

На правах рукописи



Юрина Ульяна Валерьевна

**Формирование металлических наночастиц в кристаллах при электронном
облучении**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: **Подсвиров Олег Алексеевич**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Степанов Андрей Львович**
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории нанооптики и наноплазмоники в Казанском физико-техническом институте им. Е. К. Завойского – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань

Дементьева Екатерина Владимировна
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук», г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «04» марта 2025 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ИПМАШ 1.3.8 Института проблем машиноведения Российской академии наук по адресу: 199178, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., 61. E-mail: dissovet.ipme.ras@gmail.com. С диссертацией можно ознакомиться в ОНТИ ИПМаш РАН и на сайте <https://ipme.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета ИПМАШ 1.3.8,
доктор физико-математических наук



Скиба Николай Васильевич

Общая характеристика работы

Актуальность данной диссертационной работы связана со стремительным развитием нанотехнологий, которые в настоящее время дают возможность синтезировать и создавать наночастицы (НЧ) практически любого типа и формы. Так как электронная подсистема металлических НЧ обладает собственным набором колебательных частот (в оптическом диапазоне, от ультрафиолетового до инфракрасного), их особые свойства проявляются в способности эффективно рассеивать и поглощать свет. Это неизбежно вызвало огромный интерес к оптике металлических НЧ и развитию такой области науки как наноплазмоника, изучающей взаимодействие электромагнитного излучения с электронной системой в металлических НЧ.

Изучая публикации по данной теме, можно увидеть возрастающий интерес к созданию новых устройств наноплазмоники. Интерес обусловлен наличием нелинейных оптических свойств НЧ и возможностью локального усиления оптических полей, благодаря наличию наномасштабных неоднородностей. Современные диагностические системы и вычислительные методы позволяют с большой точностью характеризовать, предсказывать, подбирать параметры и свойства НЧ для создания различного рода наноплазмонных устройств.

Металлические НЧ, способные поддерживать плазмонный резонанс (ПР), находят широкое применение в оптических датчиках для измерения химических и биологических величин. Поскольку ПР чрезвычайно чувствителен к изменению показателя преломления, металлические НЧ находят применение в медицине. Это особенно актуально для микрофлюидных устройств контроля протекания жидкости по микроканалам, для миниатюрных устройств иммуноанализа, так называемых «lab-on-a-chip», которые позволяют обнаруживать молекулярное связывание в режиме реального времени без использования меченых молекул.

Оптические материалы, содержащие металлические НЧ, представляют большой интерес для создания нелинейно-оптических сред, оптических фильтров, устройств записи оптической информации. Также недавние публикации показывают, что оптические материалы с металлическими НЧ могут обладать свойствами метаматериалов, это дает возможность создания суперлинз и метапокрытий.

Актуальность данной работы определяет и то, что облучение электронами средних энергий (5-70 кэВ) является перспективным методом создания наноплазмонных устройств. Благодаря тому, что электронный луч может быть сфокусирован в пятно диаметром ~ 20 нм, а большинство электронов теряют всю энергию в тонком приповерхностном слое, данный метод позволяет воздействовать на поверхность локально. Также данный способ создания металлических НЧ хорошо сочетается с методами электронно-лучевой литографии.

Степень разработанности тематики. При написании данной работы были изучены труды российских и зарубежных авторов в области воздействия ионизирующего излучения на ионные кристаллы. Большинство публикаций посвящено исследованию влияния ионизирующего излучения на формирование центров окраски в кристаллах, но описание механизмов формирования НЧ при электронном облучении (ЭО) в настоящее время не получило достаточного освещения. Также имеющиеся публикации, посвященные воздействию ЭО на кристаллы, не затрагивают представленный в данной работе диапазон энергий электронов.

Объектами исследования являются оптические кристаллы LiF, MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , NaCl, KCl, KBr. **Предметом** исследования является влияние облучения электронами средних энергий на формирование металлических НЧ и оптические свойства полученных структур в кристаллах.

Целью работы является определение механизмов формирования металлических НЧ в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов при облучении электронами средних энергий и определение влияния параметров ЭО на характеристики полученных НЧ в кристаллах. Для достижения цели в ходе работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучение результата воздействия ЭО на кристаллы с щелочными и щелочноземельными металлами.
2. Анализ спектров оптического поглощения НЧ, полученных после ЭО.
3. Исследование люминесцентных свойств кристаллов после ЭО.
4. Выявление влияния параметров облучения на тип и свойства полученных НЧ.
5. Проведение компьютерного моделирования сечений поглощения НЧ в кристаллах.

Методы исследования, использованные в работе, включают оптические и спектроскопические измерения, а также компьютерное моделирование и расчет параметров НЧ в кристаллах после облучения.

Научная новизна. Впервые проведен расчет характеристик НЧ, сформированных в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов при облучении электронами средних энергий. Обнаружено, что зависимость оптической плотности от дозы ЭО имеет нелинейный характер, вызванный ростом концентрации и размера НЧ в процессе облучения. Проведена оценка условий возникновения люминесценции дефектов в видимой области спектра при облучении галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов электронами средних энергий. Исследована вероятность нахождения НЧ в твердой или жидкой фазе при облучении кристаллов электронами средних энергий.

Теоретическая значимость работы заключается в обнаружении нового эффекта воздействия облучения электронами средних энергий на галогениды щелочных и щелочноземельных металлов. Предложено описание механизмов формирования НЧ в кристаллах при облучении электронами средних энергий. Получено большое количество экспериментальных данных, которые в последствии могут лечь в основу теории.

Практическая значимость заключается в том, что описанный способ создания НЧ открывает новые возможности для создания целого ряда устройств, применимых в нелинейной оптике, фотонике и наноплазмонике, например, таких как устройства записи оптической информации, датчики химических и биологических молекул, биосенсоры, оптические волноводы, метаматериалы.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Облучение фторидов щелочных и щелочноземельных металлов с кубической решеткой (LiF , CaF_2 , BaF_2) электронами средних энергий (5-70 кэВ) приводит к формированию сферических металлических наночастиц вблизи облучаемой поверхности, проявляющих плазмонный резонанс в видимой области спектра.
2. Облучение галогенидов щелочных металлов с высокой водорастворимостью (NaCl , KCl , KBr) электронами средних энергий (5-70 кэВ) приводит к формированию сферических металлических наночастиц,

окруженных слоем диэлектрика толщиной < 7 нм с показателем преломления ниже, чем показатель преломления исходного материала.

