

На правах рукописи

Юрина Ульяна Валерьевна

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

1.3.5. Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2023

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
Официальные оппоненты:	
Ведущая организация:	

Защита состоится _____ на заседании диссертационного совета _____ федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, корпус 2, аудитория №__)

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке и на сайте <https://www.spbstu.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Ученый секретарь Диссертационного совета _____	
---	--

Общая характеристика работы

Актуальность диссертационной работы связана с активно развивающимися нанотехнологиями, которые дают возможность синтезировать и создавать наночастицы (НЧ) практически любого типа и формы. Так как электронная подсистема металлических НЧ обладает собственным набором колебательных частот, 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 и наноструктурах (НС).

Металлические НЧ, обладающие плазмонным резонансом (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, в микрофлюидных устройствах и в устройствах иммуноанализа, которые позволяют определять молекулярное связывание в режиме реального времени без использования меченых молекул.

Оптические материалы, содержащие металлические НЧ, представляют большой интерес для создания таких устройств наноплазмоники, как оптические фильтры, нелинейно-оптические среды и среды записи оптической информации. Оптические материалы с металлическими НЧ могут обладать свойствами метаматериалов, это дает возможность создания суперлинз и метапокрытий.

Актуальность данной работы определяет и то, что электронное облучение (ЭО) электронами относительно низких энергий 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 настоящей работы определяется исследованием механизмов формирования металлических НЧ в щелочных и щелочноземельных кристаллах при ЭО электронами относительно низких энергий. 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 ЭО в настоящее время не получило достаточного освещения. Также некоторое количество публикаций, посвященное воздействию ЭО на кристаллы, не освещает 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 ЭО электронами относительно низких энергий на формирование металлических НЧ и оптические свойства полученных структур в кристаллах.

Целью работы является определение механизмов формирования металлических НЧ в щелочных и щелочноземельных кристаллах при ЭО электронами относительно низких энергий и определение влияния параметров ЭО на характеристики полученных НС 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 спектральных характеристик НЧ, полученных после ЭО.
3. Исследование люминесцентных свойств в кристаллах после ЭО.
4. Выявление влияния параметров облучения на тип и свойства полученных НЧ.
5. Определение механизмов формирования НЧ при ЭО.

Методы исследования, использованные в работе, включают оптические и спектроскопические измерения, а также компьютерное моделирование и расчет процессов, происходящих в кристаллах при ЭО.

Научная новизна работы заключается в создании и изучении нового метода синтеза металлических НЧ в щелочных и щелочноземельных кристаллах посредством ЭО электронами относительно низких энергий.

Теоретическая значимость работы заключается в исследовании результата и механизмов воздействия ЭО на щелочные и щелочноземельные кристаллы, влияния параметров облучения, описании закономерностей процессов, происходящих в кристаллах при ЭО, в проведении численного

моделирования сечений поглощения для НЧ и сравнении полученных данных с экспериментальными.

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. ЭО кристаллов LiF, CaF₂ и BaF₂ электронами с энергией 50 и 70 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² приводит к формированию в приповерхностных слоях кристаллов сферических НЧ Li, Ca и Ba соответственно, обладающих ПР в видимой области спектра.
2. ЭО кристалла MgF₂ электронами с энергией 50 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² приводит к формированию в приповерхностных слоях кристалла сфероидальных НЧ Mg, обладающих ПР в видимой области спектра.
3. ЭО кристаллов NaCl, KCl и KBr электронами с энергией 50 кэВ и дозами 10-100 мКл/см² приводит к формированию в приповерхностных слоях кристаллов сферических НЧ Na и K соответственно, обладающих ПР в видимой области спектра, имеющих диэлектрическую оболочку из дефектов кристаллической решетки.
4. ЭО кристаллов LiF, CaF₂ и MgF₂ электронами с энергией 50 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² приводит к возникновению интенсивной люминесценции дефектов кристалла, образованных в результате ЭО, в видимой области спектра.

Достоверность представленных положений и выводов подтверждается воспроизводимостью результатов работы, а также согласованностью с опубликованными исследованиями других авторов там, где это возможно.

Апробация результатов работы была представлена в виде докладов на межвузовских, всероссийских и международных конференциях: международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Университет ИТМО, 2019, 2020); международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ, 2017, 2018, 2019, 2020); международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, МГУ, 2017); всероссийская

конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации (Нижний Новгород, ННГУ, 2016); научная конференция с международным участием «Неделя науки СпбПУ. Институт физики нанотехнологий и телекоммуникаций» (Санкт-Петербург, СпбПУ, 2016).

Результаты по теме диссертации были опубликованы в сборниках трудов научных конференций, а также в 5 различных научных изданиях, которые входят в перечень, рекомендованный ВАК. Получен патент на изобретение способа записи оптической информации в стекле.

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, Подсвиловым О. А., а также с Сидоровым А. И.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений, списка литературы, включающего 127 наименований. Материал диссертации изложен на 135 страницах, включая 4 приложения на 4 страницах, и содержит 86 простых и составных рисунков, 3 таблицы, 42 формулы.

