

ФОРМИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ
В НАНОКРИСТАЛЛАХ И КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛИТИЯ
В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

А. П. Войтович*, В. С. Калинов, О. Е. Костик, А. Н. Новиков, Л. В. Симончик

УДК 535.37+548.4+537.53

Институт физики НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; e-mail: a.voitovich@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 28 апреля 2023)

Исследована фотолюминесценция нанокристаллов и кристаллов фторида лития, помещенных на анод тлеющего разряда в гелии при атмосферном давлении и подвергнутых воздействию компонентов разряда. По спектрам люминесценции найдено, что в неотожженных нанокристаллах после воздействия разрядом формируются центры окраски с новыми свойствами, присущими прикасперным центрам, а при отжиге нанокристаллов ликвидируются условия, необходимые для образования прикасперных центров. Обнаружено, что при воздействии разрядом на отожженные нанокристаллы эти необходимые условия частично восстанавливаются, что открывает возможности для выяснения процессов и механизмов формирования центров с новыми свойствами.

Ключевые слова: фторид лития, кристалл, нанокристалл, тлеющий разряд, γ -кванты, радиационный центр окраски, фотолюминесценция.

Lithium fluoride nanocrystals and crystals were placed on an anode of atmospheric pressure glow discharge and exposed to the discharge components. After exposure the photoluminescence of the studied samples was measured. Based on the luminescence spectra, it was found that in unannealed nanocrystals after exposure to a discharge, color centers with new properties inherent to near-cluster centers are formed, and upon annealing of nanocrystals, the conditions necessary for the formation of near-cluster centers are eliminated. It has been found that when annealed nanocrystals are exposed to a discharge, these necessary conditions are partially restored, that opens up new possibilities for elucidating the processes and mechanisms of the formation of centers with new properties.

Keywords: lithium fluoride, crystal, nanocrystal, glow discharge, gamma quanta, radiation color center, photoluminescence.

Введение. Фторид лития (LiF) с различными примесями остается самым востребованным материалом для дозиметрических измерений ионизирующего излучения [1]. Под воздействием такого излучения в LiF образуются радиационные дефекты (центры окраски (ЦО)), данные о концентрациях которых (и о дозах облучения) определяются по их фото- или термолюминесценции. Обсуждаются и исследуются возможности применения этих кристаллов для дозиметрии протонных пучков, в том числе пучков, применяемых для лучевой терапии [2, 3]. Изучаются также варианты использования кристаллов и тонких пленок LiF для регистрации изображений в рентгеновских лучах [4, 5], в УФ-диапазоне [6, 7]. Разработаны технологии, позволяющие записывать изображения, сформированные с нанометровым пространственным разрешением.

Перспективы широкого использования кристаллов с радиационными ЦО обусловливают исследования различных воздействий на образование центров. Например, в работе [8] анализируется создание ЦО при облучении образцов различными ионами. Характеристики ЦО, сформированных в тонких слоях кристаллов LiF, используемых в качестве диэлектрического барьера в барьере раз-

RADIATION DEFECTS FORMATION IN LITHIUM FLUORIDE NANOCRYSTALS AND CRYSTALS IN ATMOSPHERIC PRESSURE GLOW DISCHARGE

A. P. Voitovich*, V. S. Kalinov, O. E. Kostik, A. N. Novikov, L. V. Simonchik (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: a.voitovich@ifanbel.bas-net.by)

ряде атмосферного давления, рассмотрены в [9]. Роль электронов, ионов и фотонов в образовании ЦО в кристаллах LiF, помещенных в фарадеевом темном пространстве или в положительном столбе тлеющего разряда, изучена в [10]. В рассмотренных выше работах, включая работы с барьерным и тлеющим разрядами, исследуется образование ЦО, оптические характеристики которых давно известны (см., например, [11]). Недавно было показано, что можно создать условия, при которых в ионных кристаллах формируются ЦО с новыми, ранее не наблюдавшимися оптическими и другими характеристиками [12—14], например, спектрами фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), положениями бесфононных линий (возможно, и линий комбинационного рассеяния). Одно из таких условий — наличие в кристалле дислокаций и образование на этих дислокациях нанокластеров. Дислокации в образцах создавались различными способами: монокристалл (кристаллическая пластинка) механически фрагментировался, в результате чего изготавливались частицы нанометровых размеров — нанокристаллы (НК); кристаллическая пластинка подвергалась тепловым ударам, вызываемым ее резкими охлаждением и последующим нагреванием; пластинка подвергалась сжатию.

