

04

Образование и свойства металлических наночастиц во фторидах лития и натрия с радиационно-созданными центрами окраски

© Л.И. Брюквина, Е.Ф. Мартынович

Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: baikal@ilph.irk.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2012 г.)

Исследованы особенности образования металлических наночастиц в γ -облученных кристаллах LiF и NaF под действием света и температуры. Представлены снимки наночастиц различного размера и расположения, сделанные с помощью атомно-силового микроскопа. Выявлена связь режимов обработки кристаллов со свойствами образующихся наночастиц. Рассмотрены оптические свойства обработанных кристаллов. Изучены термо- и фотостимулированные процессы создания металлических наночастиц при агрегации центров окраски и их распада при восстановлении решетки кристалла.

Исследования финансировались в рамках проекта № П.8.1.6. программы фундаментальных исследований СО РАН и проекта № 4.12 программы Президиума РАН „Экстремальные световые поля и их приложения“.

1. Введение

Щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) являются модельными объектами при исследовании твердотельных радиационно-физических и фотохимических процессах. Они также находят широкое применение в сцинтилляционной и термолюминесцентной дозиметрии, в инфракрасной оптике и лазерной технике. В последнее время интерес к ЩГК усилился в связи с возможностями эффективного создания в них люминесцирующих центров окраски (ЦО) фемтосекундным лазерным излучением с энергией квантов, значительно меньшей энергии межзонных переходов, когда линейное поглощение света отсутствует. Это обеспечивает возможности тонкого и точного позиционирования воздействия лазерного излучения на заданные внутренние объемы среды, что открывает новые возможности в фотонике, методах записи и хранения данных и других приложениях [1–3].

Однако на пути этих приложений есть ряд объективных препятствий, одним из которых является образование при радиационных, оптических и тепловых воздействиях рассеивающих металлических наночастиц.

С целью выяснения механизмов образования, природы, расположения в пространстве, влияния на радиационно-созданные ЦО металлических наночастиц нами исследованы монокристаллы фторидов лития и натрия, облученные γ -радиацией, интегральным светом ламп и лазерными импульсами.

2. Экспериментальные методики

Исследуемые кристаллы LiF:Mg, OH и NaF:Mg, OH были облучены γ -радиацией Co^{60} до дозы $5 \cdot 10^8$ R. Кри-

сталл LiF содержал примеси „свободных“ ионов OH^- и комплексов $Mg^{2+}-OH^-$. Кристалл NaF содержал примеси комплексов $Mg^{2+}-OH^-$. ИК-спектры для определения этих примесей были измерены с помощью Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70. Эксперименты по термическому отжигу производились на кристаллах фторида лития. Отжиг проводился при 450–500 или 600–650 K в течение часа, после чего кристалл остывал со скоростью охлаждения печи после открытия дверцы печи. Эксперименты по оптическому высвечиванию осуществлялись на кристаллах фторида натрия. Облученные кристаллы фторида натрия были высвечены интегральным светом ксеноновой лампы при температуре 300 K. Для выяснения картины восстановления кристаллической решетки после обесцвечивания был проведен термический отжиг высвеченного кристалла NaF при 850 K. Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах измерялись с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950. Измерения спектров люминесценции ЦО в обесцвеченном кристалле были проведены на конфокальном высокоразрешающем микроскопе Micro Time 200. Зондирующий лазерный луч был сфокусирован на глубине $100 \mu m$ от поверхности кристалла. Диаметр высвечиваемой точки различными лазерными зондами составлял около $1.2 \mu m$. Снимки наночастиц на поверхности кристалла получались с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000. Поверхность кристалла представляла собой свежий скол. Образец помещался в камеру микроскопа сразу после раскалывания. Размер металлических частиц следует учитывать с поправкой на образование оксидной пленки, сразу после скалывания появляющейся на поверхности металлической наночастицы лития или натрия.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Термические преобразования во фториде лития. На рис. 1, *a* представлен атомно-силовой снимок свежего поверхностного скола γ -облученного до дозы $5 \cdot 10^8$ R фторида лития. Кроме линий скола видны, вероятно, полосы роста кристалла с периодом ~ 200 – 300 nm, пересекающие линии скола. Эти полосы повторяют чередование зон переохлаждения и последующего нагрева расплава в процессе роста кристалла. В полосах наблюдаются дефекты в виде ямок и выпуклостей (вероятнее всего, в зонах переохлаждения, где больше примесных и собственных структурных дефектов), а в промежутках между ними наблюдаются более совершенные участки кристалла. Можно оценить размер дефектов — от 10 до 80 nm.

