

РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ С НОВЫМИ СВОЙСТВАМИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.П. Войтович, В.С. Калинов, О.Е. Костик
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости 68-2, 220072 Минск, Беларусь, v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

В кристаллах и нанокристаллах фторидов лития, натрия и магния исследованы собственные точечные дефекты (центры окраски) с новыми, неизвестными ранее свойствами. Такие радиационные дефекты (прикластерные) сформированы в кристаллах, в которых предварительно созданы наноразмерные структуры (кластеры). Показано, что следующие предварительные воздействия на кристаллы создают условия, необходимые для последующего образования прикластерных дефектов: механическая фрагментация, облучение лазерными импульсами, сжатие, резкие изменения температуры. Установлено влияние нагрева и охлаждения образцов в дорадиационный и в пострадиационный периоды на формирование и трансформацию дефектов. Продемонстрировано преобразование прикластерных дефектов в обычные дефекты того же состава при тепловом воздействии на облученные образцы. Показано, что сочетание дорадиационного нагрева и сжатия увеличивает отношение концентраций прикластерных и обычных дефектов. Измерены, определены и сравнены характеристики и свойства прикластерных и ранее известных центров окраски одного и того же состава.

Ключевые слова: прикластерные радиационные дефекты; ионные кристаллы; нанокристаллы; поглощение; фотолюминесценция; центры окраски; кластеры.

RADIATION COLOR CENTERS WITH NEW CHARACTERISTICS IN IONIC CRYSTALS

A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, O.E. Kostik
B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

Intrinsic point defects (color centers) with new previously unknown properties were investigated in crystals and nanocrystals of lithium, sodium and magnesium fluorides. Such radiation defects (near-cluster defects) are formed in crystals with previously created nanoscale structures (clusters). It is shown that the following preliminary effects on crystals create the conditions necessary for the subsequent formation of near-cluster defects: mechanical fragmentation, irradiation with laser pulses, compression, sharp temperature changes. Influence of heating and cooling of samples in pre-irradiation and post-irradiation periods on formation and transformation of defects was established. It has been shown that keeping lithium and sodium fluoride nanocrystals at the temperature of liquid nitrogen in the time interval from manufacture to irradiation results in impossibility of formation of near-cluster defects in them during their irradiation at the same temperature. In nanocrystals stored at room temperature under the same irradiation conditions such defects are formed.

The storage temperature of the lithium, sodium and magnesium fluoride samples also affects the efficiency of the formation of near-cluster defects in post-irradiation period. The study of the effect of heating samples containing near-cluster and conventional defects on the transformation of defects has shown that in some temperature ranges the near-cluster centers turn to conventional centers of the same composition and location in the crystal lattice. It has been shown that the combination of pre-irradiation heating and compression increases the ratio of concentrations of near-cluster and conventional defects. Characteristics and properties of near-cluster and previously known color centers of the same composition have been measured, determined and compared. The absorption, photoluminescence and photoluminescence excitation spectra, phonon-free lines and Huang-Ris parameters, photoluminescence lifetimes, thermoluminescent characteristics of near-cluster defects for crystals of lithium, sodium and magnesium fluorides were measured, studied and determined.

Keywords: near-cluster radiation defects; ionic crystals; nanocrystals; absorption; photoluminescence; color centers; clusters.

Введение

Во многих случаях формирование соб-

ственных точечных дефектов в твердых средах кардинальным образом

изменяет свойства этих сред. Это обстоятельство широко используется для целенаправленной модификации сред. Радиационные центры окраски (ЦО) в ионных кристаллах к настоящему времени хорошо изучены. В определенном кристалле данного состава создаются присущие ему радиационные дефекты (РД) с определенными свойствами и параметрами. Например, для кристаллов и пленок фторидов лития, натрия и магния (LiF, NaCl и MgF₂, соответственно) они приведены в работах [1-5]. Установлено, что в каждом типе кристалла определенный РД характеризуется своими определенными спектрами поглощения, фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ).

