АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи УДК 538.9:535.34

МУССАЕВА МАЛИКА АНВАРОВНА

РАДИАЦИОННО – ИНДУЦИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ LIF И СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ SiO₂

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук (DSc)

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор Э.М. Ибрагимова

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5	
ГЛАВА І. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ		
ХАРАКТЕРИСТИКАХ НАНОЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛАХ LiF И		
В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ SiO ₂	24	
§1.1. Теория рассеяния света металлической наночастицей в		
диэлектрической среде	24	
§1.2. Получение и характеризация наночастиц и наноструктур		
§1.3. Образование и свойства наночастиц в силикатном стекле		
§1.4. Способы получения и свойства коллоидов и наночастиц		
кристаллах LiF	38	
§1.5. Анализ выявленных проблем и постановка цели и задач		
исследования	46	
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА		
ЭКСПЕРИМЕНТОВ	52	
§2.1. Характеристики монокристаллов LiF	52	
§2.2. Характеристики силикатного стекла	52	
§2.3. Методика создания наночастиц в твердом диэлектрике при		
облучении ионизирующими излучениями	53	
§2.4. Методика выделения вклада наночастиц в спектры оптического		
поглощения и отражения	60	
§2.5. Методика измерения ИК-спектров поглощения и отражения	62	
§2.6. Методика исследования люминесценции наночастиц в		
диэлектрике	63	
§2.7. Рентгеноструктурный и фазовый анализ кристаллического и		
стеклообразного диэлектрика с наночастицами	64	
§2.8. Методика измерения микротвёрдости		
§2.9. Сканирующая электронная микроскопия поверхности		
диэлектриков с наночастицами	67	
§2.10. Локальный рентгенофлуоресцентный элементный анализ	67	
§2.11. Методика измерения объемной и поверхностной		
электропроводности диэлектриков	68	
§2.12. Обоснование выбора методов исследования наночастиц в		
диэлектриках		
ГЛАВА III. РАДИАЦИОННО–ИНДУЦИРОВАННЫЕ		
НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ		
LiF	72	
§3.1. Спектры рентгеновской дифракции	72	

§3.2. Микротвёрдость	76	
§3.3. Оптические и ИК спектры		
§3.4. Спектры люминесценции	102	
§3.5. Электропроводность	109	
§3.6. Сканирующая электронная микроскопия и локальный		
элементный анализ		
§3.7. Выводы к главе III	118	
ГЛАВА IV. РАДИАЦИОННО–ИНДУЦИРОВАННЫЕ		
НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В СТЕКЛАХ НА		
OCHOBE SiO ₂	121	
§4.1. Спектры рентгеновской дифракции	121	
§4.2. Микротвердость	128	
§4.3. Спектры оптического поглощения	132	
§4.4. Спектры люминесценции	137	
§4.5. Выводы к главе IV	148	
ГЛАВА V. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ		
НАНОСТРУКТУР ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТЕКЛАХ ПРИ		
РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ПОТЕНЦИАЛ		
ПРИМЕНЕНИЯ	151	
§5.1. Нанофазы диэлектрических оксидов бария		
§5.2. Микротвердость		
§5.3. Спектры оптического поглощения		
§5.4. Спектры люминесценции	166	
§5.5. Электропроводность	100	
85.6 Нано- и микроинтерфейсы с силикатной матрицей	169	
30.0. Hunde in which being a communication was builded	169 173	
§5.7. Характеристики наночастиц оксидов свинца в силикатном	169 173	
§5.7. Характеристики наночастиц оксидов свинца в силикатном стекле.	169 173 178	
 §5.7. Характеристики наночастиц оксидов свинца в силикатном стекле	169 173 178 186	
§5.7. Характеристики наночастиц оксидов свинца в силикатном стекле	169 173 178 186 190	
§5.7. Характеристики наночастиц оксидов свинца в силикатном стекле	160 169 173 178 186 190 194	
§5.7. Характеристики наночастиц оксидов свинца в силикатном стекле	160 169 173 178 186 190 194	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и востребованность темы диссертации. В последнее время во всем мире большое внимание уделяется наноструктурным материалам с уникальными функциональными свойствами, такими как эффективный катализ, интенсивная люминесценция, высокая электропроводность и гигантский парамагнетизм. Они основаны на трех эффектах: высокое отношение поверхности к объему при количестве атомов в наночастице в пределах 10³–10⁶, внутренний и внешний квантоворазмерные эффекты, а также сильные электродинамические взаимодействия в металлической наночастице (поверхностный плазмонный резонанс) и между ними в диэлектрической среде.

В мире актуальной проблемой нанофизики является выяснение механизмов образования и взаимодействия электропроводящих наночастиц разной формы в диэлектрических матрицах, а также процессов на интерфейсах нанометалл-диэлектрик. Создание устойчевых наноструктур имеет важное значение в области нанотехнологий.

В нашей республике развивается атомная и возобновляемая энергетика и разрабатываются технологии создания новых наноструктурных материалов для энергетики. Поэтому актуальны исследования наночастиц легких и тяжелых металлов в диэлектрических кристаллах и стеклах и по разработке нанокомпозитов на основе радиационных технологий при контроле фазового состава и характеристик, предназначенных для функционирования в радиационных полях. Направления этих фундаментальных исследований и разработок отражены в Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 годы¹.

Данное диссертационное исследование служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-4512

¹Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 07 февраля 2017 г. «Стратегию действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017–2021 годах».

от 1 марта 2013 года «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии», № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021гг.», Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности», а также вдругих нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике II. «Энергетика, энерго- и ресурсосбережение».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Исследования по созданию новых оптических материалов многоцелевого базе щелочно-галоидных кристаллов, назначения на таких как LiF. проводятся ведущими мировыми научными центрами высшими И образовательными учреждениями, в том числе, Институтом физики и (Эстония), Тартуским университетом Государственным оптическим Томским институтом, политехническим университетом (Россия), Евразийским национальным университетом (Казахстан), Криворожским национальным университетом и Институтом монокристаллов (Украина), Политехническим университетом (Франция), Ок-Риджской Национальной Лабораторией (США), Университетом "Ла Сапиенца" (Италия).

Разработки радиационно-стойким радиационному ПО стеклам, окрашиванию разных проводятся Научностекол составов В исследовательском технологическом институте оптического И

²Обзор зарубежной научной литературы по теме диссертации: http://journals.ioffe.ru; https://elibrary.ru; https://www.springer.com; https://www.journals.elsevier.com; https://journals.jsap.jp; https://ur.booksc.eu; https://iopscience.iop.org; https://www.rsc.org; https://www.sciencedirect.com; https://www.tandfonline.com; https://www.semanticscholar.org и на основе других источников.

материаловедения, Государственном оптическом институте, Физикотехническом институте им. А.Ф. Иоффе, Институте химии силикатов, Московском государственном университете, Физическом институте РАН, Уральском государственном техническом университете (Россия), Институте физики твердого тела (Латвия), Институте физики НАН Беларуси (Минск), Университете Шизуока (Япония), Центре атомных исследований Бхабхи (Индия), Национальной лаборатории Oak Ridge (США), Исследовательском центре Фраскати (Италия), ядерных институтах (Германия), Институте физики твердого тела (Китай) и других учреждениях.

Систематически изучены физические характеристики коллоидных и наноразмерных частиц металлов в твердой, газовой и жидкой средах, они классифицированы в зависимости от геометрической формы и размерности структурных элементов. На примере модельных щелочно-галоидных кристаллов и силикатных стекол установлено, что структурные, оптические и электрические характеристики наночастиц отличаются от объемных характеристик из-за изменения энергетического спектра.

В настоящее время во многих странах мира ведутся широкомасштабные исследования по одному из приоритетных направлений ядерной энергетики радиационному материаловедению для обеспечения функционирования ядерно-физических И энергетических установок, В TOM числе разрабатываются радиационно-стойкие радиационно-чувствительные И модификации материалы, радиационные технологии твердотельных наноматериалов, обеспечивающие надежное функционирование приборов и оборудований в полях ионизирующих излучений.

Степень изученности проблемы. Исследованиями структуры щелочногалоидных ионных кристаллов LiF и оптических свойств кварцевого и силикатного стекла занимаются многие ученые ведущих научных центров мира, например, российские (И.П. Суздалев, В.В. Климов, А.И. Гусев, А.А. Воробьев, Е.В. Колонцова, Е.Ф. Мартынович, Е.А. Раджабов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына, В.М. Рейтеров, Б.Д. Лобанов, А.Ф. Зацепин, Р.А.

Андриевский, В.В. Варгин, Г.В. Бюргановская, Н.Ф. Орлов, В.С. Кортов, Г.О. Карапетян, А.В. Амосов, Г.Т. Петровский, С.М. Бреховских, В.П. Пух, В.А. Тюльнин, Л.М. Ланда, Д.М. Юдин), латвийские (К.К. Шварц, Е. Котомин, А.И. Попов, Ю.А. Экманис, А. Силинь), эстонские (Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик), украинские (И.С. Радченко, Г.Г. Бондаренко), грузинские (Э.Л. Андроникашвили, М.Г. Абрамишвили), белорусские (Ф.Ф. Комаров, О.Н. Билан, Н.Г. Черенда), немецкие (G. Mie, U. Kreibig, H. Gleiter, C. Trautmann), американские (F.W. Clinard, J.R. Hobbs, H. Gao, Fleischer, M.B., P. Wiks, D.L. Griscom, K. Strauda, D. Mackey), японские (K. Kubo, Y. Akashi, Y. Yoneda, N. Itoh, R. Yokota, A. Beshey, N. Sogi, M. Tashiro, S. Saki), французские (F. Beuneu), великобританские (Т. Young, М. Stoneham), итальянские (G. казахстанские (А.Т. Акилбеков, Baldacchini, R.M. Montereali), А.К. Даулетбекова), узбекистанские (акад. С.В. Стародубцев, акад. Ш.А. Вахидов, акад. П.К. Хабибуллаев, акад. М.С. Юнусов, акад. У.Х. Расулев, акад. М.Х. Ашуров, акад. А.Т. Мамадалимов, Б. Каипов, Э.М. Гасанов, Э.М. Ибрагимова, Б.Л. Оксенгендлер, С. Джуманов, И. Нуритдинов, Ж.Д. Ибрагимов, И.Х. Абдукадырова, М.И. Муминов, С.С. Касымова, М.А. Касымджанов, Б.Е. Умирзаков, Н.Н. Тураева, Д.А. Ташмухамедова, Г. Абдурахманов, Б.Г. Атабаев) и другие специалисты.

В подробно настоящее время достаточно исследованы как экспериментально, так и теоретически кристаллы LiF в качестве оптического для ультрафиолетового диапазона. Установлено, материала что под действием ионизирующих излучений в LiF эффективно формируются различные стабильные центры окраски, обладающие высоким выходом люминесценции при комнатной температуре. Определены возможности использования LiF в качестве радиодозиметрического материала в лазерном приборостроении в качестве активной среды и материала для пассивных затворов, при создании высоконелинейных фоточувствительных сред и носителей информации на их основе, дифракционных решеток, активных волноводов и других оптических элементов. Доминирует концепция распада

образованием дефектов. экситонов С точечных И агрегатных Экспериментальные оптические спектры после облучения приписываются электронным переходам, a рассеяние OT металлических коллоидов описывается только теоретически. По этой же концепции определены механизмы образования и условия стабилизации в массивных стеклах и потери в волоконных световодах (квазиодномерных). Высокое практическое значение имеет получение свинцовых микро- и нанонитей в стеклянной матрице, обладающих в определенных условиях сверхпроводимостью.

В то же время остаются нерешенными некоторые проблемы. Созданная теория, описывающая металлические коллоиды и наночастицы в щелочногалоидных кристаллах и в диэлектрических стеклах, еще не получила адекватного подтверждения в экспериментах по наведению центров окраски облучениями. До сих пор заряженные агрегаты анионных вакансий и коллоиды металлов неоднозначно определены в оптических спектрах, облученных или аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллов. Свойства интерфейсов нанометалла в кристаллической или стеклянной диэлектрической матрице изучены недостаточно: не были проведены комплексные исследования взаимосвязи кристаллической структуры наночастиц и их морфологии (размеры и форма) и электронной структуры облученного нанокомпозита (оптические спектры и электропроводность), параметров различных видов ионизирующих излучений влияния на образование возможных нанофазных включений в кристаллической и стеклянной матрицах.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института ядерной физики АН РУз по темам: Ф-2.1.2 «Структура, электрофизические, магнитные и механические свойства многокомпонентных нестехиометричных материалов при терморадиационных воздействиях» (2003–2007); 4-04 «Индуцированные

гамма-излучением реактора изменения структуры и оптических свойств кристаллов LiF, ZnSe» (2004–2005); 2-06 «Радиационно-индуцированное формирование наноструктур» (2006–2007); А5-049 «Разработка способов радиационной обработки драгоценных и полудрагоценных камней с целью усиления их цвета и повышения качества» (2006–2008); ФА-Ф2-Ф068 «Радиационная инженерия наноструктурных материалов» (2008–2011); ФА-Ф2-Ф120 «Электронные свойства И радиационная модификация низкоразмерных высокотемпературных сверхпроводников, полупроводниковых гетероструктур, металлов и их оксидов» (2012–2016); ОТ Ф2-26 «Механизмы формирования функциональных наноструктур в пучке электронов» (2017–2020);

Целью исследования является выяснение механизмов образования наночастиц и формирования наноструктур в модельной диэлектрической кристаллической и стеклянной матрице с ковалентной и ионной химической связью при воздействии ядерных излучений и пучков заряженных частиц.

Задачи исследования:

выяснение условий (тип частиц, энергия, поток, флюенс) эффективного создания наночастиц в щелочно-галоидных кристаллах и стеклянной матрице при длительном облучении в воздушной среде гамма-квантами ⁶⁰Со и смешанным потоком нейтронов и гамма-лучей реактора BBP-CM, а также пучками ускоренных протонов в вакууме и электронов на воздухе;

определение кристаллической структуры, размеров, формы и ориентации наночастиц Li в кристаллах LiF, наночастиц примесной фазы тяжелого металла (Ba, Pb) и его оксида в стеклянной матрице SiO₂;

определение локальной микро- и нано-нестехиометрии элементного состава облученной поверхности кристалла и стекла;

установление зависимости микротвердости приповерхностного слоя кристаллов LiF и стеклянной матрицы SiO₂ от характеристик наночастиц Li и наночастиц примесной фазы на основе тяжелого металла (Ba, Pb) и оценка глубины этого слоя;

определение полосы экстинкции (поглощения+рассеяния), смещающейся по длине волны в зависимости от дозы облучения, и оценка размеров и размерности наночастиц;

определение энергии и заселенности уровней электронной структуры по оптическому поглощению, фото- и гамма-люминесценции, отражению, пропусканию до и после облучения;

выявление анизотропии оптического поглощения несферических, низкоразмерных металлических наночастиц с трех сторон в кристаллах LiF в виде куба после облучения гамма-лучами и электронами;

определение влияния размеров/формы наночастиц на основе легчайшего металла Li и тяжелых металлов (Ba, Pb) на поверхностную электропроводность (в координатах Мотта) кристалла LiF и стекла SiO₂ и расчет энергии активации прыжков.

Объектами исследования являются наночастицы и наноструктуры в модельных монокристаллах LiF высокого качества с ионной связью, в высокочистом кварцевом стекле (SiO₂) с ковалентной связью и легированном стекле (SiO₂–Na, K, Ba), в хрустальном стекле (SiO₂–PbO).

Объектами исследования являются наночастицы и наноструктуры в модельных монокристаллах LiF высокого качества с ионной связью, в высокочистом кварцевом стекле (SiO₂) с ковалентной связью и легированном стекле (SiO₂–Na, K, Ba), в хрустальном стекле (SiO₂–PbO).

Предметом исследования являются механизмы образования наночастиц и наноструктур из 0-1-2-3-мерных дефектов в ионной кристаллической и стеклянной диэлектрической матрице при воздействии ядерных излучений и пучков ускоренных заряженных частиц, зависимости свойств от структуры и состава в микро- и наноразмерном масштабе.

Методы исследования. Комплекс поверхностно-чувствительных методов: рентгено-флуоресцентный анализ элементного состава, рентгенодифракционный анализ структуры и фазового состава; инфракрасная и электронная микроскопия, оптическое и ИК отражение, определение микротвердости, электропроводности, а также объемные методы: гаммалюминесценция, фотолюминесценция, оптическая и ИК спектроскопия поглощения и пропускания; расчеты размеров наночастиц.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлено образование наночастиц Li в LiF при облучении γ - лучами дозой >10⁸ P и флюенсом электронов до 10¹⁷ эл/см², собирающихся в виде параллельных электропроводящих микронитей (при γ - облучении) и отдельных островков (при облучении 4 МэВ электронами), увеличение примесной фазы LiOH при γ - облучении в остановленном реакторе, которые приводят к увеличению интенсивности гамма люминесценции F_4^+ - центров и росту вклада излучательной термостимулированной рекомбинации на интерфейсе Li-нанометалл-LiF-диэлектрик;

предложено использование бесцветных кристаллов LiF в качестве оптических детекторов поглощенной дозы в интервале 10⁴–10⁵ Гр ү-излучения остановленного реактора с учетом образования (сегрегации) нановключений примесной фазы LiOH;

впервые обнаружены нанокристаллические включения кристобалитов в чистом SiO₂ стекле, BaO и BaSiO₃ в барий-содержащих стеклах, установлен их радиационно-индуцированный рост и преимущественная укладка, приводящие к упрочнению поверхности и изменению микротвердости;

показано, что облучение γ- квантами и электронами 4 и 8.5 МэВ силикатного стекла с примесями щелочных металлов, оксидов Ва и Рb приводит к образованию стабильных центров окраски, красному сдвигу края поглощения, созданию наночастиц размерами от 15 до 30 нм, ограниченными сжимаемостью сетки стекла;

в γ- облученном кварцевом стекле обнаружены нанокристаллиты αкварца, кристобалита и тридимита, в хрустале – молекулярные кристаллиты PbO и BaO, в силикатных стеклах – нанокристаллиты BaO₂ и перовскита BaSiO₃ размерами от 8 до 30 нм, которые следует учитывать в дозиметрии,

изменения оптических спектров стекол вызваны индуцированной поляризацией наночастиц на интерфейсе металл-диэлектрик, где в результате сегрегации образуется двойной электрический слой;

выявлено, что облучение чистого кварцевого стекла быстрыми нейтронами флюенсами выше 10^{19} см⁻² в реакторе в воде и протонами флюенсами до $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² в вакууме создает термопики смещения, где вырастают нанокристаллиты тридимита и кристобалита, которые обусловливают интенсивные резонансы в УФ- поглощении;

предложен способ раздельной дозиметрии потоков гамма-излучения реактора в присутствии/отсутствии быстрых нейтронов с помощью плавленого кварца.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

впервые предложено использовать γ- излучение остановленного реактора с широким спектром энергий для научных исследований и разработок технологий радиационной модификации твердых тел без наведения радиоактивности;

разработана методика измерения и определения интенсивности γ излучения остановленного реактора (~26 Гр/с) с помощью оптических детекторов поглощенной дозы в интервале 10^4 – 10^5 Гр (кристаллов LiF или SiO₂–BaO стекол), градуированных на сертифицированном квазистационарном ⁶⁰Со γ - источнике;

определен квазистационарный поток ионизирующего излучения 0.6 Гр/с в мокром хранилище топлива ядерного реактора, который можно использовать для стерилизации материалов/изделий в герметичной упаковке.

Достоверность результатов исследования обосновывается применением комплекса взаимодополняющих современных и хорошо зарекомендовавших себя поверхностно-чувствительных аналитических методов, большой статистикой и хорошей воспроизводимостью измерений; логичностью и непротиворечивостью результатов и выводов общим физическим представлениям о физике наноструктур и наночастиц, взаимодействиях диэлектриков с заряженными частицами, нейтронами и гамма-излучениями, сопоставлением их с физическими теориями, закономерностями и моделями.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость работы заключается в систематическом комплексном исследовании механизмов образования наночастиц из радиационных дефектов разной размерности путем радиолиза и сегрегации, получении информации, полезной для развития направления радиационной физики наноструктур и наноматериалов в области физики конденсированного состояния.

