

02

## Оптические спектры гамма-облученных кристаллов LiF с анизотропными наночастицами лития

© М.А. Муссаева, Э.М. Ибрагимова, Ш.Н. Бузриков

Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан,  
100214 Ташкент, Узбекистан

e-mail: ibragimova@inp.uz, mussaeva@inp.uz

Поступила в редакцию 14.12.2017 г.

Исследован оптический отклик анизотропных дефектов и наночастиц Li с трех сторон кристаллов LiF в виде куба со стороной 10 mm, облученных  $^{60}\text{Co}$  гамма-лучами в интервале доз  $10^5$ – $10^9$  R при 320 K на воздухе. С помощью сканирующего электронного микроскопа после максимальной дозы  $10^9$  R обнаружены субмикронные чешуйки металлического лития, упорядоченные в длинные параллельные нанонити. Резонансное поглощение, которое смещается в пределах 272–295 nm с ростом дозы, приписывается наноклоидам лития, которые расположены в плоскости (110). Видимая только на грани (100) полоса 202–225 nm сужается при дозах  $< 10^5$  R и приписана двухатомным молекулам фтора в междоузлиях. Появление триплетов 209–212–215 nm при  $2.7 \cdot 10^5$  R на грани (100) и 211–213–215 nm при  $0.9 \cdot 10^5$  R на (010) связано с радиационно-индуцированными аксиально-симметричными биполяронами с большой силой осциллятора. Триплетное расщепление полосы 445 nm в виде 438–445–450 nm видно только на (010) после  $10^6$  R и связано с поверхностными плазмонными поляритами (продольным и поперечным) вытянутой наночастицы Li. Комплексы ( $F_2$ – $F_3$ ) ориентированы в самой дефектной плоскости (111) и видны по трем осям куба.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45940.293-17

### 1. Введение

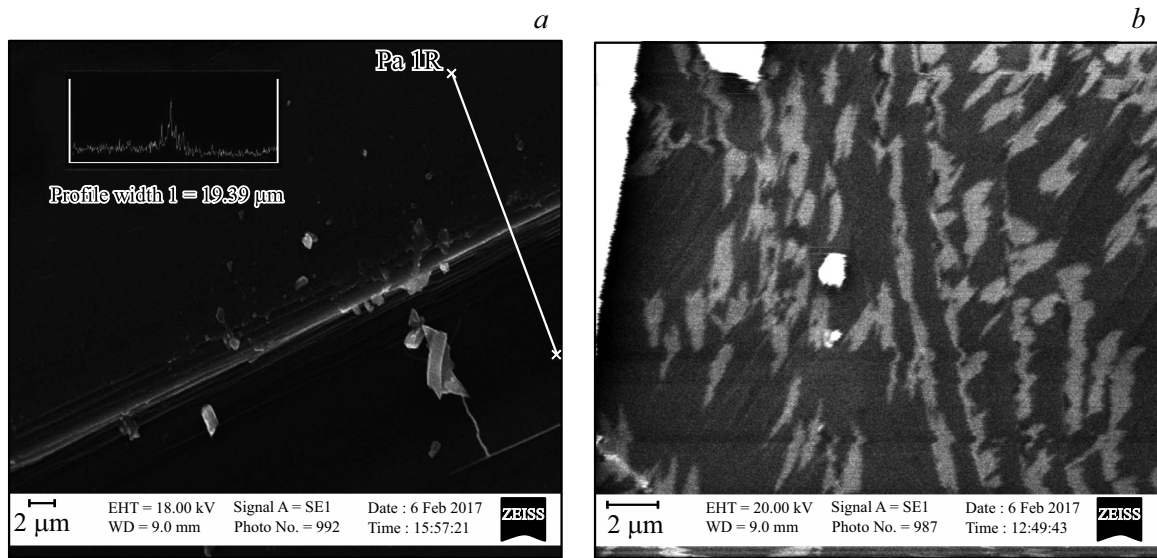
Применение соединений лития в современных супераккумуляторах обусловлено высоким электродным потенциалом  $-3.06$  V, высокой подвижностью ионов лития  $\text{Li}^{1+}$  и большой плотностью электронов ( $4.7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ). Известно, что при больших дозах облучения ионных щелочно-галогидных кристаллов образуются нейтральные и заряженные дивакансии и тривакансии галогена, которые скапливаются в виде коллоидных частиц металла с размерами от 5 до 100 nm в зависимости от энергии и дозы облучения [1]. Отмечено, что при последующей термообработке эти коллоиды вырастают до  $1 \mu\text{m}$ . Было также обнаружено в лауэграммах, что при больших дозах размерные радиационные дефекты упорядочиваются [1].