3. Облучение галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (LiF , CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , NaCl , KCl , KBr) электронами средних энергий (5-70 кэВ) приводит к появлению локальной области отрицательного заряда вблизи облучаемой поверхности материала, вызывающей полевую миграцию положительных ионов металла из объема в эту отрицательно заряженную область.

Достоверность представленных положений и выводов определяется использованием традиционных подходов и общепризнанных методов исследований, а также согласованием с результатами опубликованных работ других авторов там, где их сравнение было возможным.

Апробация результатов работы. Результаты работы были представлены в виде докладов на межвузовских, всероссийских и международных конференциях:

- Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, МГУ, 2024, 2018, 2017 гг.);
- Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Москва, МИФИ, 2021 г.);
- Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Университет ИТМО, 2020, 2019 гг.);
- Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, МИФИ, 2020, 2019, 2018, 2017 гг.);
- Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации (Нижний Новгород, ННГУ, 2016 г.);
- Научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ. Институт физики нанотехнологий и телекоммуникаций» (Санкт-Петербург, СПбПУ, 2016, 2018 гг.).

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных изданиях, входящих в базы Scopus, Web of Science, РИНЦ и перечень ВАК РФ, 5 – в сборниках материалов конференций, входящих в список РИНЦ:

1. Сидоров А. И., Кирпиченко Д. А., Юрина У. В., Подсвиров О. А. Структурные изменения в кварцевом стекле при электронном облучении: влияние дозы облучения // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 2. – С. 138-149.
2. Сидоров А. И., Юрина У. В., Подсвиров О. А. Формирование наночастиц натрия и калия при локальном электронном облучении щелочно-галоидных кристаллов // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – № 7. – С. 1085-1091.
3. Sidorov A. I., Yurina U. V. et al. Electron-beam modification of optical properties of phosphate glasses with high concentration of silver // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V. 499. – P. 278–282.
4. Ilina E. A., Sidorov A. I., Yurina U. V., Podsvirov O. A. Effect of electron beam irradiation dose on luminescence and optical absorption of LiF crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2017. – V. 412. – P. 28-33.
5. Bochkareva E. S., Sidorov A. I., Yurina U. V., Podsvirov O. A. Formation of metal nanoparticles in MgF_2 , CaF_2 and BaF_2 crystals under the electron beam irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2017. – V. 403. – P. 1-6.
6. Юрина У. В., Ильина Е. А. Формирование металлических наночастиц в нанопористых стеклах и фторосодержащих кристаллах при электронном облучении // НЕДЕЛЯ НАУКИ ИФНиТ. – 2016. – С. 232-234.
7. Ильина Е. А., Хмелев А. Ю., Юрина У. В., Сидоров А. И. Электронно-лучевая запись оптической информации в кристаллах LiF и KBr // VI Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ). – Москва, 2017. – С. 338-339.
8. Юрина У. В. и др. Электронно-лучевая запись оптической информации в серебросодержащих стеклах // VII Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ, 2018). – Москва, 2018. – С. 418-419.
9. Юрина У. В. и др. Влияние электронного облучения на оптические свойства-щелочно-галоидных кристаллов // XI Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Университет ИТМО, 2019). – Санкт-Петербург, 2018. – С. 327-328.

10. Юрина У. В. и др. Электронно-лучевые технологии для изготовления оптических микро- и наноэлементов на поверхности стекол и кристаллов // IX Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ, 2020). – Москва, 2020. – С. 364-365.

Зарегистрирован патент на изобретение способа записи оптической информации в стекле:

1. Патент РФ № 2674402, СПК G11В 7/26 (2018.08), C03С 23/0025 (2018.08).
Способ записи оптической информации в стекле : № 2017146489 : заявл. 27.12.2017 : опубл. 07.12.2018 / Сидоров А. И., Никоноров Н. В., Горбьяк В. В., Подсвиров О. А., Юрина У. В.; заявитель Университет ИТМО. – 10 с.: ил.

Автором выполнены работы по ЭО кристаллов, спектроскопические и оптические измерения, компьютерная обработка результатов измерений и моделирование процессов облучения. Общая постановка целей и задач научной работы была проведена совместно с научным руководителем, Подсвировым О. А., а также с Сидоровым А. И. Обсуждение результатов и подготовка публикаций в рамках настоящей работы проводились совместно с соавторами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка используемой литературы, включающего 121 наименование. Материал диссертации изложен на 104 страницах, включая 2 приложения на 2 страницах, и содержит 51 простой и составной рисунок, 3 таблицы и 28 формул.

Краткое содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, оценена степень разработанности тематики, определены цели, задачи и методы исследования. Также освещены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы защищаемые положения, достоверность, апробация и личный вклад автора.

В первой главе проведен обзор литературы по теме диссертации, даны основные понятия наноплазмоники, описаны оптические свойства металлических НЧ, существующие методы синтеза НЧ. Показано, что

оптические свойства плазмонных НЧ зависят от многих факторов, таких как тип, форма, размер, наличие диэлектрической оболочки вокруг металлического ядра и др. [1].

Показано, что плазмонные НЧ имеют широкое применение в интегральной оптике, сенсорике, фотонике и наноплазмонике. Благодаря высокой чувствительности к изменению показателя преломления НЧ применяются в микрофлюидных устройствах для контроля протекания жидкости, в устройствах иммуноанализа для определения молекулярного связывания в режиме реального времени. Металлические НЧ также применяются в устройствах записи оптической информации, а композитные материалы с металлическими НЧ применяются в нелинейной оптике, метаматериалах и суперлинзах.

Облучение электронами средних энергий (5-70 кэВ) галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов предложено в качестве перспективного метода создания НЧ. Показаны преимущества облучения электронами средних энергий для создания НЧ в приповерхностных слоях диэлектрика в сравнении с облучением электронами низких (менее 5 кэВ) и высоких (~МэВ) энергий.