В настоящей работе исследовано формирование радиационных ЦО в образцах LiF, размещаемых в тлеющем разряде в гелии атмосферного давления и подвергаемых воздействию плазмы и излучения разряда. Изучаются образцы двух типов: одни из них обладают условиями, необходимыми для формирования центров с новыми свойствами (прикластерных центров окраски (КЦО)), в других такие условия не созданы. Проводится сравнение результатов, полученных для образцов обоих типов.

Методы исследований. Изучалось формирование ЦО в кристаллических пластинках и в НК LiF. Пластинки размерами $\sim 2 \times 7 \times 7$ мм³ вырезались из монокристалла вдоль плоскости {100}. НК изготавливались путем механической фрагментации пластинок в шаровой мельнице (Vibrator GM 9458, Германия). Часть НК перед помещением в разряд отжигалась при температуре 300 °C в течение 1 ч. Отметим, что в кристаллических пластинках и в отожженных НК отсутствуют условия для последующего формирования КЦО.

Все образцы подвергались воздействию плазмы и излучения тлеющего разряда. Для этого они помещались в тлеющий разряд в гелии атмосферного давления. Схема устройства для получения и поддержания разряда и его характеристики подробно изложены в [15]. Разряд поддерживался в трехэлектродной конфигурации K1—A2—A3: катод (K1), первый анод (A2) и второй анод (A3). Электрод A2 имеет отверстие в центре, что обеспечивает связь между разрядными промежутками K1—A2 и A2—A3. Ток ~300 мА самостоятельного тлеющего разряда между электродами K1—A2 (разрядный промежуток 1 мм) и ток до 10 мА несамостоятельного разряда между электродами A2—A3 (разрядный промежуток 20 мм) обеспечивались двумя различными источниками питания. Каждому из этих двух разрядов присущи собственные вольт-амперные характеристики. Образцы для воздействия разрядом размещались на плоском электроде A3 диаметром 5 см. При этом НК располагались на аноде тонким слоем. Варьировались ток и продолжительность разряда. Некоторые из образцов облучались γ -квантами от источника ⁶⁰Со дозой 10 кГр при температуре жидкого азота.

Спектры ФЛ и ВФЛ образцов зарегистрированы на спектрофлуориметре SM-2203 (“Солар”, Беларусь) при комнатной температуре. Из них определены типы формируемых ЦО (состав и зарядовое состояние), сделаны выводы об изменениях концентраций центров.

Результаты и их обсуждение. При исследованиях и некоторых применениях LiF с ЦО часто измеряются и анализируются их люминесцентные характеристики в зеленой и красной областях спектра. Здесь при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}} = \sim 450$ нм регистрируются две полосы ФЛ с максимумами при ~540 и 670 нм, принадлежащие F_3^+ - и F_2 -центрам [12]. (Здесь и далее используются обозначения для обычных ЦО [11, 16]; в дальнейшем нижний индекс “К” добавляется при обозначениях КЦО [13, 14].)

На рис. 1 показаны нормированные к максимальной интенсивности спектры ФЛ кристаллической пластиинки, отожженных и неотожженных НК. Спектры получены при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм после воздействия на образцы тлеющим разрядом. В спектрах кристаллической пластиинки и отожженных НК наблюдается существенное отличие от спектра неотожженных НК. Отношение интенсивности в максимуме при 540 нм к интенсивности в максимуме при 670 нм в первом случае меньше, чем во втором. Такое же различие отношений этих интенсивностей регистрировалось в экспериментах с несколькими парами образцов из отожженных и неотожженных НК, когда эти пары выдерживались в разряде при различных условиях. Причиной этого различия можно считать наличие в неотожженных образцах КЦО типа $F_{\text{K}3}$, люминесценция которых возбуждается излучени-

ем с $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм и имеет полосу с максимумом при 530 нм [12]. Небольшое количество таких центров в исследуемых неотожженных НК, выдержаных в разряде, установлено нами экспериментально. Увеличение сигнала в коротковолновой области спектра I (рис. 1) объясняется малой интенсивностью ФЛ кристаллической пластинки и, следовательно, заметным вкладом рассеянного излучения возбуждения в измеряемый сигнал.

