

Образование радиационных дефектов и их оптические характеристики в кристаллах и нанокристаллах фторида лития

Войтович А.П.¹, Калинов В.С.¹, Коржик М.В.², Новиков А.Н.¹, Рунец Л.П.¹,
Ступак А.П.¹

*¹Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной Академии наук
Беларуси, 220072, г. Минск, проспект Независимости, 68*

*²Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11*

v.kalinov@ifanbel.bas-net.by

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- Процессы формирования, свойства и характеристики наноразмерных сред и структур, перспективы развития нанотехнологий являются весьма актуальными проблемами и широко изучаются в настоящее время. Для создания наноструктур в диэлектрических кристаллах перспективно использование электронных и ионных пучков. Облучение электронами приводит к образованию в кристаллах и кристаллических плёнках собственных радиационных центров окраски (ЦО). ЦО в месте своего расположения в сильной степени изменяют оптические и другие характеристики кристаллов и плёнок, что позволяет, управляя пространственным распределением центров, формировать определённые структуры.
- Пространственное разрешение элементов в структурах, создаваемых указанным способом, принципиально ограничивается размерами ЦО и линейными пределами разрешения, достигаемыми в электронной оптике. Размеры ЦО равняются нескольким межатомным расстояниям в кристалле, в котором они образованы. Таким образом, использование ЦО для формирования структур или записи информации позволяет достичь предельно высокого пространственного разрешения, лимитируемого атомной структурой твёрдого тела.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- Поверхность твердого тела оказывает значительное влияние на процессы образования дефектов. Особенности радиационного повреждения поверхности кристаллов определяются главным образом спецификой энергетического состояния поверхности. Среди характеристик, которые в общем случае различаются для поверхности и объема кристалла, можно отметить параметры решетки, скорости диффузионных процессов и движения носителей заряда.
- Изучение поверхностного дефектообразования представляется актуальным и в связи с тем, что часто твердые тела используются в виде порошков, состоящих из дискретных монокристаллических частиц или включающих границы зерен, т.е. обладающих внутренними поверхностями (поликристаллическая структура). При воздействии внешнего ионизирующего излучения вследствие указанных факторов соотношения концентраций различных типов ЦО будут различаться в приповерхностном слое и в объеме, что необходимо учитывать при анализе результатов фундаментальных исследований, и вводить соответствующие поправки в случае практического использования, например, в радиационной дозиметрии, где широко используются поликристаллические пленки и порошкообразные детектирующие устройства.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- Обнаружение и изучение поверхностных радиационных дефектов различных типов. Исследование фотофизических процессов в таких дефектах, которые должны позволить идентифицировать их состав и зарядовое состояние и, тем самым, их типы.

Образцы и методика исследований

- **Удобными объектами** для наблюдения и исследования поверхностных ЦО во фториде лития являются нанокристаллы, подвергнутые воздействию ионизирующего излучения при температурах T_{irrad} , меньших температуры T_v подвижности анионных вакансий.
- Для получения сигналов люминесценции от поверхностных радиационных дефектов во фториде лития необходимо либо осуществлять съем сигнала люминесценции с поверхности, либо создавать образцы с большим отношением поверхности к объему.
- **Создавались партии микрокристаллов** с различными средними размерами зерен. Нанокристаллы получались путем механической фрагментации номинально чистого монокристалла фторида лития. Для удобства работы они прессовались в таблетки. Исследовались также ЦО в кристаллических пластинках размерами $(0.7-1.5) \times (5-7) \times (7-10) \text{ mm}^3$, вырезанных из того же монокристалла фторида лития вдоль плоскости $\{100\}$. Радиационные дефекты в образцах создавались гамма квантами от источника ^{60}Co . Облучение проводилось при температуре жидкого азота (LNT), т.е. при условии $T_{\text{irrad}} = 77 \text{ K} < T_v$.
- **Большинство изготавливаемых таблеток** были непрозрачны. Это обстоятельство не позволяло измерять абсорбционные спектры дефектов, что ограничивало получение информации о них. Чтобы снять это ограничение, некоторые таблетки из NCs были спрессованы при повышенном давлении ($\sim 3.7 \times 10^9 \text{ Pa}$), что обеспечило их прозрачность в спектральной области, где наблюдается поглощение дефектов.

