

06

Электронная микроскопия и элементный состав приповерхностного слоя кристаллов LiF, облученных электронами

© М.А. Муссаева¹, Э.М. Ибрагимова^{1,2,*}¹ Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан, Улугбек, Ташкент, Узбекистан² Центр передовых технологий при Министерстве инновационного развития Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

* E-mail: ibragimova@inp.uz

Поступило в Редакцию 12 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 21 ноября 2018 г.

Принято к публикации 21 ноября 2018 г.

Методами электронной микроскопии и колебательных спектров исследованы наночастицы Li, сформированные на сколотой поверхности кристаллов LiF при облучении пучком электронов с энергией 4 MeV дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Предполагается, что при интенсивном облучении в результате ионизации происходит радиолиз и удаление фтора по межблочным границам, где оставшиеся катионы лития нейтрализуются электронами и образуют наночастицы Li, которые собираются и взаимно ориентируются в микронити. Такая функциональная поверхность представляет практический интерес.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47335.17583

Кристаллы LiF с кубической симметрией имеют самую плотную кубическую упаковку анионов фтора, самую большую из всех материалов ширину запрещенной зоны, низкую гигроскопичность, тканэквивалентную плотность, поэтому они широко применяются в дозиметрии ядерных излучений. Формирование микро- и нанонитей металлов на диэлектрике разными способами является актуальной задачей для функциональных материалов энергетики. Высокая скорость выделения энергии быстрых ионов с $E \geq 1 \text{ MeV} \cdot \text{u}^{-1}$ в электронную подсистему приводит к генерации ударных волн и разрушению материалов, интенсивному неупругому распаду материалов, локальному плавлению, аморфизации, формированию треков и созданию необычных фаз [1]. Повреждения кристаллической решетки LiF из-за воздействия электрического разряда изучались с помощью рентгеновской топографии, оптической и электронной микроскопии. Обнаружены V-образные расколы шириной $0.01\text{--}0.2 \mu\text{m}$ и глубиной $10\text{--}100 \mu\text{m}$ в плоскостях $\{100\}$, где прошли искровые разряды [2]. Недавно было показано формирование тонкого люминесцирующего слоя с оптическими центрами F_2^- и F_3^+ в кристаллах LiF под действием излучения тлеющего разряда [3,4]. Облучение LiF тяжелыми ионами (Au, Pb, Se, Xe) до доз $> 10^8 \text{ R}$ при температурах $\geq 100\text{--}200^\circ\text{C}$ создает агрегаты 2-3 точечных дефектов в катионной и анионной подрешетках, а при дозах $> 10^9 \text{ R}$ уже формируются коллоиды Li и молекулярные кластеры ($n\text{F}_2$), которые наблюдаются в сканирующем электронном микроскопе после травления треков ионов [5]. Коллоиды Li дают более широкий ESR-сигнал из-за наноразмеров и не отжигаются до расплавления LiF при 870°C . При измерениях методом ядерного магнитного резонанса ядер ^7Li в облученном нейтронами LiF было обнаружено несимметричное расщепление смещенного Knight-сигнала, узкая компонента которого была приписана частицам метал-

лического Li [6]. С помощью сканирующего электронного и атомно-силового микроскопов наблюдались треки, бугорки, наноструктуры, возникающие на поверхности кристаллов LiF при облучении ионами N (18 MeV), Kr (117 MeV), Xe (195 MeV) флюенсами $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ и сильноточными ($60\text{--}300 \text{ A/cm}^2$) электронными импульсами (2 ns) флюенсами $(5\text{--}7) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [7]. Выпуклости размером от 10 до 30 nm, хаотично расположенные на поверхности кристаллов LiF после высокодозного ($5 \cdot 10^8 \text{ R}$) гамма-облучения и последующего отжига при $600\text{--}650 \text{ K}$, были обнаружены с помощью атомно-силового микроскопа и приписаны наночастицам Li [8]. Методами нано- и микроиндентирования, химического травления, оптической и атомно-силового микроскопии было обнаружено формирование тонких слоев с высокой нанотвердостью на поверхности кристаллов LiF, облученных бета-частицами (энергия электронов 75 keV, флюенс $\sim 4.3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$) [9,10].

