

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $PbWO_4$

© 2011 Ю. В. Герасименко, В. А. Логачёва, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 13.10.2011 г.

Аннотация. Исследованы фазовый состав, морфология и оптические свойства пленок $PbWO_4$, синтезированных методом магнетронного распыления с последующей термической обработкой при различных температурах. Установлено, что в процессе осаждения свинца на оксид вольфрама происходит формирование вольфрамата свинца $PbWO_4$, а последующая термическая обработка приводит к увеличению содержания этой фазы в пленке и ее кристаллизации. Методом адсорбционной спектроскопии показано, что увеличение температуры оксидирования до $T = 1023$ К вызывает сдвиг края полосы пропускания в длинноволновую область и значительное снижение прозрачности пленки. В пленках $PbWO_4$ поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов, значения энергии которых составили: $E_{gd1} = 3.53$ эВ (после фотонного отжига при $T = 723$ К); $E_{gd2} = 3.41$ эВ, 3.24, 3.03 эВ после оксидирования при $T = 723$ К, 873 К и 1023 К, соответственно.

Ключевые слова: магнетронное распыление, термооксидирование, пленки, вольфрамат свинца, оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамат свинца ($PbWO_4$, PWO) — перспективный сцинтилляционный материал. По совокупности параметров он является оптимальным для электромагнитной калориметрии в экспериментах с большой светимостью. Сцинтиллятор на основе вольфрамата свинца позволяет создавать компактные однородные быстродействующие электромагнитные калориметры с хорошим энергетическим разрешением при регистрации электронов и гамма-квантов от 50 МэВ и выше [1]. Характерная особенность вольфраматов — способность к свечению при отсутствии активаторов [2—6]. Оптическое пропускание $PbWO_4$ на длине волны 360 нм, 420 нм и 600 нм составляет 30%, 65% и 70%, соответственно [7]. Люминесцентные и сцинтилляционные свойства вольфраматов определяются условиями их синтеза. В работе [8] пленки $PbWO_4$ толщиной 0.5—1.5 μm получали методом дискретного вакуумно-термического испарения с последующим отжигом на воздухе при температуре 1123 К. Исследование оптических свойств этих пленок в температурном диапазоне от 85 до 300 К показало, что ширина запрещенной зоны при комнатной температуре (295 К) составила $E_g = 3.94$ эВ, а при температуре 85 К — $E_g = 4.05$ эВ. Авторы [9] для синтеза пленок вольфрамата свинца применяли метод импульсной лазерной абляции. Осажде-

ние производили при комнатной температуре, давление аргона варьировалось от 50 до 100 Па. Оптическая ширина запрещенной зоны составила 3.03 эВ для образцов, полученных при давлении 50 Па, и 3.35 эВ для образцов, полученных при давлении 100 Па. Следует отметить, что в этих работах, а также в ряде других [10—12], при получении пленок вольфрамата свинца исходным материалом мишени является $PbWO_4$ с уже заданным стехиометрическим составом.

Целью настоящей работы было исследование оптических свойств пленок вольфрамата свинца, получаемых методом магнетронного распыления свинца на оксид вольфрама с последующей термической обработкой гетероструктур Pb/WO_3 при различных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез оксидных пленок на основе вольфрама и свинца производился путем формирования двухслойной системы $Pb - WO_3$, которая затем подвергалась термической обработке, включающей вакуумный фотонный отжиг и термическое оксидирование в потоке кислорода при разных температурах. Распыление металлических пленок проводили в вакуумной установке магнетронным методом [13]. Материалом катода служили мишени металлического свинца и вольфрама с содержанием

ем примесей не более 0.01 %. В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 (100) и пластины из плавленого кварца марки КУ-1 с геометрическими размерами $20 \times 20 \times 2 \text{ мм}^3$. Для формирования пленки оксида вольфрама исходная металлическая пленка W толщиной $\sim 90 \text{ нм}$ подвергалась термическому окислению в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода в течение 30 мин при температуре 823 К.

Полученная двухслойная система металл-оксид ($\text{Pb} - \text{WO}_3$) подвергалась вакуумному ($P_{\text{ост}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) фотонному отжигу при $T = 773 \text{ К}$ в течение 30 минут, источником нагрева служили галогенные линейные лампы фирмы Philips суммарной мощностью 1.76 кВт. Последующее термоокисление проводили в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода с расходом 30 л/ч при трех различных температурах: $T = 723, 873, 1023 \text{ К}$ в течение 30 минут.