Практическая значимость полученных результатов исследований заключается в потенциале их применения для разработки нано- и микроструктурированных электродов в современных литиевых аккумуляторах, сцинтилляторных и рентгеновских детекторов с наночастицами.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по исследованию радиационно-индуцированных наноструктур в кристаллах LiF и стеклах на основе SiO₂:

установление образования в LiF наночастиц Li, собирающихся в виде параллельных электропроводящих микронитей при облучении γ - лучами и в виде отдельных островков при облучении 4 МэВ электронами, увеличение примесной фазы LiOH при γ - облучении в остановленном реакторе, использованы зарубежными исследователями (ссылки в международных научных журналах Technical Physics Letters, 2019.Vol.45. No.7. pp. 679–682; Physical Chemistry Chemical Physics, 2021. 23(17) pp.10384–10394; Scientific Reports, 2016. 6:25435. pp.1–6). Использование научных результатов позволило объяснить радиационные эффекты в термолюминесцентном дозиметре на основе LiF-Mg и Ti и образование кластеров Li в расплаве LiCl-Li;

предложеный оптический детектор поглощенной дозы у- излучения на основе бесцветных кристаллов LiF, а также обнаружение в γ - облученном кварцевом стекле нанокристаллитов α- кварца, кристобалита и тридимита, в хрустале – молекулярных кристаллитов PbO и BaO, в силикатных стеклах – нанокристаллитов BaO_2 и перовскита $BaSiO_3$, а также изменения оптических спектров стекол, вызванные индуцированной поляризацией наночастиц на интерфейсе металл-диэлектрик, где образуется двойной электрический слой, использованы ФRN AH PY3 на уникальном научном объекте В «Исследовательский ядерный реактор» для дозиметрии больших доз, а также прикладных проектов ФА-А3-Ф004 «Разработка методов В рамках оптимизации топливных циклов и контроля параметров ядерного реактора ВВР-СМ ИЯФ АН РУз» (2018–2020), ФА-А14-Ф062 «Постконверсионное улучшение эксплуатационных параметров исследовательского реактора BBP-СМ» (2009–2011) (Письмо Академии наук Республики Узбекистан №31-2115-376 от 30.06.2020 г. Патент РУз № ІАР 2009 0114 от 23.04.2009. 2010. №4 (108). с.13.). Использование научных результатов позволило сравнить расчетную оценку потоков нейтронов и сопутствующего у- излучения во всех вертикальных каналах с экспериментальными значениями дозиметрии и повысить точность определения длительности и дозы облучения, а также разработке радиационной технологии облагораживания природных драгоценных минералов в реакторе BBP-CM;

обнаружение нанокристаллических включений кристобалитов в чистом SiO_2 стекле, BaO и BaSiO₃ в барий-содержащих стеклах, установление их ориентированной радиационно-индуцированного роста И укладки использованы зарубежными исследователями (ссылки в международных научных журналах: Glass Physics and Chemistry, 2015. Vol. 41. No. 4. pp. 385-388; Strength of Materials, 2011. Vol. 43. No. 1. p.109–112.; Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004, 12:569–572). Использование на учных результатов позволило объяснить влияние высоких доз облучения электронами наструктуру и состав пленок, нейтронами объемное расширение решетки И на кварца; 15

экспериментально обнаруженное окисление и диспропорционирование на границах аморфного SiO₂/Si после γ- облучения, влияние термической обработки на микротвёрдость кварцевого стекла, реакторного излучения на микротвердость авиалей типа CAB-1;

предложенный способ раздельной дозиметрии потоков гамма-излучения реактора в присутствии/отсутствии быстрых нейтронов с помощью плавленого кварца был использован для метрологических исследований экспериментального канала исследовательского ядерного реактора ОР мощностью 0.1-300 кВт на опытной базе НИЦ «Курчатовский институт» (ссылки в международных научных журналах: Measurement Techniques, 2021, vol. 64, pp.244–249; Journal of Nuclear Materials, 2013, vol. 443. pp.393–397; Journal of Advanced Concrete, 2018, vol. 16. Lssue 5. pp.191–209). Использование научных результатов позволило определить вклад поглощенной дозы гамма-излучения в общую поглощенную дозу при облучении в реакторе в установившемся режиме и в режимах повышения и понижения мощности реактора ОР.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 25 международных и республиканских научных конференциях.

Публикация результатов исследований. По теме диссертации опубликованы 48 научных работ, из них 1 патент, 22 статьи в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, из которых 15 в зарубежных научных журналах.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 225 страниц.

Список опубликованных работ:

1. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Спектры поглощения и гаммалюминесценции облученных стекол и кристаллов SiO₂ с пленочным

покрытием // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2002. – № 5–6 (4). – С. 340–345. (01.00.00. №5).

- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Muminov M.I., Vahidov Sh.A. Radiation Resistance and Mechanical Stability of SiO₂–BaO - Based Glass Coatings for Space Solar-Cell Panels // Glass Physics and Chemistry. – Saint Petersburg (Russia), 2004. –Vol. 30, No 3. – pp. 226–229. (№11. Springer; IF=0.883).
- Mussaeva M.A., Kalanov M.U., Ibragimova E.M., Muminov M.I. The Influence of Irradiation on the Microhardness and Photoluminescence of SiO₂ // Glass Physics and Chemistry. – Saint Petersburg (Russia), 2006. –Vol. 32, No 5. – pp. 516–523. (№11. Springer; IF=0.883).
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Kalanov M.U., Muminov M.I. Formation of nanodefects in LiF crystals at gamma-irradiation // Physics of the solid state. – Saint Petersburg (Russia), 2006. – Vol 48, – No 12. – pp. 2295–2299. (№11. Springer; IF=0.925).
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Muminov M.I. Reactor radiation dosimetry using fused quartz // Atomic Energy. – Moscow, 2006. – Vol.100.– No 3. – pp. 210–214. (№11. Springer; IF=0.18).
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Muminov M.I. Determination of γ ray flux in a stopped WWR-SM reactor from the color- center formation in LiF // Atomic Energy. – Moscow, 2006. – Vol.100. – No 5. – pp. 365–369 (№11. Springer; IF=0.18).
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Mukhamedshina N.M., Muminov M.I., Baitelesov S.A., Dosimbaev A.A. Determination of the neutron flux and γradiation in the core of operating and shut-down reactors using quartz glasses and element monitors // Atomic Energy. – Moscow, 2008. – Vol.105. –No 3. – pp. 208–213. (№11. Springer; IF=0.18).
- Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н. Образование наночастиц при взаимодействии радиационных точечных дефектов в кристаллах LiF // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2011. – № 1. – С. 29–31 (01.00.00. №7).

- Ибрагимова Э.М., Муссаева М.А., Каланов М.У., Рустамова В.М. Радиационно индуцированные нанокристаллиты в чистом кварцевом и бариевом стекле // Известия высших учебных заведений. Физика. – Томск (Россия), 2011. –№ 1/2(54). – С. 288–293. (№1. Web of Sciences; IF=0.268).
- Ibragimova E.M., Mussaeva M.A. Electron structure modification of interfaces in SiO₂ glass with PbO nanoparticles at gamma-irradiation // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. –American Scientific Publishers (USA), 2012. –Vol.12, No11. – pp. 8818–8821 (№26. Academic Journals Database; IF=1.354).
- Ibragimova E.M., Mussaeva M.A., Kalanov M.U., Mukhamedshina N.M., Sandalov V.N. Lithium nanoparticles in lithium fluorite crystals // Journal of Physics: Conference Series. – Bristol (UK), 2012. – Vol.391, id. 012172. – pp. 1–8. (№3. Scopus; IF=0.55).
- Муссаева М.А., Сандалов В.Н., Ибрагимова Э.М. Транспорт носителей заряда в облученных LiF с наночастицами Li // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2013. – № 2. – С.22–24 (01.00.00. №7).
- Ibragimova E.M., Mussaeva M.A., Kalanov M. U. Nanostructures formed in pure quartz glass under irradiation in the reactor core // Radiation Physics and Chemistry. Elsevier, 2014. – Vol.97. – pp. 398–405. (№23. Scientific Journal Impact Factor; IF=2.181).
- Муссаева М.А., Сандалов В.Н., Ибрагимова Э.М. Электропроводность нанокомпозитного стекла SiO₂–BaO // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. –Ташкент, 2014. – № 3. – С. 31–34. (01.00.00. №7).
- Ibragimova E.M., Mussaeva M.A., Buzrikov Sh.N. Recombination gammaluminescence at the nanometal Li – dielectric LiF interface // Radiation Physics and Chemistry. – Elsevier, 2015. – Vol.111. – pp. 40–45 (№23. Scientific Journal Impact Factor; IF=2.181).

- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M. Influence of Gamma Radiation and Action of Neutrons on Photoluminescence and the Microhardness of Barium Silicate Glass // Glass Physics and Chemistry. – Saint Petersburg (Russia), 2017. – Vol. 43. – No 2. – pp. 151–157. (№11. Springer; IF=0.883).
- Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Сандалов В.Н., Бузриков Ш.Н.
 Электропроводность свинцово силикатного стекла // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2017 –№2. – С. 21–23 (01.00.00. №7).
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Buzrikov S.N. Study of Radiation-Induced Processes in Electron-Irradiated Alkali-Silicate Glass // Glass Physics and Chemistry. – Saint Petersburg (Russia), 2018. – Vol. 44. – No.3. – pp. 170– 173. (№11. Springer; IF=0.883).
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Buzrikov Sh.N. Optical Spectra of Gamma-Irradiated LiF Crystals with Anisotropic Lithium Nanoparticles // Optics and Spectroscopy. – Pleiades Publishing (USA), 2018. – Vol.124. – No 5. – pp. 644–648. (№11. Springer; IF=0.824).
- Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Формирование микронитей металлического лития при облучении фторида лития гамма-лучами и электронами // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент, 2018. №2. С. 38–43 (01.00.00. №7).
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M. Electron microscopy and elemental composition of the near-surface layer of electron-irradiated LiF crystals // Technical Physics Letters. Springer, 2019. –Vol.45. No 2. pp. 155–158. (№11. Springer; IF=0.714).
- Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Анизотропия оптических спектров кристаллов LiF:Cu с наночастицами лития после облучения электронами // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент, 2019. №6. С.29–37 (01.00.00. №7).

- Патент РУз № ІАР 2009 0114 от 23.04.2009. Способ окрашивания хрустальных изделий / Ибрагимова Э.М., Мухамедшина Н.М., Муссаева М.А. // Расмий ахборотнома. 2010. №4 (108). С.13.
- 24. Mussaeva M.A., Kalanov M.U., Ibragimova E.M., Karabaev. Kh.Kh. Determination of the gamma-ray flux of the stopped WWR-SM reactor by color center production in LiF // The Third Eurasian Conference «Nuclear Science and is Application»: Book of Abstracts, October 5–8, 2004. – Tashkent, 2004. – p.60.
- 25. Mussaeva M.A., Kalanov M.U., Ibragimova E.M., Sandalov V.N., Muminov M.I. Defect production in silica glasses under gamma-irradiation at the quenched nuclear reactor // The third Eurasian Conference «Nuclear Science and its Application»: Book of Abstracts, October 5–8, 2004. Tashkent, 2004. p. 61.
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Dusenbaev. A., Muminov M.I. Separate dosimetry of gamma-radiation with fused quartz // 5-th International Conference «Nuclar and radiation and physics». Almaty (Kazakhstan), 2005. p. 265–266.
- 27. Ибрагимова Э.М., Каланов М.У., Муссаева М.А. Дефектообразование в стеклах при воздействии выделенной гамма-компоненты излучения реактора // Тезисы докладов Шестого Международного Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», 20–26 февраля 2005. – Екатеринбург (Россия), 2005. – С.124–125.
- Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Муминов М.И. Радиолиз в кристаллах фторида лития под действием радиационного поля // Радиационнотермические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды V Международной научной конференции. – Томск (Россия), 2006. – C.254–256.
- 29. Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Kalanov M.U. Formation of nanostructure fragments in quartz glass at irradiation in the reactor core // The seventh

international conference «Modern problems of nuclear physics» 22–25 September 2009. –Tashkent, 2009. – C. 169–171.

- Муссаева М.А. Центры окраски SiO₂–BaO стекол гамма-облученных в тепловой колонне реактора и ⁶⁰Co // 7-я международная конференция «Ядерная и радиационная физика»: Сборник докладов, 8-11 сентября 2009. – Алматы (Казахстан), 2009. – С. 341–345.
- 31. Ибрагимова Э.М., Муссаева М.А., Каланов М.У., Рустамова В.М. Радиационно-индуцированные нанокристаллиты в чистом кварцевом и бариевом стекле // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды VII Международной научной конференции, 2-7 октября 2010. – Томск (Россия), 2010. – С. 450–456.
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M. Lithium nanoparticles optical absorption of gamma-irradiated LiF crystals // The 9th Joint Uzbek-Korea Symposium Nanoscience: Problems and Prospects Quantum Functional Materials and Devices, 2-5 November. 2010. – Tashkent, 2010. – p. 21.
- 33. Ибрагимова Э.М., Муссаева М.А., Каланов М.У. Образование наноструктуры и наночастиц в кристаллах фторида лития при гаммаоблучении // 9-международный Уральский Семинар «Радиационная физика металлов и сплавов», 20–26 февраля 2011: Тез. докл. – Кыштым (Россия). – С. 65–66.
- 34. Муссаева М.А. Образование наночастиц в кристаллах LiF при гамма облучении // 8-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика», 20–23 сентября 2011: Тез. докл. – Алматы (Казахстан), 2011. – С. 324.
- 35. Муссаева М.А. Влияние облучения на наночастицы свинца (PbO) в матрице SiO₂ стекла // 8-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика», 20-23 сентября 2011: Тез. докл. – Алматы (Казахстан), 2011. – С. 298.
- 36. Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Sandalov V.N. Muminov M.I. Radiationstimulated electric transport in SiO₂–BaO glasses with nanocrystallites //

"Nuclear science and its application": Book of abstracts of the International Conference September 25–28, 2012, Samarkand. – Tashkent, 2012. – pp. 293–294.

- Ibragimova E.M., Mussaeva M.A., Sandalov V.N., Muminov M.I. Electric conductivity of gamma-irradiated lithium fluorite with metal nanoparticles // Internat. Conf. on Low-dimensional functional materials, NATO Advanced Research Workshop, 15–19 October 2012. –Tashkent, 2012. pp. 48–49.
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M. Quantum effects in optical response of nanocrystals in crystal and amorphous matrices under irradiation // Internat. Conf. Low-dimensional nanoscale systems: quantum effects, particle transport and advanced materials November 6–7, 2012. – Tashkent, 2012. – p.16.
- Ibragimova E.M., Mussaeva M.A., Kalanov M.U. Nanostructures formed in pure quartz glass at reactor irradiation // The 7-th Internat. Conf. on Advanced Materials. ROCAM, 28–31 avgust 2012: Book of Abstracts. – Romania, 2012. – pp.17.
- 40. Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Recombination gamma-luminescence at the Li-nanometal LiF-dielectrics interface // VII Eurasian Conference "Nuclear science and its application", October 21–24, 2014: Book of Abstracts. Baku (Azerbaijan), 2014. –pp. 237–238.
- Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Buzrikov Sh.N. Thermoradiation effect on interfaces in SiO₂–BaO glass // The International Symposium "New Tendencies of Developing Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements. Prospectives" November 10–11, 2016: Book of Abstracts. – Tashkent, 2016. –pp. 348–350.
- 42. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н., Исматов Н.Б. Механизмы создания сложных радиационных дефектов в кристаллах LiF при электронном облучении // «Фундаментальные и прикладные вопросы физики»: Труды международной конференции, 13–14 июня 2017. – Ташкент, 2017. – С.62–67.

- Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н. Центры окраски силикатного стекла после облучения электронами // Международный научный форум «Ядерная наука и технологии», 12–15 сентября 2017: Тез.докл. – Алматы (Казахстан), 2017. – С.230.
- 44. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Неоднородная по глубине дефектность при гамма и электронном облучении кристаллов LiF // «Седьмая Международная конференция по физической электронике IPEC-7» 18-19 мая 2018: Тез.докл. – Ташкент, 2018. – С.41.
- 45. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Сандалов В.Н., Амонов М.З., Бузриков Ш.Н. Поверхностная электропроводность кристаллов LiF, облученных электронами // Труды XXVII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела» 09 июля -14 июля 2018. – Севастополь, 2018. – С. 375–381.
- 46. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Образование нанотрубок графена на облученных поверхностях диэлектриков // XIV Международная научная конференция «ФТТ, функциональные материалы и новые технологии» 1-4 августа 2018: Тез.докл. – Бишкек, 2018. –С.121–123.
- 47. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Рост низкоразмерных наночастиц лития в кристаллах LiF при высокоэнергичном облучении // VIII Международная конференция «Семипалатинский испытательный полигон: наследие и переспективы развития научно-технического потенциала, 11-13 сентября 2018: Тез. докл. – Курчатов (Казахстан).– С.134–135.
- 48. Ибрагимова Э.М., Муссаева М.А., Саттарова Ш.Г. Стабильные и нестабильные центры в щелочносиликатном стекле, наведенные 4 МэВ электронным облучением // Труды международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики», 22–23 сентября 2020. – Ташкент: Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» Академии наук Республики Узбекистан, 2020. –С.38–43.

ГЛАВА І. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ О ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ НАНОЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛАХ LiF И В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ SiO₂

§ 1.1. Теория рассеяния света металлической наночастицей в диэлектрической среде

Задача оптического немолекулярного рассеяния света сферической наночастицей и наностержнем произвольного размера впервые была решена в рамках классической электродинамики Густавом Ми в 1908 году. Доказана зависимость длины волны рассеянного в материале света от размеров наночастиц благородного металла в диэлектрике, которая обусловливает класс явлений, описываемых на основе теории дифракции света. Причем Рэлеевское рассеяние является частным случаем, когда наночастица намного меньше длины волны <0.1 λ . Если наночастицы в диэлектрике имеют сферическую форму и размер не более 0.1 λ , то для разбавленных растворов Рэлей дает следующее уравнение, связывающее интенсивность падающего света I_0 с интенсивностью света I_p , рассеиваемого единицей объема системы:

$$I_{p} = 24\pi^{3} \left(\frac{n_{1}^{2} - n_{2}^{2}}{n_{1}^{2} + 2n_{2}^{2}}\right)^{2} \frac{vV^{2}}{\lambda^{4}} I_{0} \sin^{2} \alpha, \qquad (1.1)$$

где n_1, n_2 - показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно; v - концентрация частиц; V - объем частицы; λ - длина волны. Электрическое поле электромагнитной световой волны смещает облако свободных электронов и создает некомпенсированные заряды около поверхности наночастицы И соответствующие возвращающие силы. Оптический связанный с этими колебаниями, резонанс, называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом [1;c.377-4451. 2;536с. 3;660с. 4;с.19-86. 5;532с]. Зная оптические константы металла и растворителя (коллоидные растворы металлов), можно вычислить 24

спектральную зависимость коэффициентов поглощения и рассеяния коллоидных систем в среде с показателем преломления m_0 , каждый металлический шарик может быть заменен системой из электрических a_N и магнитных b_N диполей

$$\alpha = 2\pi R m_{\rm o} / \gamma \lambda , \qquad (1.2)$$

где (R - радиус частицы, λ - длина электромагнитной волны, падающей на частицу) и оптических констант металлической частицы: n - показатель преломления, \mathfrak{X} - показатель поглощения, m - комплексный показатель преломления [1;c.377–445].

Существование квазичастиц (плазмонов) возможно только на границе раздела фаз «металл-диэлектрик» в области частот

$$\omega < \omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + 2\varepsilon_d}, \tag{1.3}$$

где ω_{sp} - частота поверхностного плазмона, ω_p - плазмонная частота металла, ε_d - комплексная диэлектрическая проницаемость среды, окружающая наночастицы [1;c.377–445. 2;536c. 3;660c. 4;c.19–86. 5;532c. 6;544c. 7;c.668– 677. 8;c.13578–13584. 9;480c. 430c. 10;164c]. По теории Ми-Друде (Міе-Drude) положение максимума полосы поглощения поверхностных плазмонов в металле определяется уравнением

$$\lambda_{\rm MAKC}^2 = (2\pi c)^2 m(\varepsilon_0 + 2n)/4\pi N_e e^2, \qquad (1.4)$$

где *с* - скорость света; *m* - эффективная масса электрона; *e* - заряд электрона; ε_0 - диэлектрическая проницаемость металла; *n* - показатель преломления среды; N_e - плотность свободных электронов в металле. Видно, что увеличение N_e должно приводить к смещению полосы поглощения плазмонов в металле в синюю, т.е. в УФ - область, и уменьшение N_e - в красную, т.е. в видимую область [1;c.377–445. 2;536c. 3;660c. 4;c.19–86. 5;532c. 6;544c. 7;c.668–677. 8; c.13578–13584. 9;480c. 430c. 10;164 c].