Образцы и методика исследований

- Регистрировались также спектры поглощения для NCs, помещенных в иммерсионную жидкость, состоящую из смеси этанола и глицерина. Соотношение компонентов смеси подбиралось таким образом, чтобы минимизировать рассеяние образцов.
- В обоих вариантах измерений при комнатной температуре (RT) в канале сравнения спектрофотометра (Cary 500 Scan, Varian, USA) размещался соответствующий необлученный образец: прозрачная таблетка или кювета с NCs в иммерсионной жидкости.
- Записи спектров поглощения при LNT проводились без использования канала сравнения из-за невозможности размещения в кюветном отделении спектрофотометра двух криостатов. Поэтому спектры регистрировались на фоне ослабления излучения в криостате. Чтобы учесть это ослабление, поглощение необлученной прозрачной таблетки вычиталось из поглощения той же облученной таблетки, при этом в обеих процедурах измерений поглощения образцы размещались в криостате с жидким азотом.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ

За время нагрева образцов от температуры облучения до температур измерений ($T > T_v$), которые одновременно являются и температурами отжига кристаллов, свободные электроны и электроны из неглубоких ловушек исчезают. Начальные процессы трансформации ЦО определяются вакансиями, электронами в глубоких ловушках (возможно), центрами F_1 и F_1^- . После появления сложных ЦО они также участвуют в последующих процессах агрегации:



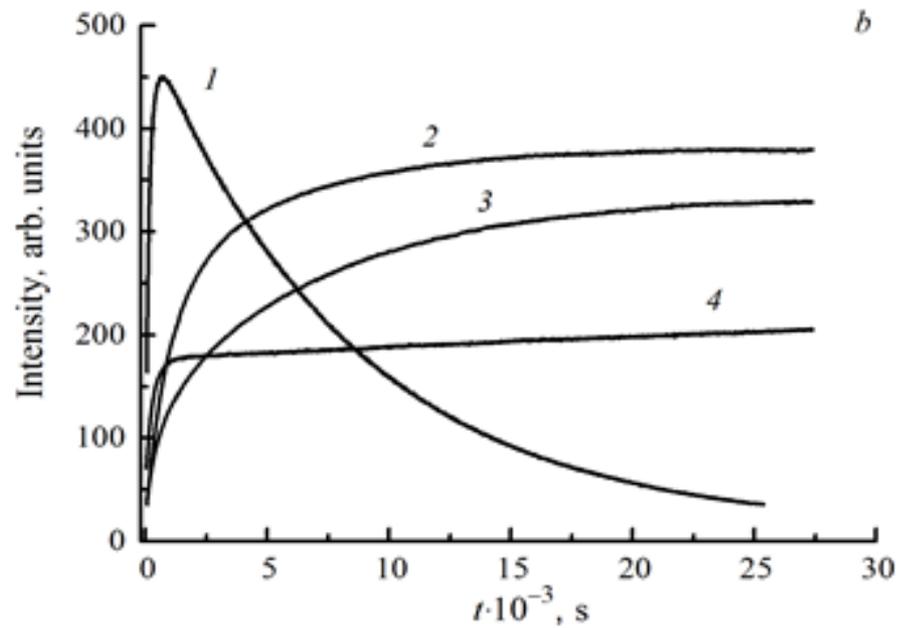
Изменение концентрации вакансий n_v во время t отжига (измерений) с некоторыми приближениями может быть представлено в виде:

$$n_v = n_{0v} \exp(-t/\tau_v),$$

где n_{0v} – их концентрация в начальный момент отжига ($t = 0$), τ_v – время жизни вакансий, которое определяется следующим образом:

$$\tau_v = (a_{v1} n_1 + a'_{v1} n'_1 + a_{ve} n_e + a_{v3} n_3)^{-1}.$$

n_e , n_1 , n'_1 и n_3 – концентрации электронов, центров F_1 , F_1^- и F_2 соответственно; a_{ve} , a_{v1} , a'_{v1} , a_{v3} – константы скоростей объединения вакансий с электронами и указанными дефектами.