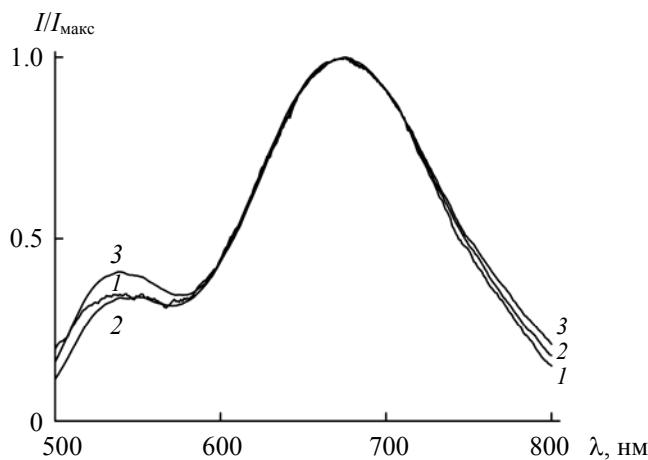


Рис. 1. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм) кристаллической пластинки (1), отожженных (2) и неотожженных (3) НК из LiF; образцы в течение 15 мин подвергнуты воздействию разряда при токе 2 мА

Наличие КЦО в образцах, подвергшихся воздействию разряда, можно достоверно установить, измеряя спектры ФЛ или ВФЛ, присущие этим центрам. На рис. 2, а представлены спектры ВФЛ ($\lambda_{\text{пер}} = 670$ нм) неотожженных и отожженных НК. Для исследуемых отожженных образцов НК в спектре ВФЛ после воздействия разрядом при различных токах и временах разряда регистрируется только одна полоса с максимумом при 444 нм (кривая 5). Она описана в [11, 16] и принадлежит обычным центрам F_2 . В спектрах ВФЛ неотожженных НК присутствуют еще три полосы (спектры 1—4). Разложение спектров 1—4 на составляющие показывает, что максимумы этих дополнительных полос расположены при ~ 395 , 495 и 565 нм. Они принадлежат прикластерным дефектам типа F_{K3}^+ [12]. Отношение интенсивностей этих полос к интенсивности полосы с максимумом при 444 нм и, следовательно, отношение концентраций центров F_{K3}^+ и F_2 зависят от тока разряда и времени воздействия компонент разряда на образцы. Оно увеличивается с ростом силы тока и времени.

Для отожженных и неотожженных НК из LiF зарегистрированы также спектры ФЛ при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. Длина волны возбуждения выбиралась такой, чтобы возбуждать люминесценцию прикластерных центров F_{K3} [12]. Полученные спектры для обоих типов НК приведены на рис. 2, б. Для всех четырех отожженных образцов не наблюдалось ФЛ при возбуждении излучением с указанной длиной волны (спектр 5). В неотожженных образцах (спектры 1—4) регистрируется только одна небольшая по интенсивности полоса с максимумом при ~ 670 нм, которая принадлежит прикластерным центрам F_{K3}^+ , поскольку $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм еще попадает в спектральную область поглощения этих центров [12]. Люминесценция F_{K3} -центров не наблюдается (см. спектр 1). Таким образом, в неотожженных НК LiF, подвергнутых воздействию тлеющего разряда в гелии атмосферного давления, формируются как обычные, так и прикластерные агрегатные ЦО. При этом интенсивности ФЛ (и концентрации) обычных центров намного больше, чем прикластерных. В отожженных НК создаются только обычные радиационные центры.

В работах [9, 10] на основании проведенного анализа сделан вывод, что первичный этап формирования ЦО (образование экситонов) в образцах LiF, подвергнутых воздействию тлеющего разряда, обеспечивается фотонами вакуумного ультрафиолета, испускаемыми атомами и ионами в разряде. Энергия фотонов должна быть достаточна для перевода электрона из заполненной зоны в зону проводимости, т. е. больше ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны в кристаллах LiF по разным источникам составляет 13.6 или 14.2 эВ [10]. В соответствии с этими данными длина волны

излучения, создающего экситоны, должна быть ≤ 91 или 87 нм. Для гелия, в атмосфере которого осуществляется разряд, и для иона гелия все переходы с нижних возбужденных состояний в основное состояние имеют длины волн < 61 нм [17]. Следовательно, фотоны, испускаемые при этих переходах, могут создавать экситоны в кристаллах LiF и затем в кристаллах могут формироваться ЦО.