Но для наночастиц большого размера или со сложной структурой приближенные методы не позволяют получить удовлетворительный результат [2;536с. 3;660с. 4;с.19–86. 5;532с]. В обзоре приведены результаты

экспериментальных исследований термодинамических И оптических характеристик малых металлических частиц и тонких пленок, динамики электронов в отдельных наночастицах и ансамблях наночастиц [11;с.899-923]. На основе модели Максвелла-Гарнетта [12;с.424-429] проведено теоретическое исследование спектров отражения и поглощения оптических волн нанокомпозитной металл-диэлектрической тонкой В пленке, представляющей собой прозрачную диэлектрическую матрицу С включениями сферических металлических наночастиц радиусом r, намного меньшим длины волны излучения λ, падающего на поверхность пленки. В работах [2;536с. 3;660с. 4;с.19-86. 5;532с. 13;с.1393-1401] для расчета коэффициентов Ми многослойных сфер был предложен эффективный рекурсивный алгоритм, позволяющий рассчитывать характеристические функции светорассеяния произвольной многослойной металлдиэлектрической частицы. В работе [14;с.568–572] представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований оптических спектров ослабления планарных нанокомпозитов, состоящих из плотноупакованных наночастиц, монослоев металлических помещенных В различные диэлектрические матрицы последовательным термическим испарением в вакууме металла и диэлектрика. Показано, что повышение концентрации наночастиц благородных металлов сдвигает максимум полосы положения поверхностного резонанса (КППР) коллективного плазмонного В длинноволновую область и значительно увеличивает чувствительность его спектрального положения к показателю преломления диэлектрического окружения. С использованием квазикристаллического приближения теории многократного рассеяния волн анализирована зависимость спектрального (КППР) от показателя преломления диэлектрического окружения. В работе [15:c.26–33] экспериментально И теоретически исследованы спектры ослабления (extinction) света коллоидными растворами ртути в воде и бензине. При расчете коэффициентов ослабления совокупностью коллоидных частиц в произвольной среде необходимо пользоваться 26

экспериментально определенными величинами оптических постоянных (п и χ показатели преломления и поглощения соответственно) массивного материала частиц и показателями преломления матрицы m₀. Рассчитали спектральные зависимости коэффициентов ослабления и рассеяния света частицами ртути в разных средах, используя формулы теории Ми и оптические постоянные «массивной» ртути по данным различных авторов, приготовили коллоидные растворы ртути, измерили спектры ослабления и рассеяния света и сравнили их с вычисленными. Это сравнение и дало возможность выбрать те значения n (λ) и χ (λ) из существующих, которые наиболее подходят к действительным [15;с.26–33]. В работе [16;с.1413–1419] взаимодействие изучается резонансное поверхностных плазмонов металлической наночастицы с квазидвумерными экситонами квантовой Для полупроводниковой ЯМЫ. наноструктуры «металлполупроводник» этого типа построена теория упругого (рэлеевского) рассеяния света. Наблюдаемые спектральные характеристики модельных «полупроводник-металл» обсуждаются применительно структур к полупроводниковым GaAs/AlGaAs квантовым ямам И наночастицам благородного металла. В работе [17;с.701–713] представлены результаты расчетов сечений поглощения и рассеяния света металлическими частицами (Ag, Au, Cu, Al), покрытыми различными цианиновыми красителями (TC, OC, PIC). Показано, что в зависимости от геометрических параметров и оптических констант материалов ядра и оболочки общее количество пиков в спектрах экстинкции может быть различным, а их интенсивности могут быть [18; c.20-30]близкими сильно различаться. В работе ИЛИ показаны результаты систематических теоретических исследований спектров электронного наночастиц палладия платины. При поглощения И радиационно-химическом восстановлении ионов Pd^{II} и Pt^{II} наблюдается образование сферических частиц со средним размером 2-4 нм, а при химическом восстановлении водородом размер достигает примерно 8 нм. Спектры представляют собой полосу с максимумом при 215 нм (є=5.8·10³)

л·моль⁻¹·см⁻¹) для платины и полосу при 230 нм ($\varepsilon = 6.1 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) для палладия, которые плавно спадают в длинноволновую область. Для сферических частиц они рассчитывались по теории Ми из спектральной зависимости оптических констант объемного металла в воде [6;544с. 5;532с]. Оптические свойства металлических частиц, имеющих форму эллипсоидов вращения, вычислялись в рамках теории Ганса [19;с.185-271], которая представляет собой расширение теории Ми и учитывает геометрию частицы. Было найдено [18;с.20–30], что рассчитанные спектры частиц указанных металлов диаметром до 10 нм, совпадают с экспериментальными [18;с.20-30]. С увеличением размера частиц полосы поглощения смещаются в видимую область. Происходит также общее уширение спектра и уменьшение коэффициента экстинкции. Сферические частицы диаметром 50 нм должны иметь широкую полосу поглощения с максимумом примерно при 450 нм. Для более крупных частиц характерно бесструктурное поглощение во всем оптическом диапазоне и визуально они фиксируются как всем известные «черни». Общее ослабление света крупными частицами платины вызвано истинным (классическим) поглощением и рассеянием. С увеличением размера частиц относительный вклад рассеяния возрастает [17;с.701-713. 18;c.20-30].

§ 1.2. Получение и характеризация наночастиц и наноструктур

Активные исследования свойств, морфологии и кристаллической структуры в зависимости от методов получения наночастиц способствовали разработке новых или усовершенствованию существующих многофункциональных материалов и устройств, используемых в энергетике, электронике, медицине, экологии и других сферах [20;103с]. В книге Гусева [21;416с] приводится классификация наноматериалов в зависимости от геометрической формы и размерности структурных элементов наночастицы размером 5–100 нм, состоящие из 10³–10⁸ атомов: нульмерные (0D), 28

одномерные (1D), двухмерные (2D), и трехмерные (3D) [21;416с]. Нитевидные (1D) и пластинчатые (2D) частицы могут содержать гораздо большее количество атомов и иметь один или даже два линейных размера, значительно превышающих пороговое значение наношкалы 100 нм, но их свойства остаются характерными для вещества в некристаллическом состоянии [21;416с]. В последнее время определение наночастиц связывают не с их размером, а с проявлением у них необычных свойств, отличных от свойств объемной фазы [22;456с. 23;с.4–44]. Критерием принадлежности к классу наночастиц правильнее считать сопоставление ее размера с корреляционным радиусом физического явления (с длиной свободного пробега электронов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы) [22;456с. 23;с.4–44].

На рис. 1.1 приведены два противоположных подхода к получению наноструктур.



Рис.1.1. Два различных подхода к получению наноструктур [21;416c]

В настоящее существует целый время ряд методов синтеза диэлектрических, полупроводниковых и металлических наночастиц и наноструктур [9;480с.430с. 21;416с. 24;с.293–346. 25;с.83–87.с.254–259.с.485– 506.592c. 26;c.545–610. 27;c.1–23]. Основными характеристиками наноматериалов являются дисперсность (размер наночастиц) и морфология (форма наночастиц), которые зависят от таких параметров как размерность, форма, степень анизотропии, общая удельная поверхность. Впервые понятие «наноструктурированный материал» ввел в 1981г. Г. Гляйтер [28;375 с]. Его классификация нанокристаллических материалов приведена на рис.1.2:



Объемные наноструктурные материалы:

Рис.1.2. Классификация нанокристаллических материалов по составу, распределению и форме структурных составляющих [28;375с]

§ 1.3. Образование и свойства наночастиц в силикатном стекле

Одни из самых древних нанотехнологий связаны с варкой цветных стекол, окрашенных наночастицами разных металлов еще в Древнем Египте [29;с.14–17]. Впервые химический анализ фрагмента знаменитой чаши Ликурга, которая пропускает и отражает разные цвета, провели в лабораториях «Дженерал электрик» в 1959 г., который показал, что хотя чаша состоит из обычного натриево-известково-кварцевого SiO₂ - стекла, в нем есть около 1% Au и Ag, а также 0.5% Mn. Позже с созданием электронного микроскопа И рентгеновского дифрактометра были обнаружены частицы Au и Ag размерами от 50 до 100 нм. Профессор Гарри Этуотер в своей обзорной статье по плазмонам [29;с.14–17], объяснил это явление «Благодаря плазмонному возбуждению так: электронов металлических частиц, распределенных в стекле, чаша поглощает и рассеивает синее и зеленое излучение видимого спектра (это сравнительно короткие волны). Когда источник света снаружи, и мы видим отраженный 30

свет, то плазмонное рассеивание придает чаше зеленоватый цвет, а когда источник света оказывается внутри чаши, то она кажется красной, поскольку стекло поглощает синюю и зеленую составляющие спектра, а более длинная красная - проходит». «Когда золото измельчено до размеров наночастиц, оно действием становится очень активным под солнечного света. Электромагнитные колебания солнечного излучения резонируют С колебаниями электронов золотых наночастиц. В результате общее магнитное поле на поверхности наночастиц золота увеличивается в сотни раз и разрушает межмолекулярные связи загрязняющих агентов, содержащихся в воздухе». Например, псевдосферические наночастицы золота диаметром ~ 30 нм имеют пик поглощения при ~ 530 нм [29;c.14–17].

Стекла, содержащие в своем составе наночастицы золота, являются самыми известными и за характерную окраску получили собственное название, – «рубиновые стекла». В них найдены кристаллы NaCl размером от 15 до 100 нм, а также рентгеноаморфные частицы фосфатно-кальциевого стекла вытянутой формы, длиной около 200 нм [30;c.49–55]. В стекле содержится 161±28 ррт Au в виде наночастиц размерами 37.2–42.5 нм, имеющих форму ромбоэдра, кубоктаэдра, сферы. В стеклофазе присутствуют многочисленные (0.18%) частицы α -Fe₂O₃ размером от 15 до 370 нм, а также более мелкие частицы (<40 нм), которые, возможно, представляют собой магнетит Fe₃O₄ [30;c.49–55].

Барий входит в состав специального сорта стекла, применяемого в атомной промышленности для покрытия урановых стержней: оксид фосфора – 61%, оксид бария – 32%, оксид алюминия – 1.5%, оксид натрия – 5.5%, а также фосфат бария [31;c.54. 32;152 c].

В работе [33;с.41–45] показано, что добавка оксида свинца увеличивает показатель преломления стекла и дисперсию света в нём, а оксид бария увеличивает только показатель преломления. Обогащение поверхностного слоя оксидами кремния и бария и обеднение оксидами свинца сопровождается улучшением эмиссионных свойств стекла.

Установлено, что структура кварца сформирована кольцами из 5 и 6 тетраэдров и малочленными кольцами из 3 и 4 тетраэдров. Относительное количество малочленных и многочленных колец в структуре стеклообразного кварца теоретически оценено в 70–80% и 20–30%, соответственно [34;c.81–101]. Для малочленных (3,4) кремний-кислородных колец характерны меньшие межатомные расстояния Si–O и большие углы связи Si–O–Si, чем для многочленных колец, они могут стать основой для кристаллических наночастиц в стекле. Характеристики кварцевого стекла приведены в таблице 1.1

Таблица 1.1

Основные параметры кварцевого (SiO₂) стекла

Традиционные названия	Плавленый (аморфный) кварц
Плотность	$2.20 \cdot 10^3 $ кг/м 3
Предел прочности	~ 50 H/мм ²
Примеси	10–1000 ppm
Температура кипения	2230 °C
Температура размягчения	1400 °C
Теплопроводность	1.38 BT/(м·К)
Коэффициент теплового расширения	$0.54 \cdot 10^{-6}$
Диапазон прозрачности	160–3500 нм
Показатель преломления	1.46
Угол Брюстера	55.58°

[35;Science.wikia.org>wiki>]

Дисперсия кварцевого стекла приближённо описывается формулой Селлмейера:

$$\varepsilon = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - l_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - l_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - l_3^2},$$
(1.5)

где a_1 =0.69616630, l_1 =0.068404300; a_2 =0.40794260, l_2 =0.11624140; a_3 =0.89747940; l_3 =9.8961610 и длина волны λ задается в микрометрах [35;Science.wikia.org>wiki>].

В работе [36;c.51–55. 37;c.8118–8133. 38;280c] найдены параметры (резонансные длины волн, амплитуды и коэффициенты демпфирования) 32

модели Селлмейера для более точного согласования (среднеквадратическое отклонение 6%) модельных кривых показателей преломления и поглощения кварцевого стекла, приведённых в [36;c.51–55. 37;c.8118–8133. 38;280c].



Рис.1.3. Спектры пропускания синтетическим кварцевым стеклом Suprasil 300, оптическим стеклом ВК 7 и обычным оконным стеклом

[38;280c]



Рис.1.4. Структурная решётка кварца SiO₂ [38;280c]



Рис. 1.5. Кристаллическая структура кварца (а) и аморфная сетка SiO₂ (б) [38;с.280]

Кремнезём существует в некристаллической форме в виде кварцевого стекла [35;Science.wikia.org>wiki. 38;c.280. 39;c.383-395], также он упоминается как аморфный кремнезём и стекловидный кремнезём [40;с.6–15. 41;с.123–175. 42;с.2650–2655]. Изучено влияние количества нано-SiO₂ на физикомеханические свойства, термостойкость и трибологические характеристики газопламенных полиамидных покрытий И показано отсутствие окислительной деструкции полиамида В процессе нанесения при оптимальном содержании нано-SiO₂ 1.5% [35;Science.wikia. org>wiki. 40;c.6-15. 41;c.123–175. 42;c.2650–2655].

Известно, что воздействие ионизирующих излучений (рентгеновского, гамма, электронного, УФ и др.) изменяет оптические свойства стекол [43;c.818-830. 44;c.238-244. 45;c.233-238. 46;c.1037-1042. 47;c.1123-1125]. B работе [48;с.1364–1367] проведены исследования люминесцентных свойств ⁶Li-силикатных стекол, активированных ионами Ce³⁺, с использованием методов время-разрешенной ВУФ спектроскопии. Анализ результатов показал решающую роль внутрицентрового акта В сложном сцинтилляционном процессе. Наиболее интенсивная полоса возбуждения ионов Се в стекле в области 3.7–6.2 эВ связана с 4f →5d переходами. Полоса, наблюдаемая при 6.4-7.7 эВ, может быть связана как с переходами на высокоэнергетические состояния 5d-оболочки, так и на 6s-оболочку. Это позволило уточнить модель конфигурационных кривых для ионов Ce³⁺ в стекле с учетом переноса заряда и фотоионизации.

Методами спектроскопии оптического поглощения, люминесценции и фотоэлектронной эмиссии исследованы параметры возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров (ODC) в облученных быстрыми электронами кристаллическом и стеклообразном SiO₂ [49;c.1104–1114]. Происходит безызлучательная передача возбуждения от центров НАК на триплетное состояние ODC [49;c.1104–1114].

В работе [50;с.720–724] изучена люминесценция области длин волн 1.5 мкм (0.827 эВ) нанокристаллов PbS средного диаметра 6 нм в матрице 34

стекла. Определено среднее время силикатного затухания сигнала люминесценции 2.7 мкс. Показано, что уменьшение температуры приводит к область смещению полосы люминесценции В меньших энергий c соответствующим температурным коэффициентом 64 мкэВ/К. Обнаружена антистоксова люминесценция нанокристаллов PbS со спектральным сдвигом 45 мэВ максимума полосы излучения относительно энергии возбуждения.

В работе [51;с.422-432] рассмотрено влияние содержания свинца в системе K_2O –PbO–SiO₂ на окраску стекол, вызванную плазмонным резонансом наночастиц. Это объясняется изменением структурной роли свинца в силикатной матрице [51;с.422–432]. Ввод серебра в стекло проводился методом ионного обмена из расплава смеси AgNO₃ (5 wt.%)+NaNO₃ (95 wt.%) при температуре 350 °C в течение 15 мин. [52;с.61– 67. 53;с.1180–1186]. В результате такой термообработки на поверхности стекла формируется наномонослой серебра. Облучение электронами этих образцов проводилось в электронном микроскопе JEBD-2 с энергией электронов 3-5 кэВ, плотность электронного тока в пучке 10-20 мкА/см², доза 20 мС/см² [54;с.138–142]. В работе [55;с.66–70] экспериментально показано, что при последовательном внедрении ионов Си и Ад в силикатное стекло методом ионного обмена и последующей термообработки в стекле формируются металлические наночастицы Си и Ад, структура и состав которых зависят от температуры обработки. Но когда она ниже температуры стеклования в стекле формируются сферические наночастицы Си и Ад, а выше температуры стеклования формируются наноструктуры, состоящие из серебряной оболочки. ядра и Экспериментально медного показано [56;c.1776–1779], ЧТО облучение электронами фотохромных стекол, содержащих ионы одновалентной Cu, приводит к формированию В приповерхностных слоях стекла нанокристаллов металлической Cu. Показано [56;с.1776–1779] влияние состава стекла, режима электронного облучения и термообработки на амплитуду и спектральное положение плазмонного резонанса наночастиц. Предложена модель, объясняющая

спектральный сдвиг плазмонного резонанса, суть которой заключается в том, что облучение электронами приводит к восстановлению ионов меди до нейтральных атомов непосредственно в нанокристаллах CuCl, и К плазмонного В увеличению амплитуды полосы резонанса. работе рассмотрена возможность использования электронно-лучевой и термической обработки для создания нанокластеров Си в тонком приповерхностном слое фотохромных стекол, содержащих ионы одновалентной Си непосредственно в стеклянной матрице, либо в нанокристаллах CuCl, предварительно сформированных в стекле. Первый тип – стекла, содержащие ионы меди непосредственно в стеклянной матрице, имели следующий исходный состав: SiO₂-Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ с малыми добавками NaCl и оксидов Cu [56;с.1776-1779]. Такие стекла содержат ионы одно- и двухвалентной Си в составе оксидов. Второй тип - стекла аналогичного исходного состава, но прошедшие термообработку при температуре 560 °C в течение 50 (час), в результате чего формируются нанокристаллы CuCl, имеющие размер 30-50 нм. При этом большая часть ионов одновалентной Си концентрируется в нанокристаллах CuCl. Объемная концентрация нанокристаллов CuCl в стекле составляет 0.1-0.2 % [56;с.1776-1779].

Экспериментально показано, что облучение стекол, содержащих ионы Ад, электронами с энергией 5-7 (кэВ) и дозой 20-50 mC/cm² приводит к образованию на поверхности стекла тонкой пленки и наночастиц Ад [57;с.112–117]. Формирование в приповерхностном слое стекла области отрицательного объемного заряда приводит к полевой миграции ионов Ад из объема стекла в эту область и на поверхность стекла, и восстановление термализованными электронами ионов Ag до нейтральных атомов [57;c.112-117]. В работах [58;с.151–153. 59;с.663–667. 60;с.161–164] исследователям удалось добиться выделения наночастиц Ag в силикатных и фосфатных действием фемтосекундного лазерного под излучения без стеклах проведения термообработки. Подобный результат был достигнут за счет увеличения частоты следования лазерных импульсов до 250 кГц, что 36
способствовало созданию более высоких температур в зоне воздействия лазерного пучка. Модифицирование стекол с использованием данного режима приводило к формированию микроструктур, окрашенных в желтый цвет, большую роль в окраске играет размер наночастиц [58;c.151–153. 59;c.663–667. 60;c.161–164].

Экспериментально показано [61;с.57–63], что при имплантации ионов Аg⁺ с энергией 60 кэВ и дозой 4·10¹⁶ см⁻² при относительно невысокой плотности ионного тока 3 мкА/см² в предварительно нагретые силикатные стекла более крупные по размерам НЧ серебра формируются в более «горячих» образцах. Показано, что температура облучаемой подложки также влияет на размеры и распределение НЧ [62;с.39-45]. Методом оптической спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовано влияние плотности ионного тока в интервале 4-15 мкА/см² на формирование в приповерхностном слое SiO₂ наночастиц металла, полученных имплантацией ионов Ag⁺ энергией 30 кэВ и дозой 5·10¹⁶ см⁻² [63;с.20–25]. В работе [64;c.344–352] обнаружены изменения спектров поглощения И люминесценции фторофосфатных стекол, активированных PbSe, до и после низкотемпературного ионного Ag⁺-Na⁺ – обмена. Показано, что градиент распределения Ад в поверхностном слое стекла порядка 16 мкм приводит к взаимодействия двум различным процессам металлических И полупроводниковых наночастиц. В глубоких слоях с малой концентрацией Ад происходит усиление процессов роста молекулярных кластеров и квантовых точек PbSe. В приповерхностных слоях стекла с высокой концентрацией Ag формируются металлические наночастицы Ag, на поверхности которых при взаимодействии с молекулярными кластерами PbSe образуются связи Ag-Se-Pb, которые в процессе термообработки трансформируются в слои состава Ag₂Se.

В работе [65;c.61–63] предложен новый метод формирования наночастиц Ag на поверхности Ag - содержащего стекла путем его облучения CO₂ - лазером или YAG:Nd-лазером. При этом цвет облученной зоны

изменяется от желтого до коричневого в зависимости от концентрации частиц, а в спектре поглощения образца возникает полоса плазмонного резонанса (ПР) Аg с центром в области 420–440 нм и побочным максимумом в области 370–380 нм [65;с.61–63].

Экспериментально показано [66;c.268–279], образцах что В нанопористых силикатных стекол при введении в них Ад и формировании наночастиц Ад появляются новые релаксационные центры, имеющие диэлектрические характеристики, отличные ОТ характеристик релакцационных центров в образцах нанопористых стекол без Ag. Такими релаксационными центрами могут являться молекулярные кластеры Ag_n и молекулярные комплексы Ag_n-(OH)_m [66;c.268-279].

В работе [67;с.243-248] показано, что при облучении щелочносодержащих стекол электронами с энергией 35 кэВ и последующей термообработке выше температуры стеклования в них формируются наносферы Li, Na и K, с оксидными оболочками, обладающие ПР видимой области спектра. Таким образом, с точки зрения поляризуемости оптимальным материалом наночастиц для создания электрооптических стекол в телекоммуникационном диапазоне длин волн является Na, a оптимальной геометрией наночастицы является наносфероид. Полученные могут быть использованы при разработке результаты композитных материалов на основе стекол с металлическими наночастицами для устройств управления оптическими сигналами [67;с.243–248].

§ 1.4. Способы получения и свойства коллоидов и наночастиц в кристаллах LiF

Обычная в ядерной физике задача о кулоновском возбуждении ядра [68;304с] при энергии, меньшей кулоновского барьера, имеет релятивистский аналог (одномерный или двумерный), если ядро движется в кристалле в режиме плоскостного или аксиального каналирования [69;400с]. Первый 38

связан с изменением поля на ядре в зависимости от его положения при движении в канале кристалла и является «чистым» одномерным или двумерным аналогом обычного кулоновского возбуждения [68;304c]. Второй связан с периодичностью поля кристалла вдоль направления движения ядра и особенно важен при совпадении частоты соответствующих гармоник поля кристалла с разностью энергии уровней движущегося ядра (в его системе координат) – это процесс резонансного возбуждения, на возможность которого впервые было указано в [70;Гл.1.3.258c] Теория этого явления приведена в работе [71;c.86–89].