Анализ литературы выявил мало данных по облучению LiF электронами с энергией больше 1 MeV, которые не только представляют научный интерес, но и имеют большой практический потенциал для разработки эффективной радиационной технологии.

Цель данного эксперимента — исследовать формирование наночастиц металлического Li на сколотой поверхности кристалла LiF при высокодозном интенсивном облучении ускоренными электронами.

Объектами служили оптические полированные беспримесные кристаллы LiF толщиной $1\text{--}2 \text{ mm}$. Облучение проводилось в воздушной среде на ускорителе электронов „Электроника У-003“ при следующих условиях: средняя энергия электронов 4 MeV, импульсы тока $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, плотность тока пучка от 0.1 до $1 \mu\text{A/cm}^2$, интегральные флюенсы набирали от 10^{15} до $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Спектры колебаний связи Li–F измерялись на инфракрасном (ИК) фурье-спектрометре в режимах пропус-

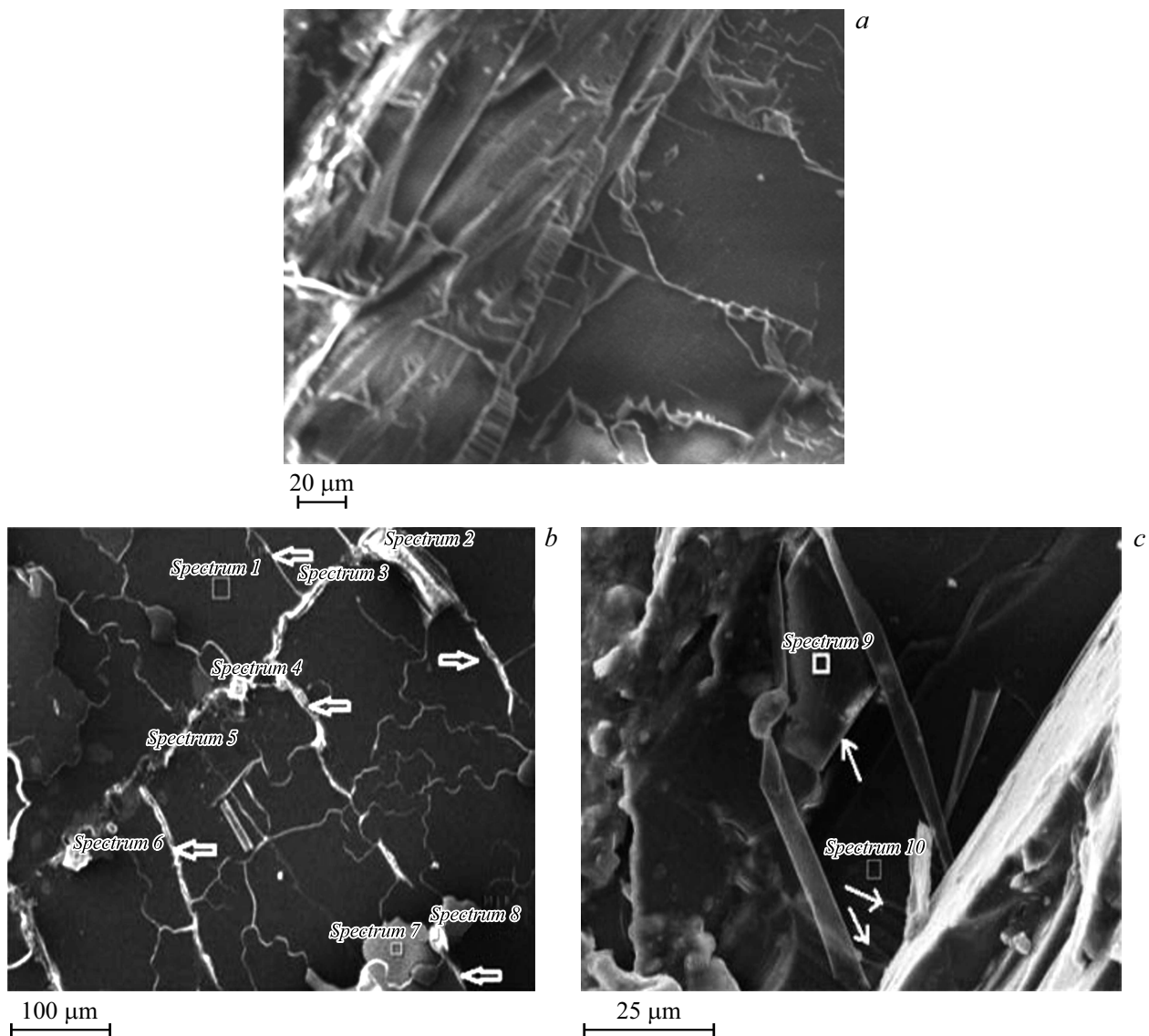


Рис. 1. Снимок поверхности (100) скола кристалла LiF: необлученного (*a*), облученного 4 MeV электронами флюенсом 10^{15} cm^{-2} при токе $1 \mu\text{A}$ при разных увеличениях (*b, c*).

кания и ослабления внутреннего отражения для приповерхностного слоя до $20 \mu\text{m}$, что позволило бы увидеть снижение амплитуды полосы связи Li–F из-за потери фтора.

