

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАДИАЦИОННЫХ И ПРИМЕСНЫХ НАНОДЕФЕКТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ РОСТА ИОННОГО КРИСТАЛЛА

<sup>2</sup>А.В. Леонова, <sup>1</sup>Н.В. Леонова, <sup>3</sup>Л.И. Брюквина, <sup>3</sup>М.Д. Зимин

## DIAGNOSTICS OF PROPERTIES OF RADIATION AND IMPURITY NANODEFECTS IN IONIC CRYSTAL DEPENDING ON CONDITIONS OF CRYSTAL GROWTH

<sup>2</sup>A.V. Leonova, <sup>1</sup>N.V. Leonova, <sup>3</sup>L.I. Bryukvina, <sup>3</sup>M.D. Zimin

Изучена взаимосвязь распределения катионных и анионных примесей и особенностей выращивания кристаллов LiF. Показано, что уменьшение радиационной стойкости кристаллов и многократное увеличение концентрации радиационно-наведенных F, F<sub>2</sub> – центров окраски и более сложных агрегатных центров окраски вызвано распределением примесей, обусловленным особенностями роста.

The interrelation of cation and anion impurities distribution and features of LiF crystal growing are investigated. It is shown that decrease of radiation hardness of crystals and increasing the concentration of the radiation-induced F, F<sub>2</sub> – centers and more complex aggregate color centers are caused by the impurity distribution connected with features of crystal growth.

### Введение

Ионные кристаллы, имеют широкое применение в качестве дозиметров радиационного излучения, лазерных сред, а в последнее время в качестве наведенных фемтосекундными лазерными импульсами микро- и нано-устройств, таких как оптические носители информации, оптические волноводы и другие [Брюквина и др., 2014; Bryukvina et. al., 2014; Брюквина, 2014; Kurobori et. al, 2007]. Люминесцирующие центры окраски (ЦО), наводимые во фторидах щелочных металлов радиационным излучением, и их свойства определяют использование кристаллов в той или иной области. Целью исследования являлось установить взаимосвязь распределения примесей и эффективности образования и степени агрегации ЦО и особенностей роста кристалла.

### Влияние изоморфной совместимости примесных ионов с ионами кристаллической решетки на свойства кристалла LiF

Кристалл LiF–Mg, OH выращивался методом Киропулоса (рис. 1а) на воздухе из сырья марки ОСЧ с добавлением в шихту соли MgF<sub>2</sub>. Содержание магния в кристалле оценивалась по ИК спектрам «свободных» и «возмущенных» магнием ионов гидроксила (ОН<sup>-</sup>) [Stoebe, 1967; Брюквина и др., 1987]. Комплексы Mg<sup>2+</sup>, ОН<sup>-</sup> имеют основные полосы поглощения 3570 и 3610 см<sup>-1</sup>.

Установлено, что в начальной стадии процесса роста кристалла комплексы Mg–ОН встраиваются в кристалл в большей концентрации, чем ионы замещения «свободного» гидроксила ОН<sup>-</sup> (полоса 3730 см<sup>-1</sup>) (рис. 1, б). В спектре кристалла конечной стадии роста, наоборот, полоса 3730 см<sup>-1</sup> становится больше, чем вначале, и больше, чем полосы Mg–ОН (рис. 1, в). Измерения ИК спектров производились с помощью Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70.

Объяснение этому экспериментальному факту можно дать с точки зрения двух причин: изоморфизма и накопления примесей в расплаве при открытом способе выращивания методом Киропулоса на воздухе. Ионы Li<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> имеют одинаковые ионные радиусы: около 0.078 нм. Это означает, что ионы магния могут образовывать твердый раствор

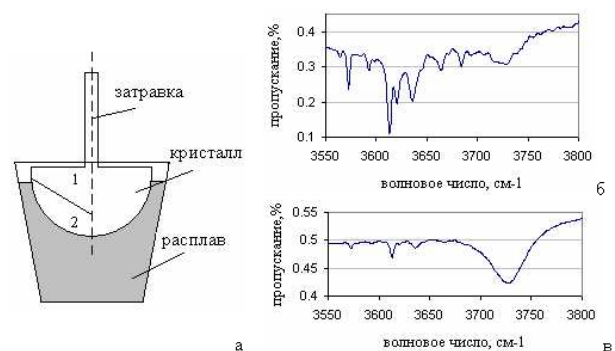


Рис. 1. а – метод Киропулоса выращивания кристалла LiF с примесью магния, б – ИК спектры при КТ колебаний ионов гидроксила в начальной части кристалла (часть 1 на рис. 1, а) и в – в конечной части кристалла (часть 2 на рис. 1, а).

замещения и встраиваться в решетку LiF, не деформируя ее. Степени электроотрицательностей элементов литий и магний также близки (0.99 и 1.31). Также магний легко образует гидроксид Mg(OH)<sub>2</sub>. Ионы гидроксила образуются в результате термического разложения молекул воды водяного пара в атмосфере. Поэтому в кристалл LiF изоморфно встраиваются комплексы типа Mg<sup>2+</sup>ОН<sup>-</sup>V<sub>c</sub><sup>-</sup>. Катионная вакансия V<sub>c</sub><sup>-</sup> компенсирует избыточный положительный заряд иона магния в LiF.