1 – F₂⁺, 2 – F₂, 3 – F₃⁺, 4 – F₃

Интенсивности ФЛ центров различного типа в зависимости от времени t отжига кристаллов

Образование ЦО во время облучения при LNT

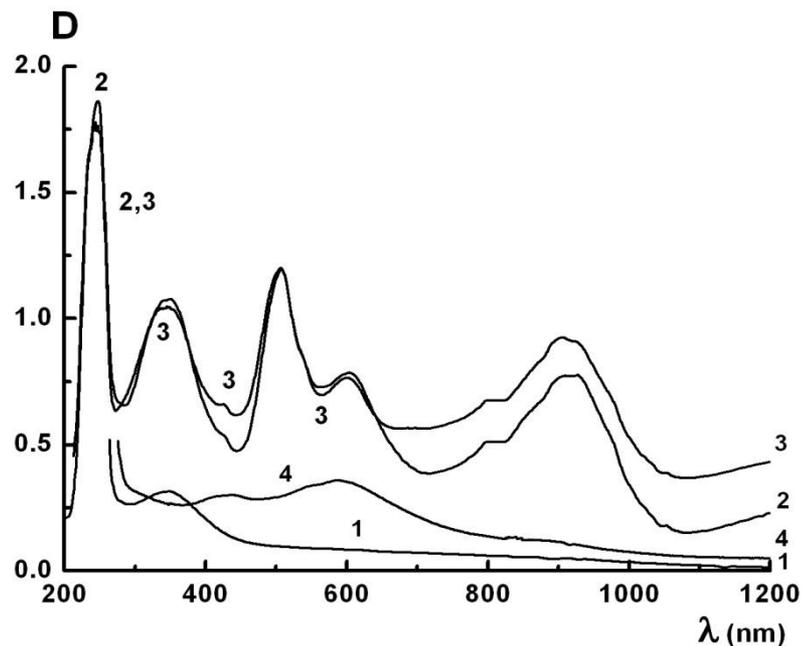


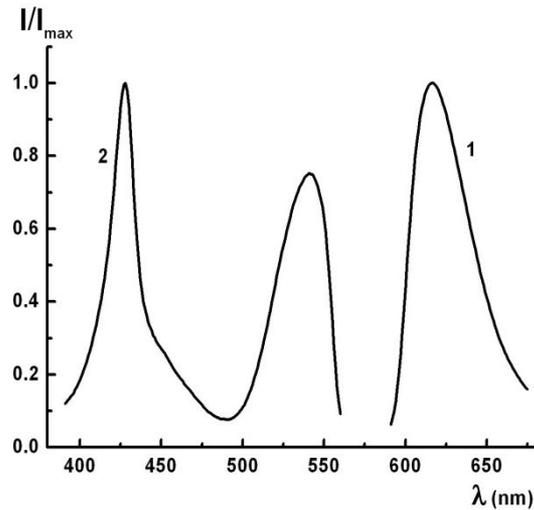
Рис. 1. Измеренные при LNT спектры поглощения образцов, облученных при той же температуре и неотожженных: кристаллической пластинки (1), таблетки из NCs до (2) и после (3) воздействия ультрафиолетовой радиацией. Измеренный при RT спектр поглощения после отжига и завершения процессов трансформации CCs в таблетке, не подвергнутой ультрафиолетовому облучению (4).