Для интерпретации роста наночастицы Li в составе LiF был использован принцип Мотта-Герни [68;304с], который мог дать трактовку фотографическим процессам. После этого, в других различных задачах (в том числе и радиационно-физических) этот принцип был использован в ряде исследований [72;c.59–63. 73;c.318–321. 74;c.133–138. 75;c.1–6]. Задача отличалась тем, что рост Li наночастиц происходит на фоне решетки Li⁺ + F⁻ и воздействует не световая волна, а поток гамма-квантов.

Обсудим, как изменяется энергия электрона на Li⁺, когда с соседнего узла убрали F⁻ [B.L. Oksengendler. Scientific report. 2019] Энергия электрона на Li⁺ состоит из двух частей:

1. Он притягивается ядром Li⁺

2. Он отталкивается кулоновским взаимодействием с соседним электроном у F⁻.

Когда все узлы F⁻ на месте (решетка идеальна), энергия совпадает с дном зоны проводимости. Если F⁻ убрать, то отталкивание сразу будет меньше, и уровень электрона опускается ниже дна зоны проводимости на величину энергии отталкивания.

$$\Delta E_{\downarrow} = e^2 / \varepsilon a, \qquad (1.6)$$

Диэлектрическая проницаемость для LiF $\varepsilon = 9$; радиус $R_{\text{Li}}^+ = 0.74 \cdot 10^{-10}$ м; электрический заряд $e = -1.60211766208(98) \cdot 10^{-10}$ Кл; $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Кл/В·м

39

 $\Delta E_{\downarrow} = e^{2} (\epsilon a) = (-1.6 \cdot 10^{-10} \text{ Km})^{2} / 9 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Km} / \text{B·m } 0.74 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2.54 \text{ } \text{9B}.$

Если интересуемый уровень выше уровня Ферми (>) то он пустой, электрона там нет; если этот уровень ниже (<) уровня Ферми, то на нем есть электрон. Таким образом, ΔE_{\downarrow} меньше (<) $E_g/2$, тогда уровень пустой. По нашей оценке < 2.54 эВ. ΔE_{\downarrow} меньше (<) $E_g/2$ то пустой уровень Li становится (+).

Поэтому возможно, что после вылета одного F уровень Li остается (+) и тогда остался F⁻ то в кристалле противоположное состояние Li⁺ и e⁻ (электрон) \rightarrow и между ними центры, которые называются Мотта-Генри, то есть Li⁺ осаждается на каком то стоке, а потом на этот (+) сток бежит электрон и нейтрализует Li⁰. А потом другой электрон бежит к Li⁺ и нейтрализует до Li⁰, так растет коллоид Li.

Но возможен и противоположный сценарий, когда сначала бежит электрон на сток который становится (–) а потом Li^+ подходит и станет нейтральным Li^0 . Это повторяется и тоже растет коллоид из Li_n атомов. После этого нет препятствия для осаждений на зародыш нового иона Li и т.д., согласно схеме (I, II).

I. $Li^{+} \rightarrow C_{T} \Rightarrow C_{T}^{+} \qquad e^{-} \rightarrow C_{T}^{-}$ $C_{T}^{+} + e^{-} \Rightarrow C_{T}^{0} \qquad Li^{+} \rightarrow C_{T}^{-} \rightarrow Li C_{T}^{0}$ $Li^{+} \rightarrow C_{T}^{0} \Rightarrow Li^{+} C_{T}^{-} \qquad e^{-} \rightarrow Li C_{T}^{0} \rightarrow Li C_{T}^{-}$ $Li^{+} \rightarrow Li C_{T}^{-} \rightarrow Li_{2} C_{T}^{0}$

Вместе с тем, задача осложняется присутствием вакансии (V_F). Она бежит к поверхности, и там оседает. В дальнейшем все эти процессы повторяются. На поверхности реального кристалла LiF уже есть вакансии F.

Проблема знака Li усложняется тем, что он окружен в объеме и на поверхности разным числом F. Строго говоря запрещенная зона на поверхности имеет другой вид: \rightarrow там уровни ε_c и ε_v превращаются в поверхностные уровни, поэтому ион Li на поверхности окружен меньшим числом F - фтора (не 4 а 2) и поэтому еще один F- фтор улетает то уровень Li

может пересечь уровень Ферми и стать заполненным. В монографии Цидильковского в упрощённом виде сравниваются зонные схемы для проводников, полупроводников и диэлектриков (Рис. 1.6).

На поверхности границы зон ε_c и ε_v превращаются в поверхностные уровни Тамма, они лежат ближе к середине уровня Ферми, и когда с поверхности один F - фтор улетает, смещенный уровень оказывается ниже уровня Ферми, и Li становится нейтральным атомом.



Рис. 1.6. Упрощённая (для учебных пособий) зонная диаграмма для проводников, полупроводников и диэлектриков [76;640c]

Кристаллическая структура:

LiF - химическое соединение лития и фтора с кубической симметрией и сильной ионной связью между Li⁺(1s²) и F⁻(2s²2p⁶), обладающими заполненными оболочками атомов инертного газа He и Ne (2s - зона проводимости:

2р⁶ валентная зона ионов фтора;

1s²- валентная зона ионов лития;

Е_{еа}=13.6 эВ энергия анионного экситона;

E_{ec}=62 эВ энергия катионного экситона [77;с.277–290. 78;264с. 79; с.200–208. 80;360с].

На рисунке 1.7 представлена кристаллическая решетка LiF и на рис 1.8 спектр пропускания LiF.



Рис. 1.7. Кристаллическая решетка LiF [38;280c]



Рис. 1.8. Спектр пропускания монокристалла LiF [38;280 c]

Таблица 1.2

Физико -химические свойства кристалла фторида лития [81;671с]

Наименование	Фторид лития
Химическая формула	LiF
Молярная масса	25.94 г/моль
Плотность вещества	2.64 г/см ³
Температура плавления	870 °C
Температура кипения	1676°C
Растворимость	Слабо в воде, 0.27 (20 °С) г/100 мл
Температура Дебая	701 К
Диапазон прозрачности	120-6000 нм

Показатель преломления, п	1.77 (112,7 нм); 1.3978 (420 нм)
	1.3915 (620 нм); 1.2912 (6200 нм)
Коэффициент теплопроводности	4.01 Вт/(мК) при 41 °С
Твердость по Кнопу	102-113 кг/мм ² (масса индентора 500 г)
Удельная теплоемкость	1562 Дж/(кгК) при 10 °С
Диэлектрическая постоянная	9.1 при 25 °С
Модуль Юнга, Е	64.79 ГПа
Модуль сдвига, G	55.14 ГПа
Коэффициент Пуассона	0.326
Диапазон пропускания	0.12 мкм –8.5 мкм
Молекулярный вес	25.94 г-моль
Кристаллическая структура	Кубическая
Запрещенная зона	14.2 эВ

В работе [82;с.120-126] впервые вычислены спектры ослабления наносферами Mg в LiF λ_{max} =440 нм и бензине λ_{max} =270 нм, применяя полные формулы Г.Ми [1;с.377-445] и используя оптические постоянные Мg: плазменная частота $\omega_p^2 = 137.09 \cdot 10^{30} \text{ c}^{-2}$, скорость электронов на уровне Ферми $Up=1.25\cdot10^{15}$ нм/с, частота релаксации электронов $1/\tau=0,05\cdot10^{15}$ с⁻¹ [82;с.120– 126]. В работе [83;с.273–276] показано, что в кристаллах Li-Mg (0.06 вес.%) после рентгеновского облучения при комнатной температуре появляется ряд полос поглощения с максимумами при 225, 250, 270, 310 и 380 нм. Полоса 250 нм относится к F- центру, а остальные к центрам Mg. В работе [84;с.89– 92] изучали оптические свойства центров Mg, которые образуются при напылении металлического Mg на MgF₂. Максимум полосы поглощения находится при λ_m =250 нм, что согласуется с предсказанием теории Максвел-Гарнета. В расчетах использовали показатель преломления MgF₂ m₀=1.4, что не совсем корректно, так как m_o с учетом дисперсии обычно повышается в ультрафиолетовой области. Коллоидные частицы Мд в бензине получали по работе [85;с.3-12]. В книге [9;480с.430с], методике, описанной В посвященной наноплазмонике дано систематическое описание свойств плазмонных колебаний коллоидов и наночастиц металлов в жидкой среде. Коллоиды Li приготавливали в парафине, затем растворяли в бензине и

снимали спектры поглощения [86;с.8–18]. Учет эллиптичности формы коллоида привел к расщеплению расчетной полосы поглощения, что экспериментально. подтверждается Металлические наночастицы проявляются в СП в виде широких полос в области 420-520 нм [87:с.629-633. 88;c.11232-11240. 89;c.2742-2746]. Однако авторы не применяют теорию Ми для оценки размеров наночастиц. Авторы работ [87;с.629-633, 90;с.696-702] считают, что в кристаллах LiF облученных ионами с исчезновением крупных агрегатных *F*₄-центров появляются наночастицы Li. Это наблюдалось атомно-силовой спектроскопией в [91;с.1147–1150], в оптических спектрах и в малоугловом рентгеновском рассеянии после нейтронного облучения [88;c.11232-11240. 92;c.343-350] и электронного [93;с.149–153]. Авторы работ отмечают, облучения ЧТО появление коллоидных частиц наблюдается с увеличением дозы и мощности облучения. Полосы поглощения в области от 275 до 295 нм приписаны коллоидам Li, или агрегатам атомов Li [92;c.343-350. 94;c.717-828. 95;c.214102-1-214102-8]. Широкая полоса негауссовой формы имеет два максимума 440 и 480 нм, принадлежащие F_2 - центрам и наночастицам Li, соответственно.

В работах [96;c.312–314. 97;c.435–444. 98;c.1958–1960. 99;c.1937–1939] исследовались окрашиваемость кристаллов LiF. В СП света кристаллов LiF, облученных гамма, рентгеновским и реакторным излучением, при соответствующих условиях можно наблюдать целый ряд полос поглощения. Образованию атомарного Li способствует отжиг кристалла при температуре T=320 °C [98;c.1958–1960].

Авторы работы [99;с.1937–1939] полагают, что полоса поглощения ~4.4 эВ в кристаллах LiF, облученных в реакторе, вызвана центрами, имеющими коллоидную природу. С другой стороны, авторы работ [98;с.1958–1960] считают, что полоса поглощения 495 нм, названная автором в [96;с.312–314] *У*-полосой, – это полоса, предшествующая образованию коллоидов. В работе [99;с.1937–1939] исследованы СП кристаллов LiF, облученных чистыми гамма-лучами и смешанным *n*, γ- излучением. Как и 44

авторы работ [100;с.499-506] и [101;с.1926-1928], отмечается слабая полоса поглощения 550 нм. Авторы работы [101;с.1926–1928] считают, что за эту полосу ответственен металлический Li, но его размеры не оценивают по формулам Ми. В работе [102;с.2248-2253] исследованы особенности образования металлических наночастиц в у- облученных кристаллах LiF и NaF под действием света и температуры. Спектры поглощения уоблученного кристалла LiF показывают, что в кристалле присутствуют интенсивные F- полосы поглощения – с максимумом в области 250 нм и F₂полосы поглощения – с максимумом в области 445 нм (оптическая плотность больше 10). Наблюдаются и агрегатные центры окраски: R_1 - (λ_{max} =320 нм), *R*₂ - (λ_{max} =376 нм) и *N*- центры (максимум около 540 нм). В работе [99;с.1937– 1939], а также в работе [102;с.2248-2253] отмечают, что металлические наночастицы дают широкие полосы поглощения в области 420-520 нм. В смешанных кристаллах могут образовываться наночастицы как основного, примесного металла. В работе [102;с.2248–2253] наблюдали так И образование в процессе термического отжига γ- облученного кристалла LiF: Mg, OH протяженные дефекты плоской формы в виде пластинок. Для идентификации центров окраски в обработанных кристаллах со сложными спектрами поглощения необходимо иметь вычисленные характеристики полос ослабления (поглощения) такими центрами окраски.

Процессы в треках быстрых ионов описаны в монографии [77;с.277– 290] а также в обзорах [103;с.1287–1318. 104;с.474–485]. Изучены процессы трекообразования в кристаллах LiF [105;с.3560–3564. 106;с.128–132. 107;с.367–378. 108;с.162–169; 109;с.365–376], показано, что тяжелые ионы со скоростями, которым соответствуют потери энергии ≅10 кэВ/нм, создают треки в LiF, которые видны после химического травления, а также обнаруживаются методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Ядро треков состоит из квазицилиндрических прерывистых областей из сложных дефектов (коллоиды Li, молекулярные комплексы фтора и вакансионные кластеры).

§ 1.5. Анализ выявленных проблем и постановка цели и задач исследования

Анализ научной физике литературы ПО твердого тела И материаловедению показывает возрастающий интерес к наноматериалам и их новым применениям благодаря собственным и внешним размерным эффектам. Известно, что структурные, оптические И электрические характеристики наночастиц отличаются от объемных из-за изменения энергетического спектра.

последние десятилетия ведутся работы по созданию новых B эффективных оптических материалов многоцелевого назначения на базе кристаллов LiF. Перспективной представляется разработка на базе этих кристаллов активных сред на центрах окраски, сред для записи и хранения информации [83;c.273-276. 110;252c. 111;c.179-235. 112;220c]. Но для такого применения надо знать эффективный размер центра как единицы информации и их предельную объемную плотность, которая должна зависеть от минимального расстояния, где еще нет дипольного взаимодействия между этими центрами, приводящее к расщеплению полосы. Но об этом в вышеперечисленных статьях упоминания нет. На базе активированных кристаллов LiF созданы рабочие вещества для термолюминесцентных, сцинтилляционных, абсорбционных, электро-парамагнитных И термоэкзоэмиссионных детекторов корпускулярного и электромагнитного излучений. Активированные разными металлами кристаллы LiF, благодаря тканеэквивалентности, широко используются в радиобиологии и медицине в качестве дозиметров ионизирующих излучений [112;220с. 113;с.1613–1618].

Однако их дозовый предел, как и 50 лет назад, ограничен 1 Мрад и причина невозможности восстановления путем отжига не выяснена. Очевидно, для выяснения следует применять не только оптические методы, но и структурный-фазовый и элементный анализы.

46

Практически все авторы обычно изучают радиационные дефекты (РД) в широкощелевых ($E_g = 6 \div 15$ эВ) ионных кристаллах после их содания при облучениях электронами Х- лучами, α- частицами или ионами, энергии которых превосходят ширину зоны Eg в тысячи раз. Принята концепция [78;264с. 114;с.105], что в кристалле осуществляются быстрые и сложные промежуточные процессы, на заключительном этапе которых происходят (*e*,*h*) рекомбинации электронно-дырочные или экситонов распад с последующим образованием F, H- пар. Однако, возникает вопрос, почему пары Френкеля образуются только на заключительном этапе, а не при каждом столкновении падающей быстрой частицы или фотона с анионом или катионом с потерей энергии? Почему не учитывается давно известный факт, что ядерная частица может быть поглощена ядром в первой встрече и вызвать ядерный распад?

Обнаружены также процессы создания горячими электронами вторичных *е*, *h*- пар и вторичных экситонов, что приводит к созданию дефектных треков диаметром в шкале нанометров и длиной в шкале микрон [115;c.5379–5387. 116;c.3509–3521]. Поэтому уже трудно поверить, что при облучении частицами или квантами МэВ энергий дефекты образуются только при распаде экситонов в шкале эВ, а взаимодействие с ядрами с их последующим неупругим смещением или трансмутацией или распадом не происходит.

Для кристаллов LiF [117;с.2545–2549] рассчитаны энергетические параметры зародышей коллоидальных центров в F_L (Li)- модели, представляющей собой F- центр, в анионной вакансии которого находится атом лития. Результаты расчета совпадение со спектральным положением наблюдаемой для них в LiF полосы поглощения 270 нм. Как показывает результаты расчетов, учет обменного взаимодействия F- электрона с 2s- электроном атома Li приводит к дублетному F_L (Li)- поглощению. При этом одна из его компонент (${}^1S \rightarrow {}^1P$) должна наблюдаться с высокоэнергетической стороны F-полосы при $\lambda_{max}=213$ нм, а другая трехкратно вырожденная

+,

 $({}^{3}S \rightarrow {}^{3}P)$, с низкоэнергетической при $\lambda_{max} = 274$ нм. И та и другая, как спектральные области оказалось, попадают В экспериментально наблюдаемых в кристалле LiF с (КЦ- коллоидальные центров) КЦ полос поглощения с максимумами при 218 и 270 нм. Однако ни расчетных, ни экспериментальных зависимостей длин волн этих дублетных полос от размеров коллоидов нет. Нет данных о самом начале расщепления гауссовой полосы *F*-центра на дублет. Поскольку металлические коллоиды В диэлектрике, согласно теории Г.Ми, не только сильно поглощают, но и анизотропно рассеивают свет, оптический прибор должен работать в особом режиме сильного поглощения. Современные спектрофотометры это могут.

Окрашиваемость кристаллов LiF исследовалась многими авторами, например в работах [96;с.312-314. 97;с.435-444. 98;с.1958-1960. 99;с.1937-1939. 118;с.1829-1834]. В спектре поглощения света кристаллов LiF, облученных гамма-, рентгеновским и реакторным излучением, при соответствующих условиях можно наблюдать целый ряд полос. Почти во всех таких образцах авторы работ отмечали наличие F-, M-, N-, R₁-, R₂- и коллоидных центров окраски, но результаты разных авторов трудно сравнимы [118;c.1829–1834]. Если агрегаты образуются из *F*-центров, то как они могут сосуществовать? Если коллоиды образуются на месте агрегатов вакансий, то как они могут сосуществовать? Единственно разумное допущение – одиночные центры и агрегаты должны быть разделены в объеме и распределены неоднородно, что было подтверждено экспериментально. Однако в классической модели Декстера-Смакулы для расчета концентрации центра окраски допускается их однородное распределение в объеме кристалла и не рассматривается взаимодействие между центрами.

В работе [102;c.2248–2253] представлены результаты исследований образования металлических коллоидных частиц в γ- облученных кристаллах LiF и NaF под действием света и температуры. Коллоидные частицы в таких кристаллах исследовались с помощью атомно-силового микроскопа. В оптических спектрах таких частиц наблюдается множество полос 48

поглощения. Однозначно определить, какая из них принадлежит именно коллоидным центрам лития, довольно трудно, потому что локальный элементный состав не определен [102;c.2248–2253].

В работе [86;с.8–18] были произведены расчеты спектров ослабления света сферическими и эллипсоидальными наночастицами лития в различных средах (LiF–Li; LiCl–Li; LiBr–Li; LiJ–Li; бензин – Li).

До сих пор остается предубеждение, что радиационное воздействие скорее разрушительное для структуры, чем созидательное. Подход к решению указанной проблемы в данной диссертации связан с управляемой радиационной модификацией структуры в микро и наномасштабе для приобретения полезных свойств. При этом выбраны в качестве моделей диэлектрической среды самый широкозонный кристалл с ионной связью Li–F и трехмерная сетка силикатного стекла с преобладанием ковалентной связи Si–O и ячейками около 1 нм. Стеклянная матрица, в отличие от кристаллической, изотропна и не будет навязывать кристаллическую форму образующейся в ней наночастице. Размеры ячеек сетки стекла разные в пределах нанометров и могут вмещать не только молекулы оксидов металлов, но и их комплексы. А в случае LiF и нано Li их кристаллические структуры обе кубические, а вакансии фтора оставляют место для самого маленького атома лития собираться в коллоиды.

До сих пор принято считать, что центры окраски и свечения связаны с радиационно-наведенными точечными дефектами, которые распределены либо равномерно в объеме в случае облучения гамма-лучами и нейтронами, либо с некоторым градиентом концентрации вдоль направления пучка частиц. Однако, В определенных условиях облучения происходят радиационно-индуцированные фазовые переходы С формированием нанокристаллических включений, которыемогут также влиять на оптические и механические свойства.

49

Но не выяснено влияние разных видов ионизирующих излучений на механические, структурные и оптические свойства в кристаллах LiF и на SiO₂ стекле.

Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию условий и выяснению механизмов образования наночастиц и формирования наноструктур в модельной диэлектрической кристаллической и стеклянной матрице с ковалентной и ионной химической связью при воздействии ядерных излучений и пучков заряженных частиц.

Для достижения этой цели требовалось решение следующих задач:

выяснение условий (тип частиц, энергия, поток, флюенс) эффективного создания наночастиц в щелочно-галоидных кристаллах и стеклянной матрице при длительном облучении в воздушной среде гамма-квантами ⁶⁰Со и смешанным потоком нейтронов и гамма-лучей реактора BBP-CM, а также пучками ускоренных протонов в вакууме и электронов на воздухе;

определение кристаллической структуры, размеров, формы и ориентации наночастиц Li в кристаллах LiF, наночастиц примесной фазы тяжелого металла (Ba, Pb) и его оксида в стеклянной матрице SiO₂;

определение локальной микро- и нано-нестехиометрии элементного состава облученной поверхности кристалла и стекла;

установление зависимости микротвердости приповерхностного слоя кристаллов LiF и стеклянной матрицы SiO₂ от характеристик наночастиц Li и наночастиц примесной фазы на основе тяжелого металла (Ba,Pb) и оценка глубины этого слоя;

определение полосы экстинкции (поглощения+рассеяния), смещающейся по длине волны в зависимости от дозы облучения, и оценка размеров и размерности наночастиц;

определение энергии и заселенности уровней электронной структуры по оптическому поглощению, фото- и гамма-люминесценции, отражению, пропусканию до и после облучения;

50

выявление анизотропии оптического поглощения несферических, низкоразмерных металлических наночастиц с трех сторон в кристаллах LiF в виде куба после облучения гамма-лучами и электронами;

определение влияния размеров/формы наночастиц на основе легчайшего металла Li и тяжелых металлов (Ba, Pb) на поверхностную электропроводность (в координатах Мотта) кристалла LiF и стекла SiO₂ и расчет энергии активации прыжков.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

§ 2.1. Характеристика монокристаллов LiF

Исследованы номинально-чистые и содержащие примеси V, Cr, Mn, As, Br 0.01% и Cu<0.02% (сцинтиллятор) диэлектрические кристаллы LiF. Кристаллы были выращены во Всероссийском Научном центре Государственный оптический Институт им. С.И. Вавилова методом Стокбаргера и имели форму оптического элемента $2\times2\times8$ см³ (беспримесный LiF марки ЛФ-У) и $5\times5\times20$ см³ (сцинтилляторный кристалл LiF:Cu желтого цвета после отработки своего рабочего ресурса 1 мегарад как детектора).

