

А.В.Русакова, А.Т.Акилбеков

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана
(E-mail: arussakova@gmail.com)***Образование центров окраски и агрегатов в кристаллах фторида лития, облученных высокоэнергетическими легкими и тяжелыми ионами**

Образование центров окраски в кристаллах LiF при облучении их высокоэнергетическими ионами азота, аргона и криптона при комнатной температуре (с энергией поглощения от 10^{20} – 10^{25} эВ/см³) было изучено с использованием оптического спектрометра и люминесценции. Для всех исследований объемная концентрация F-центров составляла 10^{19} см⁻³. В кристаллах фторида лития, облученных ионами азота с поглощенной энергией 10^{24} эВ/см³, концентрации как единичных F-, так и комплексных F_n -центров окраски снижаются, с одновременным образованием крупных агрегатов. Установлено, что такое снижение не наблюдается при облучении ионами аргона и криптона. Авторы определили, что выступающий спектр поглощения для F_3^+ - и F_2 -центров окраски имеет максимум поглощения на длине волны около 445 нм и может быть разделен только с использованием люминесценции. Эффективность люминесценции для различных ионов понижается с увеличением потерь энергии.

Ключевые слова: ионные кристаллы, центры окраски, образование дефектов и агрегатов, ионные треки.

Введение

Исследование повреждений в диэлектрических материалах под влиянием воздействия на них высокоэнергетических ионов с различными потерями энергий (dE/dx) и температур облучения представлено в работах [1, 2]. Показано, что при большой энергии поглощения (при высоком флюенсе облучения) F_2 - и F_3^+ -центры окраски находятся в одном пике, комплексном F_n -центре окраски [3, 4]. Наши исследования по изучению кристаллов LiF, облученных ионами азота и криптона, показывают важную роль анионных вакансий (v_a^+), имеющих энергию миграции меньше, чем у F-центров [3]. Дальнейшее облучение ионами азота с более высокими флюенсами приводит к уменьшению как единичных F-, так и сложных F_2/F_3^+ -центров окраски с одновременным образованием крупных агрегатов [4]. Такое снижение зависит как от средней поглощенной энергии, так и от потерь энергии каждого иона. При облучении кристаллов высокоэнергетическими ионами криптона с энергией 150 МэВ снижения не наблюдалось, вплоть до энергии поглощения 10^{25} эВ/см³ [4].

В настоящей работе мы исследовали кристаллы LiF, облученные высокоэнергетическими ионами ^{14}N , ^{40}Ar и ^{84}Kr с использованием абсорбционной микроскопии и люминесценции.

Экспериментальная часть

В качестве основных объектов для исследования были выбраны высококачественные кристаллы LiF, выращенные в вакууме из расплава (оптический институт (ГОИ) Санкт-Петербург, Россия). Площадь исследуемых кристаллов составляла порядка 10×10 мм². Образцы были сколоты вдоль направления (001) и облучены на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Астана, Казахстан) высокоэнергетическими ионами ^{14}N , ^{40}Ar и ^{84}Kr . Толщина образцов для облучения во много раз превышает пробег ионов в данном веществе [5].

Облучение проводилось при комнатной температуре. Параметры облучения представлены в таблице. Держатель образцов охлаждался водой, находящейся при комнатной температуре, поэтому в процессе облучения нагрев образцов был незначительным.

Спектры поглощения облученных кристаллов LiF были измерены с использованием двухлучевого спектрометра Spexord 250, Germany в спектральном диапазоне энергий 6,5–1,6 эВ (190–800 нм). Концентрацию F-центров на единицу площади поверхности n_F [см⁻²] подсчитали из оптической плотности и максимума спектра поглощения (D_F), с использованием формулы Смакулы–Декстера (1) [2]

$$n_F \left[\text{см}^{-2} \right] = 9,48 \times 10^{15} D_F. \quad (1)$$

Средняя объемная концентрация F-центров может быть вычислена как

$$\langle N_F \rangle = n_F / R, \quad (2)$$

где R — длина пробега ионов в веществе.