Электронная микроскопия вытравленных поверхностей облученных нейтронами кристаллов LiF выявила декорирование дислокаций скоплениями радиационных дефектов с размерами от 10 до 100 nm [2]. Было обнаружено, что при малых дозах быстрых и тепловых нейтронов  $\sim 10^{17} \text{ n/cm}^2$  точечные дефекты образуются в структуре монокристаллов LiF беспорядочно, а при больших дозах они располагаются в виде упорядоченной дефектной структуры [3]. Позднее авторы [4] исследовали образование металлических наночастиц лития и их оптические характеристики после высокодозного ( $5 \cdot 10^8$  R) гамма-облучения кристаллов LiF толщиной 0.3 mm и последующего отжига при 600–650 K. Обнаружены с помощью атомно-силового микроскопа хаотично расположенные выпуклости, обусловленные наночасти-

цами лития размерами от 10 до 30 nm, которым авторы приписывают полосу поглощения с максимумом вблизи 290 nm (не отделенную от полосы  $F$ -центра 250 nm).

Нами было показано методом рентгеновской дифракции, что в процессе радиолитиза (доза  $10^8$  R облучения источником  $^{60}\text{Co}$  гамма-квантов  $\sim 1.25$  MeV при 765 R/s в воде) развивается двойникование кристаллической решетки в LiF с ориентацией 100 и образуются нанокристаллиты LiOH (рефлекс 112) со средним размером 28 nm [5]. Далее нами исследована электропроводность в интервале температур 190–400 K в кристаллах LiF до и после облучения при 300 K в интервале доз  $7.8 \cdot 10^5$ – $10^8$  R при 406 R/s [6]. Только после облучения обнаружена характерная скачкообразная проводимость по локализованным состояниям с пиком около 300 K, когда образуются агрегаты 2 и более электронных  $F$ -центров и наноклоиды Li [1,4–9]. Нами было показано, что образование 2 агрегатов  $F$ -центров приводит к расщеплению полосы 250 nm, а образование 4 агрегатов  $F$ -центров приводит к расщеплению полосы 445 nm и появлению слабых широких полос 320, 380 nm и нестабильных полос 500–650 nm. Узкий поперечный резонанс 210 nm и продольный резонанс 270–300 nm приписан плоским наночастицам  $\text{Li}_5$  размером 5 nm, вырастающим до наностержней  $> 8$  nm, образующихся вокруг примеси меди [8,9].

В работе [10] показано, что поглощающая способность фотона, возбуждающего и плазмон, и внутризонный переход в полубесконечном электронном газе с металлической плотностью, составляет около  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  в УФ области примерно  $\hbar\omega_p + \epsilon_F$ . Плазмонное поглощение ока-



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхностей скола кристаллов LiF — необлученного (*a*) и облученного гамма-лучами дозой 1000 MR (*b*).

зывается дает только малый вклад в спектр УФ поглощения большинства металлов, за исключением щелочных металлов, у которых плазмонный вклад того же порядка, что и межзонное поглощение. Линейная суперпозиция Друде межзонной и плазмонной проводимостей позволяет предположить, что натрий и калий могут давать слабые широкие полосы поглощения соответственно около 8.8 и 5.8 eV из-за возбуждений плазмонов (можно экстраполировать плазмон для лития до 12 eV). Авторы рассчитали плазмонное поглощение в УФ области для металлов с квазисвободными электронами.

В монографии [11], посвященной наноплазмонике, дано систематическое описание свойств плазмонных колебаний коллоидов и наночастиц металлов в жидкой среде. Коллоиды лития приготавливали в парафине, затем растворяли в бензине и снимали спектры поглощения [12]. Расчет поглощения сферических наночастиц по теории Друде позволил авторам определить связь между размерами коллоидов и максимумом полосы поглощения. Учет эллиптичности формы коллоида привел к расщеплению расчетной полосы поглощения, что подтверждается экспериментально. Однако наблюдение плазмонов от наночастиц металла в твердом диэлектрике практически отсутствует в литературе.

Цель работы — выявление анизотропии оптического поглощения несферических, вытянутых (квазиодномерных) металлических наночастиц в кристаллах LiF после гамма-облучения.