Для проведения экспериментов (облучений и измерений характеристик) от крупного кристалла методом скалывания в плоскости (100) получали пластинки нужной толщины 1–10 мм, площадью не менее 1×1см².

§ 2.2. Характеристика силикатного стекла

Для исследования использовали бесцветное чистое (марки КУ) и щелочно силикатное стекло (ПК, БК) из склада неликвидных материалов (ГОИ Санкт Петербург, Россия). Предварительный рентгенофлуоресцентный анализ с Ат-источником обнаружил только тяжелую примесь Бария 28%, поэтому образцы были нами обозначены (SiO₂–BaO). С привлечением энергодисперсионной системы в СЭМ (возбуждение 100 кэВ – электронным пучком характеристического излучения мишени) был проведен элементный анализ в 2018г., который обнаружил присутствие 11 мас.%Na, 10 мас.% К и 5 мас.% Ва, т.е. в сумме примеси составили 26%. Образцы имели форму оптически полированных дисков диаметром 16 мм и толщиной от 1 до 2 мм.

В качестве эталона сравнения брали особо чистое стекло SiO₂ с примесями менее 0.001% (марки КУ или КСВ), которое не окрашивается при облучении, которое сделано в виде оптически полированных лазерных

окошек эллиптической формы (5×3 мм²) толщиной 1мм. При ручном раскалывании получились образцы с разными массами от 90 – до 310 мг для нормировки интенсивности люминесценции при исследовании дозовых зависимостей.

Исследовали также промышленное хрустальное стекло – SiO₂ содержащее PbO (не менее 24% по паспорту стекла), образцы вырезали в форме пластинок диаметром 10–15 мм, толщиной 2–4 мм.

§ 2.3. Методика создания наночастиц в твердом диэлектрике при облучении ионизирующими излучениями

Известные с прошлого века эксперименты ПО образованию наноколлоидов щелочных металлов при термообработке ЩГК в парах металла или воздействии ионизирующего излучения высокой энергии и нейтронов реактора основываются на разрыве химических связей и приводит улетучивании анионов, что К нарушению стехиометрии поверхности или объема ЩГК в зависимости от условий эксперимента. Ниже приводятся режимы облучений на ядерных установках ИЯФ, когда можно обеспечить условия радиолиза и диффузии ионов в приповерхностном слое поверхности.

§ 2.3.1. Облучение гамма лучами

Электромагнитные гамма-кванты с энергией выше 100 кэВ, испускаемые ядрами радиоактивных изотопов, по проникающей способности выше, чем рентгеновские лучи, и имеют энергию достаточную для разрыва любой химической связи и ускорения диффузии ионов. Нами впервые использовалось гамма-излучение распадающихся изотопов ядер осколков деления урана и конструкционных материалов активной зоны в первые сутки после остановки реактора. Другой источник гамма-излучения

53

возникает при прохождении быстрых заряженных частиц (электронов или протонов) через вещество в результате их торможения в кулоновском поле атомных ядер. Тормозное ү- излучение, также, как и тормозное рентгеновское излучение, характеризуется сплошным спектром, верхняя граница которого совпадает с энергией заряженной частицы.

Образцы облучались γ- квантами (1.17 и 1.33 МэВ) изотопа ⁶⁰Со в каналах гамма-установки ИЯФ АН Руз на воздухе при мощности дозы в пределах 200–1600 Р/с интегральными дозами от 10⁵ рад до 10⁹ рад. В зависимости от задач эксперимента образцы облучали в сухих каналах при температурах (303–353 К), поддерживаемых водяным охлаждением источников, или сами образцы погружали в жидкий азот (77 К) в стеклянных вакуумированных или пенопластовых стаканах. Для предотвращения фотообесцвечивания образцов солнечным светом и ограничения контакта поверхности их плотно заворачивали в АІ фольгу.

§ 2.3.2. Облучение в реакторе ВВР-СМ

Нами впервые предложено использование отдельно потока γ -квантов в активной зоне реактора. Облучение потоком γ -излучения с энергиями до 7 МэВ раздельно или в смеси с быстрыми нейтронами в ядерном реакторе BBP-CM (10 MBт) в воздухе при температуре канала 300–350 К. Ошибка в оценке флуенса обусловлена в основном точностью определения потоков тепловых нейтронов по расчетам степени выгорания топлива и активности порогового монитора, при больших (10^{16} – 10^{20} см⁻²) флюенсах не превышают 10 %. Известно, что в реакции деления урана на 1 быстрый нейтрон приходится 3.7 γ - квантов/см²сек [119;246 с]. Интегральный поток нейтронов в активной зоне реактора при 10 МВт составляет ~ 10^{14} с⁻¹ см⁻², соответственно γ - квантов ~ $3.7 \cdot 10^{14}$ с⁻¹ см⁻²; при этом показания ионизационной камеры 6 $\cdot 10^{-6}$ А, что соответствует мощности дозы γ - излучения 37000 Р/с (370 Гр/с). При

облучении в тепловой колонне реактора поток тепловых нейтронов составляет $5.5 \cdot 10^{10}$ см⁻²с⁻¹, тогда сопровождающее γ - излучение ~0.81 P/c. Флюенсу тепловых нейтронов 10^{15} см⁻² соответствует доза γ - излучения $3.7 \cdot 10^5$ P, что в единицах потока γ - квантов 1 P= $0.9 \cdot 10^{10}$ кв/см² составляет $3.33 \cdot 10^{15}$ кв/см⁻². Соответственно экспозиционные γ - дозы при более высоких флюенсах нейтронов составляют:

$$2 \cdot 10^{16} \text{ H/cm}^{-2} \rightarrow 6.66 \cdot 10^{16} \text{ кв/cm}^2;$$

 $10^{17} \text{ H/cm}^{-2} \rightarrow 3.33 \cdot 10^{17} \text{ кв/cm}^2$

Если считать ослабление γ - потока по расстоянию от центра и боковой границы активной зоны до тепловой колонны, где было проведено облучение, мощность дозы γ - излучения составляет ~1.01 Р/с. Умножая на время облучения для флюенса тепловых нейтронов 10¹⁵ см⁻², доза γ - излучения соответствует 10⁵ Р, что в единицах потока γ - квантов (1 Р=0.9·10¹⁰ кв/см²) составляет 0.9·10¹⁵ кв/см⁻². Соответственно экспозиционные γ -дозы при более высоких флюенсах нейтронов составляют:

$$2 \cdot 10^{16} \text{ H/cm}^{-2} \rightarrow 1.8 \cdot 10^{16} \text{ кв/cm}^{2}$$

 $10^{17} \text{ H/cm}^{-2} \rightarrow 0.9 \cdot 10^{17} \text{ кв/cm}^{2}$

Сравнение обоих способов расчета показывает, что они различаются в 3.7 раза, поэтому предпочтение отдается первому способу, основанному на дозиметрах, а не степени выгорания топлива в ТВС. Очевидно, при торможении быстрых нейтронов до тепловых по пути из активной зоны до тепловой колонны, порождаются дополнительные γ - кванты. Плотность потока нейтронов рассчитывали по наведенной активности металлических мониторов [120;456с. 121;c.130–136. 122;216с]. В Брукхейвенском реакторе (естественный уран, графитовый замедлитель, воздушное охлаждение) интенсивность γ -лучей вблизи центра реактора равна около 3 МР/ч, т.е. ~833 Р/с, что соответствует плотность потока примерно 1.6·10¹² см⁻²c⁻¹ со средней энергией около 1 МэВ. Плотность потока фотонов в этом реакторе составляет около 40 % плотности потока медленных нейтронов т.е. 4·10¹² см⁻²c⁻¹, или

примерно вдвое больше плотности потока быстрых нейтронов [119;246 с]. эффектов γоблучения на сертифицированных Сравнением квазистационарных источниках ⁶⁰Со, медленно ослабляющийся поток үостановленного реактора оценен равным ~26 излучения $\Gamma p/c$. а квазистационарный поток в мокром хранилище 0.6 Гр/с, который можно эффективно использовать для радиационной модификации твердых тел без наведения радиактивности.

§ 2.3.3. Облучение протонами

Облучения проводили на циклотроне У150 в ИЯФ АН РУз протонами с энергией 18 МэВ (ток пучка $3 \cdot 10^{-7}$ А, площадь ~0.5 см², поток $2 \cdot 10^{12}$ см⁻² с⁻¹) в вакууме (10^{-6} мм Hg) флюенсами $5 \cdot 10^{14}$, 10^{15} и $5 \cdot 10^{15}$ см⁻². В конце пробега p^+ + $e^- \rightarrow H^0 + E_{кин}$, а в объеме образуется область с сильно неравномерным распределением дефектов смещения атомов решетки. Когда $E_{кин} \rightarrow 0$, атом водорода останавливается в образце, если толщина кристалла больше, чем пробег протонов. Ожидается, что остановленные в стекле протоны могут создать Si–OH - центры. Пробег протонов в Si равен 0.087 мм, поэтому их использование в технологии ограничено локальным изменением свойств при поверхностного слоя, куда попал пучок.

§ 2.3.4. Облучение электронами

Облучение пучком электронов со средней энергией 4 МэВ на электронном ускорителе (Электроника У-003), интегральный флюенс от 10^{13} до 10^{17} эл/см², импульс тока 4.5 мкс, поток регулировался расстоянием между выходом пучка и мишенью в пределах $0.3 \cdot 10^{12} - 1.875 \cdot 10^{13}$ эл/см²с в соответствии с плотностью тока пучка может от 50 до 3000 нА/см⁻². При облучении вещества ускоренными электронами энергия отдается атомам малыми порциями, недостаточными для того, чтобы первично выбитый атом мог вызвать дальнейшие смещения; в результате рассеяния электронов могут создаваться лишь одиночные дефекты (пары Френкеля – вакансия и межузельный атом) [123;с.2–15. 124;с.7–21. 125;288с].

При взаимодействии с образцом электроны пучка претерпевают взаимодействия, которые можно разделить на упругие и неупругие.

Для высокоэнергетических электронов выше вероятность рассеяться упруго, для низкоэнергетических электронов – неупруго. При упругом рассеянии изменяется направление вектора скорости электрона, а ее величина и, следовательно, величина кинетической энергии фактически остается постоянной. Образцу при каждом акте упругого рассеяния передается энергия порядка 1 эВ, что пренебрежимо мало по сравнению с первоначальной энергией электронов в пучке (~1 кэВ). Угол отклонения от направления падения может принимать значения в переделах от 0° вплоть до 180°. Упругое рассеяние происходит в результате столкновений электронов высокой энергии с ядрами атомов, частично экранированных связанными электронами. В результате упругих взаимодействий электрон может покинуть образец. Такой электрон называется отражённым (рис.2.1).



Рис. 2.1. Взаимодействие направленного пучка электронов с веществом: 1 - падающий поток электронов; 2 -отраженные электроны (оже-электроны); 3 - вторичные электроны; 4 - проходящие электроны [123;c.2–15. 124;c.7–21] Горячие электроны и дырки в ходе релаксации взаимодействуют, в свою очередь, с точечными дефектами кристаллической решетки и возбуждают их свечение по электронно-дырочному и экситонному механизмам [123;с.2–15. 124;с.7–21. 125;288с].

При неупругих взаимодействиях траектория электрона изменяется мало, при этом происходит передача энергии твёрдому телу. Неупругие взаимодействия происходят, в основном, между электронами пучка и электронами образца. Благодаря неупругим взаимодействиям возникают непрерывное вторичные электроны, рентгеновское излучение, характеристическое рентгеновское излучение, оже – электроны, колебания (фононы), электронные колебания (плазмоны), решётки электроннодырочные пары катодолюминесценция (рис.2.2).





При взаимодействии ионизирующего излучения с кристаллическими материалами в результате ионизации внутренних оболочек ионов или атомов лавинообразно рождаются «вторичные» быстрые электроны (рис.2.1). Этот процесс продолжается до тех пор, пока энергия электронов не станет ниже потенциала ионизации внутренних оболочек ионов или атомов, составляющих кристаллическую решетку [123;c.2–15. 124;c.7–21. 125;288c].

Вторичные электроны ударным путем ионизуют только внешние оболочки, и электроны валентной зоны забрасываются в зону проводимости. Когда энергия свободных электронов достигает порога ионизации валентной оболочки ионов или атомов, процесс создания «горячих» электронов и дырок прекращается.

Из рис. 2.1 видно, что при своем движении через вещество электроны сильно рассеиваются, их траектория становится настолько сложной, что напоминает процесс диффузии частиц в веществе. Расчетная глубина проникновения электронов в кристалл LiF оказалась примерно равной ~ 26.7 мкм, т.е. намного меньшей толщины образца [126;c.62–66].

Глубина проникновения электронов в материал *R_o* определялась из выражения Канайа-Окаяма [127;c.1–15]:

$$R_o = 0.0276 \, A E_o^{1.67} / \rho Z^{0.889}, \qquad (2.1)$$

Где R_o - глубина проникновения электронов в мишень (нм, но авторы указали нестандартную единицу mmkm, которая при цитировании была искажена до mkm), E_o - энергия первичных электронов (кэВ), Z - атомный номер, A - атомный вес (г/моль), ρ - плотность материала мишени (г/см³).

Отметим, что эта формула не учитывает электропроводность мишени (металл или диэлектрик), то есть взаимодействие электронов пучка с электронами мишени.

Энергия электронов для (Электроника У-003) 4000 кэВ. Плотность материала мишени для LiF, ρ =2.64 г/см³ а средние значения атомного веса $A_{\text{LiF}} = \frac{1}{2}(6.9+19) \approx 13$ г/мол и заряда $Z_{\text{LiF}} = \frac{1}{2}(3+9) = 6$. Глубина проникновения электронов в LiF составила $R_0=27640$ нм = 27.6 мкм, что намного меньше его толщины 3 мм и обеспечивало накопление неравновесного заряда в диэлектрическом образце. В дозиметрической литературе хорошо известна расчетная величина R [г/см²]:

среднего пробега электронов в Al - фольгу:

$$R_{\rm Al} = 0.407 E^{1.38} [г/см^2] (формула Физера),$$
(2.2)

59

в нашем случае:

 $R = 0.542 \cdot E_e - 0.133 [г/см^2]$, для 0.8 МэВ < E_e < 3 МэВ, (2.3) равная 2.54 г/см² для электронов 5 МэВ [128;с.1991–1998. 129;с.39. 130;216с. 131;294с], а также экспериментальное значение пробега 6 МэВ электронов 150–310 мкм [132;с.10.108с] при толщине используемой АІ фольги 150 мкм.

Для сложной молекулы многоэлементного щелочно-силикатного стекла рассчитаны средние значения атомного веса A = 22.78 г/мол и заряда Z = 11.49. Глубина проникновения электронов, рассчитанная по формуле (2), в данное стекло плотностью $\rho=2.9$ г/см³ составляет $R_o=25644.8$ нм =25.6 мкм, что намного меньше толщины образцов 2 мм и обеспечивает неоднородное накопление неравновесного заряда в объеме диэлектрика [133;c.217–222.c.170–173]. Следует отметить, что на выходе из Al фольги на стекло падает ослабленный рассеянием пучок электронов, но в сопровождении с тормозным рентгеновским и гамма-излучением. Поэтому был сделан держатель, чтобы электронный пучок попал на открытую поверхность диэлектрика и заряд не мог утечь на землю через металлический проводник. Таким способом решалась задача нейтрализации междоузельных ионов лития поглощенными электронами и их самосборки в наночастицы.

§ 2.4. Методика выделения вклада наночастиц в спектрах оптического поглощения и отражения

Измерения оптических спектров необлученных и облученных в разных условиях образцов проводили на разных спектральных приборах и сравнивались между собой для повышения достоверности:

Спектры оптического поглощения измеряли на спектрометре Specord M-40 «Карл-Цейсс» (Германия) (для двух-лучевых приборов с ФЭУ и аналоговыми самописцами измеряемая оптическая плотность ограничена D= lg(I_0/I)=2.7) в интервале 200–900 нм; и на приборе СФ-56 (ЛОМО) с цифровой системой приема сигнала при 300 К в интервале длин волн 190–60

1100 нм, а также поглощение и отражение на UV 3600 (Shimadzu) с ФЭУ в интервале 240–830 нм при широкой спектральной щели 6–32 нм для высоких оптических плотностей D = 5–6. В случае сильного наведенного поглощения необходимо повысить светосилу путем увеличения спектральной щели и уменьшения толщины образца. Компьютерная программа для регистрации и обработки полученных спектров в СФ-56 и UV 3600 позволяла подбирать шаг дискретизации и ширину щели, при этом время измерения в каждой точке изменяется пределах 0.02–0.6 секунд. Ошибка современного спектрального прибора составляет ±1% а при широких щелях до 3%.

Концентрация оптических центров *N* (см⁻³), ответственных за изолированную полосу поглощения или люминесценции гауссовой формы, вычислялась по формуле Смакулы для электронного осциллятора в изолированной вакансии аниона: [134;166с. 135;с.288–293]. В разных работах в этой формуле стоят разные коэффиценты:

$$N=1.28\cdot10^{17} \left[n/(n^2+2)^2\right] \cdot K_m H/f, \, \text{cm}^{-3},$$
(2.4)

где n - показатель преломления для длины волны, соответствующей максимуму F- полосы поглощения 250 нм, в случае M- полосы 450 нм, для кристалла LiF взяты табличные данные n=1.3978 (на длине волны 420 нм); f- сила осциллятора для переходов с участием зоны равна 1 (0.9 с поправкой на глубину ловушки порядка 0.1 эВ); H- полуширина полосы, (эВ); K_m - коэффициент поглощения в максимуме полосы (см⁻¹), который зависит от оптической плотности D и толщины образца l (см) как $K_m = D/l.^{N_{E_t}} - N_{Eg}$ - концентрация электронов на уровне E_g . Она зависит от ошибки определения полуширины и других экспериментальных величин. Определение размеров металлических наночастиц в диэлектрике проводилось по формуле Мие:

$$L=0.1\lambda/\pi\sqrt{\varepsilon_d} , \qquad (2.5)$$

 π =3.14; λ , нм; диэлектрическая проницаемость $\sqrt{\varepsilon_d}$ = n- показатель преломления. Выбирались полосы, длина волны которых смещалась с дозой облучения в УФ или ИК сторону.

Измерения спектров оптической плотности образцов проводили до и сразу после каждого сеанса облучения, чтобы учесть вклад релаксации запасенного заряда в облученном диэлектрике. Для достоверности измерения повторяли несколько раз и в разных режимах сканирования. Благодаря большой статистике (по 10 образцов размерами 10×10×1 мм³ одинаковой ориентации и 5 повторов измерений), ошибки измерений не превышали 10% (за счет трудно учитываемой релаксации облученного образца, а не точности спектрального прибора).

На рис.2.3 показан спектрофотометр СФ-56.



Рис. 2.3. Спектрофотометр СФ-56 (ЛОМО)

§ 2.5. Методика измерения ИК-спектров поглощения и отражения

Измерения ИК спектров пропускания/поглощения/отражения необлученных и облученных образцов проводили в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹ на спектрометре iS50 Nicolet (Thermoscience). Режим отражения позволял выделить преимущественно вклад разорванных на поверхности химических связей Li–F и Si–O в уменьшение интенсивности базовых полос фундаментального поглощения, а также образование на поверхности наночастиц по появлению новых связей Li–Li и Si–Si. Точность и воспроизводимость ИК-спектров 1% обеспечивалась автоматическим 62

скоростным сканированием с усреднением по 32 спектрам и термической стабилизацией прибора и образца. Идентификация полос колебаний (растягивающих, изгибных, вращательных) химических связей проводилась по программе Omnics со встроенной базе данных.



Рис. 2.4. Фурьеспектрометр iS50 Nicolet (Thermoscience)

§ 2.6. Методика исследования люминесценции наночастиц в диэлектрике

Спектры фотолюминесценции исследовали на флюориметре MPF-2A в интервале длин волн 200–800 нм при возбуждении лазерным импульсами длительностью 12 нс и длиной волны 337 нм (ИЛГИ-503) при 300 К, были измерены при помощи установки, собранной на базе мощной ксеноновой лампы и монохроматоров МДР-12 (ЛОМО), SPM-2 (Carl Zeiss), с регистрирующей частью, включающей ФЭУ-100 и усилитель У5-11, с учетом поправки на спектральную чувствительность ФЭУ в области 400–700 нм.