Перед наблюдениями в электронном микроскопе на сколотую поверхность (100) диэлектрических кристаллов LiF наносился слой графита толщиной 30 nm методом магнетронного напыления в вакууме для удаления заряда, накапливающегося в диэлектрике под пучком электронов 100 keV . Микрофотографии образцов до и после облучения на ускорителе получались на сканирующем электронном микроскопе EVOMA10 (Zeiss) при разных увеличениях с помощью детектора вторичных электронов, а локальный элементный состав определялся с помощью встроенной приставки EDS с

детектором SDD (Oxford Instr.) в интервале энергий квантов рентгеновского излучения от 0.1 до 30 keV .

На поверхности скола необлученного кристалла LiF (рис. 1, *a*) видны ступеньки, повышенная яркость которых обусловлена эмиссией электронов с металла на ребре. Локальный элементный анализ обнаружил на необлученной поверхности 100% фтора, так как литий не определяется EDS, а других элементов не было обнаружено, поэтому нарушение стехиометрии приповерхностного слоя оценить не удалось. Авторы наблюдали в тлеющем разряде рекомбинационную люминесценцию центров F_2^- и F_3^+ [3,4]. Это возможно при удалении фтора, так как междоузельный фтор нестабилен и не наблюдается в спектрах после облучения. На рис. 1, *b, c* показаны десять мест определения локального элементного состава поверхности после облучения дозой 10^{15} cm^{-2} при