## 2. Объект и методы исследований

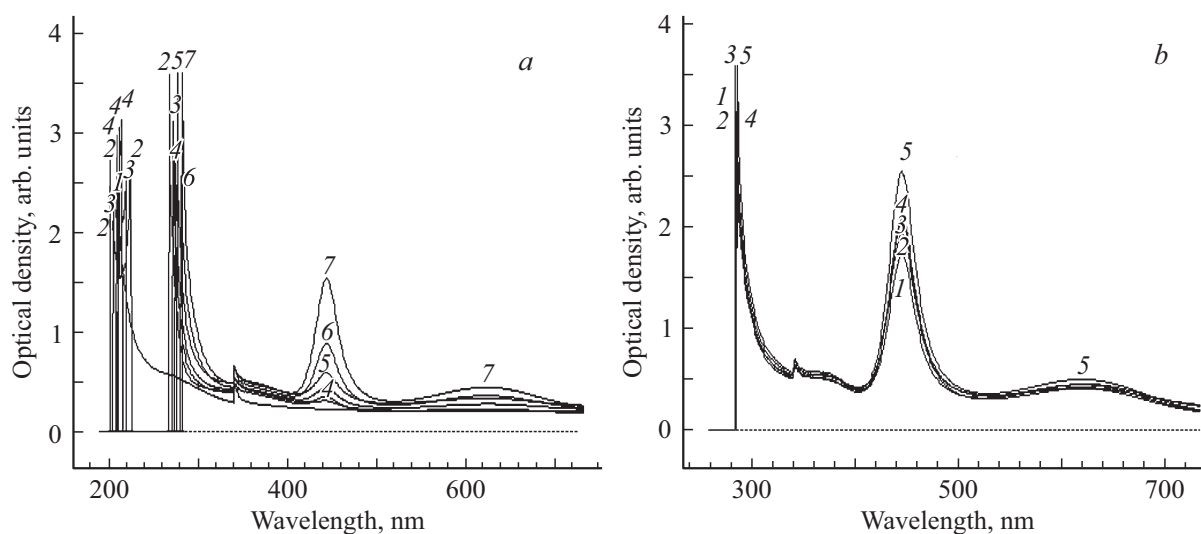
Были выбраны монокристаллы LiF высокого качества для детекторов. С помощью рентгено-флуоресцентного анализа определен примесный состав образцов: Cu —

0.02%, а также Ti, V, Cr, Mn, As, Au, Br в количестве < 0.01%. Для выяснения анизотропии поверхностных состояний и формы наночастиц Li образцы откальвали от большого кристалла в виде кубиков с площадью граней 15 × 15 mm по кристаллографической плоскости (100) и 15 × 10 mm. Облучение проводили на радиоизотопном источнике гамма-излучения  $^{60}\text{Co}$  с мощностью дозы 510 R/s в интервале доз  $10^5$ – $10^7$  R при 320 K в воздушной среде.

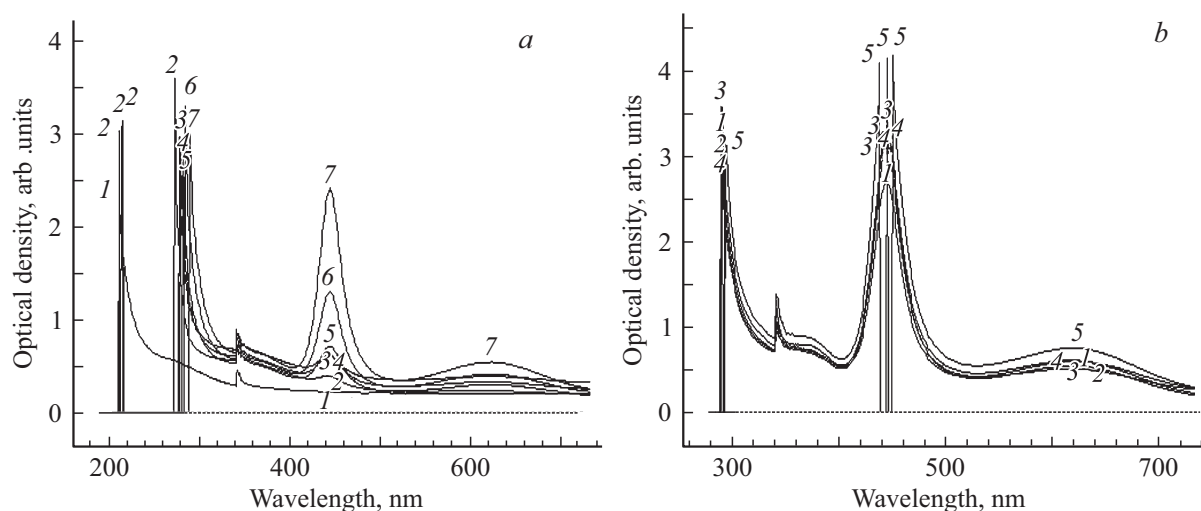
Спектры оптического поглощения каждого образца измеряли со всех трех граней *a*, *b*, *c* на спектрофотометре СФ-56 в интервале 190–1100 nm в режиме для сильно поглощающих объектов с оптической плотностью до 5. Спектры снимали через 30 min после каждого этапа облучения, чтобы увидеть нестабильные центры и динамику релаксации пространственного заряда комптон-электронов, создаваемого в ионном кристалле LiF гамма-квантами с энергиями 1.17 и 1.32 MeV. Идентификацию полос или линий от точечных, агрегатных и коллоидных центров проводили в соответствии с вышеприведенными литературными данными [1–12].