Спектры гамма люминесценции (ГЛ) исследовали на гамма источнике ⁶⁰Со при мощности 406 Р/с и температуре канала 320 К. Экспериментальная установка включала ячейку с образцом, светопровод, призменный монохроматор SPM-2 (Carl Zeiss, Германия) в интервале длин волн 200–800

нм с фотоэлектрической приставкой МСД-1БУ. Образцы крепили на массивный медный держатель с нагревательным элементом и помещали в ячейку из нержавеющей стали, соединенную со светопроводом в виде Al трубки длиной 6 метров с высоким коэффициентом отражения ~90%. На другом конце трубки крепится поворотное Al – зеркало, выводящее ГЛ на входную щель монохроматора, и погружали в сухой канал гамма-источника. При такой геометрии измерения ширина щелей на входе и выходе была максимальной 3 мм, но спектральная ширина не превышала 10 нм. Спектры ГЛ в интервале 200-800 нм регистрировали ФЭУ-39 с рабочей областью 160-620 нм и максимумом чувствительности в 420 нм при напряжении 760 В и максимальном усилении сигнала 2.5. Спектры ГЛ регистрировали с разверткой 100 нм/мин при ступенчатом нагреве в температурном интервале 273-473 К. Таким образом за время сканирования спектра образец набирал поглощенную дозу 10⁵ P, что гораздо ниже полученных доз 10⁶-10⁹ P предварительного облучения для создания нужной концентрации дефектов. Для сравнения спектров между собой их амплитуды нормировали относительно образца, без поправки спектральную массы но на чувствительность ФЭУ, потому что сравнивали с предварительно необлученным образцом.

§ 2.7. Рентгеноструктурный и фазовый анализ кристаллического и стеклообразного диэлектрика с наночастицами

Параметры структуры, образование размерных дефектов и примесных фаз, а также механические напряжения исследовали методами широкоуглового и малоуглового (5–30°) рентгено-структурного анализа (РСА) на усовершенствованном приборе ДРОН-3М (излучение $\lambda_{CuK\alpha} = 0.1542$ нм) в интервале углов 2 Θ =10÷70°, а также Empyrean (Panalytical) в 5–140 град., с никелевым фильтром для поглощения линии K_{β} и светосильной X-трубкой с Си-катодом. Анализ полученных рентгенограмм по программе FullProf 64 позволяет структуры определить симметрию кристалла, кристаллографическую плоскость поверхности образца, общий фазовый состав. Коллимация рентгеновского пучка И применение метода малоуглового рассеяния позволяют выявить как аморфные области, так и кристаллические включения, и определить их размеры в нанометровой шкале по известной формуле Селякова - Шеррера [136;604 с. 137;370 с].

$$\mathbf{L} = 0.94 \cdot \lambda / \beta_{hkl} \cos \Theta_{hkl}, \tag{2.6}$$

где L - размер зерна (нм), λ - длина волны используемого излучения (нм), Θ угол отражения (радиан), β - полуширина соответствующего отражения (рад).





Рис. 2.5. Многофункциональный рентгеновский дифрактометр Empyrean (A); Дифрактометр рентгеновский ДРОН-3М (Б)

Ошибка определения размера включений нанофаз в кристаллах LiF и в стеклах составляла не более ± 10% (из-за слабой интенсивности рефлекса).

§ 2.8. Методика измерения микротвёрдости

Микротвердость (*H*_µ) - способ локального определения твердости вдавливанием алмазной пирамидки на разную глубину в зависимости от массы груза известным методом Викерса [138;с.40–100.156с. 139;с.503–512].

Определение *H*_u-проводится при малых нагрузках и по отпечаткам малых размеров порядка единиц или десятков микрон. Прибор определения H_u-ПМТ-3. *Н*_µ- приповерхностного микротвёрдомер стандартный слоя полированных пластинки кристаллов LiF толщиной 1–3 мм и площадью 1 см² и SiO₂-BaO стекла и имели форму полированных дисков (Ø15 мм) толщиной 2.5 мм, до и после обработки облученных и необлученных измерялась при нагрузках от 20 до 200 гр с точностью ±10 % в зависимости от твердости материала и малых размеров отпечатков индентора. Для получения надежных результатов делали от 5 до 15 отпечатков. Каждый оттиск измеряют по диагонали винтовым окулярным микрометром (мкм) (ГОСТ 9450-76). Этот метод позволяет выявить анизотропию механических свойств в монокристаллах, поскольку величина H_и чувствительна к плотности грани, зависит от температуры и предшествующей ТО образца, наличия примесей и дефектов структуры. Значение H_{μ} зависит от способа обработки поверхности, что позволяет применять ЭТОТ метод изучения модификации для поверхностных слоев (технологии поверхностного упрочнения), а также микротвёрдости отдельных сегрегированных включений фаз в многофазном материале. Значения числа H_{μ} в единицах кг/мм² рассчитывались по формуле [139;c.503-512. 140;256c, 141;c.96-100; 142;c.70-75. 143;c191198.pp.151-157]:

$$H_{\mu} = 1.85 \cdot 10^4 \,\mathrm{P/d^2},$$
 (2.7)

где 1.854 - постоянный расчетный коэффициент, *P*-нагрузка в граммах, а *d* - средняя арифметическая величина диагонали отпечатка в мкм. Проверка надёжности методики и достоверности результатов измерений H_μ проводились на эталонных образцах путем сравнения с известными табличными данными. Глубина проникновения квадратной алмазной пирамиды с двугранным углом α=136⁰ рассчитывалась по формуле:

$$\ell = \frac{d}{2tg\frac{\alpha}{2}} \tag{2.8}$$

где $\alpha = 136^{\circ}$; $tg \frac{\alpha}{2} = 68^{\circ} = 2.475$.

При этом ошибка измерения не превышала ±1%.



Рис. 2.6. Микротвердомер типа ПМТ-3 с набором калиброванных грузов и насадок

§ 2.9. Сканирующая электронная микроскопия поверхности диэлектриков с наночастицами

Локальный элементный состав приповерхностных микро-И наноструктур определяли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO MA 10 (Zeiss) В масштабах 2 - 20мкм c встроенной энергодисперсионной системой EDS Aztec (Oxford Instrum) с разрешением детектора 127 эВ, начиная от Ве, ошибка измерения не превышала $\pm 0.2\%$ при макроконцентрации, но могла возрасти до 30% на пределе чувствительности 0.1масс %.

§ 2.10. Локальный рентгенофлуоресцентный элементный анализ

Рентгено - флуоресцентный анализ был проведен на многоканальном анализаторе с Ge - детектором, для того чтобы определить общий средний по приповерхностному слою элементный состав (в весовых %) путем подбора радиоактивных источников рентгеновского возбуждения

характеристических К-линий элементов до глубины слоя половинного поглощения излучения. Ошибка составляла не более 1 вес%.

§ 2.11. Методика измерения объемной и поверхностной электропроводности диэлектриков

Измерения поверхностной электропроводности (σ_s) проводились при постоянном напряжении 10 В по классической трехэлектродной схеме с охранным электродом, который отсекал утечки тока по поверхности образца, в интервале температур 300–500 К при скорости нагрева образцов 7.3 К/мин.



Рис. 2.7. Расположение силовых линий электрического поля при измерениях поверхностного тока

При измерении больших сопротивлений усиливали изоляцию самой измерительной установки, так как в противном случае через гальванометр будет проходить ток, обусловленный сопротивлением изоляции самой установки, что повлечет за собой дополнительную погрешность измерения. Применяли также экранирование или перед измерением проверяли изоляцию измерительной установки.

Электропроводность измеряли вольтамперным методом на постоянном токе в ячейке с прижимными Си электродами к In контактам на образце в интервале температур 90÷390 К.



Рис. 2.8. Схема измерения приповерхностного тока: 1 - измерительные электроды; 2 - исследуемый образец; 3 - охранный электрод; d- длина электродов; 1-расстояние между электродами

Энергию активации (*E_a*) процесса электропереноса ρ(T) определяли из графика в аррениусовских координатах по формуле:

$$E_{a} = \frac{k \ln(\frac{\rho_{1}}{\rho_{2}})}{(\frac{1}{T_{2}} - \frac{1}{T_{1}})},$$
(2.9)

идентификации, Для определения параметров И концентрации дефектов заряженных радиационных В диэлектриках, облученных ионизирующим излучением, применяли наиболее чувствительный, эффективный диэлектрической И удобный метод спектроскопии термостимулированный ток (ТСТ). Термостимулированный ток короткого замыкания (ТСТ КЗ) применен по традиционной методике для определения параметров - энергии активации и эффективного частотного фактора электрически активных дефектов в диэлектриках. Образец облучали для обеспечения равномерного заселения ловушек, после чего помещали в криостат с жидким азотом. Затем образец нагревали с постоянной заданной температурой при постоянной разности потенциала на электродахдо температуры около 400 К. Для вычисления энергии активации использовался способ парциальной полуширины пика [144;c.2397–2402]. По кривой ТСТ наряду с температурой максимума определяются низкотемпературная (ΔT_{-}) и высокотемпературная (ΔT_{+}) полуширины пика, т.е. интервал температур, в пределах которого ТСТ больше или равен половине своего максимального значения. Далее, из условия:

$$I(T_{max} - T_{-}) = I(T_{max} + T_{+}) = \frac{1}{2}I(T_{max}), \qquad (2.10)$$

получено выражение для расчета энергии активации по полуширине пика:

$$E = G_{-} \frac{kT_{max}(T_{max} - T_{-})}{\Delta T_{-}} = G_{+} \frac{kT_{max}(T_{max} + T_{+})}{\Delta T_{+}},$$
(2.11)

где G_- , G_+ -коэффициенты, величины которых зависят от порядка кинетики релаксационного процесса и значения эффективного частотного фактора. Согласно [145;c.33–39], в случае кинетики релаксации первого порядка коэффициент G_- может принимать значения от 1.42 (при значении частотного фактора $\omega \sim 10^{-12} \text{c}^{-1}$, т.е. слабый перезахват) до 1.5 (при $\omega \sim 10^{-8} \text{c}^{-1}$, т.е. сильный перезахват).

§ 2.12. Обоснование выбора методов исследования наночастиц в диэлектриках

Использование современных измерительных спектральных приборов и методов, апробированных на международном уровне, взаимно дополняют экспериментальные результаты, полученные разными методами, например оценки размеров наночастиц из оптического рассеяния и рентгеновской дифракции. Это позволяет качественно и количественно определить наночастицы, выросшие в кристаллических и стеклообразных диэлектриках при облучениях частицами с разными энергиями. В настоящее время 70 вышеупомянутые новые и высококачественные спектрометры и другие установки позволяют получать результаты с очень высокой степенью достоверности даже в нанометрической шкале. Тем самым мы с помощью высокоточных приборов измерения исследовали заданную модификацию и морфологию поверхности вдоль ипоперек направления пучков протонов или электронов на кристаллы LiF, высокочистое кварцевое стекло (SiO₂) и легированное стекло (SiO₂–Na, K, Ba), хрустальное стекло (SiO₂–PbO).

Для достоверности, вопроизводимости и выявления нестабильных эффектов, измерения повторяли несколько раз и в разных режимах сканирования.

ГЛАВА III. РАДИАЦИОННО – ИНДУЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ LiF

§ 3.1. Спектры рентгеновский дифракции

Кристаллы LiF с кубической симметрией решетки были сколоты по плоскости (100) в виде пластин. Порошки были получены механическим истиранием мелких монокристаллов LiF до размеров зерна в пределах 14–21 мкм. Для определения структуры и образования дефектов (радиолиз) и примесных фаз в приповерхностном слое использовали дифрактометр ДРОН-3M применением коллимации рентгеновского пучка. Размеры с кристаллических нановключений определяли известной формуле по Селякова-Шеррера (2.6, см. глава 2).

Поскольку LiF кристаллы использовали для дозиметрии смешанных нейтрон-гамма-потоков в каналах активной зоны реактора, сначала облучили только гамма-компонентой сразу после остановки реактора.

Поскольку основной рефлекс (200) очень интенсивный, по сравнению с примесным включением и рассеянием на структурных дефектах, на рис.3.1 показаны фрагменты рентгенограмм до и после гамма-облучений.



Рис.3.1. Фрагменты рентгенограмм кристаллов LiF: 1 - необлученный эталон и 2 - гамма-облученный 10 час в воде в канале активной зоны после остановки реактора [146;c.2170–2174; c.2295–2299]
Рис.3.1 состоит из трех фрагментов, имеющих шкалы интенсивности, различающиеся на порядки величины: основной рефлекс (200) с интенсивностью порядка 100, примесная нанофаза LiOH – порядка 10, диффузная полоса малоуглового рассеяния на дефектах – порядка 1. В литературе по характеризации структуры наночастиц тоже используют фрагменты рентгенограмм в разных масштабах.

Обнаружено изменение соотношения интенсивностей компонент и формы селективного рефлекса 45 град (200) от матричной решетки в результате гамма облучения (показано на рисунке 3.16), которое отличается от расчетных по рассеянию от наночастиц металла, полученных в работах [118;c.1829–1834. 147;c.10–21. 148;c.173–200] И свидетельствует 0 радиационно-индуцированном двойниковании структуры [146;c.2170– 2174;с.2295–2299. 149;с.158–165.] в плоскости {111} в матричной решетке LiF. Кроме того, происходит рост интенсивности диффузной полосы (фрагмент а) и структурного (фрагмент в) рефлекса 57.5 град (112) после облучения. Изменение формы диффузного пика и рост его интенсивности с длительностью (дозой) облучения происходят в результате радиолиза молекул воды на поверхности LiF и образования структурных дефектов самой решетки (из-за удаления молекул фтора), а также допирования водородом или OH- радикалами [149;c.158-165. 150;c.821-823. 151;c.150-157. 152;с.2044-2050]. Обнаруженный рефлекс (112) с межплоскостным расстоянием 1.612 Å принадлежит примесным щелочным нано преципитатам LiOH (показано на рисунке 3.1в). Размер этих включений, оцененный из рентгенограммы по формуле Селякова-Шеррера, составляет ~28 нм. Их содержание в приповерхностном слое растет в 3 раза после облучения.

Для сравнения половину порошка LiF облучали 60 Co- гаммаисточником до доз 10^7 , 10^8 и 10^9 P в сухом воздухе при 300 К. На рисунке 3.2 (а) показана рентгенограмма необлученного порошка LiF, которая состоит из 6 селективных отражений различной интенсивности, принадлежащих решетке LiF [153;c.1799–1805]. Базовое синглетное 200-отражение с интервалом d/n 0.2011 нм является наиболее интенсивным (I×10⁴ имп·сек⁻¹). Это означает, что при механическом размалывании преобладают микрокубики, у которых также есть плоскости скола (hkl) и (hk0).



Рис. 3.2. Рентгенограммы образцов порошка LiF необлученного (а) и гамма-облученного (б) в сухом воздухе при 300 К [154;012172.c.1–8]

Кроме того, при малых углах $2\Theta = 15 - 32^{\circ}$ очень слабое широкое диффузное рассеяние обусловлено фрагментами структуры с ненасыщенными Li-F фтора, связями. из-за потери хаотически распределенными В подповерхностных слоях зерен [136;604с. 137;370с. 153;с.1799-1805.]. На рисунке 3.2 (б) показана диаграмма для LiF, гамма-облученного до максимальной дозы 10⁹ Р. По сравнению с необлученным, все селективные пики решетки расширились и стали ниже по интенсивности: пики (200) уменьшилась в 2 раза, остальные на 6-26%. Такие потери интенсивности происходят из-за радиолиза (радиационного «испарения» фтора) [146;c.2170-2174.с.2295-2299]. Кроме того, неупругий фон имеет неравномерный по об F свидетельствует эмиссии предпочтительно углам, что ИЗ подповерхностных участков с высоким потенциалом. Тогда следует ожидать самосборку кластеров Li и появление дифракционных пиков металлических частиц Li при 2 Θ =32–40°, 48–56° и 68–75° (согласно базе данных). Однако 74

такой спектр не обнаружен в необлученном образце, видимо из-за слабости интенсивности отражений решетки Li с малыми A=7 и Z=3 и малого содержания вобъеме приповерхностных слоев. Тем не менее, только после интенсивного длительного облучения (10⁹ P) порошка LiF удалось наблюдать экспериментально селективное отражение при 52° (200) с d/n=0.1758 нм нанокристаллитов Li, как показано на рисунке 3.26. Имея такую же ориентацию (200) и кубическую симметрию, как матричный кристалл LiF, радиационно-индуцированные нанокристаллы Li образуют когерентные границы раздела металл-диэлектрик. Характерный размер нанокристаллов Li составляет 8 нм, что подтверждает расчетные значения размеров нанокристаллов, полученных в работах [118;с.1829–1834. 147;с.10–21. 148;с.173–200]. Двойникование решетки LiF с ориентацией (100) происходит в плоскости (111) [149;c.158-165. 150;c.821-823. 146;c.2170-2174.c.2295-2299]. Длина нанодвойников оценивалась по расщеплению основного рефлекса (200) на триплет: 100 нм в необлученных и 20–30 нм в облученных кристаллах. Диффузная полоса при 26 град. Отвечает за дефектные участки со средним размером <5 нм.

Таким образом, методом РСА обнаружены гамма-индуцированные нанокристаллиты Li размером 8 нм после сухого облучения и LiOH длиной 28 нм после влажного облучения [146;c.2170–2174.c.2295–2299]. В связи с этим в балансе энергии ~1.25 МэВ гамма-квантов ⁶⁰Со и широкого спектра энергии гамма-квантов в остановленном реакторе поглощенной в LiF необходимо учитывать не только разрыв химической связи Li–F с образованием точечных дефектов и подвижных электронов и дырок, но и энергозатраты на диффузию/миграцию смещенных атомов и вакансий с образованием аморфных агломератов/кластеров и формирование примесных фаз в виде наноразмерных кристаллитов.

§ 3.2. Микротвердость

Поскольку методом РСА невозможно сканировать приповерхностные слои, использовали метод микротвердости на приборе ПМТ-3 описанный в главе 2. На рис.3.3 показаны зависимости микротвердости H_{μ} кристаллов LiF от массы нагрузки до и после гамма-облучения в источнике ⁶⁰Со и в остановленном реакторе. Видно, что после облучения H_{μ} растет во всем исследованном интервале нагрузок, что означает радиационно-индуцированное упрочнение приповерхностного слоя.



Рис. 3.3. Микротвердость кристаллов LiF (1- эталон, 2 - ⁶⁰Co γ- облучен при мощности дозы 765 P/c, 3 - γ- облучен в воде в канале активной зоны остановленного реактора): a) - 10 часов, б) - 54 часа [146;c.2170–2174.c.2295–2299]

Дозовая зависимость прироста величины микротвердости в результате гамма-облучения в реакторе более заметна, поскольку с участием воды образовалась более плотная двойниковая структура с нановключениями LiOH размерами ~28 нм. Невозможно было оценить дозу, поскольку интенсивность гамма-потока в остановленном реакторе спадала немонотонно

со временем. Логично можно объяснить меньшее значение микротвердости после ⁶⁰Со гамма в сухом воздухе, поскольку образовались наночастицы Li с меньшими размерами (8 нм). Таким образом, результаты микротвердости согласуются с PCA.

На рис. 3.4 а), б) показаны зависимость микротвердости от глубины проникновения алмазной пирамиды в кристаллы LiF при разных нагрузках до облучения (кривые 1) и после облучения электронами (слева, кривая 2 - экспонированная и 3 - тыльная поверхности) и γ- лучами (справа) [146;с. 2170–2174.c.2295–2299]. Видно, что в результате облучения гамма-квантами и электронами дислокационное упрочнение максимально на одинаковой глубине 12–15 мкм и спадает до уровня необлученного на глубине более 20 мкм, что согласуется с расчетом потерь энергии электронов



Рис. 3.4. Зависимость микротвердости от глубины проникновения алмазной пирамиды в кристаллы LiF при разных нагрузках (1) необлученный: а) - (2) снято с поверхности, экспонированной пучку электронов 10¹⁷ эл/см² и (3) - снято с тыльной стороны; б) - (2) и (3) снято с обеих поверхностей после ⁶⁰Со гамма облучения дозой 10⁸ Р при 1100 Р/с [155;с.38–43].

Двухкратный рост микротвердости в приповерхностном слое коррелирует с двухкратным ослаблением связи Li–F из-за потери фтора, наблюдаемым в

ИК-спектрах, измеренных в режиме внутреннего отражения. В отличие от изотропного гамма-облучения в случает направленного пучка электронов можно было различить эффекты на экспонированной и тыльной поверхностях.

Таким образом, экспериментально обнаружена прямая связь между неоднородным распределением радиационных дефектов и микротвердости в приповерхностном слое даже в случае гамма-облучения, которое считается проникающим на глубины порядка сантиметров в LiF, где из-за легкости элементов массовый коэффициент ослабления мал [156;360 с. 157;272 с].

Эта неоднородность по глубине и обусловливает градиент плотности, следовательно, градиент показателя преломления и оптическую нелинейность облученного LiF, применяемого в качестве пикосекундного лазерного затвора [158;том1,том 2. 159;с.463–466. 160;с.594–596].

§ 3.3. Оптические и ИК спектры

Доказав формирование металлических наночастиц под облучением с энергией выше 1 МэВ, неоднородно распределенных по глубине, следует выделить их вклад в оптические и колебательные спектры и пересмотреть интерпретацию радиационно-наведенных центров окраски, которые образовались при воздействии УФ или Х-лучей по экситонному механизму [161;pp.1297–1303. 162;pp.153–192].