Наблюдающиеся на рис. 1, *a* выпуклые дефекты можно объяснить объединением электронных ЦО в более крупные агрегаты с образованием металлических нано-

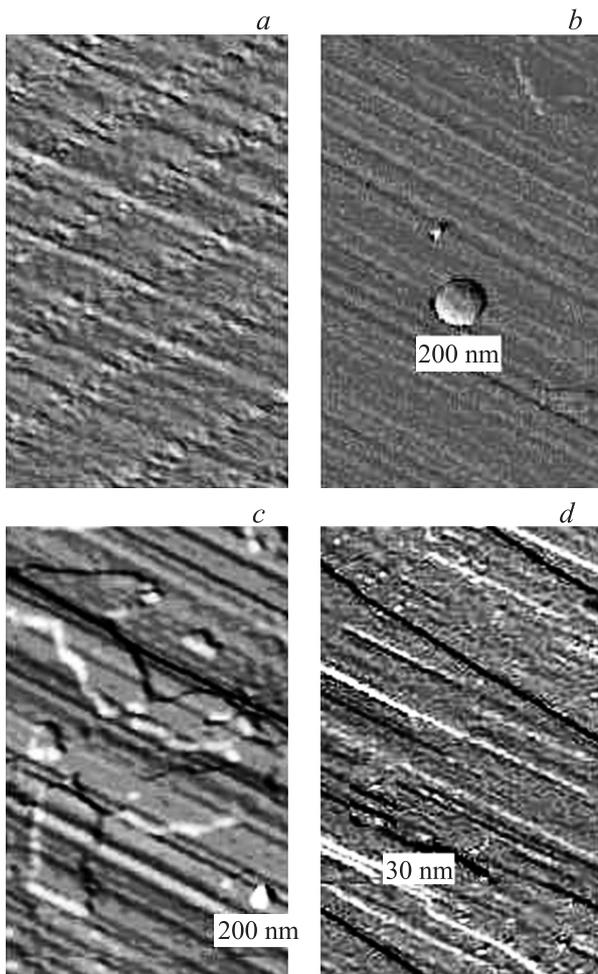


Рис. 1. Микроснимки свежих сколов γ -облученных до дозы $5 \cdot 10^8$ R кристаллов LiF:Mg, OH. *a* — исходный, *b, c* — отожженный при 450–500 K в течение часа, *d* — отожженный при 600–650 K в течение часа.

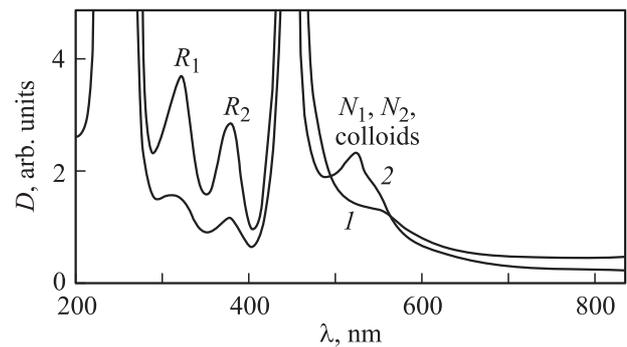


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла LiF, γ -облученного до дозы $5 \cdot 10^8$ R (1) и отожженного при 450–500 K в течение часа (2). Толщина кристалла 0.3 mm.

частиц. Такая точка зрения подтверждается тем, что причиной „выпуклости“ является окисление щелочного металла после раскалывания образца с соответствующим увеличением объема. „Ямки“ можно предположительно объяснить объединением дырочных центров в скопления атомарного или молекулярного фтора. Объединение ЦО в более крупные агрегаты подтверждается спектрами поглощения. Спектры поглощения γ -облученного кристалла LiF представлены на рис. 2. Из этого рисунка следует, что в кристалле присутствуют интенсивные F^- (с максимумом в области 250 nm) и F_2^- (с максимумом в области 445 nm) полосы поглощения (оптическая плотность больше 10). В кристалле присутствуют и агрегатные ЦО: R_1 - ($\lambda_{\max} = 320$ nm), R_2 - ($\lambda_{\max} = 376$ nm), N -центры (максимум около 540 nm). Спектр поглощения кристалла толщиной 10 mm выявил полосы F_2^- ($\lambda_{\max} = 970$ nm) и F_3^- (λ_{\max} в области 770–794 nm).