## 3. Результаты исследований

На рис. 1, *a*, *b* показаны микрофотографии (снятые при одинаковом увеличении на сканирующем электронном микроскопе EVO MA10, Zeiss) поверхностей скола кристаллов LiF необлученного (*a*) и облученного гамма-лучами дозой  $10^9$  R (*b*), покрытых нанослоями графита толщиной 30–40 nm для удаления заряда, накапливающегося на поверхности диэлектрика. На вставке рис. 1, *a* показан измеренный профиль скола необлученного кристалла вдоль линии Pa–1R.



**Рис. 2.** Спектры оптического поглощения LiF, снятые с грани (100): (а) необлученный (1), облученный последовательно дозами  $0.9 \cdot 10^5$  (2),  $1.8 \cdot 10^5$  (3),  $2.7 \cdot 10^5$  (4),  $3.6 \cdot 10^5$  (5),  $5.4 \cdot 10^5$  (6),  $7.2 \cdot 10^5$  R (7); (б) облученный последовательно дозами  $9.1 \cdot 10^5$  (1),  $1.1 \cdot 10^6$  (2),  $1.28 \cdot 10^6$  (3),  $1.46 \cdot 10^6$  (4),  $1.65 \cdot 10^6$  R (5).

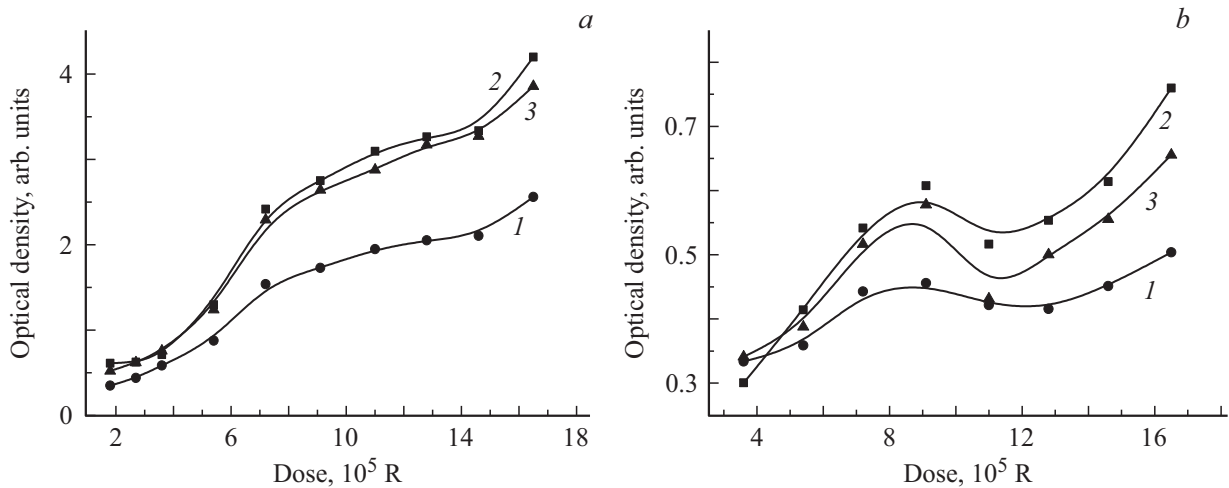


**Рис. 3.** Те же спектры, что на рис. 2, снятые с грани (010).

Из-за очень малой атомной массы лития (практически за пределами возможности рентгеновского детектора в электронном микроскопе, который подтвердил наличие только фтора) понадобилась максимально доступная высокая доза гамма-излучения  $10^9$  R, чтобы суметь увидеть только под разрывом нанопленки графита наиболее крупные агрегаты наночастиц металлического лития в виде ярких упорядоченных субмикронных чешуек с электронной плотностью, более высокой, чем диэлектрическая матрица кристалла LiF. Параллельные нанонити расположены с интервалом около  $1 \mu\text{m}$  и могут достигать длины  $100 \mu\text{m}$ . Полученная поверхностная наноструктура качественно подтверждает результаты, полученные Колонцовой при помощи растрового микроскопа в Институте кристаллографии РАН на тонких пластинках LiF: упорядоченное расположение вытянутых

микрообъектов, предположительно приписанных металлическому литию на основании яркого изображения на темно-сером фоне поверхности [3], а также результаты Брюквиной, полученные на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000: протяженные плоские пластины от 300 до 2000 nm [4].