Параметры облучения

Ион	Энергия E , МэВ	Пробег иона в веществе, R , мкм	E/R , кэВ/нм	Флякс, φ , ион/(см ² ×с)	Флюенс, Φ , ион/см ²
¹⁴ N ⁺²	5,6	4,19	1,34	$3,12 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10} - 1 \times 10^{15}$
¹⁴ N ⁺²	14	8,65	1,62	$3,12 \times 10^{10}$	
¹⁴ N ⁺³	23	14,13	1,63	$2,08 \times 10^{10}$	
⁴⁰ Ar ⁺¹⁴	56	12,38	4,52	$2,20 \times 10^{10}$	$5 \times 10^{10} - 1 \times 10^{14}$
⁸⁴ Kr ⁺¹⁴	150	17,76	8,45	$4,46 \times 10^9$	$5 \times 10^{10} - 1 \times 10^{15}$

Интегральное поглощение F- и F_n-центров окраски было измерено в спектральном диапазоне от 4,13 до 5,90 эВ для F-центров окраски и в диапазоне от 1,77 до 4,13 эВ для F_n-центров окраски соответственно [4].

$$A_F = \int_{4,13}^{5,90} D(\varepsilon) d\varepsilon, \tag{3}$$

$$A_{F_n} = \int_{1,77}^{4,13} D(\varepsilon) d\varepsilon. \tag{4}$$

Спектры люминесценции и возбуждения были получены с использованием спектрофотометра SM 2203. Люминесценция обоих F₂- и F₃⁺-центров окраски наблюдается, начиная с наименьшего флюенса облучения.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования спектров поглощения представлены на рисунках 1–4.

Поглощение для кристаллов LiF, облученных ионами азота энергией 14 МэВ, показано на рисунке 1.

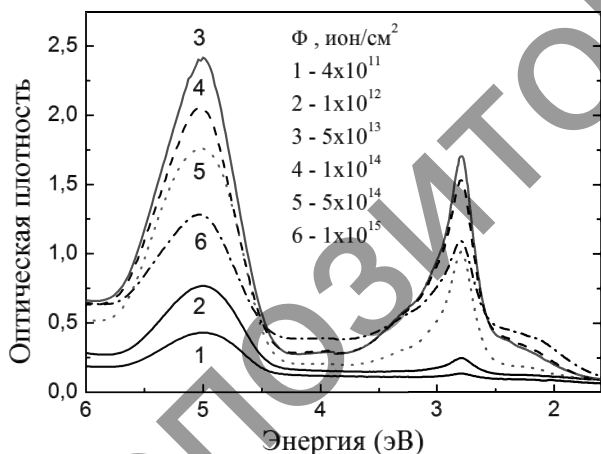


Рисунок 1. Спектры поглощения кристаллов LiF, облученных ионами ¹⁴N с энергией 14 МэВ. При флюенсе около 3×10^{13} ион/см² поглощение F- и F_n-центров окраски возрастает с образованием крупных агрегатов

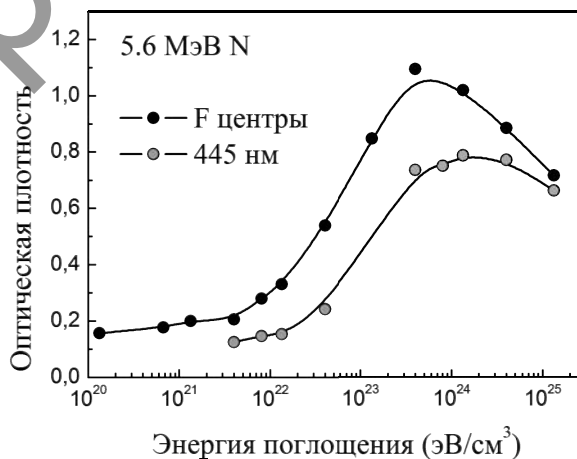
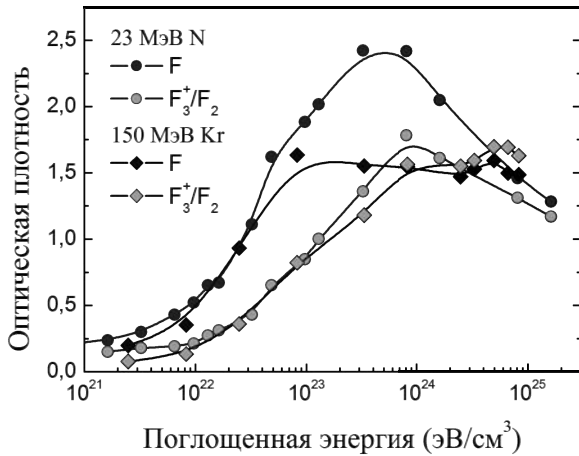