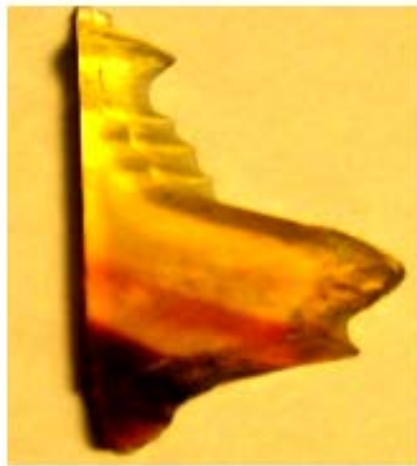
Увеличение времени выдержки расплава на воздухе приводит к обогащению его не только гидроксидом (полоса 3730 см<sup>-1</sup> растет), но и кислородом. По мере роста кристалла и замещения лития магнием избыток лития оказывается в расплаве и происходит реакция взаимодействия: 4Li+O<sub>2</sub>=2Li<sub>2</sub>O. Образование окиси лития Li<sub>2</sub>O и растворение ее в расплаве LiF приводит к обогащению расплава O<sup>2-</sup> ионами. Наличие в расплаве одновременно двухвалентных ионов магния и кислорода приводит к появлению в кристаллической решетке Mg<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> комплексов замещения. Следствием образования новых комплексов является «связывание» ионов магния в комплексы преимущественно с кислородом, а не с гидроксидом. Поэтому полосы магний-гидроксил 3570 и 3610 см<sup>-1</sup> уменьшаются в интенсивности в конце роста кристалла.

**Эффективность агрегации ЦО в зависимости от накопления примесей в расплаве**

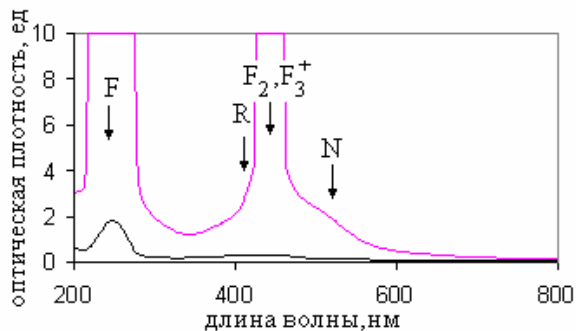
LiF был выращен методом Киропулоса на воздухе. Сырье марки ХЧ ИКК содержало примеси Mg в концентрации 0.0015 вес %, Si, Fe и Al не более 0.01 вес %. Выращенный кристалл был облучен  $\gamma$ -излучением с дозой  $5 \cdot 10^7$  Р. На рис. 2, а представлена фотография вертикального скола неоднородно окрашенного кристалла (вверху снимка – затравка, внизу снимка – конечная часть кристалла) с градиентом суммарной концентрации ЦО (в вертикальном направлении).

Спектры поглощения были получены с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950.

Суммарная концентрация ЦО увеличивается в направлении от верха к низу кристалла. Поскольку кристалл облучался одной и той же дозой излучения, то градиент окраски связан только с градиентом примеси. Известно, что примеси накапливаются в расплаве со временем роста. Это обусловлено тем, что температура расплава понижается, на границе расплав-кристалл существует слой концентрационного переохлаждения, в котором накапливаются примеси, оттапливаемые растущей гранью кристалла. Об увеличении концентрации кислородных примесей в расплаве в конце роста свидетельствуют спектры поглощения в УФ и видимой области [Егранов, Раджабов 1992; Freytag, 1964; Shardanand, 1969] (рис. 3 а).



а



б

Рис. 2. а – скол  $\gamma$ -облученного кристалла LiF, б – спектры поглощения верхней светлой (нижний спектр) и нижней темной (верхний спектр) частей кристалла LiF, изображенного на рис. 2, а.

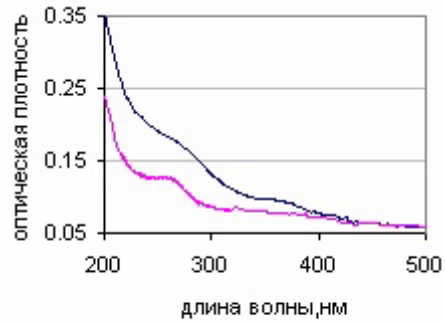


Рис. 3 а

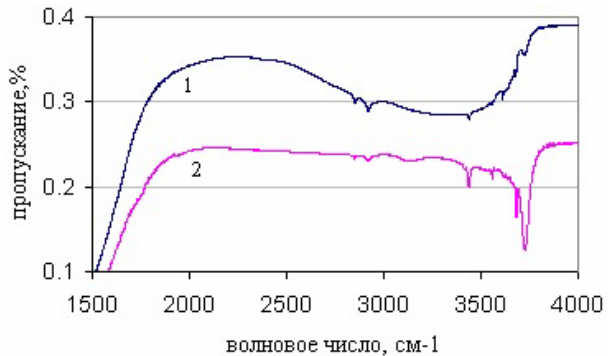


Рис. 3 б

Рис. 3. а – спектры поглощения (УФ, видимая область) светлой части (нижний спектр) и темной части (верхний спектр), б – ИК спектры светлой части (кр. 1), темной части (кр. 2).