На рис. 2 и 3 приведены спектры оптического поглощения кристаллов LiF, снятые по осям *a* и *b* куба со сторонами 10 mm до и после гамма-облучения дозами от  $0.9 \cdot 10^5$  R до  $1.65 \cdot 10^6$  R, когда быстро растет число *M*-центров (450 nm) и  $F_2^+$  ( $\sim 620$  nm), у которых образуются нанокolloиды Li (380 nm) [5,9]. На рис. 2, *a* нами впервые обнаружено сужение полосы 202–225 nm при малых дозах до расщепления на дублеты (спектры 2 и 3), которые видны только на грани (100), что позволяет приписать ее аксиально симметричной



**Рис. 4.** Дозовое накопление центров окраски по спектрам, снятым с трех граней куба LiF: (100) (1), (010) (2), (001) (3). (a)  $M$ -полоса 450 nm, (b)  $F_2^+$ -полоса 620 nm.

двухатомной молекуле межзельного фтора. Появление триплетов 209–212–215 nm при  $2.7 \cdot 10^5$  R на грани (100) и 211–213–215 nm при  $0.9 \cdot 10^5$  R на (010) связано с радиационно-индуцированными аксиально-симметричными биполяронами с большой силой осциллятора и поэтому с очень интенсивным поглощением. Резонанс при 270 nm, появляющийся после минимальной дозы, с ростом дозы смещается до 284 nm (рис. 2, *a*, спектры 2–7) и далее до 286 nm (рис. 2, *b*, спектры 1–5), приписывается нанокolloидам лития. При дозе  $7.2 \cdot 10^5$  R красное смещение края зоны до 284 nm прекратилось, одновременно начинается быстрый рост полосы 445 nm, связанной с  $M$ -центрами, и появляется нестабильная полоса 620 nm, связанная с заряженными  $F_2^+$ -центрами.

На рис. 3, *a* виден триплет 211–213–215 nm (спектр 2), а затем смещение резонанса от 272 до 295 nm (рис. 3), как и на рис. 2. То есть нанокolloиды лития расположены в плоскости (110), видной как проекции на гранях (100) и (010). Только на рис. 3, *b* видно триплетное расщепление полосы 450 nm на 438–445–450 nm после набора максимальной дозы  $1.65 \cdot 10^6$  R. Триплет и слабая полоса 620 nm нестабильны, зависят от ориентации, но оптическая плотность изотропна (при снятии спектров по всем граням куба), т. е. комплексы ( $F_2-F_3$ ) ориентированы в самой дефектной плоскости (111), проекции которой видны по трем осям. Расщепление связано с продольными и поперечными поверхностными плазмонными поляритонами на наночастицах. Чем выше анизотропия наночастицы Li, вытянутой по (111), тем больше разность их частот. Энергетически выгодно образование заряженных  $F_n^-$  и  $nLi$ -дефектных комплексов на вершинах упорядоченных двойников.

