В работе [15] ранее наблюдался рост зерен, составляющих пленку фторида лития, в зависимости от времени отжига. Увеличение размера зерен в настоящей работе происходило лишь в небольших пределах и, как показано далее, связано с другими причинами.

Исходные и отожженные пленки обладают слабой фотолюминесценцией, обусловленной неконтролируемыми примесями. Данные, приведенные на рис. 3, а, показывают, что характеристики этой люминесценции сильно зависят от температуры предварительного отжига образца. Эти изменения могут быть вызваны преобразованием либо только центров свечения в веществе, либо самого основного вещества пленок. Поскольку природа центров, ответственных за наблюдаемое свечение, неизвестна, выбрать какую-либо из двух названных причин невозможно.



**Рис. 2.** Топография поверхности пленок фторида лития, отожженных на воздухе при температурах 600 (1), 500 (2) и 400°C (3). 4 — неотожженный образец. *a* —  $20 \times 20 \mu\text{m}$ , *b* —  $10 \times 10 \mu\text{m}$ .

Полученные экспериментальные данные ставят следующие комплексные вопросы.

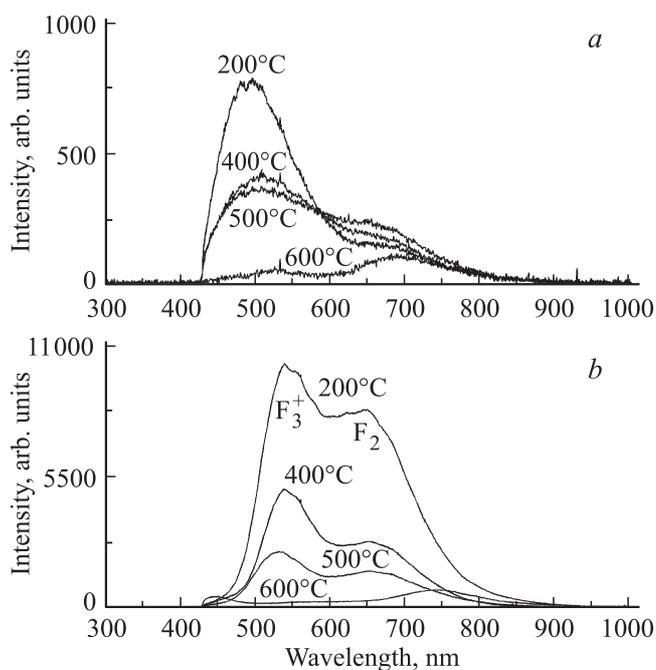
1. Чем обусловлено укрупнение зерен при отжиге? Что является материалом, необходимым для роста зерен? Происходит ли испарение одних зерен и рост за их счет других?

2. Связаны ли изменения люминесцентных свойств пленок при отжиге с термической перестройкой центров

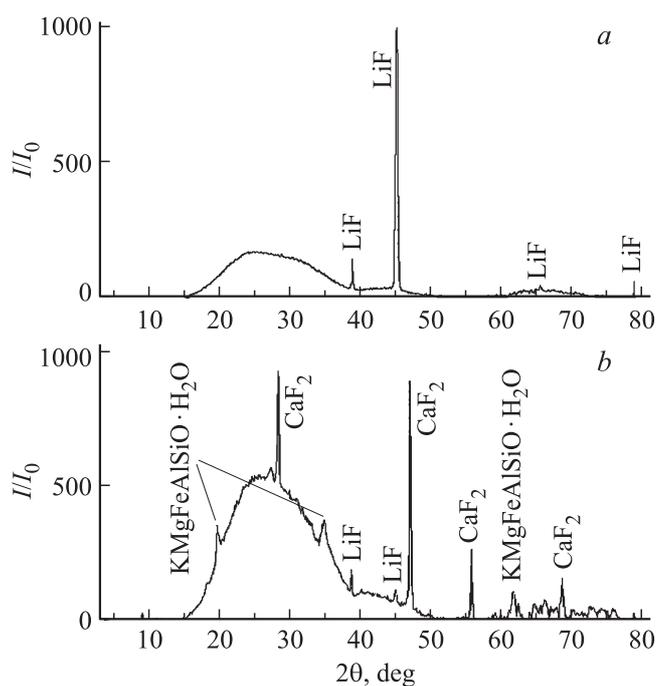
свечения или же с изменением основного вещества, составляющего пленку?