Металлические наночастицы проявляются в спектрах поглощения в виде широких полос в области 420–520 nm [4–6]. В спектре (рис. 2) под F_2^- и N -полосами могут присутствовать полосы поглощения коллоидного лития (металлических наночастиц лития). Авторы работ [4,7] считают, что исчезновение крупных агрегатных ЦО, таких как F_4^- -центры, происходит за счет превращения их в металлические наночастицы. Образование наночастиц лития в ионно-облученных кристаллах LiF методом атомно-силовой спектроскопии наблюдалось в [8], оптическими методами и методом малоуглового рентгеновского рассеяния в нейтронно-облученных LiF — в [5,9], в электронно-облученных LiF — в [10], в электронно-облученных NaCl — в [11]. В γ -облученных кристаллах неизвестны результаты исследования наночастиц методом атомно-силовой микроскопии. Авторы указанных выше работ отмечают, что появление коллоидных частиц наблюдается с увеличением дозы и мощности облучения. В исследованном нами кристалле LiF доза γ -облучения была предельно высокой (при дальнейшем нарастании дозы произошло бы нарушение оптической однородности кристалла), поэтому появление наноча-

стиц лития в исследованных γ -облученных кристаллах представляется реальным.

В процессе термического отжига γ -облученного кристалла LiF:Mg,OH в течение часа при 450–500 К происходит образование и укрупнение металлических наночастиц лития (рис. 1, *b, c*). Размер крупных наночастиц составляет около 200 нм, средних — от единиц до 50 нм. Одновременно с наночастицами образуются более протяженные дефекты плоской формы в виде пластинок (рис. 1, *c*). Размер пластин от 300 до 2000 нм и более. Об образовании литиевых пластинок, выявленных методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, в нейтронно-облученных кристаллах LiF сообщалось в работе [9].

Одновременно с укрупнением наночастиц лития происходит увеличение степени агрегации электронных ЦО в процессе отжига (рис. 2, кривая 2). Об агрегации электронных дефектов свидетельствуют изменения в спектрах поглощения фторида лития, произошедшие после отжига при 450–500 К. Из спектров следует, что интенсивность полос поглощения N_1 , N_2 и металлических наночастиц в области 500–580 нм увеличилась. Одновременно с этим, как следует из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 2, происходит уменьшение концентрации элементарных центров F и F_2 . Интенсивность полос R_1 и R_2 центров, принадлежащих более простым агрегатным ЦО, чем N -центры, также заметно уменьшилась. Эти изменения в спектре свидетельствуют о преобразованиях более мелких агрегатных ЦО в более крупные, что подтверждает общую тенденцию укрупнения электронных и дырочных ЦО с последующим образованием металлических наночастиц и соответственно молекулярных дефектов фтора в кристалле в процессе отжига при 450–500 К.

После отжига γ -облученного кристалла LiF при 600–650 К в течение часа (рис. 1, *d*) и последующего постепенного охлаждения до комнатной температуры образуются наночастицы лития примерно одного размера от (10 до 30 нм), расположенные хаотично. Спектр поглощения этого кристалла представлен на рис. 3. В спектре присутствуют полосы сравнимой интенсивности F -центров с максимумом 250 нм, мелких литиевых наночастиц с максимумом вблизи 290 нм. На принадлежность полос с максимумами в области 275–295 нм литиевым коллоидальным центрам, в частности агрегатным атомарным литиевым центрам, указывалось в работах [9,12,13]. В области 400–500 нм наблюдается широкая полоса негауссовой формы с обозначаемыми двумя максимумами: при 440 и 480 нм. Высокоэнергетическая полоса принадлежит F_2 -центрам, низкоэнергетическая — наночастицам лития. Идентификация полосы как принадлежащей наночастицам лития подтверждается результатами работ других авторов. Авторы работы [7] считают, что полосы 428 и 500 нм в LiF можно приписать коллоидам. В работе [6] отмечается, что полоса поглощения 420 нм обусловлена мелкими