Короткоживущие полосы поглощения наблюдались в области 4.75–5.5 eV (225–260 nm) в температурном интервале 11–150 K и временном интервале  $10^{-8}$ – $10$  s

после облучения LiF импульсами 350 keV электронов и приписывались триплет–триплетным переходам автолокализованных экситонов с точечной симметрией  $D_{2h}$  и ориентациями {110} и {111} [13]. Лобанов рассчитал расщепление полосы  $F$ -центра 250 nm на дублет 220 и 270 nm при сближении соседних  $F$ -центров на расстояние менее 20 nm, соответствующее радиусу экситона Li в межзельном положении относительно вакансий фтора [14]. Эти значения находятся в хорошем согласии с экспериментально обнаруженным нами расщеплением (рис. 2 и 3) и соответствующей дозой облучения.

На рис. 4 приведены дозовые зависимости накопления центров окраски в единицах оптической плотности кристаллов LiF, снятые по трем осям куба: (a)  $M$ -полоса 450 nm, (b)  $F_2^+$ -полоса 620 nm после гамма-облучения дозами от  $0.9 \cdot 10^5$  до  $1.65 \cdot 10^6$  R. Видно, что зависимости  $M$ -центров по осям *a*, *b* (рис. 4, *a*, кривые 2 и 3) практически совпадают, а по оси *c* (кривая 1) зависимость заметно слабее. Это подтверждает, что ось парного  $F-F$ -центра направлена по {110}. Но зависимости для  $F_2^+$ -центров по всем осям различаются, т. е. эти центры характеризуются трехосным эллипсоидом {111}.

## 4. Выводы

При изотропном гамма-облучении кристалла LiF кубической симметрии возникает анизотропия оптического поглощения из-за вытянутой формы агрегатных центров. Резонансное поглощение, изменяющееся в пределах 272–295 nm с ростом дозы, приписывается нанокolloидам Li, расположенным в плоскости (110), размеры которых растут с дозой облучения. Узкие триплеты 209–212–215 и 211–213–215 nm на гранях (100) и (010) связаны с радиационно-индуцированными аксиально-симметричными биполяронами с большой силой осциллятора в плоскости (110).

Упорядоченное расположение наночастиц Li на поверхности гамма-облученного LiF в виде длинных параллельных нитей объясняет его нелинейно-оптические свойства LiF [1,4–6].

Работа выполнена при поддержке грантом ОТ-Ф2-26 Агентства по науке и технологиям Республики Узбекистан.

## Список литературы

- [1] *Siscafus K.E., Kotomin E.A.* Radiation Effects in Solids. Amsterdam: Uberuaga Springer B. P., 2007. Ch. 7.
- [2] *Зефирова В.Л., Колонцова Е.В., Телегина И.В.* // ДАН СССР. 1971. Т. 199. С. 821.
- [3] *Колонцова Е.В., Телегина И.В., Зефирова В.Л.* Радиационные эффекты в твердых телах. Киев: Наукова думка, 1977. С. 102, 158.
- [4] *Брюквина Л.И., Мартынович Е.Ф.* // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 12. С. 2056.
- [5] *Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Каланов М.У., Муминов М.И.* // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 12. С. 2170. *Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Kalanov M.U., Mutinov M.I.* // Phys. Sol. St. 2006. V. 48. N 12. P. 2295. doi 10.1134/S1063783406120092
- [6] *Муссаева М.А., Сандалов В.Н., Ибрагимова Э.М.* // Докл. АН РУз. 2013. N 2. С. 22.
- [7] *Lushchik A., Lushchik Ch., Shwartz K., Vasilchenko E., Papaleo R., Sorokin M., Volkov A.E., Neumann R., Trautmann C.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054114.
- [8] *Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н.* // Докл. АН РУз. 2011. N 1. С. 29.
- [9] *Ibragimova E.M., Mussaeva M.A., Kalanov M.U., Mukhamedshina N.M., Sandalov V.N.* // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 391. P. 012172. doi 10.1088/1742-6596/391/1/012172
- [10] *Esposito R.J., Muldrew L., Bloomfield P.E.* // Phys. Rev. 1968. V. 168. P. 744.
- [11] *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [12] *Назаренко В.Н., Нестеренко О.В., Радченко И.С., Степанкина И.Б.* // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 3/5 (63). С. 8.
- [13] *Лисицына Л.А., Гречкина Т.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М.* // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 9. С. 1613.
- [14] *Лобанов Б.Д., Костюков В.М., Максимова Н.Т., Саломатов В.Н., Щепина Л.И., Юрьева Т.Г.* // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 9. С. 2545.