Проведен обзор существующих исследований по облучению стекол с ионами металлов электронами с энергией 5-50 кэВ и освещены основные процессы, происходящие при ЭО стекол. Эти процессы включают в себя образование отрицательно заряженной области вблизи поверхности стекла, разрывов химических связей сетки стекла и ионизацию компонентов стекла быстрыми электронами, дальнейшую полевую миграцию положительных ионов металла из объема стекла в эту заряженную область, восстановление ионов металла термализованными электронами до нейтрального состояния. Причем заряженные области формируются слоями, параллельными облучаемой поверхности. Дальнейшая термическая обработка (ТО) вызывает термодиффузию атомов металла и приводит к формированию НЧ в стекле, которые располагаются также слоями [2, 3].

Проведен анализ существующих исследований по воздействию ионизирующего излучения на галогениды щелочных и щелочноземельных металлов. Ионизирующее излучение приводит к формированию различного рода центров окраски (ЦО), которые могут обладать люминесценцией в видимой области спектра [4]. Проведен краткий обзор типов точечных дефектов, которые

могут присутствовать в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов. Преимущественно это F -центры, представляющие собой вакансию в анионной подрешетке, захватившую электрон. Агломерация нескольких F -центров приводит к формированию металлических НЧ.

Во второй главе перечислены материалы исследований, это фторидные кристаллы MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 и LiF , хлориды натрия и калия ($NaCl$, KCl) и KBr , приведены основные свойства и параметры кристаллов. Кристаллы представляли собой гладкие полированные пластины толщиной 3-4 мм. Кристаллы фторидной группы обладают хорошей прочностью, практически не гигроскопичны и прозрачны в широком спектральном интервале – от ультрафиолетового до инфракрасного. Щелочно-галогидные кристаллы широко используются в среднем инфракрасном диапазоне, там они являются наиболее прозрачными. Также говорится о преимуществе в ряде случаев материалов с щелочными и щелочноземельными металлами перед материалами с благородными металлами [5].

Методика начинается с подготовки образцов, которая включает в себя напыление пленки Al толщиной ~ 100 нм для отвода поверхностного заряда. Описаны условия проведения ЭО, которое осуществлялось на модифицированной установке для электронно-лучевой сварки JEBD-2, приведены параметры ЭО, такие как энергия электронов, дозы облучения, плотность электронного тока. Также методика эксперимента включала в себя снятие спектров оптической плотности облученных образцов, спектров люминесценции и ТО образцов после облучения для оценки влияния ТО на оптические характеристики кристаллов. Приведено описание моделирования траекторий и глубины проникновения электронов методом Монте-Карло.

В третьей главе приведены результаты воздействия ЭО на кристаллы LiF , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , представлены результаты моделирования процессов, происходящих при облучении кристаллов электронами средних энергий, и сечений поглощения НЧ в кристаллах. **В разделе 3.1** приведены результаты воздействия ЭО на кристалл LiF . Приведены спектры оптической плотности кристалла после облучения электронами с энергией $E = 50$ кэВ для различных доз облучения. После ЭО кристалл поменял окраску в области облучения, а на спектре оптической плотности наблюдалось появление полосы поглощения с

максимумом при $\lambda = 445$ нм, амплитуда которой растет с увеличением дозы облучения (рисунок 1).

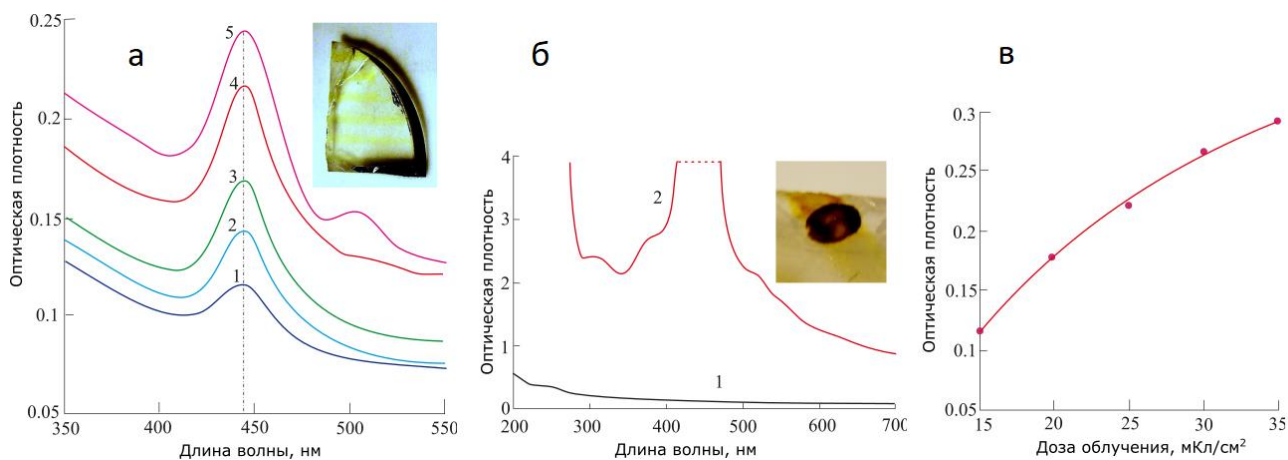


Рисунок 1 – Спектры оптической плотности кристалла LiF после ЭО при 50 кэВ: а) - 1 - 15, 2 - 20, 3 - 25, 4 - 30, 5 - 35 мКл/см²; б) - 1 - до ЭО, 2 - 100 мКл/см²; в) - оптическая плотность кристалла LiF при $\lambda = 445$ нм в зависимости от дозы ЭО

Полоса поглощения при 445 нм соответствует поглощению НЧ лития в кристалле LiF [4]. Пик плазмонного поглощения имеет симметричную форму и не содержит дополнительных полос поглощения. Такая форма пика характерна для сферических НЧ без электромагнитного взаимодействия между ними [1]. Расчет сечения поглощения сферической НЧ лития в квазистатическом дипольном приближении (которое применимо для частиц с радиусом менее 20 нм, когда положение пика плазмонного поглощения не зависит от размера частицы) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Разница в ширине пиков вызвана разницей оптических констант для кристалла LiF, которые сильно зависят от подготовки образца (рисунок 2).