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 способы возбуждения поверхностных плазмонов, которые широко используются в различных плазмонных устройствах, описаны оптические свойства металлических НЧ. Показано, что оптические свойства плазмонных НЧ зависят от многих факторов, таких как сорт, форма, размер НЧ, наличие диэлектрической оболочки вокруг металлического ядра и др., которые влияют на положение пика ПР [1].

Показано, что плазмонные НС имеют широкое применение в интегральной оптике, сенсорике, фотонике и наноплазмонике. Устройства на основе ПР

применяются в плазмонных волноводах, оптических переключателях, нанолокализованных источниках света. Благодаря высокой чувствительности к изменению показателя преломления плазмонные НЧ применяются в микрофлюидных устройствах, осуществляющих контроль протекания жидкости по микроканалам, и в миниатюрных устройствах иммуноанализа, так называемых «lab-on-a-chip», которые позволяют определять молекулярное связывание в режиме реального времени без использования меченых молекул. Металлические НЧ, обладающие ПР, применяются в устройствах записи оптической информации, которые открывают новые возможности для долговечной записи информации с высокой плотностью. Также композитные среды, содержащие НЧ, применяются в нелинейной оптике, метаматериалах и суперлинзах.

Описаны существующие методы синтеза плазмонных НЧ и НС, которые включают в себя химические и физические методы синтеза. Анализируя работы по ЭО стекол с ионами благородных металлов [2, 3], предложен новый метод синтеза НЧ в щелочных и щелочноземельных кристаллах посредством ЭО электронами относительно низких энергий (50 и 70 кэВ). Показаны преимущества данного метода по сравнению с существующими методами синтеза НЧ, а также показано, что синтез металлических НЧ в ионных кристаллах электронным лучом имеет ряд преимуществ перед ЭО стекол за счет высокой концентрации ионов металла в кристалле и их высокой подвижности, из-за чего рост НЧ в кристаллах происходит непосредственно в процессе ЭО, в то время как в стеклах НЧ формируются в процессе последующей термической обработки (ТО) [2], что объясняет выбор материалов исследования.

Проведен обзор существующих исследований по ЭО стекол с ионами металлов электронами с энергией 5-50 кэВ и освещены основные процессы, происходящие при ЭО и дальнейшей ТО стекол. Эти процессы включают в себя образование отрицательно заряженной области вблизи поверхности стекла с образованием различного рода структурных дефектов, 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 до нейтрального состояния. Причем заряженные области формируются слоями, параллельными

поверхности. Дальнейшая ТО в результате термодиффузии атомов металла приводит к росту НЧ в стекле, которые располагаются также слоями [2].

Также проведен анализ существующих исследований по воздействию ионизирующего излучения на щелочные и щелочноземельные кристаллы, который показывает, что ионизирующее излучение приводит к формированию металлических НЧ, обладающих ПР в видимой области спектра, а также различного рода центров окраски (ЦО), которые могут обладать люминесценцией в видимой области спектра [4].

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, а также обоснование выбора образцов. Оптические кристаллы с щелочными и щелочноземельными металлами имеют широкое применение в оптике при изготовлении различного рода оптических компонентов. Кристаллы представляли собой гладкие полированные пластины толщиной 3-4 мм. Кристаллы фторидной группы обладают хорошей прочностью, не гигроскопичны и прозрачны в широком спектральном интервале – от ультрафиолетового до инфракрасного. Хлоридные кристаллы широко используются в среднем инфракрасном диапазоне, там они являются наиболее прозрачными. Кристаллы применяются в оптике, в лазерах, так как хорошо выдерживают лазерные мощности. Также говорится о преимуществе в ряде случаев материалов с щелочными и щелочноземельными металлами перед материалами с благородными металлами [5].

Здесь же описана методика проведения эксперимента. Методика начинается с подготовки образцов перед проведением ЭО, которая включает в себя напыление металлической пленки Al толщиной ~ 100 нм для отвода поверхностного заряда образца в процессе ЭО. Описаны условия проведения ЭО, которое осуществлялось на модифицированной установке для электронно-лучевой сварки JEBD-2, также приведены параметры ЭО, такие как энергия электронов, дозы ЭО, плотность электронного тока. Также методика эксперимента включает в себя анализ спектральных характеристик, полученных в результате ЭО структур, перед которыми производится удаление ранее напыленной пленки Al химическим или механическим способом для различных кристаллов, ТО образцов после ЭО для оценки влияния на оптические характеристики кристаллов после ЭО и анализу люминесцентных свойств.

Начиная с раздела 2.5 второй главы приведено описание математического моделирования процессов, происходящих при ЭО кристаллов. Было произведено моделирование траекторий и глубины проникновения электронов при ЭО в кристалл методом Монте-Карло. Приведены описание и основные формулы для моделирования сечений поглощения металлических НЧ в различных кристаллах, а также описана методика моделирования оптических свойства слоистых сред для интерференционной системы с композитным слоем с металлическими НЧ.