Рисунок 2. Оптическая плотность единичных F- и комплексных F_n-центров окраски (при возбуждении с $\lambda=445$ нм) в кристаллах LiF, облученных ионами ¹⁴N с энергией 5,6 МэВ. Концентрация F-центров насыщается при поглощенной энергии, равной 5×10^{23} эВ/см³. Чем выше энергия поглощения, тем больше концентрация обоих F-центров при возбуждающей длине волны 445 нм

При облучении ионами азота используется три энергии налетающих частиц (табл.). Концентрация насыщения F-центров $\langle N_F \rangle$ достигается при флюенсе облучения $\sim 3 \times 10^{13}$ ион/см². Дальнейшее облучение приводит как к повышению концентрации $\langle N_F \rangle$ для F₂/F₃⁺-центров окраски (рис. 1, 2), так

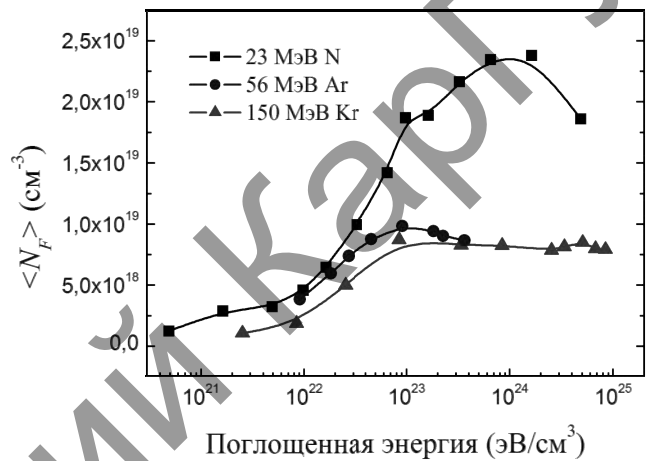
и к образованию крупных агрегатов. Интегральное поглощение (A_{F_n}) уменьшается с энергии 0,5 эВ при флюенсе облучения 3×10^{13} ион/см² до 0,8 эВ при флюенсе облучения 10^{15} ион/см². С увеличением поглощенной энергии количество единичных F-центров будет больше, чем количество комплексных F_n - (F_2 и F_3^+)-центров окраски $F \rightarrow F_n$ (рис. 2).

В кристаллах LiF, облученных ионами Ar и Kr, концентрация F-центров насыщается при поглощенной энергии ниже, чем при облучении ионами N (рис. 3 и 4). Согласно модели, развитой в [4] и [6], наибольший объем $\langle N_F \rangle$ может быть достигнут для неплотных ионов N. При высоком флюенсе облучения ионы азота дают больше информации об окраске, тогда как более тяжелые ионы Ar и Kr формируют в основном неоднородные дефекты, расположенные ниже средней концентрации F-центров окраски (рис. 3, 4).



Поглощенная энергия (эВ/см³)

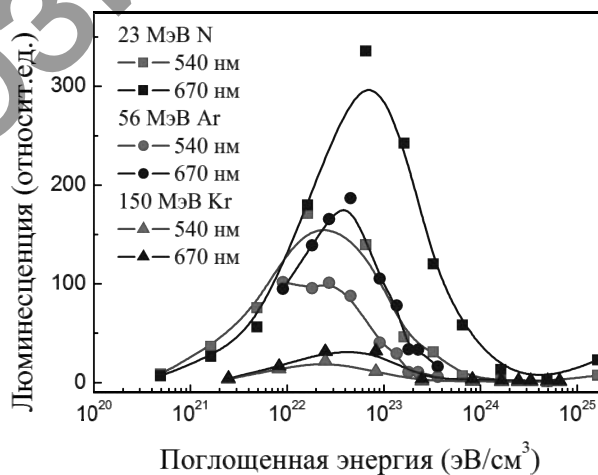
Рисунок 3. Оптическая плотность кристаллов LiF, облученных ионами ¹⁴N с энергией 23 МэВ и ионами ⁸⁴Kr с энергией 150 МэВ. Облучение ионами криптона не ведет к повышению F- и F_n -центров окраски