В конечной части расплава происходит взаимодействие катионных Mg, Si, Fe, Al и анионных примесей с образованием гидроокисей, окисей и других сложных соединений. Часть примесей выпадает в осадок в расплав, часть – встраивается в решетку, образуя не только твердый раствор замещения, но и твердый раствор внедрения. Сужение кристалла в конце роста означает, что из-за примесей температура расплава понизилась настолько, что рост прекратился (рис. 2, а). ИК спектры облученного кристалла подтверждают это. В верхней части (рис. 3, кр. 1) происходит образование комплексов с водородной связью типа  $\text{OH} \dots \text{F}_i^0$  [Алексеев, 1980]. Это происходит в случае, когда ионы гидроксила образуют твердый раствор замещения. ИК спектр (рис. 3, кр. 2) свидетельствует о вхождении гидроксила преимущественно в виде твердого раствор внедрения. В таком случае посторонние примеси находятся возле замещающих ионов гидроксила, обеспечивая наличие более стабильных к радиационному воздействию комплексов. Поэтому в спектре (рис. 3, кр. 2) нет полосы водородной связи  $\text{OH} \dots \text{F}_i^0$  ( $3000\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$ ).

При радиационном облучении кристалла происходит распад примесных соединений и ионов. Продукты радиационного разложения этих соединений являются поставщиками дополнительного количества анионных и катионных вакансий, электронов. Эти дополнительные дефекты участвуют в образовании и агрегации ЦО, увеличивая их многообразие и усложняя структуру. Также происходит увеличение концентрации F и  $F_2$  центров. Срав-

нение спектров (рис. 2, а) позволяет сделать вывод об увеличении в 10 и более раз концентрации  $F$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  (N) центров окраски при накоплении примесей в кристалле.

Таким образом, особенности роста кристалла LiF оказывают непосредственное влияние на распределение примесей и на радиационную устойчивость кристалла и степень агрегации центров окраски в радиационно-обработанных кристаллах. Продукты радиационного разложения примесных нанок комплексов, металлургические и кислородсодержащие примеси являются поставщиками дополнительного количества примесных анионов и катионов, анионных и катионных вакансий, а также электронов. Дополнительные элементарные точечные дефекты участвуют в образовании и агрегации центров окраски, увеличивая концентрацию  $F$  и  $F_2$  центров и более сложных агрегатных центров окраски.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев П.Д., Баранов Г.И. Образование водородной связи в кристаллах LiF-OH при облучении  $\gamma$ -излучением  $Co^{60}$  // ФТТ. 1980. Т. 22, № 4. С. 1213–1214.

Брюквина Л.И., Липко С.В., Кузнецов А.В., Мартынович Е.Ф. Структурная модификация фторида лития в процессе образования центров окраски фемтосекундными лазерными импульсами // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 6. С. 675–680.

Брюквина Л.И. Особенности распространения высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в щелочных и щелочноземельных фторидах. // Сб. ст. по материалам XX междунар. науч.-практ. конф. «Естественные и математические науки в современном мире», № 7 (19), С. 51–58. Новосибирск: изд. «СибАК», 2014. 106 с. <http://sibac.info/15307>

Брюквина Л.И., Хулугуров В.М. Влияние примеси магния на локальные колебания U-центров в решетке LiF // ФТТ. 1987. Т. 29, № 5. С. 1525–1526.

Егранов А.В., Раджабов Е.А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочногалогенидных кристаллах. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. 161 с.

Bryukvina L.I., Pestryakov E.V., Kirpichnikov A.V., Martynovich E.F. Formation of color centers and light scattering structures by femtosecond laser pulses in sodium fluoride // Optics Communications. 2014. V. 330. P. 56–60.

Freytag E. Absorptionsmessungen an OH<sup>-</sup> - dotieren NaF - kristallen in Vakuumultraviolett // Z. Physik. 1964. Bd. 177, N 2. P. 206–214.

Kurobori T., Sakai T., Aoshima S. A narrow band, green-red colour centre laser in LiF fabricated by femtosecond laser pulses // Phys. stat. sol. (a). 2007. V. 204, N 3. P. 699–705.

Shardanand // Absorption Cross Sections of O<sub>2</sub> and O<sub>4</sub> between 2000 and 2800 Å // Phys. Rev. 1969. V. 186. P. 5–9.

Stoebe T.G. Influence of OH<sup>-</sup> ions on infrared absorption and ionic conductivity in lithium fluoride crystals // J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28, N 8. P. 1375–1382.

<sup>1</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Иркутск, Россия