В третьей главе приведены результаты воздействия ЭО на кристаллы LiF , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , NaCl , KCl и KBr , а также представлены результаты моделирования процессов, происходящих при ЭО кристаллов электронами с энергией 50 и 70 кэВ, и сечений поглощения НЧ в кристаллах. Показано, что ЭО исследуемых кристаллов электронами с энергией при различных дозах облучения (7-100 мКл/см²) приводит к формированию в приповерхностных слоях кристаллов металлических НЧ, обладающих ПР в видимой области спектра, а также точечных дефектов, некоторые из которых обладают люминесценцией в видимой области спектра.

В разделе 3.1 представлены результаты моделирования траекторий электронов при ЭО электронами с энергией 50 и 70 кэВ различных кристаллов. Результаты моделирования дают информацию о глубине, на которой большинство электронов теряет свою энергию. Она определяет глубину залегания отрицательно заряженного слоя, сформированного термализованными электронами, в котором происходят все основные процессы. Глубина залегания отрицательно заряженной области составляет 12-35 мкм для различных кристаллов, при этом показано, что для кристалла BaF_2 при энергии первичных электронов 50 кэВ большинство электронов теряет свою энергию на глубине менее 8 мкм в виду того, что атом бария имеет большой радиус и большую атомную массу, поэтому длина свободного пробега электронов при ЭО при 50 кэВ значительно меньше, чем в остальных кристаллах. По этой причине кристалл BaF_2 был облучен при энергии электронов 70 кэВ, при таких энергиях максимум потерь электронов приходится на глубину ~12 мкм.

В разделе 3.2 приведены результаты воздействия ЭО на кристалл LiF . Приведены спектры оптической плотности кристалла после ЭО при энергии 50 кэВ для различных доз облучения. После ЭО кристалл поменял окраску в

области облучения, а на спектре оптической плотности можно увидеть появление полосы поглощения при $\lambda = 445$ нм, интенсивность которой растет с увеличением дозы облучения. ЭО для доз $Q > 35$ мКл/см² приводит к появлению дополнительных полос поглощения по всей области спектра, спектральное положение максимума при этом не меняется. При увеличении дозы облучения до 35 мКл/см² поглощение при 445 нм увеличивается в 6 раз (рисунок 1).

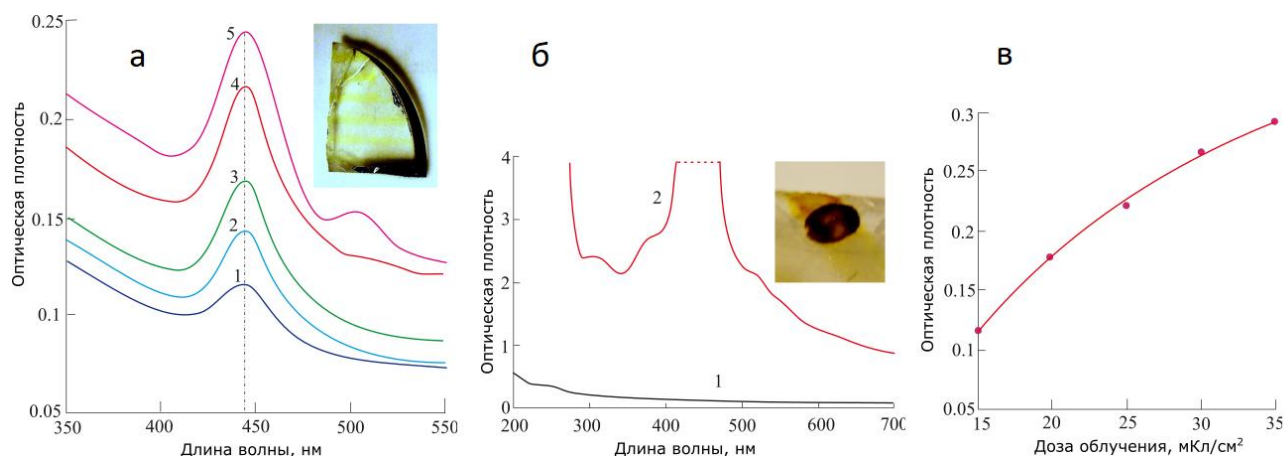


Рисунок 1 – Спектры оптической плотности кристалла LiF после ЭО при 50 кэВ: а) - 1 - 15, 2 - 20, 3 - 25, 4 - 30, 5 - 35 мКл/см², штриховая линия - до облучения; б) 1 - до ЭО, 2 - 100 мКл/см²; в) оптическая плотность кристалла LiF при $\lambda = 445$ нм в зависимости от дозы ЭО

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]. Компьютерное моделирование 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).