На рис. 3.5 а-г приведены спектры поглощения: спектр а) снят на спектрофотометре Specord M-40 в интервале 200–900 нм до оптической плотности D=2 и б), в), г) сняты наоднолучевом дифракционном спектрометре СФ-56 (ЛОМО) в интервале 190–1100 нм с оптической плотностью до 5.

На рис.3.5 а) приведены спектры поглощения (слева) кристаллов LiF до и после 54 часов облучения в γ - источнике ⁶⁰Со при мощностью дозы 7.65 Гр/с (доза $1.5 \cdot 10^7$ P) и в выключенном реакторе в воде. При таких больших 78

дозах облучения γ- лучами полосы поглощения при 380 нм и 450 нм насыщаются, и появляются новые полосы 700 и 800 нм.

При этих дозах происходит когуляция одиночных вакансий фтора, и появляются полосы поглощения при 450 (F_2 - центры), 620 (F_2^+ - центры), 380 (F_3 - центры), 520 (F_3^- - центры) и 800 нм (F_3^+ - центры) [146; c.2170–2174.c.2295–2299. 163;c.29–31].



Рис. 3.5. Спектры поглощения кристаллов LiF: a) 1- эталон, 2 - γоблучен в воде 54 час в ⁶⁰Со при мощности дозы 7.65 Гр/с, 3 - γоблученный 54 час в воде остановленном реакторе; б), в) и г) - дозовые зависимости полосы поглощения 250 нм *F*- центров в кристаллах LiF (толщина 1 мм), ⁶⁰Со - γ- облученных в воздухе при 520 Р/с и 320 К указанными дозами: б) 9·10⁴ Р –6.3·10⁵ Р; в) до дозы 0.72·10⁶ Р; г) 7.2·10⁵ Р–1.8·10⁶ Р [146;с.2170–2174.с.2295–2299. 163;с.29–31]

Таким образом, полученные нами спектры поглощения LiF, гаммаоблученного в источнике ⁶⁰Со и в остановленном реакторе, согласуются с результатами, полученными при облучении на реакторе смешанным потоком нейтронов и гамма лучей, или электронами [113;c.161-1618. 151;c.150-157. 149;c.102–110.c.158–165. 152;c.2044–2050. 134:Гл.2.166с]. Расчет концентрации F_2^+ - центров по формуле Смакулы [134;Гл.2.166с] дает значение 4.3·10¹⁵ см⁻³. При у- облучении LiF в воде в результате ее радиолиза приповерхностном слое образуются водородосодержащие В центры. ответственные за полосу поглощения при 280-300 нм, приписываемую в литературе Х- или Н- коллоидам [151;с.150–157. 149;с.102–110.с.158–165. 152;с.2044–2050]. Это согласуется с результатами РСА, приведенными выше рентгенограмм, показывающими образование нано-преципитатов LiOH в результате коагуляции вакансий фтора и междоузельных атомов лития и радиолиза воды. На рис. 3.5 б), в), г) показаны спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 1 мм, гамма-облученных в интервале доз 9·10⁴-1.8·10⁶ Р. Интенсивность полосы 250 нм, соответствующей *F*- центрам, сначала растет линейно с дозой до D=3.0 и ее полуширина уменьшается от 0.89 до 0.74 эВ (рис.3.5 б). В этом интервале доз длина волны полосы Fцентра не изменяется с дозой, что вместе с линейным ростом оптической плотности полностью соответствует концепции изолированных электронных осцилляторов, распределенных объеме однородно В прозрачного диэлектрика, положенной в основу закона Бугера-Бера и вытекающих из него формул Смакулы-Декстера для определения концентрации F- центров. сферическую Одиночные *F*-центры имеют симметрию, поэтому характеризуются широкой симметричной гауссовой полосой. Концентрацию оптических центров считали по формуле Смакулы-Декстера (2.4, см. главу 2). Результаты приведены в Таблице 3.1.

При дозе облучения 0.72·10⁶ Р происходит ее расщепление на дублет двух узких линий асимметричного профиля с максимумами 245 и 260 нм и

D~3.6, одновременно появляется слабая полоса 450 нм (рис.3.5 б), в), обусловленная бивакансиями фтора, а кристалл становится светло зеленым. Эта окраска преобразуется в желтую через 3 часа при 300 К, что связано с нестабильными *H*- центрами (молекулы F₂⁻) [162;c.153–192]. Повторные измерения показывают, что расщепление на дублет 245 и 260 нм тоже нестабильно и одиночная полоса 250 нм восстанавливается, но с немного большей оптической плотностью. Среднее расстояние между соседними центрами определяли из концентрации по формуле $d=10^7/N^{1/3}$ (нм).

Таблица.3.1

Расчеты концентрации N_F по показателю преломления, коэффициенту поглощения и полуширине полосы F- центров 4.95 эВ(250 нм) и N_M Mцентров2.78 эВ (445 нм), а также расстояния d между центрами в кристаллах LiF (1 мм), γ - облученных при 520 Р/с, 320 К [163;с. 29–31]

Доза	N_F	<i>d</i> между	Доза,	N_M	<i>d</i> между
$10^5 \mathrm{P}$	(250 нм)	F-F	$10^5 \mathrm{P}$	(445 нм)	M-M
	10^{17}cm^{-3}	центрами,нм		10 ¹⁶ см ⁻³	центрами, нм
0	0	—	8.1	0.64	54.3
0.9	0.97	21.7	9.9	1.14	44.8
1.8	1.33	19.5	18	1.61	40.0
2.7	1.63	18.2	37	2.24	35.8
3.6	1.97	17,2	55	2.92	32.9
4.5	2.25	16.4	75	3.71	30.4
5.4	2.26	16.3	93	5.69	26.4
6.3	2.74	15.4	110	6.67	25.1
7.2	3.33	14.5	200	9.64	22.2

Таблица расчетов показывает, что при дозе $6.3 \cdot 10^5$ Р достигается предельная объемная концентрация невзаимодействующих *F*- центров $N=2.74 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и

соответственно, минимальное среднее расстояние между соседними Fцентрами $d\sim 14.5$ нм. Тогда при следующей дозе $7.2 \cdot 10^5$ Р соседние одинаково заряженные *F*- центры при концентрации 3.33·10¹⁷ см⁻³ вступают в обменные взаимодействия с переносом заряда и образуют парные F-F- центры (Mцентры), имеющие аксиальную симметрию с большой осью а~14 нм в направлении {110}, что проявляется в резком росте оптической плотности до D=4.2 и расщеплении электронных уровней. Поскольку расщепление с дозой растет, как и концентрация *F*- центров, а расстояние между соседними центрами уменьшается, на этой стадии становится возможным образование стабильного молекулярного Мцентра бивакансии фтора — F_{2} . Короткоживущие полосы поглощения наблюдались в области 4.75-5.5 эВ (225–260 нм) в температурном интервале 11–150 К и временном интервале от 10⁻⁸ до 10 с после облучения импульсами электронов и приписывались триплет-триплетным переходам автолокализованных экситонов с точечной симметрией D_{2h} и ориентациями {110} и {111} [113;c.1613–1618]. Их наблюдение при 300 К говорит о создании разделенных F-H пар за счет высокой подвижности Н- центров.

На рис. 3.6 показаны спектры поглощения в интервале более высоких доз 10^6 – 10^7 P, когда происходит накопление *M*- центров.



Рис. 3.6.Спектры поглощения кристаллов LiF толщиной 1 мм, ⁶⁰Согамма-облученных в воздухе при 520 Р/с и 320 К указанными дозами: 3.7·10⁶ Р – 2·10⁷ Р [163;с.29–31]

Здесь продолжается расхождение УФ-дублета, один из компонентов которого смещается в УФ-сторону до полосы 210 нм (автолокализованный экситон), а другой, напротив, до полосы 280 нм, которая приписывается *X*-коллоидам [162;c.153–192. 164;c.054114-1–054114-11]. Наблюдается рост частично перекрывающихся полос 445 нм (*M*- центры) до *D*~2.78 (N_M =0.96·10¹⁷ см⁻³) и 460 нм (F_3).Также появляется нестабильное поглощение в 500–650 нм, которое отжигается через 4 часа при 300 К, где возбуждается фотолюминесценция F_2^+ - центров в 650–670 нм.

То есть взаимодействие точечных центров происходит с передачей электронов и приводит к образованию их агрегатов с разными зарядовыми состояниями (M^+ , R, N или F_2^+ , F_3 , F_4) [162;c.153–192, 164;c.054114-1–054114-11]. После 10⁷ Р начинается быстрый рост полос 300, 320 и 380 нм (R-центры, Li_n), а при 2·10⁷ Р начинается асимметричное расщепление полос 445 нм и 460 нм при одновременном усилении величины D>3, характерной для переноса заряда (рис.3.5 г). Кроме того, появляется слабая полоса 960 нм, которая тоже нестабильная при 300 К и приписывается F_2^- [162;c.153–192].

Согласно теории Ми-Ганса, длина волны продольного плазмонного резонанса увеличивается с ростом аспекта цилиндрического наностержня (его длины), а поперечный плазмонный резонанс наоборот смещается в УФ-сторону [25;c.83–87.c.254–259.c.485–506.592c].

Следовательно, в момент расщепления полосы оптического поглощения пары F_n - центров они изменяют сферическую форму электронной структуры на эллипс, аспект *a/b* которого растет с дозой. Тогда смещения резонансов обусловлены тем, что наночастицы Li_n или F_n укрупняются и принимают форму наностержней разной длины. Если принять для оценки формулу $l\sim0.1\lambda/\pi$ (ε_d)^{1/2} [25;c.83–87.c.254–259.c.485–506. 592c] то полосе 210 нм соответствует плоская наночастица Li₅ размером $l \sim 5$ нм.

Таким образом, методом оптической спектроскопии при *D*> 2 впервые обнаружен плазмонный отклик в гамма-облученном кристалле LiF,

характеризующийся дозовой зависимостью максимума длины волны поглощения+рассеяния, связанный с образованием наночастиц Li из точечных радиационных дефектов, что может получить практическое применение в оптронных устройствах и лазерах. В случае LiF это уже практически используется в пикосекундных лазерных пассивных затворах [159;c.463–466.160;c. 594–596].

На рис. 3.7 а), б) приведены спектры оптического поглощения кристаллов LiF, снятые по осям *a* и *b* куба со сторонами 10 мм до и после гамма-облучения дозами от $0.9 \cdot 10^5$ P до $1.65 \cdot 10^6$ P, когда быстро растет число *М*-центров (450 нм) (~620 нм), у которых образуются наноколлоиды Li (380 нм) [146;c.2170–2174.c.2295–2299. 154;012172.c.1–8]. На рис. 3.7 а) нами впервые обнаружено сужение полосы 202–225 нм при малых дозах до расщепления на дублеты (спектры 2 и 3), которые видны только на грани (100), что позволяет приписать ее аксиально симметричной двухатомной молекуле междоузельного фтора [165;c.612–616.c.644–648].



Рис. 3.7. Спектры оптического поглощения LiF, снятые с грани (100): 1 -необлученный, облученный последовательно дозами: а) 2 - 0.9·10⁵ P, 3 - 1.8·10⁵ P, 4 - 2.7·10⁵ P, 5 - 3.6·10⁵ P, 6 - 5.4·10⁵ P, 7 - 7.2·10⁵ P и 6) 1 - 9.1·10⁵ P, 2 - 1.1·10⁶ P, 3 - 1.28·10⁶ P, 4 - 1.46·10⁶ P, 5 - 1.65·10⁶ P [165;c.612–616.c.644–648]

Появление триплетов 209–212–215 нм при 2.7·10⁵ Р на грани (100) и 211–213– 215 нм при $0.9\cdot10^5$ Р на (010) связано с радиационно-индуцированными аксиально симметричными биполяронами с большой силой осциллятора и поэтому с очень интенсивным поглощением [165;c.612–616.c.644–648]. Резонанс при 270 нм, появляющийся после минимальной дозы, с ее ростом смещается до 284 нм (рис.3.7а), спектры 2–7) и далее до 286 нм (рис. 3.7 б), спектры 1–5), приписывается наноколлоидам лития. При дозе 7.2·10⁵ Р красное смещение края зоны до 284 нм прекратилось, одновременно начинается быстрый рост полосы 445 нм, связанной с *M*- центрами, и появляется нестабильная полоса 620 нм, связанная с заряженными F_2^+ центрами [165;c.612–616.c.644–648].

На рис. 3.8 а) виден триплет 211–213–215 нм (спектр 2), а затем смещения резонанса от 272 до 295 нм (рис. 3.8 а) и б), как и на рис. 3.7. То есть наноколлоиды лития расположены в плоскости (110), видной как проекции на гранях (100) и (010).



Рис. 3.8. Спектры оптического поглощения LiF, снятые с грани (010): 1- необлученный, а) 2 - 7 и б) 1 - 5 - облученный дозами, как указано в подписи рис. 3.7 а), б) [165;с.612–616.с.644–648]

Только на рис. 3.8 б) видно триплетное расщепление полосы 450 нм на 438– 445–450 нм после набора максимальной дозы 1.65·10⁶ Р. Триплет и слабая 85 полоса 620 нм нестабильны, зависят от ориентации, но оптическая плотность изотропна (при снятии спектров по всем граням куба), то есть комплексы (F_2 - F_3) ориентированы в самой дефектной плоскости (111), проекции которой видны по трем осям. В работе [166;c.678–700. 5;532c] описаны варианты геометрии сборки наночастиц (линейка, тетраэдр, площадка), которые существенно изменяют спектры поглощения.

Расщепление связано с продольными и поперечными поверхностными плазмонными поляритонами на наночастицах. Чем выше анизотропия наночастицы Li вытянутой по (111), тем больше разница их частот. Энергетически выгодно образование заряженных агрегатов фтора F_n и nLi на вершинах дефектных комплексов упорядоченных двойников. Короткоживущие полосы поглощения наблюдались в области 4.75-5.5 эВ (225–260 ни) в температурном интервале 11–150 К и временном интервале от 10⁻⁸ до 10 с после облучения LiF импульсами 350 кэВ электронов и приписывались триплет-триплетным переходам автолокализованных экситонов с точечной симметрией D_{2h} и ориентациями <110> и <111> [113;с.1613–1618]. Б.Д. Лобанов рассчитал расщепление полосы F- центра 250 нм на дублет 220 и 270 нм при приближении соседних F-центров на расстояние менее 20 нм, соответствующее радиусу экситона Li в междоузельном положении относительно вакансий фтора [117;с.2545–2549]. Эти значения в хорошем согласии с экспериментально обнаруженным нами расщеплением и соответствующей дозой облучения.

На рис 3.9 а), б) приведены дозовые зависимости накопления центров окраски в единицах оптической плотности кристаллов LiF, снятые по трем осям куба: а) *M*- полоса 450 нм, б) F_2^{+} - полоса 620 нм после гамма-облучения дозами от $0.9 \cdot 10^5$ P до $1.65 \cdot 10^6$ P. Видно, что зависимости *M*- центров по осям а), б) (Рис. 3.9 а), кривые 2 и 3) практически совпадают, а по оси с) (кривая 1) зависимость заметно слабее. Это подтверждает, что ось парного *F-F* центра направлена по {110}. Но зависимости для F_2^{+} - центров по всем осям

86

различаются, то есть эти центры характеризуются трехосным эллипсоидом {111}[165;c.612–616.c.644–648].



Рис. 3.9. Дозовое накопление центров окраски по спектрам, снятым с трех граней куба LiF (1,2,3): а) *M*- полоса 450 нм, б) F_2^+ - полоса 620 нм [165;c.612–616.c.644–648]

Спектры поглощения кристаллов LiF, снятые сразу после облучения электронами, показаны на рис. 3.10. Видно, что уже с начальной дозы облучения $1.8 \cdot 10^{13}$ см⁻² (0.5 MP) появляются узкие резонансные пики с максимумами при 200 нм, 225 нм, 280 нм (то есть насыщение концентрации *F*-центров и расщепление полосы на дублет произошло при меньшей дозе) и слабая полоса при 450 нм (*F*₂- центр), 370 нм (*F*₃- центр), а также широкие полосы 625 нм, 960 нм. Из спектров видно, что при увеличении дозы от $1.8 \cdot 10^{13}$ до $1.8 \cdot 10^{15}$ эл/см² пик поглощения смещается от 280 нм до 330 нм, а широкая полоса 450 нм после насыщения расщепляется на дублет при $3.5 \cdot 10^{14}$, а затем при дозе $8.34 \cdot 10^{14}$ на триплет. В соответствии с теорией Г.Мие об экстинкции наночастиц дозовый сдвиг полосы поглощения коллоидов фтора от 275 нм до 330 нм (наблюдаемый на рис.3.7) связан с ростом их размеров. Скорее всего, это длина 1D краудиона [78;264c], образующегося в плоскости (111).

В легированных кристаллах LiF большая часть электронных возбуждений распадается на френкелевские пары не в объеме решетки, а в

области нанодефекта [157;c.2183–2189]. Процесс создания F_2 - центров в области нанодефекта включает два этапа: создание F- центров на дорадиационных присутствующих в нанодефекте анионных вакансиях и распад экситона (e^0) в области созданного F- центра на френкелевскую пару [167;C. 2183–2189].

В таблице 3.2 приведены размеры наночастиц в кристаллах LiF вычисленные по полосам в спектрах рис.3.8 по формуле Ми: $L=0.1\lambda/\pi\sqrt{\epsilon_d}$, L=0.1 λ/π ·n, (2.5) где λ - длина волны максимума, нм, $\pi=3.14$, *n*- показатель преломления, облученных различными дозами гамма-лучей.

Таблица 3.2

γ - облучения ⁶⁰ Co, (Р)	λ, нм	Форма полосы	Грани	Размеры (нм)
	202	дублет		4.8
< 10 ⁵	225		100	5.3
	211		010	5.0
$0.9 \cdot 10^5$	213	Триплет		5.0
	215			5.1
	209		100	4.9
$2.7 \cdot 10^5$	212	Триплет		5.0
	215			5.1
$10^{5} - 10^{7}$	272	Смещение	110	6.4
	295	резонанса		7.0
	438			10.0
$1.65 \cdot 10^{6}$	445	Триплет	010	10.2
	450			10.3
	620	Слабая полоса	111	14.2
		нестабильная		

Размеры наночастиц в гамма-облученных кристаллах LiF



Рис. 3.10. Спектры поглощения кристаллов LiF после облучения 4 МэВ электронами в интервале флюенсов:1 - 1.8·10¹³ см⁻², 2 - 6.6·10¹³ см⁻², 3 - 1.6·10¹⁴ см⁻², 4 - 3.54·10¹⁴ см⁻², 5 - 8.34·10¹⁴ см⁻², 6 - 1.8·10¹⁵ см⁻² [126;c.62–67]

Высокое отрицательное электронное сродство LiF от - 2.3 до - 2.7 эВ [168; c.148–155] позволяет фотоионизацию F_2 - центров при поглощении двух квантов и заселение метастабильного триплетного уровня ³М, который наблюдается в спектрах на рис. 3.7. Такие же спектры наблюдались нами сразу после гамма-облучения, но широкие полосы 620 и 960 нм были намного слабее [163; c.29–31. 154; 012172. c.1–8]. Расщепление гауссовой полосы на дублет или триплет может происходить из-за роста дисперсии показателя преломления в результате взаимодействия электронных осцилляторов в близких вакантных узлах.

Поскольку при облучении электронами происходит образование сложных центров из точечных, включая F_3 - центры с поглощением в 300–320 нм, это значит, что нагрев кристалла под пучком электронов при плотности тока 50 нА/см² и наборе дозы 10¹⁵ см⁻² не превышает 370 К.

На рис. 3.11 показаны дозовые зависимости полос молекулярных Mцентров после облучения электронами с энергией 4 МэВ флюенсами: $1.8 \cdot 10^{13}$, $6.6 \cdot 10^{13}$, $1.6 \cdot 10^{14}$, $3.54 \cdot 10^{14}$ см⁻². Слева на рис 3.11 видно линейное дозовое накопление M- центров с полосой при 450 нм до $3.54 \cdot 10^{14}$ см⁻², затем

89

происходит расщепление (рис.3.10) в результате диполь-дипольного взаимодействия двух близких M- центров. Справа на рис. 3.11 видно, что M^+ полоса 620 нм растет сублинейно и после дозы $4 \cdot 10^{14}$ см⁻² практически выходит на насыщение. Наблюдаемый характер дозовой зависимости процесса образования заряженных молекулярных центров в виде кривой с насыщением может иметь следующее объяснение [167;с. 2183–2189].





Известна концепция, что в ЩГК F_2 - центр состоит из двух электронов в поле двух соседних анионных вакансий в триплетном состоянии, имеет точечную симметрию D_{2h} и образуется при захвате электрона на F_2^+ центре:

$$F^*{}_2 \equiv (F^+{}_2 + \mathbf{e})^*$$

 $(F_{2}^{+}$ - центр представляет собой две соседние анионные вакансии с локализованным на них одним электроном). АЭ оп-типа в триплетном состоянии также имеет точечную симметрию D_{2h} , образуется при захвате электрона на V_{k} - центре и может быть представлен в виде:

$$A \mathfrak{R}^* \equiv (X^{-2} + \mathrm{e})^*$$

В АЭ в отличие от F_2 -центра две анионные вакансии заняты двухгалоидной молекулой X_2 [169;c.2135–2138]. Соответственно, эти центры 90

имеют разные полосы поглощения и температурные интервалы существования.

Значит, при облучении в присутствии воды и в сухом воздухе образуются разные оптические центры, что согласуется с вышеприведенными результатами РСА, доказывающими образование наночастиц LiOH и Li, соответственно среде облучения.