Спектры пропускания пленок оксидов были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2550 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 190—900 нм. В качестве эталона использовалась кварцевая подложка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа уже в процессе осаждения свинца на оксид

вольфрама при формировании структуры $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{Si}$ (рис. 1, кривая 1) в пленке происходит формирование фазы вольфрамата свинца PbWO_4 моноклинной модификации, наряду с сохранением исходного оксида вольфрама WO_3 той же модификации. Вакуумный фотонный отжиг (рис. 1, кривая 2) и термическое окисление в потоке кислорода при трех различных температурах: $T = 723 \text{ К}$ (рис. 1, кривая 3), $T = 873 \text{ К}$ (рис. 1, кривая 4) и $T = 1023 \text{ К}$ (рис. 1, кривая 5) не приводят к образованию новых фаз, а рост интенсивности уже имеющихся рефлексов фазы PbWO_4 свидетельствует об увеличении содержания этой фазы в пленке.

Толщина исходной пленки после распыления свинца на оксид вольфрама составляет $\sim 500 \text{ нм}$ (рис. 2а). Из микрофотографии видно, что границы раздела между пленкой оксида вольфрама и пленкой свинца не наблюдается. Свинец уже в процессе осаждения диффундирует в пленку оксида вольфрама и взаимодействует с ним, что приводит к образованию сложных оксидов на основе вольфрама и свинца, это подтверждается данными рентгенофазового анализа (см. рис. 1). Фотонный отжиг практически не изменяет толщину исходной пленки (рис. 2б), но сглаживает ее поверхность. Последующее окисление также практически не изменяет толщину пленки, однако значительно влияет на размер зерен, что отражается на изменении топографии поверхности оксидной пленки.

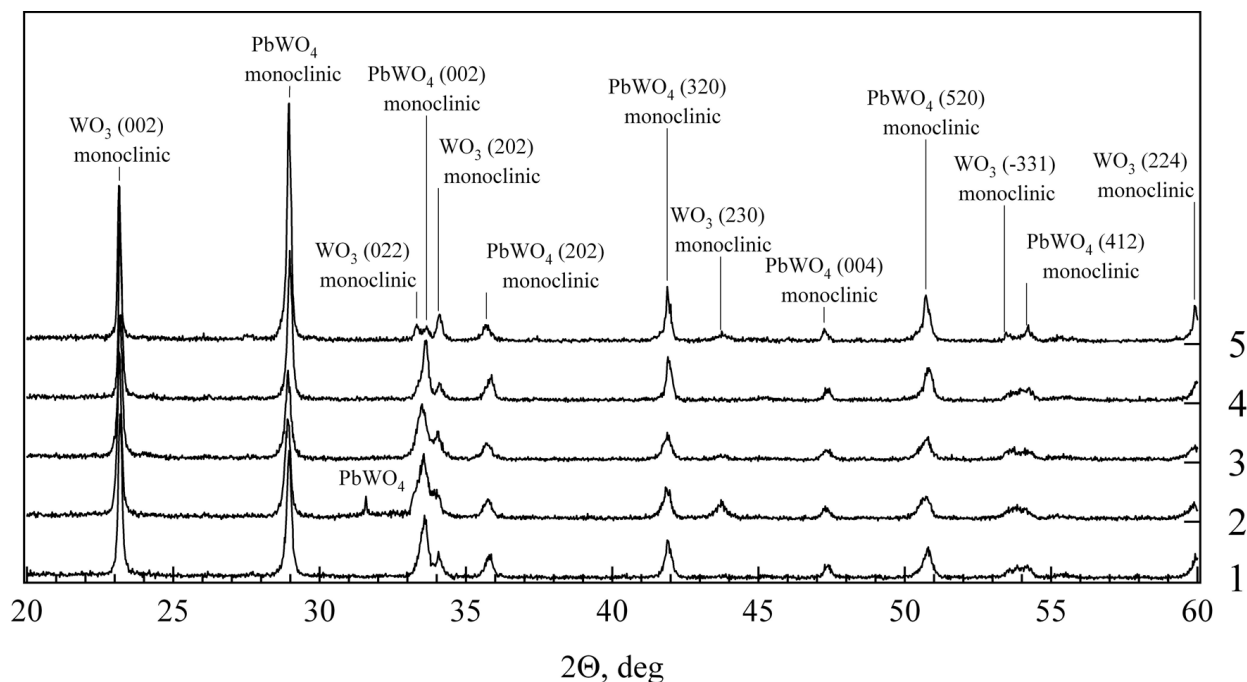
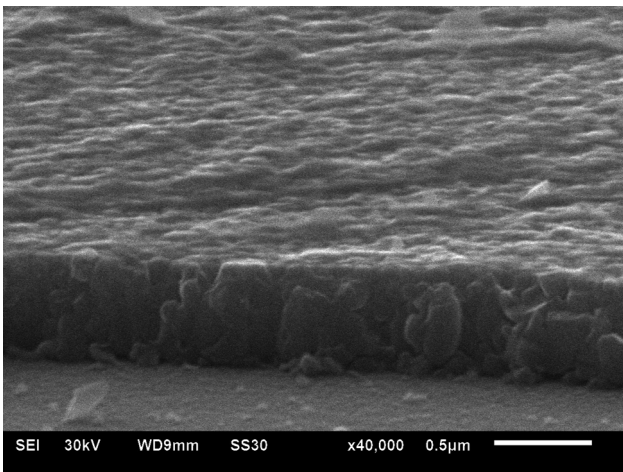