В работах [6, 7] было показано, что в ионных кристаллах возможно формирование ЦО с характеристиками, существенным образом отличающимися от аналогичных характеристик ранее известных ЦО того же состава. РД с новыми свойствами были сформированы и изучены в образцах LiF, NaCl and MgF₂, которые изготавливались механической фрагментацией монокристаллов. В работе [8] показано, что необходимым условием формирования дефектов с новыми характеристиками является присутствие в исследуемых нанокристаллах кластеров, чьи размеры, согласно измерениям, находятся в диапазоне от 5 до 17 нанометров. В связи с этим, полученные точечные дефекты с новыми свойствами были названы прикластерными радиационными дефектами или прикластерными центрами окраски (КЦО).

В настоящей работе представлены результаты исследований по формированию КЦО при различных внешних воздействиях, включая температурные.

Материалы и методы исследования

Исследовались образцы в виде кристаллических пластинок, порошка из нанокристаллов (НК) и керамики. НК изготавливались путем механической фрагментации монокристаллов в шаровой

мельнице. При проведении некоторых экспериментов НК прессовались при давлении $\sim 2 \cdot 10^9$ Па в таблетки диаметром и толщиной примерно 10 и 1 мм, соответственно. Изготовленные таким образом таблетки были непрозрачны. Прозрачная керамика из NaF изготавливалась прессованием нанокристаллов при давлении примерно $4 \cdot 10^9$ Па.

Для создания ЦО кристаллические пластинки, НК, таблетки и керамика облучались γ -квантами от источника ⁶⁰Co или электронами с энергией 5 МэВ. Облучения проводились при температуре жидкого азота (LNT). Доза облучения γ -квантами составляла около $5 \cdot 10^4$ Гр. Флюенс электронов был равен $5 \cdot 10^{14}$ эл./см² при облучении образцов на основе MgF₂ и LiF. При облучении образцов NaF флюенс составлял 10^{14} эл./см². Таблетки и керамика охлаждались спустя определенное время после изготовления до LNT и облучались при такой температуре.

Для исследований люминесцентных свойств образцов использовался SM-2203 спектрофлуориметр (SOLAR, Belarus). Поглощение регистрировалось на спектрофотометре Cary 500 Scan (Varian, USA). Характеристики таблеток и керамики записывались сначала без размораживания после их облучения при LNT и затем после размораживания и завершения процессов агрегации дефектов при комнатной температуре (RT). В некоторых образцах отслеживалась кинетика этой агрегации. При всех проводимых измерениях интенсивности ФЛ всегда оставались пропорциональными концентрациям дефектов, обеспечивающих сигнал регистрации.

Структурные характеристики НК, изготовленных из LiF, NaF and MgF₂ монокристаллов, изучались на дифрактометре DRON-3M (Россия).

При исследованиях формирования КЦО в кристаллах, подвергнутых до радиационному воздействию лазерного излучения, использовался импульсный Nd:YAG лазер с параметрами: длина волны

излучения $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса $\tau = 8$ нсек, энергия в импульсе $E = 16$ мДж. Излучение лазера фокусировалось в объем образца линзой с фокусным расстоянием 2 см.

Результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ и ВФЛ для КЦО отличаются от спектров обычных центров аналогичного состава положением максимумов и значениями ширин. Для спектров ВФЛ прикластерных дефектов характерно присутствие нескольких полос (двух или трех), близких по интенсивности.