Для поиска ответа на эти вопросы мы применили специальную радиационную методику. Она включала создание в исследуемых образцах фторида лития хорошо изученных центров люминесценции. Такими центрами были выбраны ЦО, которые можно создавать рентгеновским облучением образцов. После облучения измерялись спектры фотолюминесценции образцов, чтобы по ним идентифицировать типы созданных ЦО и по изменению их свойств при отжиге сделать заключение о том, какие изменения происходят в пленке.

Спектры, представленные на рис. 3, *b*, показывают, что общая интенсивность люминесценции после облучения увеличилась более чем на порядок. В спектрах облученных образцов преобладают характерные спектральные полосы люминесценции известных агрегатных  $F_2$  (680 nm) и  $F_3^+$  (540 nm) ЦО фторида лития. Наличие этих полос однозначно указывает на то, что основным веществом в исходных образцах, а также в образцах, отожженных при 400 и 500°C, является фтористый литий. Однако при дальнейшем повышении температуры отжига происходит радикальное изменение состава пленки. В образцах, отожженных при 600°C, после рентгеновского облучения не возникают характерные для фторида лития ЦО. Вместо них появились центры с максимумами полос вблизи 450 nm (эта полоса частично слева обрезана светофильтром) и 750 nm. Результаты этих экспериментов прямо указывают на то, что при отжиге произошло изменение состава основного вещества, образующего пленку. В новом веществе под действием рентгеновского излучения образуются свои ЦО, не имеющие ничего общего с ЦО фторида лития. Очевидно также, что наблюдаемые изменения не связаны с размерным фактором, так



**Рис. 3.** Спектры люминесценции тонких пленок фторида лития, отожженных при различных температурах на воздухе, до (*a*) и после (*b*) воздействия рентгеновским излучением. Длина волны возбуждающего излучения 405 nm. Температура 200°C соответствует неотожженной пленке.



**Рис. 4.** Рентгенограммы исследуемых образцов: *a* — неотожженного, *b* — отоженного при  $600^{\circ}\text{C}$ . Излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.54187 \text{ \AA}$ ).

как изменения спектральных характеристик происходят параллельно с укрупнением зерен до размеров, при которых размерный фактор уже не может играть какую-либо роль.

Из полученных данных следует вывод, что в ходе термической обработки пленок фторида лития при повышенных температурах на воздухе происходит взаимодействие микрочастиц, образующих пленку, с химическими элементами и соединениями, содержащимися либо в атмосферном воздухе (включая пары воды), либо в стеклянной подложке. В результате этого изменяется химический состав микрочастиц, увеличивается их размер. Эти процессы сопровождаются соответствующими изменениями люминесцентных характеристик вещества.

Для уточнения характера взаимодействия был проведен рентгенофазовый анализ двух образцов: неотожженного и отоженного при температуре  $600^{\circ}\text{C}$ .

Согласно результатам рентгенофазового анализа неотожженного образца (рис. 4, *a*), наблюдаются только пики LiF, а также широкие полосы, связанные с подложкой. Выделяются два наиболее интенсивных пика. Пик, соответствующий углу  $2\theta = 38.82^{\circ}$ , является дифракционным отражением от плоскостей LiF направления (111) с межплоскостным расстоянием  $\sim 2.32 \text{ \AA}$ . Его интенсивность  $I/I_0$  в относительных единицах составляет 141. Пик, отвечающий углу  $2\theta = 45.14^{\circ}$ , является дифракционным отражением от плоскостей направления (100) с межплоскостным расстоянием  $\sim 2.01 \text{ \AA}$ . Его интенсивность  $I/I_0$  составляет 987.

Рентгенограмма образца, отоженного при  $600^{\circ}\text{C}$  (рис. 4, *b*), имеет более сложный вид. Выделяются пики трех основных кристаллических соединений: LiF,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KMgFeAlSiO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . При сравнении рис. 4, *a* и *b* видно, что интенсивность полос, соответствующих LiF, существенно упала. Преобладающая до отжига линия при  $2\theta = 45.14^{\circ}$  стала почти в 10 раз менее интенсивной ( $I/I_0 = 109.33$ ).