Образование ЦО во время облучения при LNT

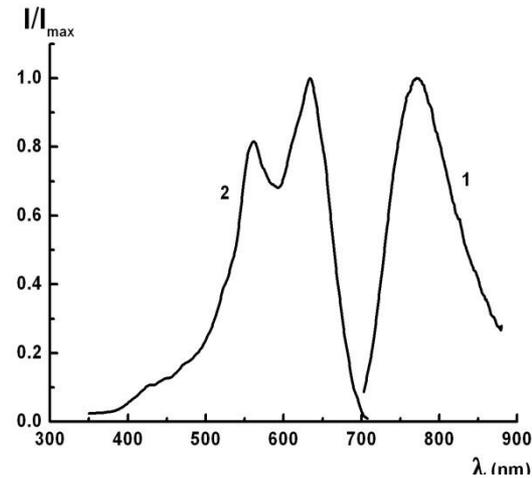
- И в кристаллической пластинке и в таблетке наблюдаются полосы с максимумами при 245 (F-полоса) и 345 – 350 нм, принадлежащие соответственно центрам F_1 и V_k .
- В объеме кристаллов, облучаемых при LNT используемыми дозами гамма квантов и не подвергаемых отжигу, не только вакансии локализованы, но также очень мала вероятность образования двух вакансий в соседних узлах решетки.
- В поглощении NCs, в отличие от кристаллической пластинки, присутствуют также полосы с максимумами примерно при 510, 600 и 900 нм, а также особенности при 425 и 540 нм, указывающие на наличие еще двух полос.

Образование ЦО во время облучения при LNT

- Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции для облученных при LNT и не подвергнутых отжигу нанокристаллов.

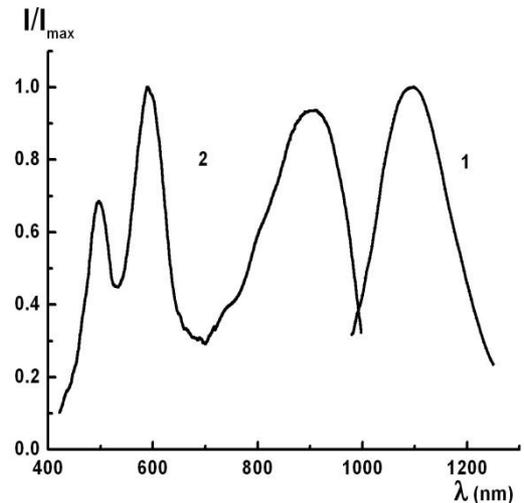


(a)



(б)

Рис. 2. Измеренные при LNT и нормированные к максимальному значению спектры ФЛ (1) и ВФЛ (2) для трех типов радиационных дефектов в таблетке из нанокристаллов, облученной при LNT и не подвергнутой отжигу: тип I (a); тип II (б); тип III (в).



(в)

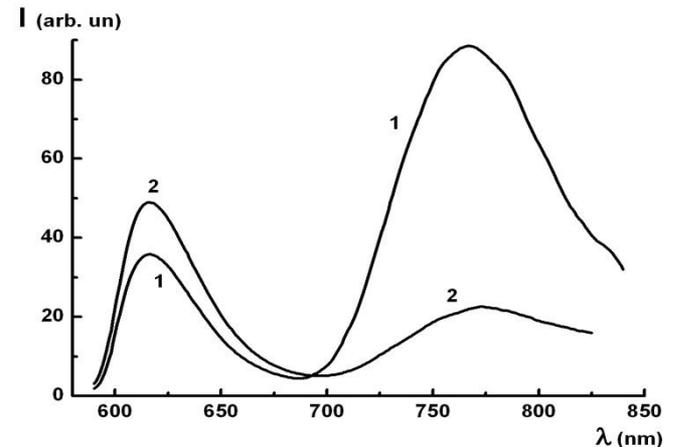
Образование ЦО во время облучения при LNT

- В нанокристаллах во время облучения при LNT формируются радиационные дефекты с характеристиками, не наблюдаемыми для центров окраски в объеме кристалла.
- Среди сформированных дефектов должны быть, прежде всего, агрегатные центры, содержащие две вакансии (F_2^+ , F_2 и F_2^-), поскольку во фториде лития простейшие дефекты с одной вакансией (F_1 и F_1^-) не люминесцируют, а образование трех вакансий в соседних узлах решетки во время облучения маловероятно.
- Поскольку во время облучения при LNT вакансии остаются локализованными, то следует допустить, что формирование в этот период двухвакансионных дефектов в нанокристаллах происходит в результате образования вакансий в двух соседних узлах решетки. Этот результат свидетельствует о том, что при облучении гамма квантами двухвакансионные центры (вероятно, и вакансии) в нанокристаллах, т.е. на поверхности, образуются более эффективно, чем в объеме кристалла.

