

09

Образование центров окраски в тонком слое кристаллов LiF под действием ВУФ-излучения барьерного разряда

© Е.В. Милютина, А.Ф. Петровский, А.Л. Ракевич,
Е.Ф. Мартынович

Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН
E-mail: filial@ilph.irk.ru
Иркутский государственный университет

Поступило в Редакцию 23 декабря 2013 г.

Под действием излучения барьерного разряда в поверхностном слое кристалла фторида лития, использованного в качестве диэлектрического барьера, создаются люминесцирующие центры окраски. По кинетике затухания и спектрам люминесценции установлено, что это F_3^+ - и F_2 -центры. Основным механизмом генерации структурных дефектов является фотонный механизм, т. е. механизм образования дефектов, вследствие создания электронно-дырочных пар, в результате поглощения фотонов барьерного разряда. Барьерный разряд в различных газах может быть успешно использован для создания на поверхности прозрачных диэлектриков тонких слоев, содержащих центры люминесценции для различных научных и технологических приложений.

В литературе описан ряд радиационно-оптических технологий, в которых используются центры окраски в тонких пленках на поверхностных или во внутренних слоях диэлектрических кристаллов. На тонких пленках фторида лития записывают изображения, сформированные с нанометровым пространственным разрешением в рентгеновских лучах или в лучах другой ионизирующей радиации [1]. В работе [2] реализована прямая запись микротекста на тонком слое монокристалла при использовании экстремально коротковолнового ультрафиолета (13.5 nm) от лазерно-индуцированной плазмы, сфокусированного с помощью объектива Шварцшильда. Известны и другие приложения, направленные на создание объемных и многослойных оптических носителей информации на основе кристаллов и керамик с центрами окраски [3-6].

В данной работе, по-видимому, впервые исследуются возможности создания центров окраски в тонких слоях на поверхности монокристалла фторида лития под действием ВУФ-излучения барьерного разряда. Барьерный разряд привлекает простотой реализации [7,8] и возможностью получения и применения вакуумного ультрафиолета без использования вакуумных технологий, т.е. непосредственно при атмосферном давлении газов.

В данной работе была поставлена цель — исследовать возможность использования барьерного разряда для создания люминесцирующих центров окраски в тонких слоях широкозонных кристаллов на примере фторида лития. Для этого необходимо было экспериментально исследовать, создаются ли центры окраски в кристаллах LiF под действием излучения барьерного разряда. После того как это было установлено, необходимо было определить типы образующихся центров окраски. Для этого были исследованы спектрально-временные характеристики люминесценции. Также стояла задача раскрыть конкретный механизм образования центров окраски в барьерном разряде, учитывая, что в нем присутствуют электроны, ионы и фотоны, которые могут участвовать в дефектообразовании.

В эксперименте использован барьерный разряд между плоскими электродами при импульсном напряжении 10–15 kV с частотой 1 kHz. В качестве барьера использовался непосредственно сам облучаемый образец в форме плоскопараллельной пластинки толщиной 2 mm. Разряд происходил в воздухе при атмосферном давлении. Облученные образцы исследовались с целью определения типов центров окраски, индуцированных излучением. Для этого исследовались спектры и кинетика люминесценции образованных центров при пикосекундном лазерном возбуждении. Исследования проводились методом времякоррелированного счета фотонов. Спектрально-кинетические характеристики центров сравнивались с таковыми для известных центров окраски фторида лития, полученных при интенсивном фемтосекундном лазерном облучении или при гамма-облучении. Исследования проведены с помощью лазерного конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200 (PicoQuant GmbH), оснащенного спектрометром Ocean Optics 65000. Спектральные данные представлены на рис 1.