Основные процессы при облучении LiF электронами средних энергий заключаются в формировании под поверхностью кристалла отрицательно заряженной области с высокой концентрацией термализованных электронов. Сильное электрическое поле вызывает полевую миграцию подвижных положительных ионов лития из объема кристалла в эту область, в результате чего концентрация ионов лития в этой области значительно возрастает. Далее ионы лития восстанавливаются до нейтрального состояния термализованными электронами заряженной области и группируются в НЧ. При этом моделирование траекторий электронов показывает, что максимум потерь энергии электронов приходится на глубину ~ 30 мкм.

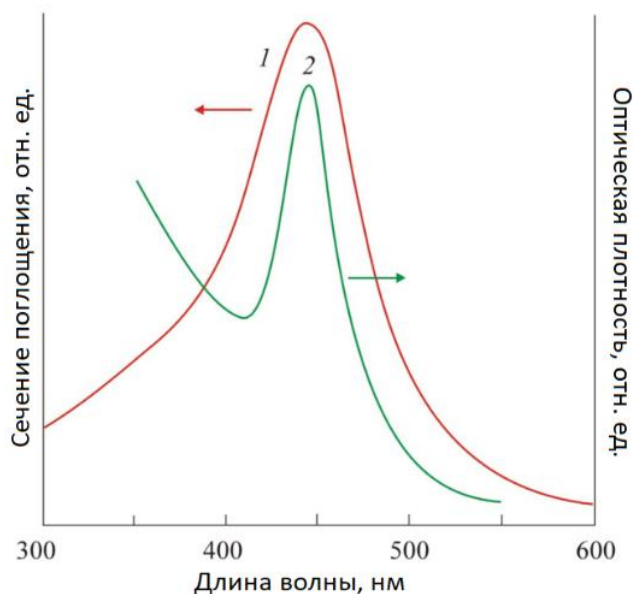


Рисунок 2 – Расчетный спектр сечения поглощения сферических НЧ Li ($r = 10$ нм) в кристалле LiF (1) и экспериментальный спектр облученного LiF для $Q = 25$ мКл/см² (2)

Для кристалла LiF высокая концентрация и малый радиус ионов лития приводит к их высокой подвижности во время ЭО. Однако при малых дозах облучения напряженность электрического поля в заряженной области невелика из-за маленькой концентрации термализованных электронов в этой области. Скорость накопления ионов лития в этой области мала, соответственно и восстановление до нейтрального состояния выражено слабо. В результате при малых дозах облучения в кристалле LiF наблюдается малая концентрация НЧ лития. Увеличение дозы облучения приводит к увеличению концентрации НЧ лития. При максимальных дозах облучения наблюдается процесс насыщения образования НЧ лития за счет того, что происходит сильное уменьшение концентрации ионов лития вокруг облучаемой зоны. Вокруг облучаемой зоны также остаются отрицательно заряженные ионы фтора, которые частично компенсируют поле в облученной зоне, препятствуя дальнейшему росту НЧ.

ЭО кристалла LiF привело к появлению интенсивной люминесценции в видимой области спектра (рисунок 3). При возбуждении на 450 нм на спектрах наблюдаются две полосы люминесценции с максимумами при 540 нм и 670 нм, при возбуждении на 405 нм на спектре присутствует один максимум при 540 нм. Люминесценция вызвана возникновением точечных дефектов в кристалле при ЭО [6]. Вклад в люминесценцию вносят такие дефекты как F_2^- - и F_3^{+} -центры [7]. Точечные дефекты могут образовываться не только в зоне облучения, но и за ее

пределами, так как за пределами происходит уменьшение концентрации ионов лития. ТО при 200°C в течение 1,5 часов приводит к уменьшению интенсивности зеленой полосы люминесценции и слабо влияет на амплитуду красной полосы и амплитуду плазмонного поглощения.

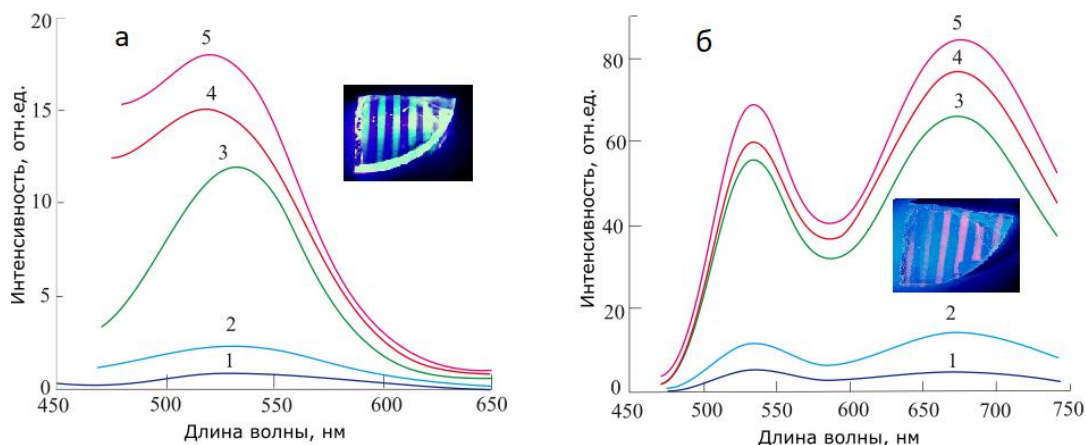


Рисунок 3 – Спектры люминесценции кристалла LiF после ЭО. Дозы облучения: 1 - 15, 2 - 20, 3 - 25, 4 - 30, 5 - 35 мКл/см², длины волн возбуждения: а) - 405 нм, б) - 450 нм

При дозах ЭО $Q = 10\text{--}35$ мКл/см² амплитуда полосы плазмонного поглощения увеличивается в 6 раз, а интенсивность люминесценции возрастает в несколько десятков раз. Данный интервал доз является оптимальным для модуляции оптических свойств кристалла LiF, т.е. оптического поглощения и интенсивности люминесценции. Такой модуляции достаточно для многоуровневой записи оптической информации в восьмеричном или шестнадцатеричном коде, что позволяет записать информацию с высокой плотностью.