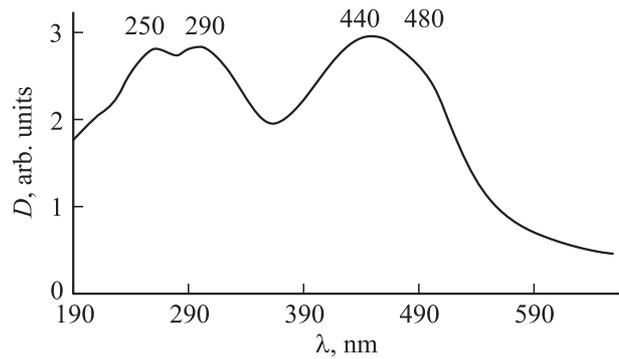


Рис. 3. Спектры поглощения кристалла LiF, γ -облученного до дозы $5 \cdot 10^8$ R и отожженного при 600–650 К в течение часа. Толщина кристалла 0,3 мм.

литиевыми коллоидами (< 10 нм) согласно моделированию по теории Ми. Как показали наши прямые измерения (рис. 1, *d*), в результате отжига исследуемого кристалла при 600–650 К остались в незначительном количестве только частицы размером в десятки нанометров. Более крупные, вероятно, „отожглись“. Это подтверждают авторы работы [4], которые утверждают, что температурная область, в которой наиболее эффективно образуются коллоиды лития в кристаллах, облученных низкоэнергетическими электронами, находится в диапазоне 350–450 К. В работе [14] показана связь расчетных размеров металлических наночастиц лития и длин волн в спектре поглощения. В частности, радиусу 20 нм соответствует полоса поглощения 484 нм, радиусу 30 нм — полоса 508 нм. Это свидетельствует о связи размеров наночастиц лития, наблюдавшихся нами (рис. 1, *d*), с определенной длиной волны в спектре поглощения (рис. 3).

3.2. Фотопреобразование во фториде натрия. С целью выявления общих закономерностей образования наночастиц металла в щелочных фторидах в процессе термо- и фотопреобразования мы изучили γ -облученный и высвеченный ксеноновой лампой при 300 К фторид натрия.

В спектре поглощения высвеченного кристалла (рис. 4) остались F -полоса с $\lambda_{\max} = 340$ нм, полоса

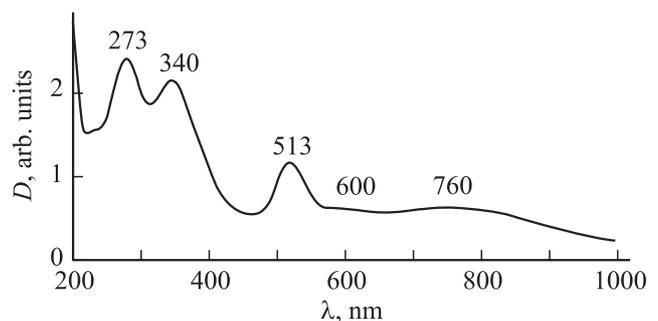


Рис. 4. Спектры поглощения кристалла NaF, γ -облученного до дозы $5 \cdot 10^8$ R и высвеченного ксеноновой лампой при 300 К.