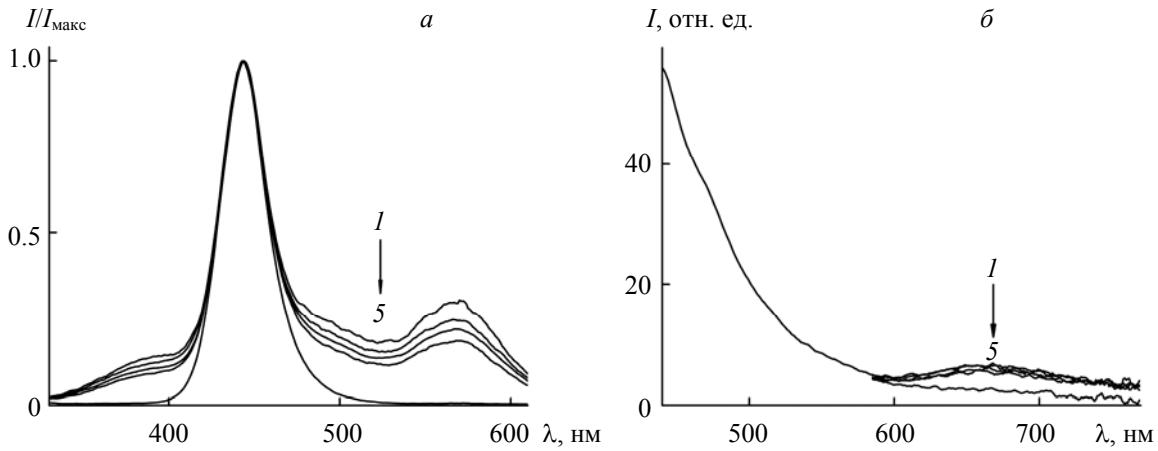


Рис. 2. Спектры ВФЛ (*а*) и ФЛ (*б*), измеренные при $\lambda_{\text{пер}} = 670$ нм и $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм, для неотожженных (1—4) и отожженных (5) НК из LiF, подвергнутых воздействию разряда при силах тока (mA) и временах воздействия разряда (мин): 4 и 30 (1, 5), 4 и 15 (2), 2 и 30 (3), 2 и 15 (4)

Фотоны вакуумного ультрафиолета, испускаемые при переходах из возбужденных состояний гелия в основное состояние, поглощаются в тонком приповерхностном слое кристалла толщиной ~ 3.5 мкм [9]. Измерения используемых нами НК показывают, что их средний размер ~ 230 нм. Таким образом, фотоны проходят через весь НК и по всему объему НК создают экситоны, распад которых дает начало образованию ЦО. Наблюдаемые различия в интенсивностях ФЛ (концентрациях) обычных и прикластерных центров объясняются, вероятно, прежде всего разной степенью влияния температуры образцов, нагреваемых разрядом, на формирование центров этих двух типов.

Отожженные и неотожженные НК, подвергнутые воздействию тлеющего разряда, после окончания процессов трансформации радиационных центров, созданных в результате воздействия, облучались γ -квантами при температуре жидкого азота. Для сравнения изучались также образцы, не подвергнутые воздействию разряда, но облученные γ -квантами. Сопоставлялось формирование ЦО в исследуемых образцах.

Облучение неотожженных образцов γ -квантами после воздействия на них разрядом существенно изменяет их спектр ВФЛ при $\lambda_{\text{пер}} = 670$ нм. Это следует из сравнения данных, представленных на рис. 3 (спектр 1) и на рис. 2, *а* (спектры 1—4). Отношение максимумов полос люминесценции при длинах волн 565 и 444 нм (концентраций центров F_{K3}^+ и F_2 в относительных единицах, поскольку интенсивность ФЛ пропорциональна концентрации центра в наших экспериментальных условиях) равно 0.32 в НК, подвергнутых воздействию разряда (рис. 2, *а*, спектр 1). Дополнительное облучение НК γ -квантами приводит к росту этого отношения до 2.17 (рис. 3, спектр 1), т. е. в 6.8 раза. Таким образом, из приведенных отношений и сравнения спектров 1 и 2 на рис. 3 следует, что в условиях проведенного эксперимента облучение НК γ -квантами эффективнее формирует КЦО, чем облучение компонентами разряда. Отметим, что отношения интенсивностей полос ВФЛ определялись после разложения спектров на составляющие полосы.