Рис. 1. Дифрактограммы пленочной системы $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{Si}$ после распыления (кривая 1), вакуумного фотонного отжига (кривая 2) и окисления при различных температурах (кривые 3, 4, 5)

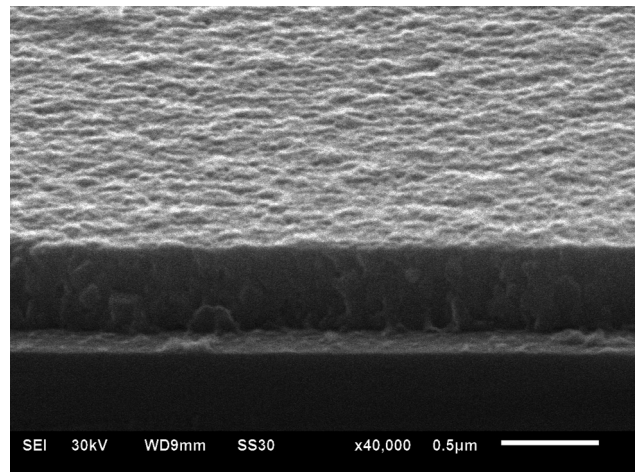
Поверхность пленки после первого термического окисления при температуре $T = 723$ К относительно гладкая, повышение температуры окисления до $T = 873$ К приводит к развитию рельефа поверхности. Увеличению температуры до $T = 1023$ К (рис. 2б) способствует формированию глобулярной структуры пленки. Образовавшиеся глобулы достигают в диаметре ~ 500 нм, располагаются на подложке одним слоем, диаметр глобул определяет толщину пленки. Глобулы имеют одинаковую конфигурацию, выраженные грани.

Оптические свойства синтезируемых пленок исследовались по спектрам пропускания (рис. 3). Полоса пропускания оксида вольфрама (рис. 3, кривая 1) расположена в области 370—900 нм. Коэффициент пропускания в области 450—900 нм составляет $\sim 90\%$. Фотонный отжиг структуры Pb/WO₃/кварц (рис. 3, кривая 2) практически не изменяет положение полосы пропускания, однако