В разделе 3.2 приведены результаты воздействия ЭО на кристаллы MgF₂, CaF₂ и BaF₂. Облучение кристалла MgF₂ электронами с энергией $E = 50$ кэВ приводит к изменению окраски кристалла в местах облучения и появлению нескольких полос поглощения: три перекрывающиеся полосы поглощения при 250, 300 и 325 нм, две интенсивные при 375 и 400 нм и две слабые при 470 и 520 нм. Для максимальной дозы облучения (100 мКл/см²) поглощение сильно возрастает на всем интервале. При дозах $Q > 60$ мКл/см² зависимость оптической плотности от дозы облучения при 375 нм резко возрастает и становится близка к экспоненциальной (рисунок 4 (б)). ЭО кристалла MgF₂, как и в случае с LiF, приводит к появлению люминесценции в видимой области спектра, появляется широкая полоса люминесценции на 500-700 нм (рисунок 4 (в)).

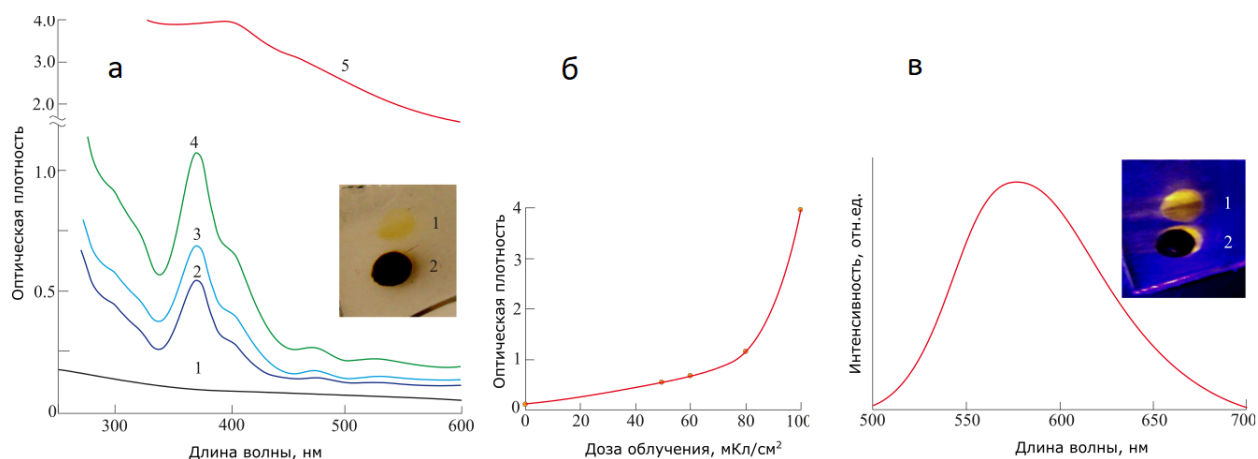


Рисунок 4 – а) - спектры оптической плотности MgF_2 для $E = 50$ кэВ. 1 - до ЭО, 2 - 50, 3 - 60, 4 - 80, 5 - 100 мКл/см²; б) - оптическая плотность MgF_2 при 375 нм в зависимости от дозы ЭО; в) - спектр люминесценции MgF_2 для $E = 50$ кэВ и $Q = 50$ мКл/см², длина волны возбуждения $\lambda = 405$ нм. На вставках фото облученных зон: 1 - 50, 2 - 100 мКл/см²

Облучение кристалла CaF_2 при энергии электронов $E = 50$ кэВ и различных дозах облучения приводит к появлению перекрывающихся полос поглощения, с максимумом при 560 нм. Также облучение приводит к изменению окраски кристалла (рисунок 5). Увеличение дозы облучения привело к увеличению оптической плотности. Люминесценция у CaF_2 также наблюдалась, однако была слабо выражена.

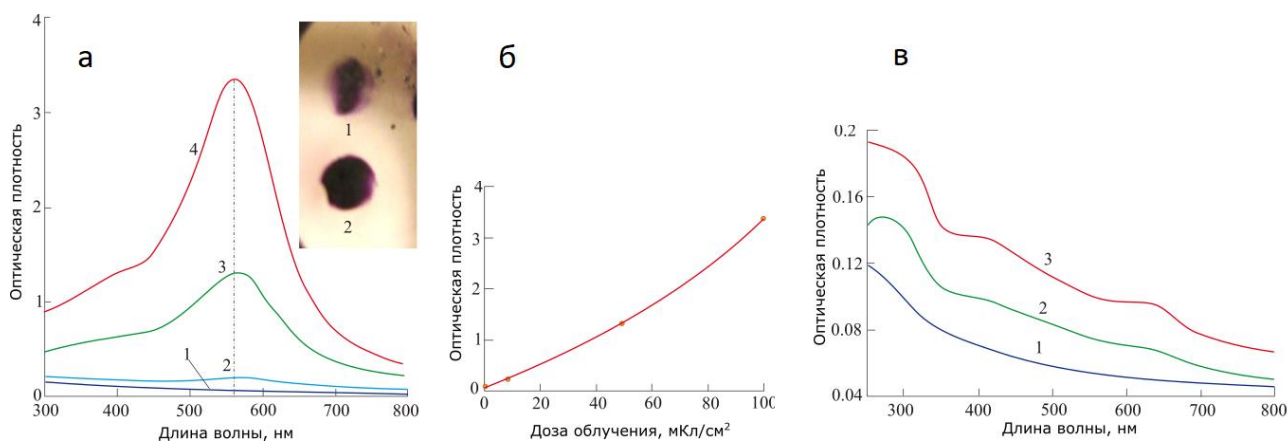


Рисунок 5 – а) - спектры оптической плотности кристалла CaF_2 после ЭО при $E = 50$ кэВ и различных дозах облучения: 1 - до ЭО; 2 - 7; 3 - 50; 4 - 100 мКл/см²; вставка: фото облученных зон: 1 - 50, 2 - 100 мКл/см²; б) - зависимость оптической плотности от дозы ЭО кристалла CaF_2 при $\lambda = 560$ нм и $E = 50$ кэВ; в) - спектры оптической плотности кристалла BaF_2 после ЭО при $E = 70$ кэВ и различных дозах облучения: 1 - до ЭО; 2 - 50; 3 - 100 мКл/см²

Облучение BaF_2 проводилось при энергии электронов 70 кэВ, так как атом бария имеет большую атомную массу, что значительно уменьшает глубину проникновения электронов. ЭО приводит к появлению трех слабо выраженных полос поглощения при 280, 410 и 650 нм (рисунок 5 (в)). Окрас зоны облучения даже для максимальной дозы (100 мКл/см^2) менялся слабо. Люминесценции у BaF_2 не наблюдалось.