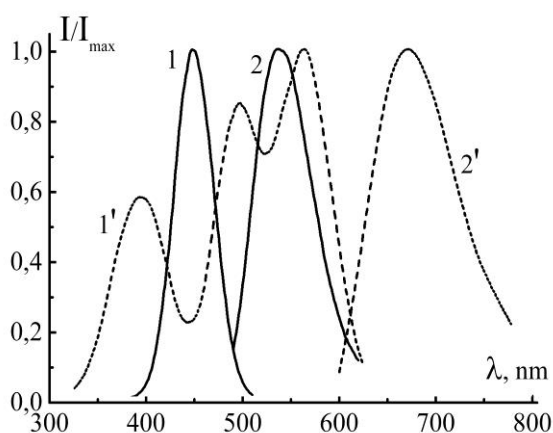


Рис. 1. Нормированные к максимальным интенсивностям спектры ВФЛ (1, 1') и ФЛ (2, 2') для F_3^+ (1, 2) центров окраски и прикластерных центров F_{k3}^+ (1', 2') в НК фторида лития, соответственно. Спектры измерялись при длинах волн возбуждения и регистрации 450 (2) и 560 (2'); 530 (1) и 670 (1') нм, соответственно

Fig. 1. Normalized to their maximum values photoluminescence excitation (1, 1') and photoluminescence (2, 2') spectra of F_3^+ color centers and near-cluster color centers F_{k3}^+ respectively. The spectra were measured at the excitation and registration wavelengths 450 (2) and 590 (2'); 530 (1) and 670 (1') nm, respectively

В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены спектры ФЛ и ВФЛ для центров F_3^+ и КЦО F_{k3}^+ в НК фторида лития, полученных методом механической фрагментации.

Исследовались и другие способы создания в кристаллах условий, необходимых для последующего формирования прикластерных центров окраски. Например, изучалось формирование КЦО в ионных кристаллах, подвергнутых до облуче-

ния гамма-квантами воздействию импульсного лазерного излучения.

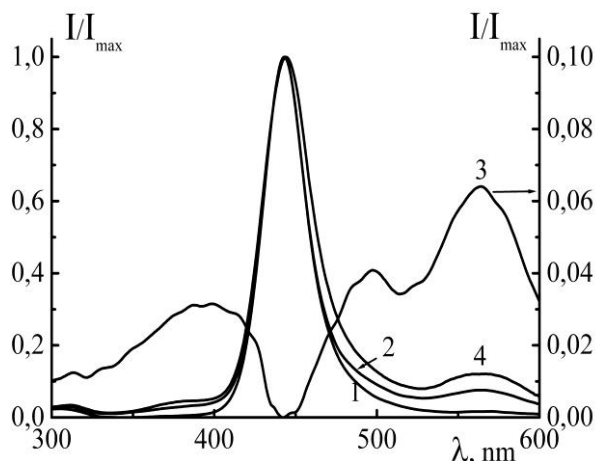


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения фотолюминесценции при длине волны регистрации $\lambda_{рег} = 670$ нм участка кристалла, не подвергнутого (1) и подвергнутого (2) перед γ -облучением воздействию лазерных импульсов; спектр 3 получен с помощью вычитания измеренных данных для случая (1) из измеренных данных для случая (2). Спектр возбуждения фотолюминесценции 4 представлен для образца, который был облучен электронами энергией 5 МэВ с флюенсом $5 \cdot 10^{13}$ эл/см², а затем подвергнут гидростатическому сжатию с давлением 5 ГПа при RT

Fig. 2. Normalized to their maximum values photoluminescence excitation spectra at the recording wavelength $\lambda_{рег} = 670$ nm of the portion of the crystal which was not exposed (1) and exposed before γ -irradiation to laser pulses (2); spectrum 3 is obtained by subtracting the measured data for case (1) from the measured data for case (2). The excitation spectrum of photoluminescence 4 is represented for a sample that was irradiated with electrons with an energy of 5 MeV with a flux of $5 \cdot 10^{13}$ el/cm², and then hydrostatically compressed with a pressure of 5 GPa at RT

На рис. 2 представлены измеренные люминесцентные характеристики γ -облученного при температуре LNT кристалла фторида лития, одна половина которого перед облучением подвергалась воздействию лазерных импульсов, а другая – не подвергалась. В спектре его половины, которая подвергалась воздействию лазерными импульсами, наблюдается полоса с максимумом примерно при 565 нм и увеличение сигнала при 500 и 400 нм. Эти особенности свидетельствуют о наличии прикластерных центров типа F_{k3}^+ в этой части объема кристалла. В части

кристалла, на которую не воздействовали лазерные импульсы, прикластерные центры не наблюдаются.