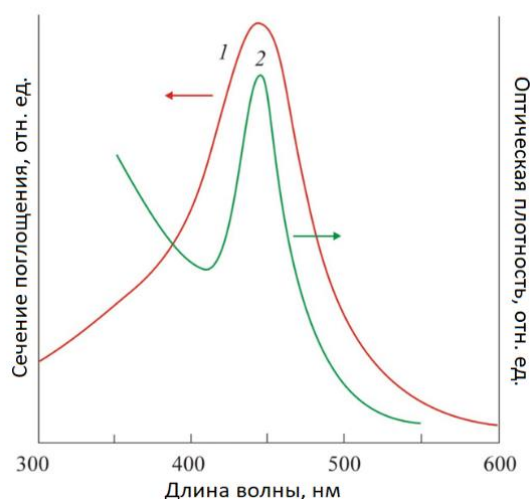


Рисунок 2 – Расчетный спектр сечения поглощения сферических НЧ Li в кристалле LiF (1) и экспериментальный спектр облученного LiF для $Q = 25 \text{ мКл/см}^2$ (2)

Основные процессы, происходящие при ЭО кристалла с энергией 50 кэВ, заключаются в формировании под поверхностью кристалла отрицательно заряженной области с высокой концентрацией термализованных электронов. Это поле вызывает полевую миграцию подвижных положительных ионов лития из 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.

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 выражены 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 только один максимум при 540 нм. ЭО кристаллов приводит к возникновению точечных дефектов в кристалле [6]. Вклад в люминесценцию вносят F_2 - и F_3^+ -центры [7].

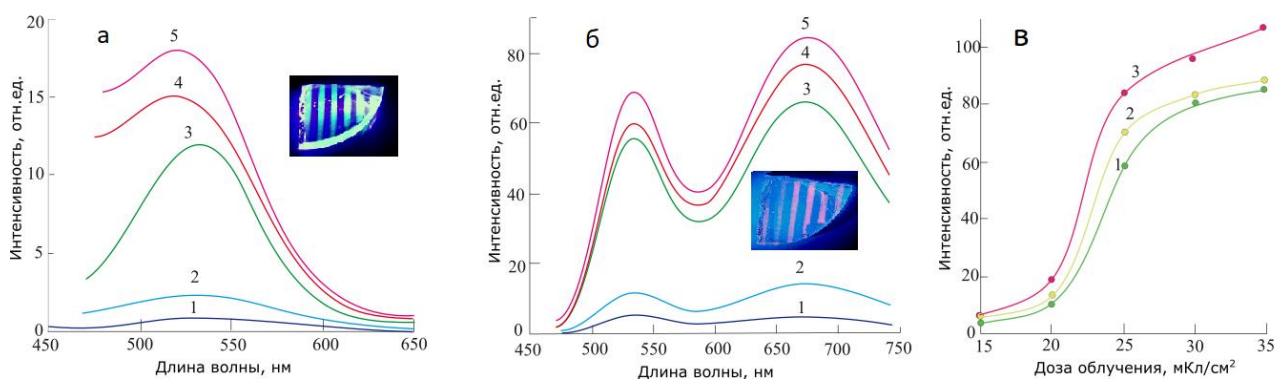


Рисунок 3 – Спектры люминесценции кристалла LiF после ЭО. Дозы облучения: 1 - 15, 2 - 20, 3 - 25, 4 - 30, 5 - 35 мКл/см², длины волн возбуждения: а) - 405 нм, б) - 450 нм; в) - нормализованная интенсивность люминесценции кристалла LiF после ЭО в зависимости от дозы облучения в максимумах интенсивности: 1 - , 2 - 540 нм; 3 - 670 нм, длина волны возбуждения: 1 - 405 нм, 2 -, 3 - 450 нм

Таким образом, при ЭО кристалла LiF формируется по крайней мере два центра люминесценции. Точечные дефекты могут образовываться не только в зоне облучения, но и за ее пределами, так как за пределами происходит уменьшение концентрации ионов лития.

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 3.3 приведены результаты воздействия ЭО на кристаллы MgF₂, CaF₂ и BaF₂. ЭО кристалла MgF₂ электронами с энергией $E = 50$ кэВ приводит изменению окраски кристалла в местах ЭО и к 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/см^2) поглощение сильно возрастает на всем интервале. При дозах $Q > 60 \text{ мКл/см}^2$ зависимость оптической плотности от дозы облучения при 375 нм резко возрастает и становится экспоненциальной (рисунок 4).