Полоса поглощения MgF_2 при 250 нм соответствует F^- - и $F^{\cdot-}$ -центрам [8], при 300 и 325 нм R_1 - и F_3 -центрам [9], 440-490 нм F_3^+ - и F_2 -центрам [10], 500-550 нм F_4 -центрам [9]. Появление двух интенсивных полос с максимумами при 375 и 400 нм вызвано образованием НЧ магния в MgF_2 . Такой несимметричный спектр характерен для НЧ, имеющих не сферическую форма. Наличие двух полос поглощения характерно для эллипсоидальных НЧ с осями $a = b \neq c$ [1].

На рисунке 6 (а) представлены результаты моделирования в квазистатическом дипольном приближении для НЧ магния с размером НЧ $r < 20$ нм с соотношением осей $a/b = 1,055$. Из рисунка видно, что расчет совпадает с экспериментом. Причинами образования сфероидальных НЧ может быть тип кристаллической решетки, поскольку MgF_2 единственный из всех исследуемых образцов имеет тетрагональную структуру, и размеры элементарной ячейки не равны по трем направлениям ($a = b \neq c$). Также формирование сфероидальных НЧ может быть вызвано образованием нанотрещин в окружающем кристалле во время роста НЧ. Люминесценция в кристалле обусловлена люминесценцией F_3^+ -центров, которые имеют полосу люминесценции при 541 нм [11]. Смещение в красную область в данном случае обусловлено вкладом F_2 -центров, которые имеют максимум люминесценции при 678 нм [11].

Полоса поглощения при 350-400 нм для кристалла CaF_2 соответствует F_3^- , R_1 - и R_2 -центрам [8, 10], при 450-500 нм F_2^- - и F_3^+ -центрам [10]. Интенсивная полоса поглощения при 560 нм вызвана образованием НЧ Са в кристалле. Симметричная форма полосы поглощения говорит о том, что НЧ имеют сферическую форму. На рисунке 6 (б) показаны результаты расчета сечения поглощения для сферических НЧ кальция в квазистатическом дипольном приближении. Расчетная характеристика не соответствует экспериментальной, которая смещена в длинноволновую область. Длинноволновое смещение говорит о влиянии размера НЧ на поглощение. С корректировкой по размеру НЧ

$r = 32$ нм. Слабая люминесценция в кристалле CaF_2 вызвана наличием F_2^- и F_3^{+} -центров.

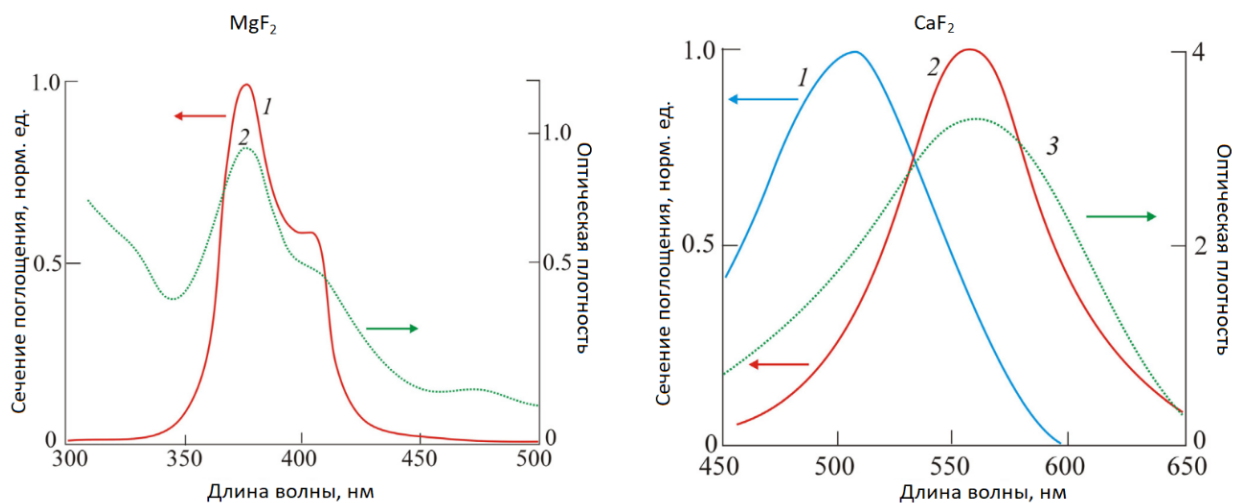


Рисунок 6 – Слева: 1 - спектры сечения поглощения сфероидальной НЧ Mg с $a/b = 1,055$ в матрице MgF_2 ; 2 - экспериментальный спектр оптической плотности для $Q = 80$ мКл/см². Справа: спектры сечения поглощения сферических НЧ Ca в матрице CaF_2 . 1 - в дипольном приближении без поправки на размер НЧ, 2 - с поправкой на $r = 32$ нм, 3 - эксперимент для $Q = 100$ мКл/см²

Полоса поглощения при 250 нм для кристалла BaF_2 соответствует F^- и $\text{F}^{\bullet-}$ -центрам [8, 10], при 400 нм F_3^- и R_2 -центрам. Полоса при 650 нм соответствует НЧ Ba. Это подтвердилось при расчете сечения поглощения в квазистатическом дипольном приближении. Отсутствие люминесценции и слабые полосы поглощения вызваны тем, что атом Ba имеет большую атомную массу, а кристалл BaF_2 большую плотность по сравнению с MgF_2 и CaF_2 . Это значительно уменьшает глубину проникновения электронов в кристалл при ЭО, а за счет большого радиуса атома бария подвижность ионов в кристалле значительно меньше. Следовательно, количество дефектов в кристалле намного меньше. В разделе 3.3 приведены выводы к третьей главе.