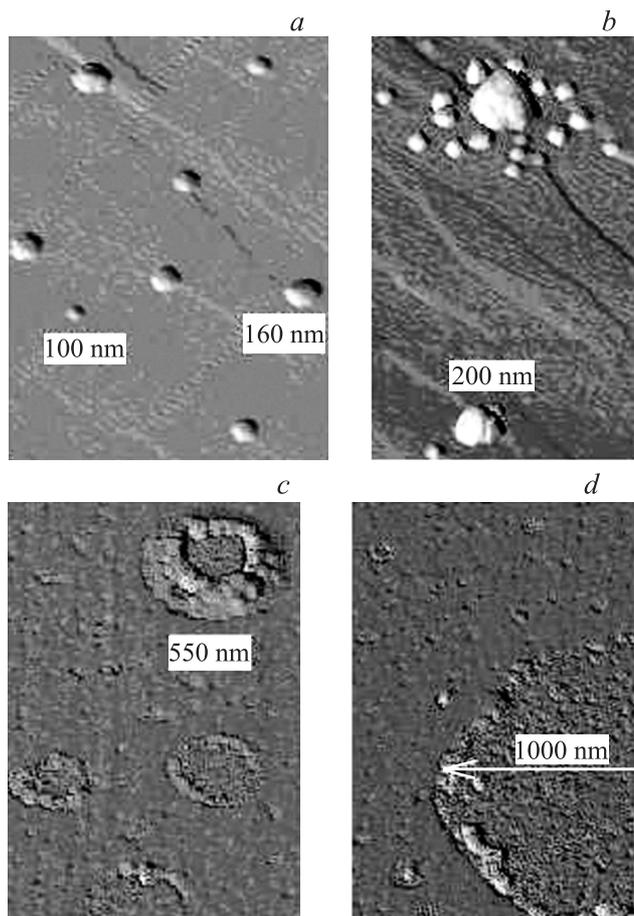


Рис. 5. Микроснимки свежих сколов γ -облученных кристаллов NaF:Mg, ОН. *a, b* — исходный γ -облученный до дозы $5 \cdot 10^8$ R и высвеченный ксеноновой лампой, *c, d* — обесцвеченный ксеноновой лампой и отожженный при 800–850 K в течение часа.

коллоидов с $\lambda_{\max} = 513$ nm, а также широкие малоинтенсивные полосы F_4 - и F_2^+ -подобных центров с максимумами поглощения вблизи 600 и 760 nm соответственно [15–17]. Полосы с $\lambda_{\max} = 228$ и 273 nm принадлежат, по мнению авторов [18,19], диполям $O^{2-}-V_a^+$.

На микроснимках (рис. 5, *a, b*) показаны характерные для обесцвеченного светом ксеноновой лампы γ -облученного кристалла NaF размеры и расположение наночастиц натрия. Ранее об образовании металлических наночастиц во фториде натрия нами сообщалось в [20]. Образовались три группы металлических наночастиц натрия: размерами сотни, десятки и единицы нанометров. На рис. 5, *a* показано рассеянное, а на рис. 5, *b* — „планетарное“ расположение наночастиц: вокруг частиц размером сотни нанометров группируются частицы размером в десятки нанометров.

В работе [19] указывалось, что агрегатные F -центры образуются агрегацией F -центров при воздействии на кристалл светом. В исследуемом нами кристалле происходит именно такой процесс. В нем остались в небольшой (по сравнению с исходной в γ -облученном кри-

сталле) концентрации F -центры, а F_2 -, F_3^+ -, F_3 -центры в спектре поглощения не проявляются. Можно сделать вывод, что уменьшение интенсивности поглощения одиночных F -центров и простых агрегатных центров в процессе обесцвечивания связано с преобразованием их в более крупные агрегаты F -центров, не имеющие полос поглощения в спектре. Крупные агрегаты F -центров являются практически металлическими коллоидными центрами, или наночастицами металла. В работе [21] с термином „коллоидный центр“ авторы связывают большие агрегаты F -центров (не менее чем несколько сотен катионов). В исследуемом кристалле полосу 513 nm мы идентифицируем как принадлежащую наночастицам натрия размером от 100 до 200 nm, которые преимущественно наблюдаются. Такая связь между длиной волны и размером частицы подтверждается и другими исследователями. В работе [22] в аддитивно окрашенных кристаллах NaF полоса 470 nm связывается с коллоидно-рассеянными частицами щелочного металла размером несколько нанометров. Эта же полоса упоминается и в работе [17]. Авторы [16] сообщают о пике 520 nm как принадлежащем коллоидам при имплантации ионов инертных газов. При этом максимум поглощения металлическими наночастицами не зависит от вида инертного газа. Размер частиц, однако, не обсуждается. В работе [14] в кристалле LiF:Mg полоса 508 nm приписывается частицам радиусом 30 nm.

Спектры поглощения исследуемого фторида натрия не выявили F_2 -, F_3 -, F_3^+ -ЦО (рис. 4). Однако более чувствительными люминесцентными методами мы попытались выяснить, изменилось ли поведение оставшихся простых электронных центров окраски в ЩГК при общей тенденции укрупнения электронных и дырочных дефектов с образованием металлических наночастиц.

Нами производилось воздействие на точку на глубине 100 μ m от поверхности обесцвеченного γ -облученного кристалла последовательной серией интенсивных пикосекундных лазерных импульсов ($\lambda_{\max} = 375, 405, 470$ и 640 nm). При этом происходило обесцвечивание кристалла в исследуемой точке, однако простые агрегатные центры имели полосы свечения, не отличающиеся от аналогичных в облученных, но не высвеченных кристаллах. В частности, при воздействии в точке кристалла лазерным излучением с максимумом 470 nm наблюдались три полосы свечения вблизи 614, 760, 800 nm (рис. 6).