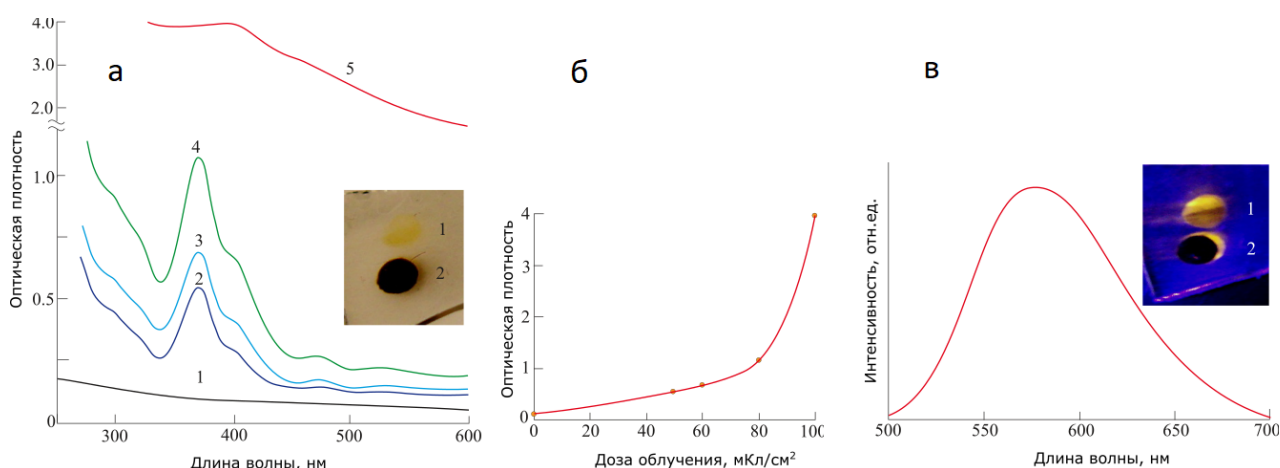


Рисунок 4 – а) - спектры оптической плотности MgF_2 для $E = 50 \text{ кэВ}$. 1 - до ЭО, 2 - 50, 3 - 60, 4 - 80, 5 - 100 мКл/см^2 ; б) - оптическая плотность MgF_2 при 375 нм в зависимости от дозы ЭО; в) - спектр люминесценции MgF_2 для $E = 50 \text{ кэВ}$ и $Q = 50 \text{ мКл/см}^2$, длина волны возбуждения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

ЭО кристалла MgF_2 , 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)). Для дозы 100 мКл/см^2 свечение наблюдается только по периметру облученной зоны. Это связано с тем, что электронный луч в поперечном сечении имеет колоколообразную форму, поэтому доза облучения в центральной части пятна превышает дозу облучения по краям.

ЭО кристалла CaF_2 при энергии электронов 50 кэВ и различных дозах облучения приводит к появлению перекрывающихся полос поглощения, с максимумом поглощения 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.

ЭО кристалла BaF_2 при 70 кэВ 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.

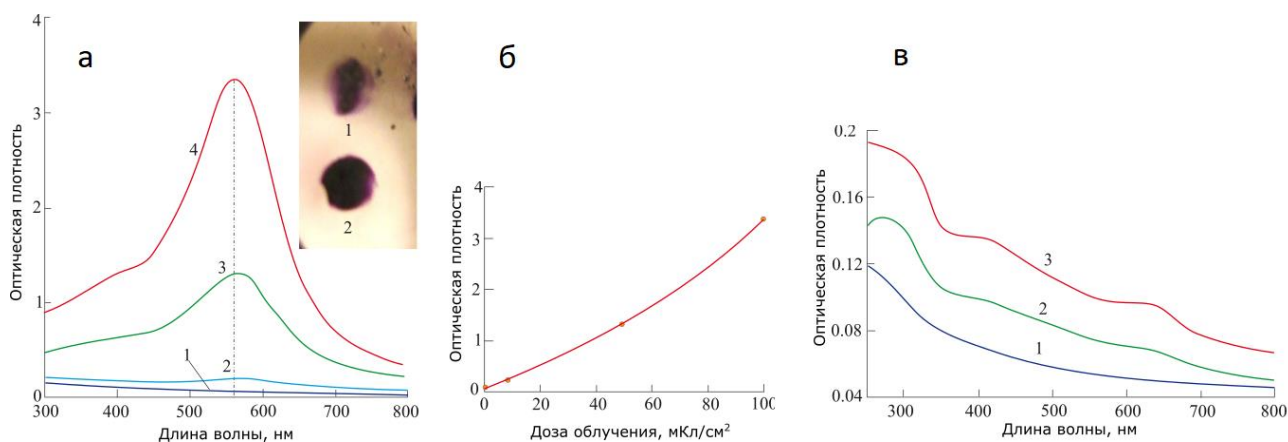


Рисунок 5 – а) - спектры оптической плотности кристалла CaF_2 после ЭО при $E = 50 \text{ кэВ}$ и различных дозах облучения: 1 - до ЭО; 2 - 7; 3 - 50; 4 - 100 мКл/см^2 ; вставка: фото облученных зон: 1 - 50, 2 - 100 мКл/см^2 ; б) - зависимость оптической плотности от дозы ЭО кристалла CaF_2 при $\lambda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

Полоса поглощения MgF_2 при 250 нм можно отнести к F^- - и $\text{F}^{\cdot-}$ -центрам [8], при 300 и 325 нм к R_1 - и F_3 -центрам [9], 440 - 490 нм к F_3^{+} - и F_2 -центрам [10], 500 - 550 нм к N -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 $a \neq b = c$ [1].

На рисунке 6 (а) представлены результаты моделирования в квазистатическом дипольном приближении для НЧ магния с размером НЧ $r < 20 \text{ нм}$ с соотношением осей $a/b = 1,055$. Из рисунка видно, что расчет совпадает с экспериментом. Причинами образования сфероидальных НЧ может быть кристаллографическая ориентация кристалла MgF_2 по отношению к электронному лучу, а также образование нанотрещин в кристалле в процессе 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 может быть обусловлено вкладом F_2 -центров, которые имеют максимум люминесценции при 678 нм [11].