Образование ЦО во время облучения при LNT

- Сравнение спектров поглощения прозрачной таблетки, измеренных до и после экспозиции UV радиацией, показывает, что после экспозиции концентрации (поглощение) F_1 центров и центров типа II уменьшились, а концентрации дефектов типов I и III увеличились (рис. 1, спектры 2 и 3). Измеренные интенсивности ФЛ центров I и II подтверждают это заключение (рис. 3). Более детальные исследования показали, что при длине волны регистрации $\lambda_{\text{рег}} = 900$ нм, попадающей в полосы ФЛ дефектов II и III, с увеличением суммарного потока UV радиации спектр ВФЛ дефектов II все в большей степени трансформируется в спектр ВФЛ дефектов III. Таким образом, установлено, что присоединение электрона к дефекту типа II превращает его в дефект типа III.

Рис. 3. Спектры ФЛ для дефектов типа I и II до (1) и после (2) облучения таблетки ультрафиолетовой радиацией при LNT без отжига. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 540$ нм. Полосы ФЛ с максимумами при 617 и 770 нм относятся к дефектам типа I и II соответственно.

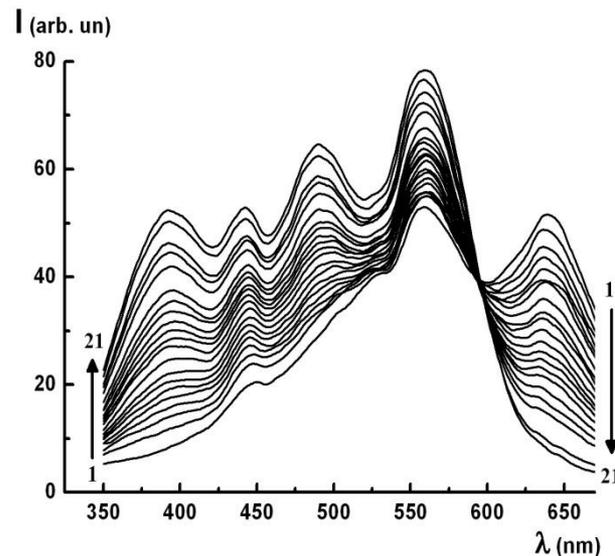
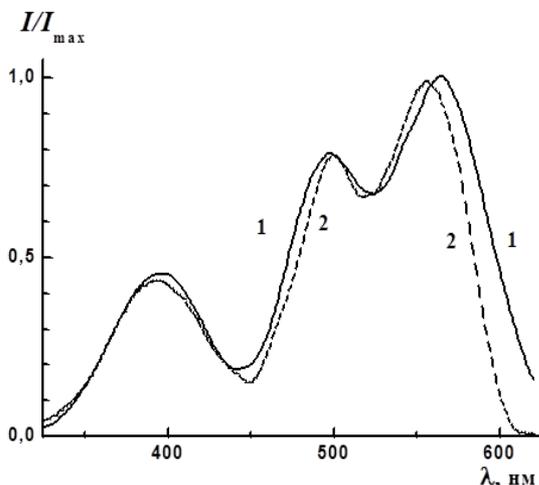


- Принимая во внимание, что электрон не может присоединяться к дефекту F_2^- , можно заключить следующее. Дефект типа II может быть центром F_2^+ или F_2 , а дефект типа III – центром F_2 или F_2^- .

Трансформации ССs при отжиге

Образцы, облученные гамма квантами при LNT и не подвергавшиеся воздействию УФ радиации, извлекались из сосуда с жидким азотом и отжигались при температурах, превышающих температуру подвижности вакансий. В процессе отжига при используемых температурах мобильные электроны отсутствуют, вакансии диффундируют по нанокристаллам и присоединяются к центрам, образованным во время облучения. Изучение кинетики и конечных компонентов трансформации центров в результате захвата вакансии позволяет получать выводы об их составах.