В четвертой главе приведены результаты воздействия ЭО на кристаллы NaCl, KCl и KBr. В разделе 4.1 показано, что ЭО кристалла NaCl привело появлению полосы поглощения на интервале 350-550 нм с максимумом при $\lambda = 450$ нм (рисунок 7), также можно увидеть появление дополнительных полос поглощения в длинноволновой области спектра. Амплитуда полос поглощения увеличивается с увеличением дозы облучения. Кристалл изменил свою окраску в местах облучения, и даже при малых дозах облучения в приповерхностной

области кристалла происходят заметные изменения (след перемещения электронного луча $Q < 1$ мКл/см²). ЭО кристалла KCl приводит к появлению полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 550$ нм, амплитуда которой зависит от дозы облучения. Также появляются дополнительные полосы поглощения в длинноволновой области спектра. ЭО кристалла KBr также приводит к появлению полосы поглощения в облученной зоне. Максимум полосы наблюдается при $\lambda = 610$ нм. В данном случае дополнительные полосы поглощения отсутствуют. Амплитуда пика поглощения также зависит от дозы облучения.

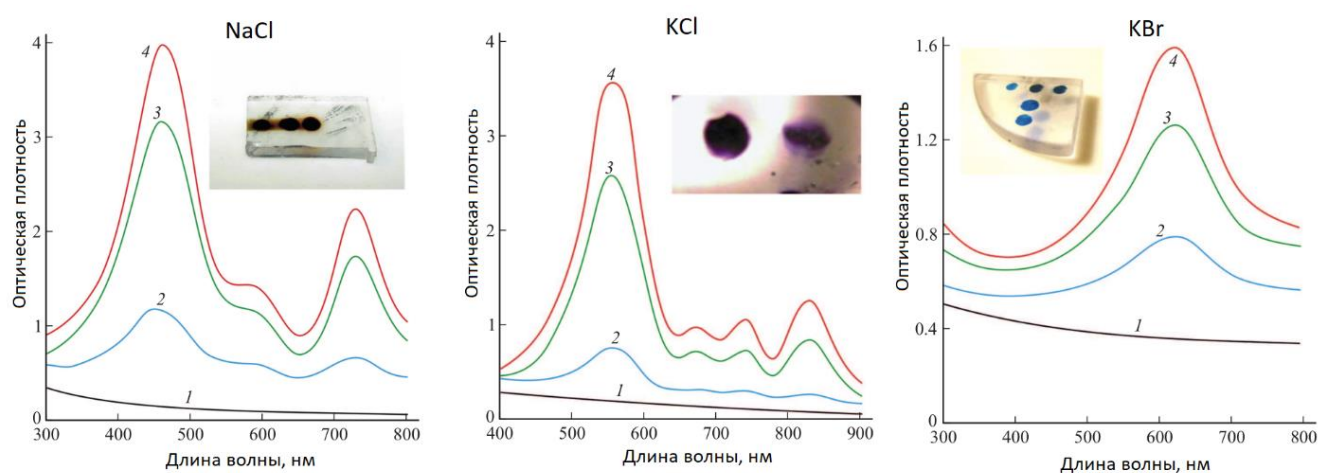


Рисунок 7 – Спектры оптической плотности кристаллов. NaCl: 1 - до ЭО, 2 - 10, 3 - 50, 4 - 100 мКл/см²; KCl: до ЭО, 2 - 10, 3 - 50, 4 - 100 мКл/см²; KBr: до ЭО, 2 - 10, 3 - 50, 4 - 100 мКл/см²

Полосы поглощения для кристаллов при 450, 550 и 610 нм соответствуют поглощению НЧ Na и K в кристаллах соответственно. В разделе 4.2 проведен расчет сечений поглощения сферических НЧ в кристаллах. Показано, что положения пиков плазмонного поглощения для трех кристаллов смещено в коротковолновую область спектра относительно поглощения НЧ в идеальном кристалле. Такое смещение характерно для НЧ, окруженных диэлектрической оболочкой с низким показателем преломления относительно исходного кристалла [3].

На рисунке 8 показаны рассчитанные спектры поглощения НЧ натрия в идеальном кристалле NaCl и НЧ натрия с диэлектрической оболочкой, показатель преломления которой меньше показателя преломления идеального кристалла. Из рисунка видно, что расчетный максимум поглощения НЧ натрия с диэлектрической оболочкой совпадает с полученным максимумом в

эксперименте. При моделировании толщина оболочки принималась равной 7 нм. Дальнейшее увеличение толщины оболочки не влияет на положение пика, так как НЧ воспринимает оболочку как протяженную окружающую среду. При этом лучшее согласование получено при показателе преломления оболочки в случае НЧ натрия в кристалле NaCl – $n_s = 1.4$, в случае НЧ калия в кристалле KCl – $n_s = 1.3$, в кристалле KBr – $n_s = 1.36$. Появление оболочки может быть вызвано увеличением концентрации дефектов вокруг НЧ из-за уменьшения концентрации ионов Na в кристаллической решетке.

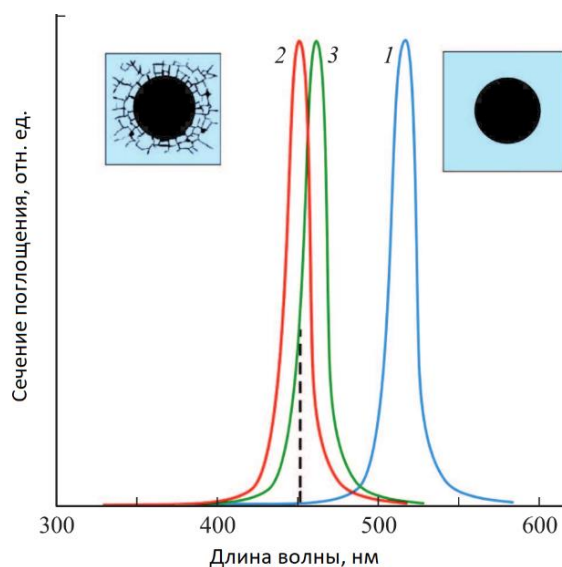


Рисунок 8 – Расчетные спектры сечения поглощения сферических НЧ Na в кристалле NaCl: 1 - твердый Na в идеальном кристалле, 2 -, 3 – твердый/жидкий Na в оболочке из дефектов кристалла, штрих - спектральное положение максимума ПР, полученное в эксперименте.