Как следует из этих данных, в ходе облучения в барьерном разряде, как и при интенсивном фемтосекундном, а также гамма-облуче-

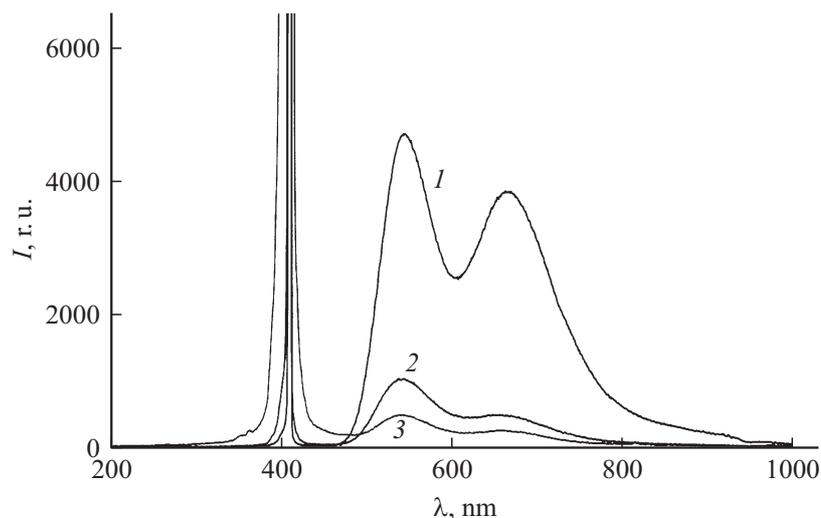


Рис. 1. Спектры люминесценции исследуемого кристалла LiF и образцов сравнения, возбуждение 405 nm: 1 — кристалл, облученный гамма-излучением; 2 — кристалл, облученный нефокусированными световыми фемтосекундными импульсами в режиме филаментации; 3 — кристалл, облученный излучением барьерного разряда.

нии [9,10], образуются два основных типа люминесцирующих центров, это F_3^+ - и F_2 -центры окраски, имеющие спектральные полосы свечения с максимумами около 530 и 680 nm соответственно. На конфокальном микроскопе была измерена кинетика свечения центров, представленная на рис. 2. Программный анализ кинетической кривой показал, что свечение содержит три экспоненциальных временных компонента. Их интенсивности и постоянные времени затухания показаны в таблице на рис. 2 справа. Здесь Life — время затухания в наносекундах, а Ampl — интенсивность люминесценции в относительных единицах отдельных временных компонентов. Как следует из данных таблицы, самый кратковременный компонент имеет очень малую интенсивность. Значения двух других постоянных времени затухания, 8 и 16 ns, в пределах погрешности эксперимента совпадают с известными значени-

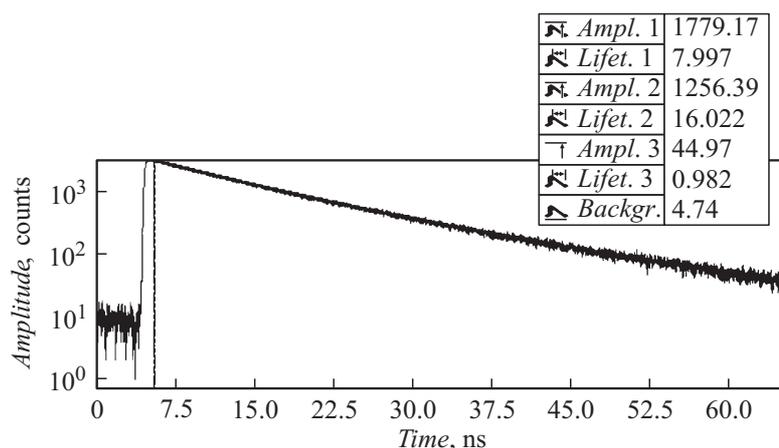


Рис. 2. Кинетика люминесценции центров окраски при пикосекундном лазерном возбуждении.

ями этих величин для F_3^+ - и F_2 -центров окраски [11], полосы которых наблюдались в спектре, как указано выше.