Рис. 4. Спектры ВФЛ таблетки из нанокристаллов при различной продолжительности отжига, $\lambda_{\text{рег}} = 725 \text{ нм}$, $T_{\text{отж}} = 289 \text{ К}$. Продолжительность отжига увеличивается в последовательности 1 \rightarrow 21



Со временем отжига интенсивность ФЛ (концентрация) дефектов II уменьшается (полоса с максимумом при 635 нм), а концентрация дефектов IV увеличивается (полосы с максимумами при 560, 490 и 390 нм).

Трансформации ССs при отжиге

- Спектры, измеренные при различных длительностях отжига, пересекаются на одной и той же длине волны, т.е. наблюдается изомиссионная точка. Наличие такой точки свидетельствует о том, что в процессе отжига дефекты II трансформируются в дефекты IV.
- Измеренные изменения интенсивностей ФЛ дефектов II и IV в процессе отжига характеризуются одинаковой временной константой, что подтверждает сделанный вывод об их трансформации.
- Наблюдаемое преобразование происходит путем присоединения вакансии к центру II. Поэтому центр II не может быть F_2^+ центром, поскольку последний не в состоянии захватить анионную вакансию. Таким образом, остается единственная возможность выбора состава дефекта II: отнесение его к F_2 центрам. В таком случае дефект IV является F_3^+ центром, а дефект типа III – F_2^- центром.
- Поскольку дефект IV является поверхностным, то дефекты II, III и IV, связанные взаимными трансформациями, можно относить к поверхностным: F_{S2} , F_{S2}^- и F_{S3}^+ .

Рис. 5. Измеренные при RT и нормированные к максимальному значению спектры ФЛ (1) и ВФЛ (2) для F_{S2}^+ центров после прекращения Процесов пострадиационного отжига.