Вставки - геометрия НЧ

Поскольку ЭО приводит к нагреванию поверхности образца ($\sim 180-190^\circ\text{C}$), а температура плавления Na и K равны 97.8 и 63.5°C , существует вероятность того, что НЧ в результате могут находиться в кристаллах в виде переохлажденной жидкости. Поэтому было проведено моделирование сечения поглощения жидкого Na с оболочкой с низким показателем преломления в кристалле NaCl (рисунок 8, кривая 3). В данном случае происходит незначительный сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область спектра. Из-за значительной ширины плазмонного поглощения и малого смещения нельзя сказать определенно, в каком состоянии, жидком или твердом, находится натрий. Моделирование для кристаллов KCl и KBr показало

аналогичные результаты, для жидкого калия также наблюдается незначительное длинноволновое смещение.

При ЭО кристаллов в них могут возникать радиационные дефекты F_2 - и F_3 -центры [9], однако их спектральные положения не совпадают с наблюдаемыми особенностями в длинноволновой части спектра. В разделе 4.3 предложено объяснение возможных причин образования этих особенностей. Основными процессами формирования НЧ во время ЭО являются формирование области отрицательного заряда под поверхностью кристалла и дальнейшая полевая миграция ионов металла в эту область с последующим их восстановлением. Также ЭО приводит к формированию радиационных дефектов в кристалле и нагреву поверхностного слоя, которые способствуют полевой миграции. При ЭО диэлектрика в нем формируются тонкие заряженные слои, параллельные поверхности. Таким же образом располагаются НЧ [2]. В композитном слое, содержащем НЧ, эффективный показатель преломления отличается от показателей преломления окружающих слоев, в такой слоистой структуре может возникнуть интерференция, приводящая к модуляции коэффициента пропускания. Было проведено моделирование для трехслойной структуры при различных толщинах слоев и различных эффективных показателях преломления композитного слоя с НЧ. Расчет хорошо согласуется с экспериментом при эффективном показателе преломления композитного слоя с НЧ 1.3-1.4 для различных кристаллов. При этом толщина композитного слоя составляет 1.28-1.95 мкм. В разделе 4.4 приведены выводы к четвертой главе.

В заключении представлены основные выводы. Облучение галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов электронами средних энергий (5-70 кэВ) приводит к формированию металлических НЧ вблизи облучаемой поверхности. Рост НЧ происходит непосредственно во время облучения и не требует дальнейшей ТО, благодаря высокой исходной концентрации ионов металла в кристалле, что является преимуществом перед стеклами. Дефекты, образующиеся в кристаллах при ЭО, вносят основной вклад в люминесценцию. Они существенно отличаются от дефектов, образующихся при ЭО в стеклах.

Облучение электронами средних энергий имеет преимущество перед облучением электронами более высоких энергий ($\sim$ МэВ) [12]. Это связано с тем, что большинство электронов теряют свою энергию в тонком приповерхностном слое, что приводит к высокой концентрации термализованных электронов и

появлению сильного электрического поля в локальной области. Сильное электрическое поле приводит к высокой концентрации ионов металла в облучаемой зоне, и процесс формирования НЧ является более эффективным.

Модуляции амплитуды плазмонного поглощения в кристаллах может быть достаточно для многоуровневой записи оптической информации. Для считывания информации может быть использован лазер. Для кристаллов LiF, MgF₂ и CaF₂ модуляции люминесценции также достаточно для многоуровневой записи оптической информации, для считывания которой могут быть использованы лазер или светодиод.

Полученные структуры могут найти широкое применение в медицине и иммуноанализе, ввиду простоты изготовления, компактности и функциональности, а также возможности исследования количественного анализа химических и биологических величин в режиме реального времени. Так как в композитных средах с металлическими НЧ в условиях ПР нелинейная восприимчивость может значительно возрасти, то результаты работы могут быть полезны для изготовления различного рода элементов нелинейной оптики, и структуры типа металлическое ядро с диэлектрической оболочкой могут быть применены в качестве таких элементов, так как спектральное положение ПР зависит от соотношения радиусов ядра и оболочки.

Список цитируемой литературы

1. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М.: Физматлит, 2010. – 480 с
2. Игнатъев, А. И., Нащекин А. В., Неведомский В. М. и др. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – № 5. – С. 75-80.
3. Bochkareva, E., Sidorov A., Ignatiev A. et al. Formation of alkali-metal nanoparticles in alkali-silicate glasses under electron irradiation and thermal processing // Technical Physics. – 2017. – V. 62. – № 2. – P. 270-275.
4. Брюквина, Л. И., Мартынович Е. Ф. Образование и свойства металлических наночастиц во фторидах лития и натрия с радиационно-созданными центрами окраски // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 12. – С. 2248-2253.

5. Blaber, Martin, Arnold Matthew, Harris, N. et al. Plasmon absorption in nanospheres: A comparison of sodium, potassium, aluminium, silver and gold. *Physica B: condensed Matter*. – 2007. – V. 394. – № 2. – P. 184-187.
6. Hughes, A. E., Jain S. C. Metal colloids in ionic crystals, *Advances in Physics*. – 1979. – V. 28. – № 6. – P. 717-828.
7. Милютина, Е. В., Петровский А. Ф., Ракевич А. Л. и др. Образование центров окраски в тонком слое кристаллов LiF под действием ВУФ-излучения барьерного разряда // *Письма в ЖТФ*. – 2014. – Т. 40. – № 9. – С. 64-71.
8. Müller, A., Neumann R., Schwartz K. et al. Heavy-ion induced modification of lithium fluoride observed by scanning force microscopy // *Applied Physics A*. – 1998. – V. 66. – № 1. – P. 1147-1150.
9. Bryukvina, L. I., Martynovich, E. F. Formation and properties of metallic nanoparticles in lithium and sodium fluorides with radiation-induced color centers // *Physics of the Solid State*. – 2012. – V. 54. – № 12. – P. 2374–2379.
10. Somma, F., Montereali R. M., Vincenti M. A. et al. Radiation induced defects in Pb_2^+ -doped LiF crystals // *Physics Procedia*. – 2009. – V. 2. – № 2. – P. 211-221.
11. Montereali, R. M., Bonfigli F., Piccinini M. et al. Photoluminescence of colour centres in lithium fluoride thin films: From solid-state miniaturised light sources to novel radiation imaging detectors // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 170. – № 3. – P. 761-769.
12. Beuneu, Francois, Vajda Peter, Nakamori Y. et al. Lithium colloids and color center creation in electron-irradiated Li_2NH observed by electron-spin resonance // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2006. – V. 74. – P. 149-153.