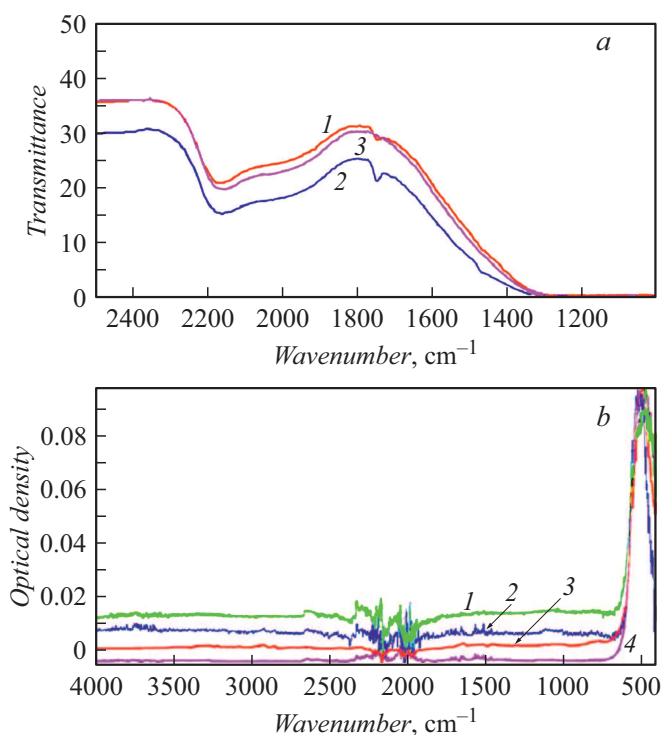


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения кристаллов LiF после облучений электронами с энергией 4 MeV. *a* — в режиме пропускания с разных сторон: 1 — необлученная боковая сторона, 2 — экспонированная при токе 0.1 μA до дозы 10^{15} cm^{-2} , 3 — тыльная; *b* — в режиме отражения: 1 — экспонированная при токе 0.4 μA до дозы $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 2 — тыльная, 3 — после релаксации в течение одного дня, 4 — после отжига до 400°C.

токе 1 μA . Как на гладких участках поверхности, так и в местах разрыва нанесенной С-пленки по межблочным границам видны яркие параллельные нити из металлических частиц (лития), эмитирующие электроны, на темном фоне диэлектрика. Анализ показал, что в точках 1, 7–10 спектры содержат только 100% F (поскольку Li не определяется детектором даже в месте его концентрирования, а других металлов не обнаружено), а в точках 2 и 3 появляется примесь 1–2 mass% O. Поскольку фтор имеет более высокую электроотрицательность (3.98), чем кислород (3.44), и меньший ионный радиус (73 pm), чем кислород (132 pm), последний не может вытеснить фтор, а может занять только вакансию фтора на поверхности. Обнаружение в точках 2 и 3 кислорода может служить доказательством локального удаления фтора в результате радиолиза и эмиссии фтора. В точках 4–6 оказалась пленка проводящего клея для крепления образца на столике в камере микроскопа и снятия заряда с диэлектрика. Светлые пятна размерами 1–20 μm , где имела место локальная эмиссия фтора из дефектного канала между монокристаллическими блоками, соответствуют областям, в которых сформировались нанопластины лития, как это наблюдалось при облучении гамма-квантами и электронами [11,12].

ИК-спектроскопия в режимах пропускания и отражения была использована для обнаружения ослабления полосы связи Li–F в результате эмиссии фтора с облученной поверхности. На рис. 2 показаны ИК-спектры, измеренные в режимах пропускания и отражения после облучений электронами с энергией 4 MeV при различных токах и дозах, а также после отжига до 400°C для сравнения с образованием агрегатов 2–3 точечных дефектов в катионной и анионной подрешетках и коллоидов Li [5–7]. В спектре ИК-пропускания после облучения электронами при токе 100 nA дозой 10^{15} cm^{-2} (рис. 2, *a*) наблюдались полосы поглощения 2170, 2000 и 1750 cm^{-1} нанокolloидов Li, но не видны колебания связи Li–F в областях 900–750 и 650–400 cm^{-1} . В спектрах отражения (рис. 2, *b*) после интенсивного облучения при токе 400 nA полосы 900–750 cm^{-1} совсем не видно, полоса 650–400 cm^{-1} очень ослаблена и во всем ИК-диапазоне имеет место рассеяние, характерное для свободных электронов в металле. Из-за радиолиза (вылета фтора) при температуре облучения выше 100°C и плотности тока пучка электронов 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ число связей Li–F в приповерхностном слое 20 μm резко уменьшается, соответственно обе полосы Li–F резко ослабляются, полоса 450 cm^{-1} от колебаний молекул F₂ (междоузельные ионы фтора) тоже ослабляется. Тогда остается полоса 500–550 cm^{-1} от колебаний связей Li–Li в агрегатах, что согласуется с динамикой решетки и функцией плотности состояний LiF [13]. Это объясняет и подтверждает появление чешуек и нитей Li на микроснимках облученной поверхности и высокую нанотвердость сформированных тонких слоев на поверхности кристаллов LiF, облученных бета-частицами [9,10]. Термический отжиг до 400°C полностью устраняет рассеяние на носителях и усиливает полосу 500 cm^{-1} в соответствии с ростом количества агрегатов Li₂ [4,5,7].