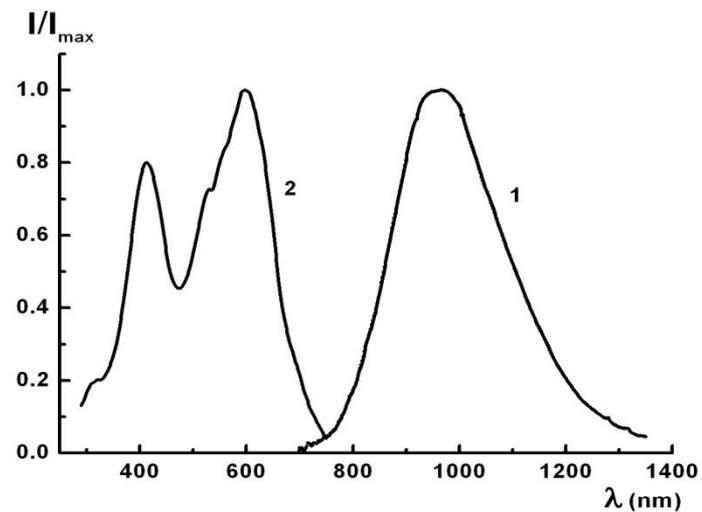
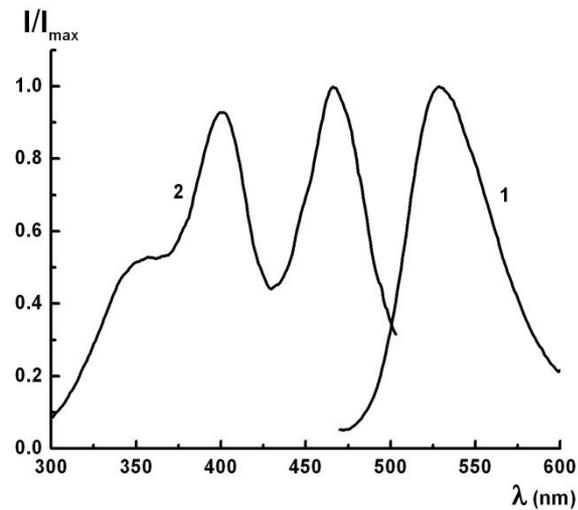
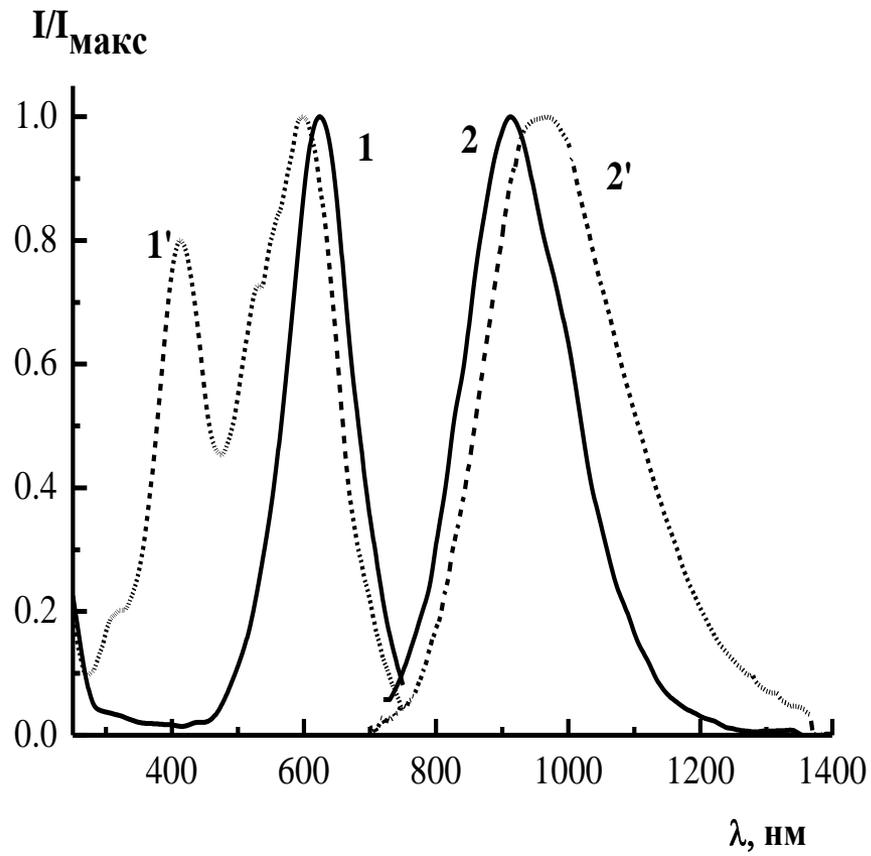
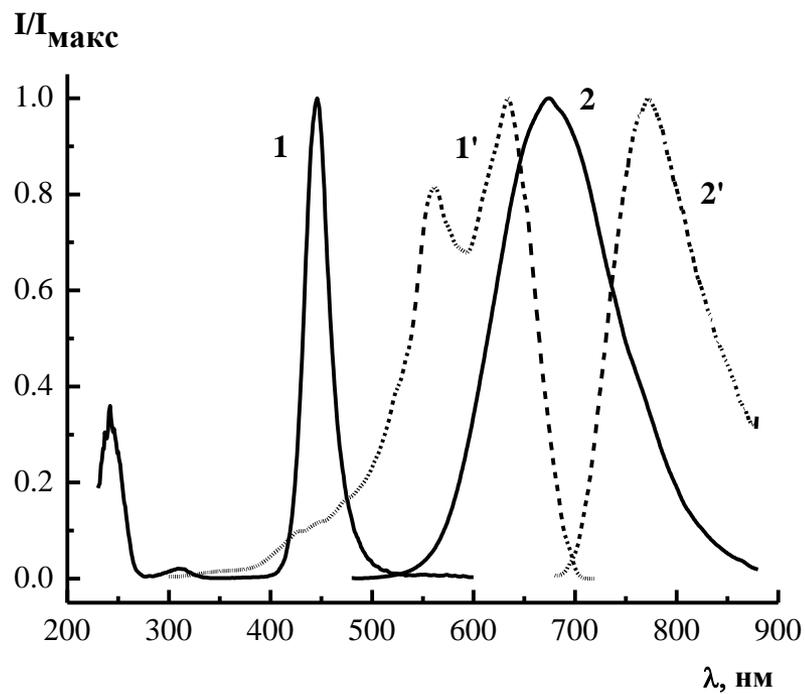


Рис. 6. Измеренный спектр ФЛ (1) и рассчитанный спектр ВФЛ (2) для F_{S3} центров в таблетке.