Полоса поглощения при 350 - 400 нм для кристалла CaF_2 может быть отнесена к F_3 -, R_1 - и R_2 -центрам [8, 10], при 450 - 500 нм к 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 том, что нужно учесть влияние размера НЧ на поглощение. С корректировкой по размеру НЧ $r = 32$ нм. Слабая люминесценция в кристалле CaF_2 может быть вызвана наличием F_2^- и F_3^{+} -центров.

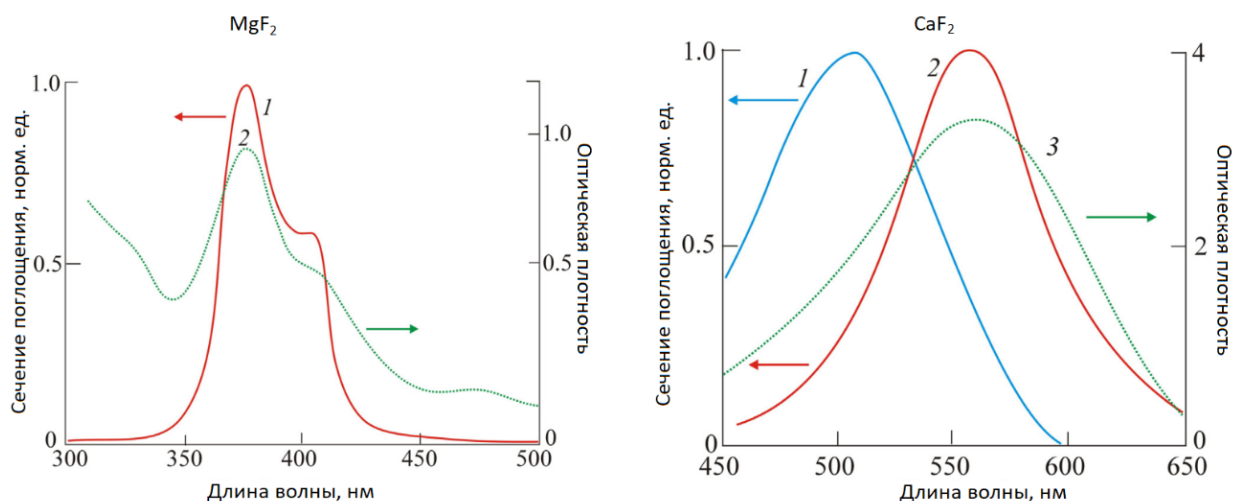


Рисунок 6 – Слева: 1 - спектры сечения поглощения сфероидальной НЧ Mg с $a/b = 1,055$ в матрице MgF_2 ; 2 - экспериментальный спектр оптической плотности для $Q = 80$ мКл/см². Справа: спектры сечения поглощения сферических НЧ Са в матрице CaF_2 . 1 - в дипольном приближении без поправки на размер НЧ,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

Полоса поглощения при 250 нм для кристалла BaF_2 может быть отнесена к F^- и F_2^- центрам [8, 10], при 400 нм к F_3^- и R_2 -центрам. Полоса при 650 нм соответствует НЧ Ва. Это подтвердилось при расчете сечения поглощения в квазистатическом дипольном приближении. Отсутствие люминесценции и слабые полосы поглощения могут быть вызваны тем, что атом Ва 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.

Значительное изменение поглощения при изменении дозы облучения для кристаллов MgF_2 , CaF_2 является перспективным для многоуровневой записи информации в кодах высокого порядка, например, в восьмеричном и шестнадцатеричном.

В разделе 3.4 приведены результаты воздействия ЭО на кристаллы NaCl , KCl и KBr . 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 (рисунок 7). 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 (рисунок 7). В данном случае дополнительные полосы поглощения отсутствуют. Амплитуда пика поглощения также зависит от дозы облучения.