Ионизирующее облучение диэлектрика создает поверхностный электрический потенциал, в результате резко возрастает поверхностная электропроводность [14].

Показана эффективность сочетания методов электронной микроскопии и колебательных спектров металлических наночастиц в приповерхностном слое диэлектрической матрицы. На поверхности скола кристалла LiF, облученного высокими дозами электронов с энергией 4 MeV, обнаружены наночастицы Li, которые после радиолиза и удаления фтора собираются и взаимно ориентируются в микронити (это согласуется с обнаруженным нами ранее возрастанием электропроводности), что имеет потенциал применения в качестве нано- и микроструктурированных электродов на диэлектрике в современных литиевых аккумуляторах или других устройствах.

Работа поддержана грантом ОТ-Ф2-26 Министерства инновационного развития Республики Узбекистан и Центром передовых технологий Министерства инновацион-

ного развития Республики Узбекистан, предоставившим аналитические приборы.

Список литературы

- [1] *Комаров Ф.Ф.* // УФН. 2003. Т. 173. № 12. С. 1287–1318.
DOI: 10.3367/UFNr.0173.200312b.1287
- [2] *Akashi Y., Yoneda Y.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 11. N 8. P. 1090–1096.
- [3] *Милютина У.В., Петровский А.Ф., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 9. С. 64–71.
- [4] *Тютрин А.А., Глазунов Д.С., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 15. С. 12–19.
DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47335.17583
- [5] *Schwartz K.H.* // RAU Sci. Rep. Comput. Model. New Technol. 1998. V. 2. P. 5–14.
- [6] *Beuneu F., Vajda P., Zogal O.J.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2002. V. 191. N 1-4. P. 149–153.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00535-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00535-9)
- [7] *Здоровец М., Акилбеков А., Русакова А., Даулетбекова А., Абуова Ф., Мухьибаева А.* // Изв. вузов. Физика. 2009. № 8/2. С. 331–333.
- [8] *Брюквина Л.И., Мартынович Е.Ф.* // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 12. С. 2056–2061.
- [9] *Федоров В.А., Новиков Г.В.* // Вестн. Тамбов. ун-та. 2013. Т. 18. № 4. С. 1784–1785.
- [10] *Федоров В.А., Новиков Г.В., Новгородов Л.А., Васильева С.В., Подкауро А.М.* // Вестн. Тамбов. ун-та. 2014. Т. 19. № 2. С. 717–721.
- [11] *Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н.* // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 124. В. 5. С. 612–616.
DOI: 10.21883/OS.2018.05.45940.293-17-17
- [12] *Зефирова В.Л., Колонцова Е.В., Луценко В.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1976. Т. 17. № 5. С. 631–633.
- [13] *Dolling G., Smith H.G., Nicklow R.M., Vijayaraghavan P.R., Wilkinson M.K.* // Phys. Rev. 1968. V. 168. P. 970–979.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.168.970>
- [14] *Костюков Н.С., Маслов В.В., Муминов М.И.* Радиационная стойкость диэлектриков. Ташкент: Фан, 1981. 213 с.