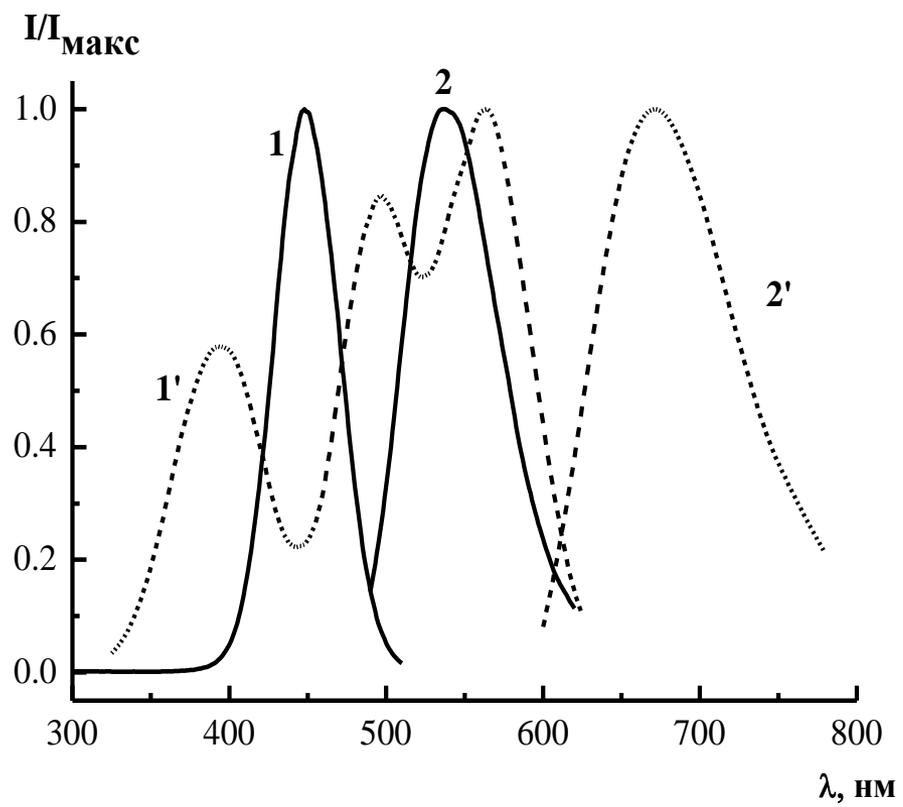




Радиационные дефекты типа F_2^+



Радиационные дефекты типа F_2



Радиационные дефекты типа F_3^+

Заключение

- Использование люминесцентных методов исследования позволило обнаружить и классифицировать по типам поверхностные радиационные центры окраски в нанокристаллах фторида лития, облученных гамма квантами при 77 К. Изучены продукты реакций этих дефектов отдельно с электронами и анионами, диффундирующими в нанокристаллах. Установлены составы дефектов (количество вакансий и электронов) и определено наличие следующих типов поверхностных центров окраски: F_{S1} , F_{S1}^- , F_{S2}^+ , F_{S2} , F_{S2}^- , F_{S3}^+ и F_{S3} . Результаты определения поляризации подтверждают сделанное разнесение центров по типам.
- Показано, что спектры люминесценции и возбуждения люминесценции для поверхностных центров окраски, содержащих более одной анионной вакансии, отличны от соответствующих спектров для центров в объеме. Одно из существенных отличий состоит в том, что спектры возбуждения люминесценции для поверхностных дефектов имеют две (F_{S2}^+ и F_{S2} центры) или три (F_{S2}^- , F_{S3}^+ и F_{S3} центры) полосы с близкими интенсивностями. Вероятной причиной расщепления спектров возбуждения фотолюминесценции является асимметрия поля в приповерхностном слое. Различий в спектрах поглощения простейших поверхностных (F_{S1}) и объемных (F_1) дефектов не обнаружено.
- В нанокристаллах, в отличие от объема кристалла, во время облучения при LNT формируются двухвакансионные центры. Это, по-видимому, свидетельствует о более эффективном образовании радиационных дефектов на поверхности по сравнению с объемом.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