Поглощенная энергия (эВ/см³)

Рисунок 4. Средняя концентрация F-центров окраски в зависимости от поглощенной энергии для кристаллов LiF, облученных ионами N, Ar и Kr

Облучение кристаллов LiF различными ионами и с энергией поглощения около 10^{24} эВ/см³ снижает абсорбцию в спектрах в интервале от 1,5 до 3,8 эВ (рис. 1), что соответствует различным F_n -центрам, где F_2 - и F_3^+ -центры преобладают. Причиной образования и роста комплексных центров окраски являются зарождение и миграция анионных вакансий (v_a^+) под воздействием облучения [3, 4].



Поглощенная энергия (эВ/см³)

Рисунок 5. Возбуждение люминесценции для F_3^+ -центров (максимум при $\lambda = 540$ нм) и F_2 -центров (максимум при $\lambda = 670$ нм) окраски в зависимости от поглощенной энергии для кристаллов LiF, облученных ионами N, Ar и Kr. Выход люминесценции зависит от параметра ионов и повышается с увеличением dE/dx

F_2^- и F_3^+ -центры окраски имеют максимум поглощения около 445 нм и могут быть разделены только с использованием люминесцентной спектроскопии [3, 7, 8]. Мы анализировали люминесценцию кристаллов LiF, облученных ионами N, Ar и Kr (рис. 5). Для кристаллов LiF, облученных всеми ионами, люминесценция F_2^- и F_3^+ -центров окраски повышается с увеличением энергии поглощения и степени насыщения.

Для всех ионов увеличение люминесценции для F_3^+ -центров окраски (максимум возбуждения $\lambda = 540$ нм) наблюдается при значении поглощенной энергии ниже, чем для люминесценции F_2^- -центров (максимум возбуждения $\lambda = 670$ нм). Повышение люминесценции F_2^- и F_3^+ -центров окраски наблюдается и при такой поглощенной энергии, когда концентрация F_2^- и F_3^+ -центров в спектре поглощения продолжает уменьшаться (рис. 5). Исследование люминесценции при быстром охлаждении показано в работах [7, 8]. Выход люминесценции для F_2^- и F_3^+ -центров окраски для кристаллов, облученных ионами азота, аргона и криптона, повышается с увеличением потерь энергии ионов (dE/dx) (рис. 5). Различие в увеличении интенсивности люминесценции остается открытым вопросом. Montereali и др. наблюдали тушение люминесценции для F_2^- -центров окраски [7]. Скуратов и др. предполагали, что ионы вызывают напряжения, которые влияют на тушение люминесценции [8]. Поэтому для понимания повышения люминесценции для F_2^- и F_3^+ -центров окраски необходимы дополнительные исследования.

Выводы

Для всех ионов концентрация F-центров насыщается при объемной концентрации около 10^{19} см⁻³. При облучении ионами аргона и криптона насыщение происходит при значении поглощенной энергии ниже, чем при облучении ионами азота (эффект влияния потерь энергии dE/dx).

При облучении ионами ¹⁴N поглощенная энергия составляет около 10^{24} эВ/см³, что приводит к повышению образования как F-, так и F_n -центров окраски, а также к росту крупных агрегатов (вакансионных кластеров, коллоидов, и др.).

Спектры поглощения для F_2^- и F_3^+ -центров окраски перекрываются и могут быть разделены только с использованием люминесцентной спектроскопии. В зависимости от флюенса выход люминесценции показывает четкое повышение поглощенной энергии до насыщения. Это справедливо при тушении люминесценции, механизм же появления до сих пор остается неясным.