В отожженных НК, подвергнутых воздействию разряда и облученных γ -квантами, регистрируется люминесценция при возбуждении в полосы с максимумами при 395, 495 и 565 нм (рис. 3, кривая 3). Регистрация свечения при указанных длинах волн возбуждения указывает на формирование в образцах прикластерных центров F_{K3}^+ [12]. При этом в отожженных НК, облученных γ -квантами, но предварительно не подвергавшихся воздействию разряда, в спектрах ВФЛ ($\lambda_{\text{пер}} = 670$ нм) указанные полосы не наблюдаются (кривая 4).

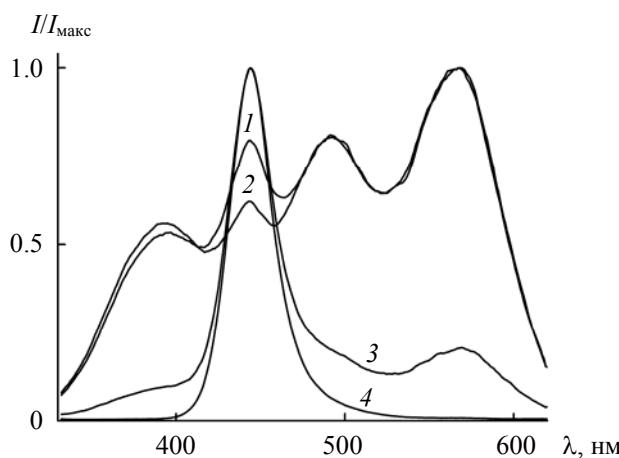


Рис. 3. Спектры ВФЛ ($\lambda_{\text{пер}} = 670$ нм) неотожженных (1, 2) и отожженных (3, 4) НК, облученных γ -квантами, перед облучением подвергнутых (1, 3) и не подвергнутых (2, 4) воздействию тлеющего разряда

В НК, для которых рассматривались характеристики ВФЛ (рис. 3), зарегистрированы также спектры ФЛ при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. Анализ подтверждает наличие особенностей, наблюдаемых при изучении ВФЛ. Облучение γ -квантами неотожженных НК, подвергнутых воздействию разряда, приводит к появлению двух интенсивных полос ФЛ с максимумами при 527 и 671 нм (рис. 4, кривая 1), принадлежащих прикаластерным центрам F_{K3} и F_{K3^+} [12]. В отожженных НК, не подвергавшихся воздействию разряда, после облучения γ -квантами не наблюдается ФЛ в сканируемом диапазоне длин волн и при используемой длине волны возбуждающего излучения (кривая 3). Если отожженные НК подвергнуть воздействию разряда и затем облучить γ -квантами, то в них при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм регистрируется ФЛ с максимумом при ~ 670 нм. Спектр этой ФЛ (кривая 2) становится похожим на спектр ФЛ неотожженных НК, подвергнутых воздействию разряда и не облученных γ -квантами (рис. 2, б, кривые 1—4).

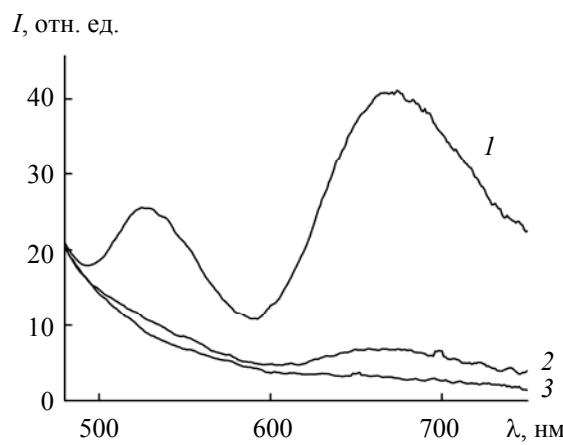


Рис. 4. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) неотожженных (1) и отожженных (2, 3) НК, облученных γ -квантами, перед облучением подвергнутых (1, 2) и не подвергнутых (3) воздействию тлеющего разряда

Заключение. В неотожженных нанокристаллах, в которых имеются условия, необходимые для формирования радиационных центров с новыми свойствами, создаются прикаластерные центры окраски при помещении нанокристаллов в тлеющий разряд в гелии при атмосферном давлении. Отношение концентраций прикаластерных и обычных центров окраски, создаваемых при воздействии на нанокристалл разрядом, значительно меньше, чем отношение, регистрируемое после облучения образцов γ -квантами. В отожженных нанокристаллах невозможна генерация прикаластерных центров

окраски ни при воздействии тлеющим разрядом, ни при облучении образцов γ -квантами, т. е. отжиг приводит к ликвидации условий, необходимых для их формирования.