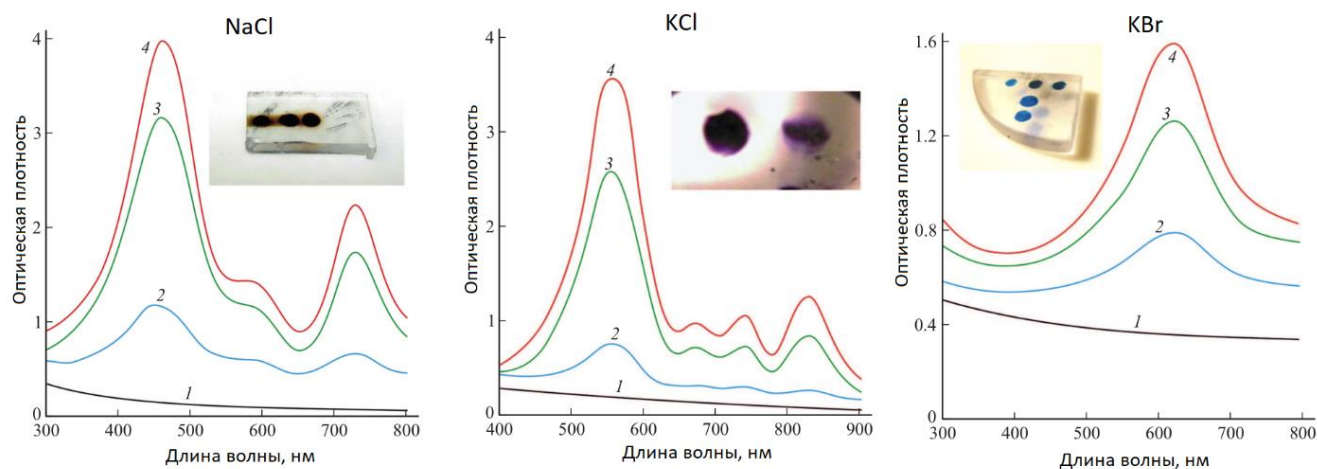


Рисунок 7 – Спектры оптической плотности кристаллов. NaCl : 1 - до ЭО, 2 - 10, 3 - 50, 4 - 100 мКл/см²; KCl : до ЭО, 2 - 10, 3 - 50, 4 - 100 мКл/см²; KBr : до ЭО, 2 - 10, 3 - 50, 4 - 100 мКл/см²

Полосы поглощения для кристаллов при 450, 550 и 610 нм характерны поглощению НЧ Na и K в кристаллах соответственно. Полосы симметричны, что указывает на то, что НЧ имеют сферическую форму. Однако численное моделирование показало, что положение пика плазмонного поглощения смещено в коротковолновую область спектра относительно поглощения НЧ в идеальном кристалле. Это говорит о том, что НЧ может быть окружена диэлектрической оболочкой из дефектов кристалла. На рисунке 8 показаны расчетные спектры поглощения для НЧ натрия с оболочкой в виде идеального кристалла NaCl и для НЧ с оболочкой, показатель преломления которой меньше показателя преломления идеального кристалла. Из рисунка видно, что расчетный максимум поглощения для оболочки из дефектов кристалла совпадает с полученным максимумом в эксперименте. При моделировании использовалась толщина оболочки 7 нм. Дальнейшее увеличение толщины оболочки практически не влияет на положение пика, что говорит о том, НЧ воспринимает оболочку как протяженную окружающую среду. Появление оболочки вызвано увеличением концентрации дефектов вокруг НЧ из-за уменьшения концентрации ионов Na в кристаллической решетке. Также это может быть вызвано появлением нанотрещин из-за локальных механических напряжений, появляющихся в процессе роста НЧ.

Поскольку ЭО приводит к нагреванию поверхности образца до 180-190°C, а температура плавления Na и K равны 97.8 и 63.5°C соответственно, 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 3.28, 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.

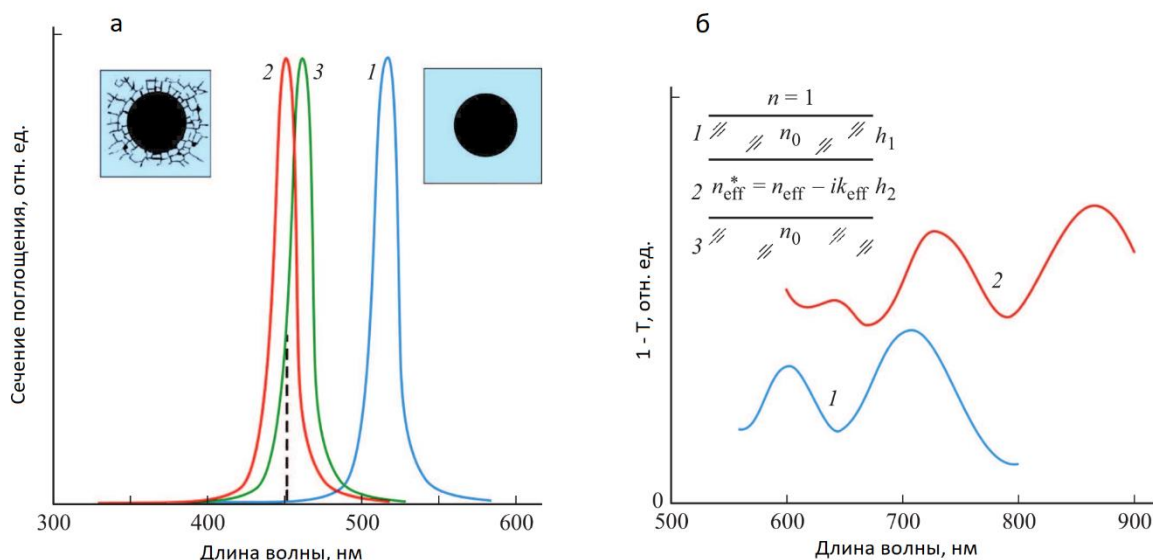


Рисунок 8 – а) - расчетные спектры сечения поглощения сферических НЧ Na в кристалле NaCl: 1 - твердый Na в идеальном кристалле, 2 -, 3 – твердый/жидкий Na в оболочке из дефектов кристалла, штрих - спектральное положение максимума ПР, полученное в эксперименте. Вставки - геометрия НЧ. б) - Расчетные интерференционные спектры трехслойной структуры, показанной на вставке: 1 - NaCl, 2 - KCl

Моделирование для кристаллов KCl и KBr показало аналогичные результаты. Как и в случае с НЧ натрия в кристалле NaCl, НЧ калия окружены диэлектрической оболочкой с показателем преломления ниже, чем показатель преломления идеального кристалла.