Нет оснований полагать, что условия, необходимые для образования прикластерных центров окраски в кристаллах, можно создавать только при механической фрагментации или при лазерном воздействии.

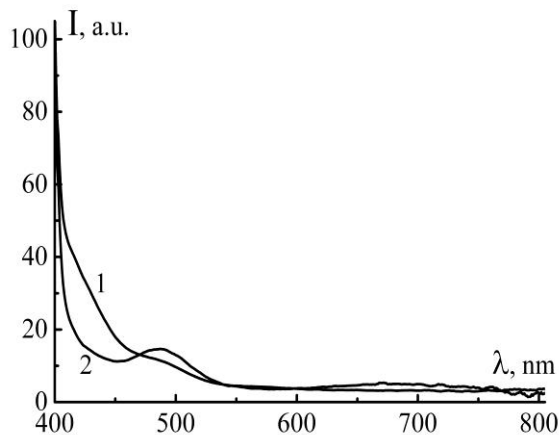


Рис. 3. Спектры ФЛ для НК из MgF_2 , измеренные при комнатной температуре после завершения процессов пострадиационной агрегации дефектов; образец перед облучением был охлажден до LNT сразу после изготовления (1), образец (2) после изготовления до облучения содержался 24 часа при RT; длина волны возбуждения ФЛ – 360 нм

Fig. 3. PL spectra of MgF_2 nanocrystals, measured at room temperature after the completion of post-irradiation aggregation processes; the sample (1) before irradiation was cooled to LNT immediately after manufacture, the sample (2) after manufacture till exposure was contained during 24 at RT; the wavelength of PL excitation- 360 nm

Для реализации новых способов создания таких условий проводились исследования по формированию КЦО в ионных кристаллах, подвергавшихся или резким изменениям температуры (тепловые удары) или сжатию при различных давлениях. Кристаллы подвергались указанным воздействиям до γ -облучения.

При изучении влияния тепловых ударов на формирование КЦО сравнивались люминесцентные характеристики γ -облученных пластинок, подвергавшихся и не подвергавшихся дорадиационному тепловому воздействию.

Изучалось также влияние температуры, при которой выдерживаются НК после их изготовления, на эффективность и кинетику процессов формирования в них КЦО. На рис. 3 приведены результаты таких исследований для НК из MgF_2 . Из спектров ФЛ для КЦО образцов 1 и 2 фторида магния очевидно, что концентрация КЦО этого типа намного больше в образце, который после изготовления 24 ч выдерживался при комнатной температуре. В спектре ФЛ, измеренном при $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм, регистрируется полоса с максимумом примерно при 490 нм. Следовательно, после изготовления НК в них при комнатной температуре происходят некие процессы, обеспечивающие создание условий, необходимых для формирования КЦО. Для НК фторидов лития, магния, и натрия получены качественно аналогичные результаты по влиянию отжига образцов в интервале времени между изготовлением и облучением на эффективность последующего формирования КЦО. После изготовления НК в них при комнатной температуре происходят некие процессы, обеспечивающие создание условий, необходимых для формирования КЦО. Эти процессы приводят к образованию (самосборке) определенных структур, изменяющих кристаллическое поле. Принимая во внимание изображения НК, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, можно говорить в данном случае об образовании нанокластеров.

Следует отметить, что в НК, замороженных сразу после изготовления, затем облученных и размороженных, процессы самосборки структур после размораживания протекают одновременно с формированием КЦО.