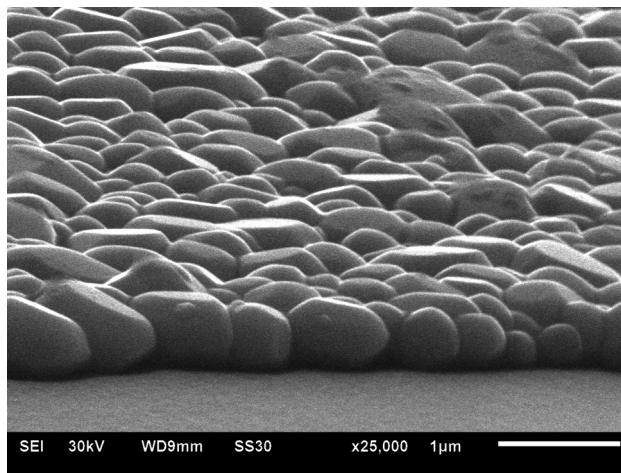
снижает прозрачность пленки до $\sim 80\%$ в максимуме. Термическое окисление при температуре $T = 723$ К (рис. 3, кривая 3) увеличивает прозрачность пленки, ее полоса пропускания практически совпадает с полосой пропускания оксида вольфрама (рис. 3, кривая 1). Увеличение температуры окисления до $T = 873$ К (рис. 3, кривая 4) приводит к небольшому сдвигу края полосы пропускания в длинноволновую область до 380 нм, коэффициент пропускания пленки снижается до 80% в максимуме. Интерференционные экстремумы, наблюдаемые в этих пленках, связаны с тем, что толщины пленок, представляющих собой плоскопараллельный слой, соизмеримы с длинами волн излучения, а поглощение в исследуемой области спектра очень мало. Окисление при $T = 1023$ К (рис. 3, кривая 5) приводит к сдвигу края полосы пропускания в длинноволновую область до 400 нм и значительно снижает прозрачность



а



б



в

Рис. 2. Микрофотографии поверхности и скола пленки Pb/WO₃/Si после распыления (а), вакуумного фотонного отжига (б) и окисления при температуре $T = 1023$ К (в)

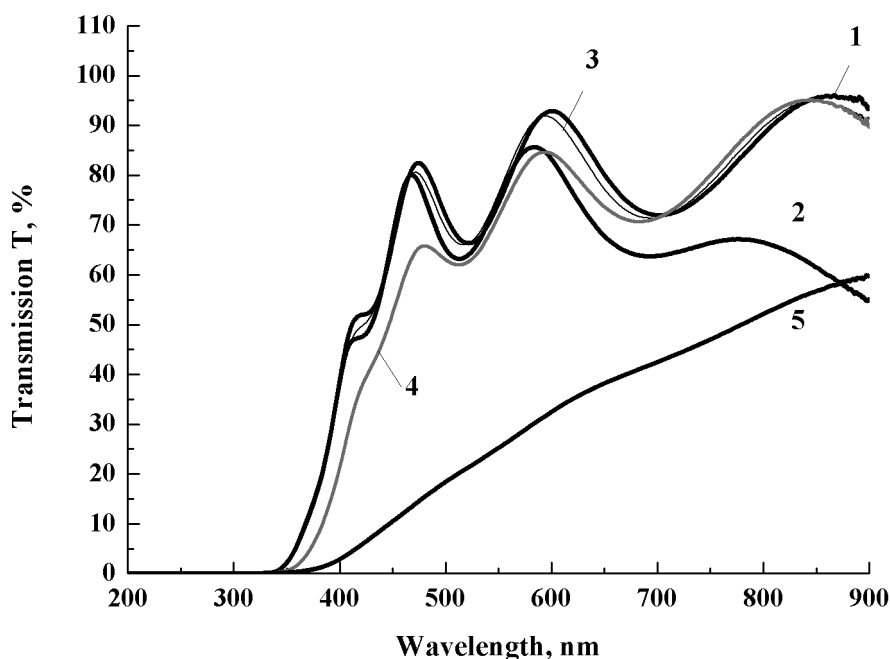


Рис. 3. Спектры пропускания пленочной системы $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{кварц}$: $\text{WO}_3/\text{кварц}$ (кривая 1), $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{кварц}$ после вакуумного фотонного отжига (кривая 2) и оксидирования при различных температурах (кривые 3, 4, 5)

пленки, коэффициент пропускания пленки уменьшается практически в два раза. Такое снижение прозрачности является следствием процессов рассеяния излучения, происходящих на границах крупных зерен пленки (см. рис. 2в).

С целью выявления механизмов оптического поглощения в пленках после окисления при различных температурах были построены спектры оптического поглощения с использованием формулы Ламберта-Бугера: $T = \exp[-D]$, где T — пропускание, D — оптическая плотность. Графический анализ спектров поглощения проводился с учетом закона Тауца: $D = A(h\nu - E_g)^n/h\nu$, где A — коэффициент пропорциональности, $h\nu$ — энергия квантов, n — показатель степени зависящий от типа оптического перехода, ответственного за собственное поглощение. Для определения энергии оптических переходов были построены степенные зависимости $(D \cdot h\nu)^{1/n}$ от энергии квантов, и обнаруженные линейные участки экстраполированы к нулевому значению. Наилучшее совпадение с линейностью наблюдается на графиках зависимости $(D \cdot h\nu)^2$, что указывает на наличие прямых разрешенных переходов.