Они принадлежат F_2 - и модифицированным F_2 -центрам, а не другим более сложным агрегатным ЦО, поскольку наблюдаются в спектре люминесценции и при более коротковолновом лазерном возбуждении с $\lambda_{\max} = 375$ и 405. Люминесценция F_2^+ -центров и более сложных агрегатных ЦО не наблюдается, поскольку поглощение и свечение этих центров лежат в значительно более длинноволновой области. Свечение с $\lambda_{\max} \sim 614$ nm принадлежит F_2 -центрам [23–25]. Полосу люминесценции 760–790 nm можно идентифицировать как принадлежащую модифицированным

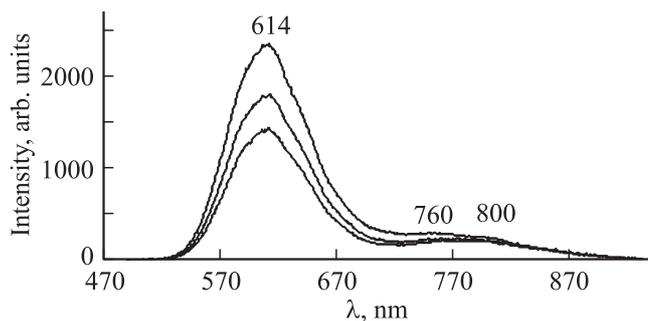


Рис. 6. Спектры люминесценции от различных точек кристалла NaF, γ -облученного до дозы $5 \cdot 10^8$ R и обесцвеченный ксеноновой лампой при 300 K, при возбуждении лазером с $\lambda_{\text{max}} = 470$ nm.

F_2 -центрам [23,26,27]. Следует отметить более высокую устойчивость ЦО с полосой свечения 760–790 nm к воздействию лазерных импульсов, поскольку интенсивность полосы практически не менялась с последовательным (через равные промежутки времени) увеличением числа возбуждающих импульсов той же мощности. Это подтверждает идентификацию их как модифицированных F_2 -центров, стабилизированных примесями. Авторы работы [26] также считают, что модифицированные центры сильно связаны с примесью и проблематично вызвать их оптически индуцированное движение.

Таким образом, мы выяснили, что в обесцвеченном светом ксеноновой лампы γ -облученном кристалле NaF наряду с крупными агрегатами F -центров присутствуют одиночные и простые агрегатные ЦО, не проявляющиеся в спектрах поглощения из-за малой концентрации. На оптические свойства этих центров процессы агрегации дефектов с образованием наночастиц металла не оказывают сильного влияния. Устойчивыми к оптическому воздействию являются центры, модифицированные примесными комплексами, осуществляющими локальную зарядовую компенсацию ЦО.

После отжига при 800–850 K обесцвеченного светом ксеноновой лампы γ -облученного кристалла NaF на поверхности свежего скола видны кратеры (рис. 5, *c, d*). Мы считаем, что эти кратеры образуются в местах „рассасывания“ металлических наночастиц в процессе восстановления исходной решетки отжигаемого кристалла. В кратерах видны поры. Это, вероятно, пустоты в решетке, образующиеся в результате частичного восстановления ионов натрия и фтора в узлах решетки в процессе отжига. Диаметры кратеров различны, поскольку „отжигаются“ наночастицы различных размеров и в разных местах кристалла. Например, наночастицы диаметром единицы нанометров имеют кратеры диаметром десятки нанометров (это можно увидеть на снимке). Если размер частицы составляет сотни нанометров, то диаметр кратеров — тысячи нанометров и более. На краю кратера видна выпуклая кромка „расталкивающегося“ металла (натрия) в процессе термического отжига.

4. Заключение

Проведенные нами эксперименты позволили выявить процессы, происходящие во фторидах щелочного металла при радиационном создании и агрегации электронных ЦО и комплементарных галоидных дефектов. Показано, как происходит термическое и оптическое преобразование агрегатных ЦО и более крупных агрегатов F -центров в наночастицы щелочного металла разных размеров и пространственного расположения, а также процессы взаимной аннигиляции металлических и галоидных дефектов в ходе восстановления решетки кристалла при термическом отжиге.