Измерялись спектры низкотемпературной ТЛ кристаллов и таблеток, спрессованных из НК фторида лития. Образцы облучались гамма-квантами одинаковыми дозами при LNT. После облучения каждый образец извлекался из дьюара с жидким азотом и перемещался в измеритель-

ный прибор, где поддерживалась примерно комнатная температура.

Заключение

Для КЦО в кристаллах фторидов лития, натрия и магния измерены, изучены и определены спектры поглощения, фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции; бесфонные линии и параметры Хуанга-Риса.

Эффективность и кинетика образования прикластерных собственных точечных дефектов в НК фторидов лития, натрия и магния зависят от температуры, при которой образцы хранятся в интервале времени между изготовлением и облучением. Повышение этой температуры увеличивает как эффективность формирования КЦО при облучении образцов, так и отношение концентраций КЦО и обычных ЦО, регистрируемых сразу после облучения, и после завершения процессов агрегации дефектов. Причиной обнаруженных особенностей является температурная зависимость скорости образования кластеров, необходимых для формирования КЦО.

Изучение влияния нагрева образцов, содержащих КЦО и обычные ЦО, на трансформацию дефектов показало, что в некоторых диапазонах температур прикластерные центры переходят в обычные центры такого же состава и расположения в решетке.

Сочетание дорадиационного нагрева и сжатия кристаллов повышает отношение концентраций прикластерных и обычных RDs, формируемых в результате облучения.

Для определения энергии активации процессов, происходящих в нанокристаллах фторида лития после их изготовления и ведущих затем к образованию прикластерных дефектов, измерены временные кинетики роста концентрации прикластерных центров F_{K3}^+ при различных температурах. Измерения проводились с нанокристаллами сразу после их изготовления путем фрагментации пластинок,

предварительно облученных в одинаковых условиях. Во время измерений одновременно проходили процессы образования кластеров и формирования прикластерных центров F_{K3}^+ . Показано, что кинетика роста концентрации и протекание процессов, ведущих к росту на обеих стадиях кинетики, происходит с участием мобильных дефектов. Определено, что энергия активации процессов на обеих стадиях одинакова и равна 0.62 эВ, что совпадает с энергией активации диффузии для вакансий в кристаллах LiF. Этот факт приводит к выводу, что мобильными дефектами, принимающими участие и в формировании прикластерных центров, и в создании структур, необходимых для их формирования, являются вакансии и интерстициалы.

Библиографические ссылки/ References

1. Montearali R.M. Handbook of Thin Film Materials. New York: Academic Press; 2002. p. 399-431.
2. Chandra A., Holcomb D.F. Taxonomy of F-aggregate centers in NaF. *The journal of chemical physics* 1969; 51(4): 1509-1524.
3. Kristianpoller N.N., Blieden G.S., Comins J.D. Optical studies of point defects induced in NaF crystals by ion implantation and X-rays. *Nuclear Instruments and Methods* 1992; B65(4): 484-487.
4. Facey O.E., Sibley W.A. Optical absorption and luminescence of irradiated MgF_2 . *Physical Review* 1969; 186(3): 926-932.
5. El-Said A.S., Neumann R., Schwartz K., Trautmann C. Swelling and creation of color centers in MgF_2 single crystals irradiated with energetic heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods* 2006; B245(1): 250-254.
6. Montearali R.M., Voitovich, A.P. Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications. Dordrecht: Springer; 2017. pp. 149-171.
7. Voitovich A.P., Kalinov V.S., Korzhik M.V., Martynovich E.F., Runets L.P., Stupak A.P. The aggregation and characteristics of radiation induced defects in lithium fluoride nanocrystals. *Radiation effects and defects in solids* 2013; 168(2): 130-136.
8. Voitovich A.P., Loiko P.A., Mateos X., Runets L.P., Serres J.M., Stupak, A.P. Photoluminescence behavior of surface radiation induced color centers in lithium fluoride and influence of nanosized clusters. *Journal of luminescence* 2017; 188(1): 75-80.