Зарегистрированные центры окраски в кристаллах фторида лития образуются вследствие перезарядки и агрегации первичных френкелевских дефектов, которые создаются при безызлучательном распаде анионных экситонов, возникающих при рекомбинации электронов и дырок [12]. Можно предполагать, что электроны и дырки в кристалле, выполняющем роль диэлектрического барьера, находящегося в поле барьерного разряда, могут создаваться при взаимодействии с электронами и ионами плазмы газового разряда, а также в результате межзонных переходов при поглощении фотонов этой плазмы. Таким образом, в барьерном разряде предположительно могут существовать три механизма образования центров окраски — это фотонный, электронный и ионный механизмы. Энергия ионов и электронов в разряде определяется напряженностью электрического поля и длиной свободного пробега данных заряженных частиц, на которой происходит их ускорение. Длина свободного пробега электронов в несколько раз больше длины пробега ионизованных молекул газа. Если учесть, что разряд, который использовался в эксперименте, происходил вблизи

порога зажигания, можно полагать, что энергии ионов в этом разряде было недостаточно для межзонной ионизации кристалла фторида лития и создания электронно-дырочных пар вследствие ионного удара. Поэтому более детально рассмотрим электронный и фотонный механизмы образования центров окраски. Энергия межзонной ионизации фторида лития (~ 14 eV) близка к энергии ионизации молекул воздуха (12.2 eV для кислорода и 13.6 eV для азота), поэтому энергии электронов в разряде, в принципе, достаточно для создания электронно-дырочных пар и соответственно центров окраски в регулярной решетке кристалла LiF. Однако электроны с подобными энергиями имеют очень низкую проникающую способность и поглощаются в очень тонком поверхностном слое. Была проведена оценка глубины проникновения электронов по известной формуле Канайя–Окаяма [13]

$$R(\mu\text{m}) = \frac{0.0276AE_0^{1.67}}{\rho Z^{0.899}}, \quad (1)$$

где E_0 — энергия первичных электронов [keV], Z — эффективный атомный номер, A — молекулярный вес [g/mol], ρ — плотность [g/cm³]. Полученное значение глубины проникновения электронов составило 0.04 nm. Поскольку размеры самих агрегатных центров окраски F_3^+ и F_2 значительно больше толщины этого слоя, куда проникают электроны, то в этом слое невозможно создать центры окраски со спектрально-кинетическими характеристиками, соответствующими характеристикам таких центров в объеме кристалла, т.е. вдали от его поверхности. Как уже было описано выше, свойства центров окраски в приготовленных нами образцах не отличались от свойств таких же центров в объемных кристаллах.

На рис. 3 приведены данные сканирования толщины окрашенного слоя, полученные на конфокальном микроскопе. Из этих данных следует, что толщина слоя при аппроксимации его профиля гауссовой кривой составляет примерно $\sim 3.3 \mu\text{m}$. Эта толщина определена как ширина на полувысоте гауссовой кривой. Съемка велась объективом с увеличением $\times 40$.

Полученные данные приводят к заключению, что преобладающим механизмом образования электронно-дырочных пар с последующим образованием центров окраски является фотонный механизм. В воздухе под действием барьерного разряда создаются возбужденные ионы,

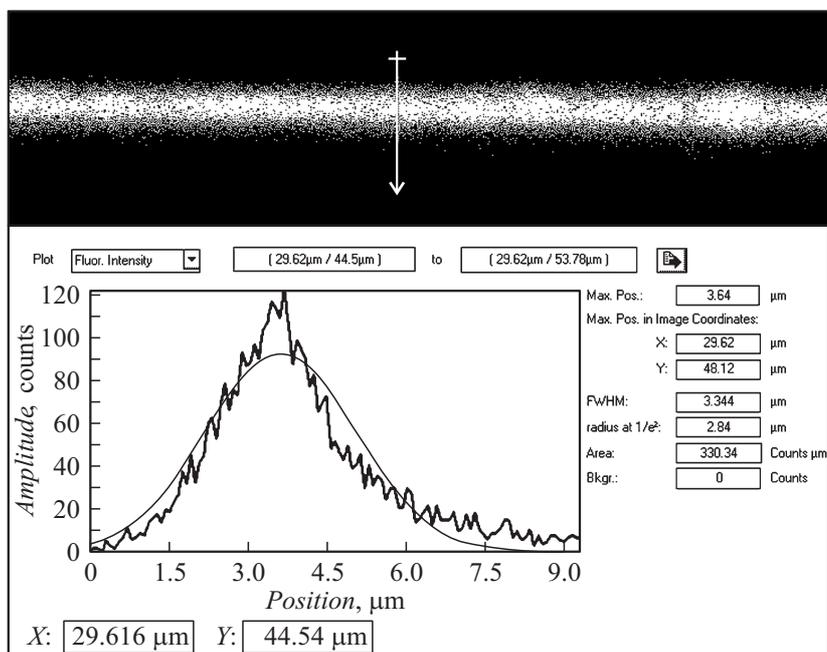


Рис. 3. Определение толщины окрашенного слоя кристалла на конфокальном микроскопе при зондировании вдоль направления, указанного стрелкой.