Таким образом, показано развитие процессов образования и уничтожения наночастиц кристаллообразующего металла в результате радиационных и фототермических воздействий во фторидах лития и натрия.

Список литературы

- [1] T. Kurobori, T. Sakai, S. Aoshima. *Phys. Status. Solidi A* **204**, 699 (2007).
- [2] E.F. Martynovich, D.S. Glazunov, A.V. Kuznetsov, E.V. Pestriakov, A.V. Kirpichnikov, S.N. Bagayev. *Optical sensors. Opt. Soc. Am.* (2011). Paper SWD6.
- [3] L.C. Courrol, R.E. Samad, L. Gomes, I.M. Ranieri, S.L. Baldochi, A.Z. Freitas, N.D.V. Junior. *Opt. Express*. **12**, 288 (2004).
- [4] N. Bouchaala, E.A. Kotomin, V.N. Kuzovkov, M. Reichling. *Solid State Commun.* **108**, 629 (1998).
- [5] K. Schwartz, C. Trautmann, T. Steckenreiter, O. Geiß, M. Kramer. *Phys. Rev. B* **58**, 11 232 (1998).
- [6] V. Mussi, A. Cricenti, R.M. Montecali, E. Nichelatti, S. Scaglione, F. Somma. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2742 (2002).
- [7] M. Izerrouken, A. Meftah, M. Nekkab. *J. Lumin.* **127**, 696 (2007).
- [8] A. Muller, R. Neumann, K. Schwartz, T. Steckenreiter, C. Trautmann. *Appl. Phys. A* **66**, 1147 (1998).
- [9] Н.Г. Политов, Л.Ф. Ворожейкина. *ФТТ* **12**, 343 (1970).
- [10] F. Beuneu, P. Vajda, O.J. Zogal. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **191**, 149 (2002).
- [11] V.I. Dubinko, A.A. Turkin, D I. Vainshtein, H.W. den Hartog. *J. Appl. Phys.* **86**, 5957 (1999).
- [12] A.E. Hughes, S.C. Jain. *Adv. Phys.* **28**, 717 (1979).
- [13] A.T. Davidson, K. Schwartz, J.D. Comins, A.G. Kozakiewicz, M. Toulemonde, C. Trautmann. *Phys. Rev. B* **66**, 214 102 (2002).
- [14] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo, M. Sorokin, A.E. Volkov, R. Neumann, C. Trautmann. *Phys. Rev. B* **76**, 054 114 (2007).
- [15] A. Chandra, D.F. Holcomb. *J. Chem. Phys.* **51**, 1509 (1969).
- [16] Hongen Gu, Chen Zhifang, Li Zhijuan. *Chin. Phys. Lett.* **10**, 163 (1993).
- [17] A.T. Davidson, A.G. Kozakiewicz, J.D. Comins, T.E. Derry. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **116**, 216 (1996).
- [18] M.L. Meistrich. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1119 (1968).
- [19] Hongen Gu, Li Han, Cuiying Song, Meili Guo, Na Wang. *J. Lumin.* **124**, 1 (2007).

- [20] Л.И. Брюквина, С.В. Липко, А.Л. Ракевич, Л.Ф. Суворова, Е.Ф. Мартынович. Тр. XVI Междунар. симп. „Нанофизика и наноэлектроника“, Нижний Новгород (2012). Т. 2. С. 501.
- [21] Yu.A. Ekmanis, F.V. Pirogov, K.K. Shvarts. Rad. Eff. **74**, 199 (1983).
- [22] W.C. Collins, I. Schneider, P.H. Klein, L.R. Johnson. Appl. Phys. Lett. **24**, 403 (1974).
- [23] B.V. Shulgin, V.Yu. Ivanov, A.N. Tcherepanov, V.L. Petrov, A.V. Anipko, F.G. Neshov, M.M. Kidibaev, T.S. Koroleva, V.I. Solomonov, O.A. Kaigorodova. Phys. Status. Solidi C **4**, 1126 (2007).
- [24] J. Nahum. Phys. Rev. **174**, 1000 (1968).
- [25] R.A. Andrews, Y.W. Kim. Phys. Rev. **170**, 793 (1968).
- [26] C.N. Afonso, I.M. Gomez, C. Ortiz. Phys. Status Solidi B **143**, 777 (1987).
- [27] L.F. Mollenauer. Opt. Lett. **6**, 342 (1981).