Изучено образование центров окраски в отожженных нанокристаллах, которые сначала подвергаются воздействию разряда, а затем облучаются γ -квантами. Полученные данные свидетельствуют о том, что условия для формирования прикасттерных центров окраски, ликвидированные при отжиге, частично восстанавливаются при воздействии на нанокристаллы тлеющим разрядом. Вследствие этого восстановления в отожженных нанокристаллах, подвергнутых воздействию тлеющего разряда и облученных γ -квантами, регистрируются центры с новыми свойствами. Полученные данные о восстановлении условий открывают возможности для выяснения процессов, механизмов создания и определения компонентовnanoструктур [13], обеспечивающих изменение кристаллического поля и формирование собственных дефектов с новыми свойствами.

Авторы выражают благодарность А. П. Ступаку за помощь в проведении измерений.

- [1] S. W. S. McKeever, M. Moskovitch, P. D. Townsend. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses, Nuclear Technology Publishing, Ashford (1995)
- [2] M. Piccinini, F. Ambrosini, A. Ampollini, L. Picardi, C. Ronsivalle, F. Bonfigli, S. Libera, E. Nichelatti, M. A. Vincenti, R. M. Montereali. Appl. Phys. Lett., **106** (2015) 261108(1—4)
- [3] M. Piccinini, E. Nichelatti, A. Ampollini, G. Bazzano, C. De Angelis, S. Della Monaca, P. Nenzi, L. Picardi, C. Ronsivalle, V. Surrenti, E. Trinca, M. Vadrucci, M. A. Vincenti, R. M. Montereali. Radiat. Meas., **133** (2020) 106275(1—4)
- [4] R. M. Montereali, F. Bonfigli, M. Piccinini, E. Nichelatti, M. A. Vincenti. J. Lumin., **170** (2016) 761—769
- [5] T. Pikuz, A. Faenov, T. Matsuoka, S. Matsuyama, K. Yamauchi, N. Ozaki, B. Albertazzi, Y. Inubushi, M. Yabashi, K. Tono, Y. Sato, H. Yumoto, H. Ohashi, S. Pikuz, A.N. Grum-Grzhimailo, M. Nishikino, T. Kawachi, T. Ishikawa, R. Kodama. Sci. Rep., **5** (2015) 17713(1—10)
- [6] F. Barkusky, C. Peth, K. Mann. Rev. Sci. Instrum., **76** (2005) 105102(1—5)
- [7] P. Estrela, E. Maçôas, G. Williams, M. Hussain, M. Fajardo. J. Opt. Soc. Am. B, **38**, N 7 (2021) 2234—2238
- [8] A. Dauletbekova, K. Schwartz, M. V. Sorokin, M. Baizhumanov, A. Akilbekov, M. Zdorovets. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **359** (2015) 53—56
- [9] Е. В. Милютина, А. Ф. Петровский, А. Л. Ракевич, Е. Ф. Мартынович. Письма в ЖТФ, **40**, № 9 (2014) 64—70
- [10] А. А. Тютрин, Д. С. Глазунов, А. Л. Ракевич, Е. Ф. Мартынович. Письма в ЖТФ, **44**, № 15 (2018) 12—19
- [11] J. Nahum, D. A. Wiegand. Phys. Rev., **154**, N 3 (1967) 817—830
- [12] R. M. Montereali, 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
- [13] A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, O. E. Kostik, S. B. Lastovskii, V. V. Mashko, A. N. Novikov, A. V. Pushkarou, A. P. Stupak. J. Lum., **224** (2020) 117287(1—6)
- [14] A. P. Voitovich, O. V. Ignatenko, V. S. Kalinov, O. E. Kostik, V. V. Mashko, A. N. Novikov. Radiat. Eff. Def. Solids, **176**, N 5-6 (2021) 529—537
- [15] V. I. Arkhipenko, A. A. Kirillov, T. Callegari, Y. A. Safronau, L. V. Simonchik. IEEE Trans. Plasma Sci., **37**, N 6 (2009) 740—749
- [16] F. Agullo-Lopez, C. R. A. Catlow, P. D. Townsend. Point Defects in Materials, Academic Press, London (1988)
- [17] А. Р. Стриганов, Н. С. Свентицкий. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов, Атомиздат, Москва (1966)