Список литературы

- 1 Itoh N., Duffy D.M., Khabakshouri S. et al. Making tracks: electronic excitation roles in forming swift heavy ion tracks // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — Vol. 21(474205). — P. 1075–1087.
- 2 Schwartz K., Volkov A.E., Sorokin M.V. Effect of irradiation parameters on defect aggregation during thermal annealing of LiF irradiated with swift ions and electrons // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82(144116). — P. 633–640.
- 3 Dauletbekova A., Schwartz K., Russakova A. et al. LiF crystals irradiated with 150MeV Kr ions: Peculiarities of color center creation and thermal annealing // Nucl. Instr. Meth. B. — 2013. — Vol. 295. — P. 89–93.
- 4 Russakova A., Sorokin M.V., Schwartz K. et al. Color center accumulation in LiF crystals under irradiation with MeV ions: Optical spectroscopy and modeling // Instr. Meth. B. — 2013. — Vol. 313. — P. 21–25.
- 5 SRIM code 2013 based on Ziegler J.F., Biersak J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solid. — New York: Pergamon Press, 1985.
- 6 Sorokin M.V., Schwartz K. et al. Color centers beyond the swift ion ranges in LiF crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2012. — Vol. 285. — P. 24–29.
- 7 Baldaocchi G., Bigotta S., Montereali R.M. Emission decay times of F_2^- color centers in heavily irradiated LiF crystals // Journal of Luminescence. — 2001. Vol. 94–95. — P. 299–303.
- 8 Skuratov V.A., Kirilkin N.S. et al. Depth-resolved photo- and ionoluminescence of LiF and Al₂O₃ // Nucl. Instr. and Meth. B. — 2012. — Vol. 286. — P. 61–66.

А.В.Русакова, А.Т.Ақылбеков

Ауыр және жеңіл жоғарғы энергетикалық иондармен сәулеленген литий фторид кристалында бояу орталықтарының және агрегаттардың түзілуі

LiF кристалдарындағы орталық бояуы жоғарыэнергетикалық азот иондарымен сәулелендіру барысында пайда болуы, аргон және криптонның бөлме температурасындағы (10^{20} – 10^{25} эВ/см³)

энергия жұтылымы) оптикалық спектрометр мен люминесценциялардың қолданылуы барысында анықталды. Барлық зерттеу жұмыстарында көлем концентрациясы F-орталығы 10^{19} см⁻³ құрайды. Литий фторидінің кристалдары азот иондарымен жұту энергиясы 10^{24} эВ/см³ сәулелендіріліп, F біркелкі концентрациясы, сонымен қатар F_n кешенді орталық бояуы ірі агрегаттардың бір мезгілде пайда болуымен төмендейді. Бұндай төмендеу аргон және криптонмен сәулелендіру барысында байқалмайды. Авторлар F_3^+ және F_2 жұтынудың оптикалық спектрінің орталық бояуы ең үлкен (максимум) жұтынуын 445 нм толқын ұзындығына ие болады немесе люминесценцияны қолдану арқылы ғана шектелуі мүмкін екендігін дәлелдеген. Люминесценция тиімділігі әр түрлі иондар үшін төмендеуі энергия жоғалуының өсуіне байланысты.

A.V.Russakova, A.T.Akilbekov

Color centers creation and aggregation in lithium fluoride crystals irradiated with high energy light and heavy ions

Color center creation and aggregation in lithium fluoride under irradiation at room temperature with N, Ar, and Kr ions (with absorbed energy from 10^{20} to 10^{25} eV/cm³) are studied using absorption and luminescence spectroscopy. For all used ions the volume concentration of F centers saturates at the value of about 10^{19} cm⁻³. In LiF irradiated with N ions at absorbed energy above 10^{24} eV/cm³ both the concentration of single F and complex F_n centers decreases due to formation of larger aggregates. Such decrease was not reached for Ar and Kr ions. Prominent in the absorption spectra F_3^+ and F_2 centers have the very close absorption maxima around 445 nm and can be distinguished only using luminescence spectroscopy. The efficiency of F_3^+ and F_2 center luminescence for various ions decreases with increasing energy loss.