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. Причины образования этих особенностей могут быть следующие. Основными процессами формирования НЧ во время электронного облучения 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 (рисунок 9 (вставка)) может возникнуть интерференция, приводящая к

модуляции коэффициента пропускания. Было проведено моделирование для различных толщин слоев и различных эффективных показателей преломления центрального слоя (таблица 1). Из рисунка 9 видно, что расчет хорошо согласуется с экспериментом, и можно сказать, что данные особенности вызваны интерференционными эффектами в композитном слое с НЧ. Рассчитанные характеристики позволяют оценить фактор заполнения композитного слоя с НЧ, который составляет 0.25-0.27.

Таблица 1 – Расчетные характеристики интерференционной слоистой структуры, показанной на вставке рисунка 8 (б)

Кристалл	n_{eff}	k_{eff}	$h_1, \mu\text{m}$	$h_2, \mu\text{m}$	f
NaCl	1.3	0.0065	0.55	1.28	0.27
KCl	1.2	0.0050	0.42	1.95	0.25

Механизмы роста НЧ в кристаллах аналогичны механизмам роста НЧ в стеклах. Главное преимущество создания НЧ в кристаллах по сравнению со стеклами заключается в том, что нет необходимости в дальнейшей ТО. НЧ растут в кристаллах непосредственно во время ЭО. Причиной этого является высокая концентрация ионов металла в кристаллах в исходном виде.

В сравнении с работами, в которых ЭО проводилось при высокой энергии (порядка МэВ) [12], описанный здесь метод для электронов относительно низких энергий (порядка кэВ) является более эффективным. Это связано с тем, что большинство низкоэнергетических электронов теряют свою энергию в очень малой области, что приводит к высокой концентрации термализованных электронов и появлению сильного электрического поля в локальной области.

В заключении представлены основные выводы, что при модификации приповерхностных слоев оптических галогенных кристаллов посредством ЭО формируются металлические НЧ в зоне облучения. Рост НЧ происходит непосредственно во время облучения и не требует ТО, благодаря высокой концентрации металла, 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. Данный метод может быть использован для создания устройств наноплазмоники.

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. Также очевидно, что наличие центров люминесценции может быть использовано при создании наноразмерных источников света за счет возможности воздействовать электронным лучом локально.

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 также 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., Подсвиров О. А., Сидоров А. И., Соловьев А. П., Усов О. А. 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., Nikonorov N., Podsvirov O. 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., Ford Michael, Cortie Michael. 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., Мартынович Е. Ф. 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., Trautmann C. 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., Polosan S., Secu M. 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., Nichelatti E., Vincenti M. A. 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., S. Orimo. 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.
 13. Назаренко, В. Н., Нестеренко О. В., Радченко И. С., Степанкина И. Б. Оптические свойства наночастиц лития // ВЕЖПТ. – 2013. – №5 (63). – С. 8-18.

Список публикаций по теме диссертации

1. Сидоров, А. И., Кирпиченко Д. А., **Юрина У. В.**, Подсвилов 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.**, Подсвилов О. А. Формирование наночастиц натрия и калия при локальном электронном облучении щелочно-галогенидных кристаллов // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – № 7. – С. 1085-1091.
3. Sidorov, Alexander I., **Yurina Uliana V.**, Rakhmanova Gulnaz R., Shinkarenko Marina N., Podsvirov Oleg A., Fedorov Yuri K., Nashchekin Alexey V. 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. Сидоров, А. И., Никоноров Н. В., Горбьяк В. В., Подсвилов О. А., **Юрина У. В.** Способ записи оптической информации в стекле. Патент №2674402 РФ, МПК G11В 7/26 (2018.08); C03С 23/0025 (2018.08). № 2017146489; Заявл. 27.12.2017, Оpubл. 27.12.2018, Бюл. №34.
5. Ilina, Elena A., Sidorov Alexander I., **Yurina Uliana V.**, Podsvirov Oleg A. Effect of electron beam irradiation dose on luminescence and optical absorption of LiF crystals // J. NIMPB. – 2017. – V. 412. – P. 28-33.
6. Bochkareva, Elizaveta S., Sidorov Alexander I., **Yurina Uliana V.**, Podsvirov Oleg A. Formation of metal nanoparticles in MgF₂, CaF₂ and BaF₂ crystals under the electron beam irradiation // J. NIMB. – 2017. – V. 403. – P. 1-6.