По данным [16] в составе покровного стекла содержатся следующие компоненты: диоксид кремния (72.2%), оксид натрия (14.3%), оксид калия (1.2%), оксид кальция (6.4%), оксид магния (4.3%), оксид алюминия (1.2%), оксид железа (0.03%), триоксид серы (0.3%). Таким образом, химические элементы, необходимые для образования зарегистрированных кристаллических соединений, входили в состав подложки. В процессе отжига произошло взаимодействие зерен фторида лития именно с материалом подложки.

#### 4. Заключение

В ходе термической обработки на воздухе пленок фторида лития, нанесенных на стеклянную подложку, происходит значительное укрупнение наночастиц, составляющих пленку. Данный процесс сопровождается изменениями люминесцентных характеристик изучаемых пленок. Существенно меняются спектры люминесценции содержащихся в пленке примесей. Характерные спектральные полосы люминесценции ЦО фторида лития, специально созданных рентгеновским облучением в качестве люминесцентного зонда, многократно уменьшаются по интенсивности при повышении температуры отжига, проведенного до облучения кристалла. Вместо них возникают спектральные полосы люминесценции новых ЦО, не характерных для фторида лития. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что в ходе отжига изменяется химический состав пленки за счет взаимодействия фторида лития с материалом подложки.

#### Список литературы

- [1] T.T. Basiev, S.B. Mirov. Room temperature tunable color center lasers. Harwood Academic Publ. (1994). 158 p.
- [2] Е.Ф. Мартынович. Центры окраски в лазерных кристаллах. Изд-во Иркут. ун-та, Иркутск (2004). 227 с.
- [3] Y.S. Horowitz. Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry. CRC Press, Boca Raton, FL (1984). V. 1. 200 p.
- [4] А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов, А.В. Егранов. Центры окраски и люминесценция в кристаллах LiF. Наука, Новосибирск (1984). 112 с.
- [5] L. Oster, Y.S. Horowitz, A. Horowitz. Rad. Prot. Dosim. **65**, 159 (1996).
- [6] E.F. Martynovich, A.V. Kuznetsov, A.V. Kirpichnikov, E.V. Pestyakov, S.N. Bagayev. Quant. Electron. **43**, 463 (2013).

- [7] E.F. Martynovich, V.P. Dresviansky, A.V. Kuznetsov, A.V. Kuzakov, A.A. Popov, S.V. Alekseev, V.F. Losev, N.A. Ratakhin, S.N. Bagayev. *Laser Phys.* **24**, 074001 (2014).
- [8] Л.И. Брюквина, А.В. Кузнецов, Е.Ф. Мартынович. Оптический носитель информации. Патент № RU 136 225 U1 (2013).
- [9] А.В. Кузнецов, Л.И. Брюквина, Е.Ф. Мартынович. Носитель трехмерного изображения. Патент № RU 135 964 U1 (2013).
- [10] F. Bonfigli, S. Almaviva, A. Cedola, I. Franzini, S. Lagomarsino, D. Pelliccia, R.M. Montereali. *Rad. Measurements* **45**, 599 (2010).
- [11] T. Kurobori, Y. Miyamoto, Y. Maruyama, T. Yamamoto, T. Sasaki. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **326**, 76 (2014).
- [12] R.M. Montereali, G. Baldacchini, S. Martelli, L.C. Scavarda Do Carmo. *Thin Solid Films* **196**, 75 (1991).
- [13] M. Kumar, S.A. Khan, R.K. Pandey, P. Rajput, F. Singh, D.K. Avasthi, A.C. Pandey. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **332**, 134 (2014).
- [14] В.П. Дресвянский, А.Л. Ракевич, С.Н. Малов, А.А. Шалаев, Е.Ф. Мартынович. *Изв. вузов. Физика* **56**, 2/2, 130 (2013).
- [15] H. Kim, A.H. King. *J. Mater. Res.* **23**, 452 (2008).
- [16] [http://www.menzel.de/files/objektraeger\\_uk\\_0715\\_0209.pdf](http://www.menzel.de/files/objektraeger_uk_0715_0209.pdf)