Проведенный анализ краевого поглощения дает основания утверждать, что в полученных нами пленках PbWO_4 поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов. Полученные из спектров значения энергии прямых

переходов составляют $E_{gd1} = 3.53$ эВ (фотонный отжиг), $E_{gd2} = 3.41$ эВ ($T = 723$ К), $E_{gd3} = 3.24$ эВ ($T = 873$ К) и $E_{gd4} = 3.03$ эВ ($T = 1023$ К), что согласуется со значениями ширины запрещенной зоны PbWO_4 , получаемого в тонкопленочном состоянии другими авторами [9]. Уменьшение значений энергий оптических переходов с ростом температуры оксидирования свидетельствует о росте кристалличности пленки и упорядоченности ее структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез пленок PbWO_4 осуществлялся путем формирования двухслойной структуры $\text{Pb} - \text{WO}_3$ методом магнетронного распыления с последующей термической обработкой при различных температурах. Последовательность $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{Si}$ (кварц) является оптимальной для синтеза вольфрамата свинца, поскольку уже в процессе осаждения свинца на оксид вольфрама в пленке происходит формирование вольфрамата свинца PbWO_4 , а последующая термическая обработка приводит к увеличению содержания этой фазы в пленке.

Увеличение температуры оксидирования оказывает значительное влияние на оптические свойства синтезируемых пленок, край полосы пропускания сдвигается в длинноволновую область и значительно снижает прозрачность пленки. В пленках PbWO_4 поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов, зна-

чения энергии которых составляют: $E_{gd1} = 3.53$ эВ (фотонный отжиг), $E_{gd2} = 3.41$ эВ ($T = 723$ К), $E_{gd3} = 3.24$ эВ ($T = 873$ К) и $E_{gd4} = 3.03$ эВ ($T = 1023$ К). Уменьшение значений энергий оптических переходов с ростом температуры оксидирования свидетельствует о росте кристалличности пленки и упорядоченности ее структуры. Установлена оптимальная температура оксидирования для получения пленки $PbWO_4$ с высокой прозрачностью, которая не должна превышать 873 К.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 16.740.11.0023; госконтракт № 02.740.11.0126).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Niki M.* // Phys. Status Solidi A. 2000 V. 178. P. 595.
2. *Blasse G. A.* // Bril. Philips Res. Rep. 1969. V. 24. P. 273.
3. *Блистанов и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 319—325.
4. *Van Loo W.* // Phys. Stat. Solidi (a). 1976. V. 28. P. 227.
5. *Fyodorov A., Korshik M. V., Missevitch O., et al.* // Radiat. Measurements. 1996. V. 26. № 1. P. 107.
6. *Fyodorov A., Korshik M.V., Missevitch O., et al.* // LAPPEXP-94. 1994. P. 25.
7. *Егоров В. К., Егоров Е. В., Кондратьев О. С.* // Поверхность. 2002. № 4. С. 72—79.
8. *Bordun O. M., Stets'kiv A. T.* // Journal of Applied Spectroscopy. 2000. V. 67. № 5. P. 888—892.
9. *Ryu J. H., Yoon J.-W., Shim K. B., et al.* // Applied Physics A — Materials Science & Processing. 2006. V. 84. P. 181—185.
10. *Pontes F. M., et al.* // Journal of the European Ceramic Society. 2003. V. 23. P. 3001—3007.
11. *Бордун О. М.* // Журнал прикладной спектроскопии. 1998. Т. 65. № 1. С. 143—145.
12. *Бордун О. М.* // Журнал прикладной спектроскопии. 1998. Т. 65. № 3. С. 459—461.
13. *Данилин Б. С., Сырчин В. К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.

Герасименко Юлия Владимировна — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Логачева Вера Алексеевна — к.х.н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-м.н., д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Gerasimenko Yuliya V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Logachova Vera A. — PhD (chemistry sciences), leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, Voronezh State University; (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru