

ПРИКЛАСТЕРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В НАНОКРИСТАЛЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ

Войтович А. П., Калинов В. С., Новиков А. Н., Рунец Л. П., Ступак А. П.
Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси

Введение

Модификация свойств кристаллов ионизирующей радиацией широко используется в электронике и лазерной технике [1, 2]. В связи с этим радиационные дефекты в твердом теле интенсивно исследуются. При этом применяются и изучаются, в основном, известные дефекты, создаваемые в объеме кристалла. Исследуются также поверхностные и приповерхностные радиационные дефекты, которые изменяют характеристики (например, поглощение, преломление) кристаллов в соответствующих областях и открывают возможности создания наноструктур и световодов [3, 4]. Кроме того, они обладают каталитическими свойствами, что ускоряет протекание химических реакций, образование центров кристаллизации на поверхности и также может способствовать созданию наноструктур [5, 6].

В работах [7–9] было продемонстрировано, что в кристаллах фторида лития (LiF) возможно создание собственных радиационных центров окраски (ЦО) с оптическими свойствами, характеристиками электрон-фононного взаимодействия, существенно отличающимися от наблюдавшихся ранее аналогичных свойств и характеристик для обычных, давно известных радиационных дефектов того же состава. Установлено, что дефекты с новыми свойствами формируются при наличии в кристаллах наноразмерных кластеров [10]. В областях, где присутствуют нанокластеры, изменяется кристаллическое поле, что приводит к трансформации характеристик расположенных там дефектов. Поэтому в дальнейшем будем называть такие дефекты прикластерными радиационными дефектами (КРД) или прикластерными центрами окраски (КЦО). С использованием методики, развитой для кристаллов LiF, КЦО созданы и изучены также во фторидах натрия и магния [11]. Обсужденный в [11] механизм образования кластеров пригоден для ионных кристаллов, например, для галогенидов, оксидов. Таким образом, формирование КЦО возможно в большом числе кристаллов. Это обстоятельство позволяет расширить области возможного применения кристаллов с такими дефектами.

Объекты и методы исследования

Исследовались экспериментальные образцы LiF, NaF и MgF₂ в виде монокристаллических пластинок, нанокристаллов (НК) размерами менее 1 мкм и таблеток, спрессованных из нанокристаллов. С целью получения спектров поглощения изучаемые объекты создавались также в виде оптической керамики.

НК изготавливались путем механического дробления номинально чистых кристаллов. Радиационные дефекты создавались гамма квантами от источника ⁶⁰Co. Облучение образцов проводилось как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота ($T_{обл} = 77$ К). После окончания облучения образцы извлекались из жидкого азота и отжигались не менее суток при комнатной температуре. Во время отжига формировались агрегатные ЦО. При реализации второго варианта облучения температура облучения $T_{обл} = 77$ К < T_v , где T_v – температура подвижности анионных вакансий v_a (в дальнейшем – вакансии), и во время облучения вакансии, в отличие от первого варианта, не диффундируют по кристаллу.

Некоторые образцы облучались электронами с энергией 4 МэВ и флюенсом 10^{13} электрон/см² при комнатной температуре. Электронный пучок, получаемый от линейного ускорителя электронов "Электроника ЭЛУ-4", воздействовал на образцы в течение нескольких секунд. При этом в период облучения создаваемые вакансии не имели возможности продиффундировать по образцу на расстояние, достаточное для встречи с партнерами по реакциям. Подвижность вакансий во время воздействия на образцы γ -лучами при комнатной температуре приводила к увеличенному отношению концентраций создаваемых ЦО типа F_2 и F_3^+ по сравнению с отношением, получаемым

при двух других вариантах облучения: электронами при комнатной температуре или γ -квантами при температуре жидкого азота. (Здесь и ниже для ЦО используются обозначения F_n , F_n^+ , F_n^- , где нижний индекс "n" – это число вакансий u_a , входящих в дефект; верхний символ "+" или "-" (отсутствие символа) означает недостаток или избыток (равенство) электронов в дефекте по сравнению с числом вакансий. КЦО будут обозначаться добавлением индекса "K" перед числом вакансий.)

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и ее возбуждения (ВФЛ) регистрировались на спектрофлуориметре SM-2203 (SOLAR, Беларусь) при температурах 293 и 77 К. При температуре 293 К измерялись спектры не только порошков и таблеток, но и нанокристаллов, помещенных в иммерсионную жидкость. Во всех случаях интенсивности ФЛ были пропорциональны концентрациям соответствующих ЦО.

Поляризационные измерения с использованием призм Глана в качестве поляризаторов также выполнялись на том же спектрофлуориметре. Определялась степень поляризации $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ люминесценции, где I_{\parallel} и I_{\perp} – интенсивности ФЛ с поляризацией соответственно параллельной и перпендикулярной поляризации возбуждающего излучения. Определения степени поляризации люминесценции для нанокристаллов, не помещенных в иммерсионную жидкость, и таблеток были невозможны из-за искажающего влияния рассеяния. Поэтому находилась поляризация ФЛ нанокристаллов, расположенных в глицерине между двумя кварцевыми пластинками.

Кинетика затухания ФЛ измерялась методом коррелированного по времени счета фотонов. Люминесценция возбуждалась импульсами излучения светодиодов длительностью менее 1 нс. По кривым затухания находились времена жизни ФЛ.

В некоторых экспериментах НК предварительно, до облучения радиацией, отжигались при различных температурах. Для этого образец помещался в печь. Под температурой отжига $T_{отж}$ в дальнейшем будет пониматься постоянная температура, при которой образец выдерживается в печи в течение 1 часа.

Исследовались также характеристики радиационных дефектов в кристаллических пластинках из LiF, подвергнутых до γ -облучения воздействию импульсного лазерного излучения. Использовался Nd:YAG лазер с модулированной добротностью и с параметрами: длина волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса $\tau = 8$ нс, энергия в импульсе $E = 16$ мДж. Излучение лазера фокусировалось в объем образца линзой с фокусным расстоянием 2 см. Изображения созданных в кристалле лазерным излучением дефектов получены с помощью микроскопа Nicolet Continuum FT-IR Microscope (Thermo Fisher Scientific, США), Каждый лазерный импульс разрушает кристалл в области фокуса. От центрального пятна разрушения отходят трещины, ориентированные, в основном, вдоль кристаллографических плоскостей {100}. Контролировалось, чтобы образуемые лазером дефекты формировались только в объеме и не выходили на поверхность. В результате изготавливался кристалл, одна половина которого содержала каверны и иные механические дефекты, а вторая была свободной от них. Этот кристалл затем облучался гамма квантами. Второй из подвергнутых лазерному воздействию кристаллов отжигался при $T = 350$ °С в течение 1 ч до облучения γ -квантами.

Результаты эксперимента и обсуждение

Проведенные эксперименты позволили выделить КЦО, формирующиеся в фрагментированных кристаллах LiF, NaF и MgF₂ после радиационного воздействия. Информацию о различии абсорбционных и люминесцентных характеристик прикластерных и обычных, так называемых объемных, ЦО можно получить сравнением характеризующих их спектров ВФЛ и ФЛ. Спектры, присущие обычным радиационным ЦО, сформированным в объеме кристалла, регистрировались в кристаллических пластинках.

Идентификация КЦО (число вакансий и заряд) проводилась по результатам дополнительных экспериментальных исследований, включающих поляризационные измерения, фототрансформации создаваемых дефектов и температурные отжиги.

В кристаллах LiF были идентифицированы следующие типы КЦО: F_{K2}^+ , F_{K2} , F_{K2}^- , F_{K3}^+ и F_{K3} . Показано, что спектры ВФЛ для КЦО в отличие от таких спектров для

обычных ЦО состоят из двух (F_{K2}^+ и F_{K2} КЦО) или трех (F_{K2}^- , F_{K3}^+ и F_{K3} КЦО) близких по интенсивности полос. Это свидетельствует об асимметрии кристаллического поля в местах расположения КЦО. Сравнение спектров ФЛ и ВФЛ КЦО и ЦО одного и того же состава показывает, что сдвиги Стокса для пар F_{K2} и F_2 , F_{K3}^+ и F_3^+ , F_{K3} и F_3 больше для ЦО, а для пар F_{K2}^- и F_2^- , F_{K2}^+ и F_2^+ – для КЦО. Следовательно, для пар F_{K2} и F_2 , F_{K3}^+ и F_3^+ , F_{K3} и F_3 электрон-фононное взаимодействие больше для ЦО, а для пар F_{K2}^- и F_2^- , F_{K2}^+ и F_2^+ – для КЦО. Выяснение причин(ы) таких соотношений электрон-фононного взаимодействия требует дальнейших исследований.

Для примера на рисунках 1 и 2 приведены спектры ФЛ и ВФЛ для нейтральных и положительно заряженных двухвакантных ЦО и КЦО в кристаллах LiF.

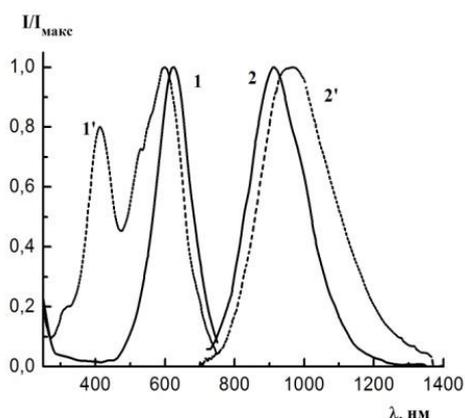


Рисунок 1 - Спектры ВФЛ (1, 1') и ФЛ (2, 2') для F_2^+ ЦО (сплошные кривые) и F_{K2}^+ КЦО (штриховые кривые)

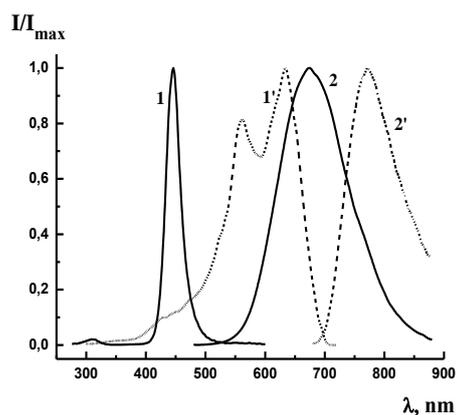


Рисунок 2 - Спектры ВФЛ (1, 1') и ФЛ (2, 2') для F_2 ЦО (сплошные кривые) и F_{K2} КЦО (штриховые кривые)

Аналогично фториду лития в нанокристаллах NaF обнаружены те же типы КЦО за исключением F_{K3} .

Исследовались также фрагментированные кристаллы MgF_2 , облученные электронами или гамма квантами, в которых найдены три типа радиационных дефектов с неизвестными ранее характеристиками. Следует отметить, что эти дефекты не образуются в случае дорадиационного отжига образцов в течение одного часа при температуре 823К.

Заключение

Использование люминесцентных методов исследования позволило обнаружить прикластерные радиационные центры окраски в фрагментированных кристаллах LiF, NaF и MgF_2 . Установлены типы дефектов (количество вакансий и электронов).

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции для прикластерных центров окраски, содержащих более одной анионной вакансии, отличны от соответствующих спектров для обычных радиационных центров данного типа. Эти отличия проявляются как в структуре спектров, так и положениях максимумов полос.

Увеличение температуры дорадиационного отжига образцов от комнатной до 250 °С приводит к значительному уменьшению эффективности создания прикластерных радиационных центров окраски. При температурах дорадиационного отжига 350 °С и выше прикластерные центры окраски после гамма облучения не обнаруживаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Kozlovski, V. Abrosimova. Radiation Defect Engineering (Selected Topics in Electronics and Systems), Singapore, World Scientific Pub. Co. (2005)
2. T.T. Basiev, P.G. Zverev, S.B. Mirov. In "Handbook of Laser Technology and Applications", Eds. C.E. Webb, J.D.C. Jones, Philadelphia, Boca Raton, Taylor & Francis Group, CRC Press (2003) 499–522
3. R.M. Montekali. In "Handbook of Thin Film Materials", Ed. H.S. Nalwa, New York, Academic Press, 3 (2002) 399–431
4. А.П. Войтович, В.С. Калинов, Ю.В. Лойко, Н.Н. Науменко, Л.П. Рунец, А.П. Ступак. Журн. прикл. спектр., 75, № 1 (2008) 102–110
5. U. Malaske, C. Tegenkamp, M. Henzler, H. Pfnür. Surf. Sci., 408, № 1-3 (1998) 237–251
6. V. Zielasek, T. Hildebrandt, M. Henzler. Phys. Rev. B, 62, № 4 (2000) 2912–2919
7. A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, M. V. Korzhik, E. F. Martynovich, L. P. Runets, A. P. Stupak. Radiat. Eff. Def. Solids, 168, N 2 (2013) 130–136
8. A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, A. P. Stupak, A. N. Novikov, L. P. Runets. J. Lumin., 157 (2015) 28–34
9. R. M. Montekali, A. P. Voitovich. In "Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications", Eds. B. Di Bartolo, J. Collins, L. Silvestri, Springer, Dordrecht (2017) 149–171
10. A. P. Voitovich, P. A. Loiko, X. Mateos, L. P. Runets, J. M. Serres, A. P. Stupak. J. Lumin., 188 (2017) 75–80
11. A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, P. A. Loiko, E. F. Martynovich, X. Mateos, A. N. Novikov, P. P. Pershukevich, L. P. Runets, J. M. Serres, A. P. Stupak. J. Lumin., 201 (2018) 57–64