которые излучают фотоны в спектральных линиях УФ- и видимого диапазонов спектра. Фотоны, энергия которых соответствует собственному межзонному поглощению, генерирует в кристалле электронно-дырочные пары. Основные компоненты воздуха — это азот, составляющий 78.09% по объему, и кислород, составляющий 20.95%. Как следует из литературных данных, есть достаточно много спектральных линий этих газов, попадающих в область собственного поглощения LiF [14]. В частности, в область собственного поглощения попадают группы спектральных линий в областях кислорода: 76–77 и 97–99 nm, и азота — 70 и 83 nm. Электронно-дырочные пары, образующиеся при поглощении этих линий, при рекомбинации образуют анионные экситоны, которые далее как обычно распадаются на френкелевские

дефекты по механизму Лущика–Витола–Херша–Пули. Затем в результате перезарядки и агрегации из первичных дефектов образуются люминесцирующие агрегатные центры окраски, которые зарегистрированы в данном эксперименте.

Таким образом, в условиях эксперимента под действием излучения барьерного разряда в поверхностном слое кристалла фторида лития создаются центры окраски. По кинетике затухания и спектрам люминесценции установлено, что это F_3^+ - и F_2 -центры. Основным механизмом генерации электронно-дырочных пар является фотонный механизм. Барьерный разряд в различных газах может быть успешно использован для создания на поверхности прозрачных диэлектрических тонких слоев, содержащих центры окраски для различных научных и технологических приложений.

Исследование выполнено по проекту № 4–12 программы президента РАН № 13 и по проекту П.10.1.6 программы фундаментальных научных исследований РАН на 2013–2020 гг.

Список литературы

- [1] *Monteriali R.M., Bonfigli F., Vincenti M.A., Nichelatti E.* // Nuovo Cimento della Societa Italiana di Fisica. С. 2013. V. 36 (2). P. 35–42.
- [2] *Barkusky F., Peth C., Mann K.* // Review of Scientific Instruments. 2005. V. 76. P. 105–102.
- [3] *Martynovich E.F., Glazunov D.S., Kuznetsov A.V., Pestriakov E.V., Kirpichnikov A.V., Bagayev S.N.* // Optical Sensors. Toronto. Canada. 2011. June 12–15. Paper SWD.
- [4] *Martynovich E.F., Kuznetsov A.V., Kirpichnikov A.V., Pestriakov E.V., Bagayev S.N.* // Quantum Electronics. 2013. V. 43. N 5. P. 463–466.
- [5] *Кузнецов А.В., Брюквина Л.И., Мартынович Е.Ф.* Носитель трехмерного изображения: Патент RU 135964 U1 от 04.07.2013.
- [6] *Брюквина Л.И., Кузнецов А.В., Мартынович Е.Ф.* Оптический носитель информации: Патент RU 136225U1 от 06.05.2013.
- [7] *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
- [8] *Мик Д., Крегс Д.* Электрический пробой в газах. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 605 с.

- [9] Мартынович Е.Ф., Балюнов Д.В., Кузнецов А.В., Кирпичников А.В., Трунов В.И., Пестряков Е.В., Багаев С.Н. // Изв. вузов. Физика. 2009. Т. 52. № 12/3. С. 191–197.
- [10] Мартынович Е.Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2004. 227 с.
- [11] Baldacchini G., De Matteis F., Francini R., Grassano U.M., Menchini F., Montereali R.M. // J. Luminescence. 2000. N 87. P. 650–582.
- [12] Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 246 с.
- [13] Kanayat K., Okamoto S. // J. Phys. Printed in Great Britain. D: Appl. Phys. 1972. V. 5. P. 43–58.
- [14] Эдлен В. // Успехи физических наук. 1966. Т. 89. В. 3. С. 483–510.