На рис 3.12 а), б), в) показана кинетика уменьшения оптической плотности полос 620 нм (M^+) и 960 нм (M^-) после двух флюенсов в результате распада заряженных молекулярных центров.



Рис. 3.12. Кинетика распада нестабильных центров окраски: а) и б) $M^{+}F_{2}^{+}$ - полосы 620 нм (флюенсы 3.54·10¹⁴ см⁻² и 8.34·10¹⁴ см⁻²); в) $M^{-}F_{2}^{-}$ полосы 960 нм (флюенс 8.34·10¹⁴ см⁻²) [126;с.62–67]

АЭ с ядром, смещенным в состояние более низкой симметрии, представляет собой АЭ off-типа [113;с.1613–1618]. Последовательные

измерения при 300 К в течение нескольких часов после облучения показали, что полоса 620 нм ослабляется по степенному закону. Гиперболический распад означает рекомбинацию носителей, когда при кулоновском притяжении M^- центры отдают по одному электрону M^+ - центрам с образованием нейтральных N(F_4), вмещающих коллоиды Li₄ [113;c.1613– 1618] тоже отмечала нестабильность заряженных бивакансий, созданных в LiF импульсным электронным облучением. Однако, на месте F_4 может собраться более крупный коллоид из Li₁₅ в виде тетраэдра.

В работе [170;с.52–55] методом спектроскопии полного тока показана генерация ионизованных центров F_3^+ , F_2^+ и нанокластеров Li₄ в тонкопленочной системе LiF/Si (111) при облучении электронами с энергией до 80 эВ. Нами ранее показано [171;с.22–24], что транспорт носителей в кристаллах LiF:Cu, предварительно гамма-облученных дозами 10⁷ и 10⁸ P в интервале температур 273–473 К определяется механизмом прыжков по локализованным состояниям $lg(\sigma \cdot T^{1/2}) \sim T^{-1/4}$. Агрегатные *F*- центры и наноразмерные коллоиды Li создаются при ионизирующих воздействиях в интервале температур, когда локализованные носители освобождаются из ловушек центров окраски и вакансии V_{Li} высокоподвижны.

На рис. 3.13 а), б) показаны спектры поглощения кристаллов кубика 1см³ LiF:Cu (исходный И облученный), полученные co стороны экспонированной пучку электронов (вдоль пучка) выборочно флуенсами от $5 \cdot 10^{13}$ до 10^{15} эл/см². В оптическом спектре исходного образца (рис.3.13, а) кривая 0) видны резонансы при 193 нм, 225 нм, 227 нм и край поглощения 258 нм. Облучение минимальным флуенсом 10¹³ эл/см² сдвигает край до 279 нм и создает R₂- центры (широкая полоса 342 нм) и М- центры (широкая полоса 450 нм), концентрация R_2 -центров составляет 3.10¹⁶ см⁻³, а кристалл становится бледно зеленого цвета. После флюенса 5·10¹³ эл/см² (спектр 1) край уже при 300 нм и количество *М*- и *R*₂- центров возрастает, появляется широкая полоса 620 нм от F_2^+ - центров. При следующем облучении 10¹⁴

эл/см² (спектр 2) появляется резонанс 228 нм, край сдвинут к 302 нм, полосы 342 нм и 450 нм растут а 620 нм падает.



Рис. 3.13. Спектры поглощения LiF:Cu кубика 1 см³, снятые с экспонированной поверхности («front» – вдоль пучка электронов 4 МэВ, 100 нА/см², 0.625·10¹² эл/см²·с), распределенные по рисункам а) и б) по нарастанию флюенса, эл/см²: а) 0 - необлученный, 1 - 5·10¹³, 2 - 10¹⁴, 3 -2·10¹⁴; б) 1 - 3·10¹⁴, 2 - 4·10¹⁴, 3 - 6·10¹⁴, 4 - 9·10¹⁴, 5 - 10¹⁵[172;c.29–37]

При дозе $2 \cdot 10^{14}$ эл/см² (спектр 3) край смещен к 316 нм, полоса *М*центра сильно выросла до D~4.1 и произошло ее расщепление на дублет резонансов 431–434 нм и триплет резонансов 447–451–454 нм, и одновременно выросла полоса 618 нм (Рис. 3.13 а).

На рис.3.13 б) показаны спектры после облучения далее от $3 \cdot 10^{14}$ эл/см² (спектр 1) до 10^{15} эл/см² (спектр 5), где край поглощения сдвигается от 279 нм до 385 нм, увеличивается расщепление полосы M-центра на асимметричные резонансы, растут широкие полосы поглощения при 620 нм $M^+(F_2^+)$ и 960 нм $M(F_2^-)$, что свидетельствует о поляризации облученного диэлектрика и образование больших диполей. Резонанс с асимметричным профилем, возникающий в результате интерференции двух волновых процессов, природа которых может быть различной, имеет универсальный характер и

появляется в различных физических системах, в спектрах пропускания и фотонных кристаллов без дефектов отражения также наблюдались счёт асимметричные резонансы, возникающие за взаимодействия направляемых мод структуры и мод свободного пространства [173;с.235112-1-235112-8]. Асимметричные резонансы возникают в результате общего решения (теория Ми) задачи о рассеянии на малых (рэлеевских) частицах со слабым затуханием (пример -плазмонные наночастицы) [173;с.235112-1-8].

Аналогичные заряженные молекулярные центры окраски при 620 нм и 960 нм создавали облучением кристаллов LiF электронами с энергией 3 МэВ при плотности тока электронов 1 мкА/см² потоком 3·10¹⁵ эл/см² при 300 К [174;с.305-307]. Авторы [102;с.2248-2253] связывают полосу поглощения с максимумом вблизи 290 нм (неразделенную от полосы F- центра 250 нм) с Li. Наблюдаемый нами наночастицами сдвиг края поглощения В длинноволновую сторону свидетельствует о росте размеров этих наночастиц. Наблюдаемый нами резонанс при 227 и 228 нм практически совпадает с табличным значением потенциала ионизации Li 5.39 эВ (229.68 нм) и близок к расчетному значению компоненты дублета 220 нм [117;с.2545–2549].

На рис. 3.14 а), б) показаны спектры поглощения кристаллов LiF после облучения интегральными флюенсами от $5 \cdot 10^{13}$ до 10^{15} эл/см² с боковой стороны («side» – перпендикулярно пучку и направлению развертки) при дозах аналогично рис. 314 а), б). При $5 \cdot 10^{13}$ эл/см² (рис.314 а), спектр 1) край 299 нм, дублет 341–343 нм, полоса 443 нм (*M*). При облучении электронами флюенсом 10^{14} эл/см² (спектр 2) край поглощения находится при 308 нм, наблюдается дублет при 337–346 нм, рост полосы 443 нм и широкой полосы 633 нм (*M*⁺). При флюенсах $2 \cdot 10^{14}$ эл/см² (спектр 3) край расщепляется на триплет 320–323–326 нм, виден резонанс 339 нм, а также небольшой пик 370 нм, и происходит расщепление полосы (*M*- центров) на триплет 435–439–447 нм, а широкая полоса 616 нм ослабляется.



Рис.3.14. Спектры поглощения кубика LiF:Cu 1cm³, снятые с боковой стороны (перпендикулярно пучку и направлению развертки) распределенные по рисункам а) и б) по нарастанию флуенса, эл/см²: a) 1 - 5·10¹³, 2 - 10¹⁴, 3 - 2·10¹⁴; б) 1 - 3·10¹⁴, 2 - 4·10¹⁴, 3 - 6·10¹⁴, 4 - 9·10¹⁴, 5 - 10¹⁵ [172;c.29–37]

На рис. 3.14 б) показано, при облучении электронами флюенсом $3 \cdot 10^{14}$ эл/см² (спектр 1) -край поглощения находится при 355 нм, а также небольшой пик 373 нм и наблюдается дублет при 425–463 нм, D~3.7, и растут широкие полоса при 621 нм, после облучении электронами флюенсом $4 \cdot 10^{14}$ эл/см² (спектр 2) край поглощения находится при 359 нм, и наблюдается дублет при 422 нм, 448 нм, и происходит расщепление полосы (*M*- центров) на триплет 455–459–465 нм, D~4.2 и растут широкие полосы поглощения при 622 нм. При флуенсах от $9 \cdot 10^{14}$ эл/см² до 10^{15} эл/см² полоса 620 нм исчезает, но появляется полоса 550 нм (*N*- центры).

Сравнение спектров, приведенных на рис. 3.13 а) и б), снятых с верхней стороны («top» - перпендикулярно пучку и параллельно вектору развертки пучка) и на рис. 3.14 а) и б), полученных с боковой поверхности, демонстрирует заметную анизотропию спектров облученных кристаллов (дублеты на рис. 3.13 и триплеты на рис. 314) и различия в кинетиках накопления агрегатных центров в плоскостях параллельных пучку

электронов и перпендикулярно ему. Причина такой анизотропии в том, что 4 МэВ электроны пучка при торможении в ионном кристалле изменяют свое формируют нестабильный направление И пространственный заряд несферической формы. При взаимодействии электронов пучка с заряженными дефектами (M^+ и M^-) происходит их пространственное разделение и перезарядка, а при образовании наночастиц лития электроны пучка возбуждают плазмоны. Расщепление на триплеты в спектрах, снятых с экспонированной и боковой поверхности, наблюдается при разных дозах, что свидетельствует 0 разворотах молекулярных центров относительно кристаллографических осей. В обзоре Котомина Е.А [162;с.153–192] теоретически оценивается размер кластера заряженных анионных вакансий ~10[°], предполагается, что вакансии диффундируют в возбужденном состоянии. Наблюдаемые нами триплеты с расщеплением 2-3 HM соответствуют электронным возбуждениям 2р состояний. В книге Лисицына В.М. [175;172с] приводятся излучательные триплетные переходы экситонов малого радиуса с уровней $B_{2u}B_{3u}A_u$ на A_g уровень основного состояния LiF с энергией $E_{\pi} \sim 3.5$ эВ (353.7 нм). Зеленая окраска сразу после облучения преобразуется в желтую через 2 час, при 300 К после облучения, что связано с нестабильными Н- центрами (молекулы фтора) согласно [162;с.153–192].

ИК - спектроскопия на Фурье-спектрометре iS50 Nicolet в режимах пропускания и отражения была использована с целью обнаружения ослабления полосы связи Li–F в результате эмиссии фтора с облученной поверхности. Это ослабление должно количественно совпадать с обнаруженным в п.3.1 ослаблении матричного рефлекса (200).

На рис. 3.15 показаны ИК-спектры, снятые в режиме пропускания до и после 60 Со гамма-облучений при 300 и 470 К дозе $1.7 \cdot 10^6$ Р. Виден колебательный спектр связи Li–F с интенсивными полосами поглощения в области 900–750 см⁻¹ и 650–400 см⁻¹ в необлученном кристалле (спектр 1). После гамма-облучения при 300 К (спектр 2) из-за радиолиза число связей Li–F уменьшается, соответственно обе полосы резко ослабляются, а вместо 96

них появляются интенсивные полосы 450 см⁻¹ от колебаний молекул F_2 (междоузельные ионы фтора) и 700 см⁻¹ от колебаний агрегатов Li₂, что согласуется с динамикой решетки и функцией плотности состояний LiF [176;c.970–979].



Рис. 3.15. Спектры ИК поглощения кристаллов LiF, снятые при 300 К: необлученный (1), облучен ⁶⁰Со γ - дозой 1.7·10⁶ Р при 300 К (2), при 470 К (3) [177;с.375–381]

Спектр 3 показывает, что терморадиационная обработка при 470 К усиливает и уширяет полосу 700 см⁻¹ в соответствии с ростом количества агрегатов Li₂ и ослабляет полосу 450 см⁻¹ из-за эмиссии фтора. После облучения электронами при токе 100 нА дозой $1.3 \cdot 10^7$ Р ИК- спектр практически совпадает со спектром 3 рис.3.15 после гамма-облучения при 470 К из-за разогрева кристалла под пучком электронов.

На рис. 3.16 а) показаны стабильные спектры ИК-поглощения чистого кристалла LiF толщиной 2 мм до и после облучения на воздухе 4 МэВ электронами при плотности тока пучка 100 нА/см² флюенсом 10^{15} см⁻², что соответствует ионизационной дозе (10^{6} P) 13 MP, измерены в режиме пропускания через всю толщину 2 мм через месяц после облучения (полной релаксации решетки). Видно, что интенсивность базовой полосы (900 см⁻¹)

продольных колебаний Li–F связи значительно ослабляется после облучения 4 МэВ – электронами по причине удаления фтора из поверхностного слоя. Как и ожидалось, результаты ослабления рентгеновского рефлекса (200) и ИК полосы 900 см⁻¹ согласуются между собой.



Рис. 3.16. Стабильные спектры ИК-поглощения кристалла LiF толщиной 2 мм: необлученный (1) и после облучения (2) на воздухе 4 МэВ электронами, плотность тока пучка 100 нА/см², флюенс 10¹⁵см⁻² [178;c.121–123]

Если оптическая плотность этой полосы в необлученном кристалле равна 6, что соответствует расчетной плотности электронов в решетке LiF 0.15 эл/A³ или 1.5·10²³ эл/см³ [179;с.96–101]. После облучения оптическая плотность падает до 3, что соответствует ~10²⁰ эл/см³. Это в 5 раз меньше оценки концентрации нейтральных вакансий фтора, каждая из которых рвет две связи Li–F [162;c.153–192].

Поскольку узкая колебательная полоса 500 см⁻¹ растет и уширяется с дозой облучения, то ее логично было бы приписать связям между ионами лития в наночастицах разных размеров. Анизотропия поглощения радиационных дефектов из-за радиального растекания пучка электронов в

кристалле должна также проявиться и в спектрах ИК-поглощения по аналогии с анизотропией оптического поглощения (рис.3.14).

На рис.3.17 приведены спектры ИК пропускания (%) кристалла LiF в форме кубика, снятые с трех сторон.



Рис.3.17. Спектры ИК-пропускания кубика 1 см³ LiF, полученные с экспонированной электронному пучку стороны («front» - вдоль пучка), с боковой стороны («side» - перпендикулярно пучку и направлению развертки) и с верхней стороны (top - перпендикулярно пучку и параллельно вектору развертки пучка) [172;с.29–37]

Здесь хорошо видны со всех трех сторон широкие частично перекрытые полосы 1900 и 2170 см⁻¹, связанные видимо с Li–O и Li–OH колебаниями в дефектах замещения вакантных узлов в анионной подрешетке в поверхностном слое [180;c.1213–1214. 181;c.308–311]. Кроме них, в спектре появляется также хорошо разрешенный триплет 2830–2920–2970 см⁻¹ и слабая полоса 1730 см⁻¹ только с экспонированных пучку поверхностей (видимо наночастицы Li). Триплет 2830–2920–2970 см⁻¹ можно приписать модам плазмонных колебаний в наночастицах Li, несущих заряд.

Согласно [182;c.786–790. 183;c.2801–2805] излучательное состояние системы (F_2^+ +е) может быть и синглетным и триплетным, но поскольку кристалл ярко люминесцирует под электронным пучком, (F_2^0) не образуется,

полоса 620 нм (F_2^+) нестабильная и релаксирует одновременно с ростом энергии триплетного состояния электронных возбуждений, а полоса 960 нм (F_2^-) растет незначительно, можно заключить, что перезарядка молекулярных центров путем захвата электронов не происходит, как и утверждается в [184;c.23–29].

Авторы [185;с.122–125] предложили новый подход к оценке радиуса трека тяжелый частиц в LiF в отношении оптических плотностей облученной и необлученной части, при этом в формуле Бугера-Бера вместо толщины образца стоит пробег иона/электрона, который и определяет размер нанообласти повреждений (трек), а глубина окрашивания после облучения 150 кэВ электронами составляет 15 мкм. Однако в случае 4 МэВ электронов окрашивание происходит во всем объеме кубика (1см³), поскольку вклад дают не только атомные смещения, но и тормозное излучение. При облучении кристаллов LiF электронами с энергией 4 МэВ сравнение спектров, полученных с экспонированной поверхности, и с боковой поверхности, демонстрирует заметную анизотропию спектров облученных кристаллов из-за различия в кинетике накопления агрегатных центров в плоскостях параллельных пучку электронов и перпендикулярно ему. Причина такой анизотропии в том, что электроны с энергией пучка 4 МэВ при торможении в кристалле изменяют свое направление и формируют нестабильный пространственный заряд.

На рис. 3.18 показаны ИК- спектры пропускания и отражения после облучений электронами с энергией 4 МэВ при разных токах и дозах, а также после отжига до 400 °C для сравнения с образованием агрегатов 2–3 точечных дефектов в катионной и анионной подрешеткахи Li коллоидов [186;c.5–14. 187;c.149–153. 188;c.331–333]. В отличие от спектра ИК-пропускания после облучения электронами при токе 100 нА дозой 10^{15} см⁻² (а), где были видны полосы поглощения 2170, 2000 и 1750 см⁻¹ наноколлоидов Li, но не видны колебания связи Li–F в области 900–750 см⁻¹ и 650–400 см⁻¹, на спектрах отражения (б) после интенсивного облучения при 100

токе 400 нА полосы 900–750 см⁻¹ совсем не видно, полоса 650–400 см⁻¹ очень ослаблена и во всем ИК диапазоне видно рассеяние, характерное для свободных электронов в металле [189;c.34–37.c.155–158].



Рис.3.18. Спектры ИК поглощения кристаллов LiF после облучений 4 МэВ-электронами: а) - снятые в режиме пропускания с разных сторон: 1- необлученная боковая, 2 - экспонированная при 100 нА до дозы 10^{15} см⁻², 3 - тыльная; б) - снятые в режиме отражения: 1 - экспонированная при токе 0.4 мкА до дозы 5.10¹⁶ см⁻², 2 - тыльная, 3 - после релаксации 1 день, 4 - после отжига до 400 °C [189;c.34–37.c.155–158]

Из-за радиолиза (вылета фтора) при температуре облучения выше 100 °С и плотности тока пучка электронов 1 мкА/см² число Li-F связей в приповерхностном слое 20 мкм резко уменьшается, соответственно обе полосы Li-F резко ослабляются, полоса 450 см⁻¹ от колебаний молекул F₂ (междоузельные ионы фтора) тоже ослабляется [189;с.34-37.с.155-158]. Тогда остается полоса 500-550 см⁻¹ от колебаний связей Li-Li в агрегатах, что согласуется с динамикой решетки и функцией плотности состояний LiF [190;pp.22–31]. Это объясняет и подтверждает появление чешуек и нитей Li на микроснимках облученной поверхности и высокую нанотвердость сформированных тонких слоев на поверхности кристаллов LiF, облученных β-частицами [191;с.1782–1785. 192;с.717–721]. Термический отжиг до 400 °С полностью устраняет рассеяние на носителях и усиливает полосу 500 см⁻¹ в соответствии с ростом количества агрегатов Li₂ [150;c.821-823. 188;c.331-333. 193;c.12–19]. Ионизирующее облучение диэлектрика создает поверхностный электрический потенциал, в результате резко возрастает поверхностная электропроводность [122;216с.].

Полученный новый важный результат расщепления гауссовой полосы свидетельствует о существовании предельной концентрации *F*- центров, когда они начинают взаимодействовать как парные дипольные *F*-*F* - центры на некотором предельном расстоянии (14 нм в LiF). И только в результате такого взаимодействия возможно образование известных молекулярных F_{2} - центров (*M*). С ростом дозы они тоже спариваются, но уже как квадрупольные центры и на большем предельном расстоянии 22 нм, с последующим образованием известных молекулярных F_{4} - центров (*N*).

§ 3.4. Спектры люминесценции

На рис.3.19 приведены спектры фотолюминесценции кристаллов LiF до и после 54 часов облучения в γ - источнике ⁶⁰Co при 7.65 Гр/с (доза 1.5 · 10⁷ P) и в выключенном реакторе в воде. 102



Рис. 3.19. Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF: 1 - эталон,
2 - γ- облучен в воде 54 час в ⁶⁰Со при 7.65 Гр/с, 3 - 54 час в воде в остановленном реакторе [146;c.2170–2174. c.2295–2299]

При таких больших дозах облучения γ- лучами появляется полоса фотолюминесценции при 650 нм, которая известна как основная гармоника лазерной генерации на центрах окраски LiF:F₂⁺ [194;c.286–289].

То есть вклад γ - излучения преобладает над вкладом потоков нейтронов. Оценка интенсивности γ - излучения остановленного реактора (однако, спадающей неравномерно во времени) по отношению интенсивностей полос ФЛ при 650 нм, наведенных в реакторе и ⁶⁰Со, дает значение 35 Гр/с. Расчет концентрации F_2^+ - центров по формуле Смакуле (2.4) дает значение 4.3·10¹⁵ см⁻³.

На рис. 3.20 показан спектр гаммалюминеценция (ГЛ) необлученного образца LiF при выбранных температурах: 308 К – температура высокой подвижности дырочных V_k- центров; 363 К – первый пик термовысвечивания (ТВ); 467 К – второй пик ТВ. Спектр содержит широкую полосу с максимумом 417 нм, интенсивность и ширина которой уменьшается незначительно с ростом температуры до 467 К в результате рекомбинации F+H - центров.



Рис. 3.20. Спектры ГЛ необлученного кристалла LiF при температурах а): 1 - 308 К, 2 - 363 К, 3 - 467 К. За время сканирования спектра ГЛ образец набирает дозу 10⁵ Р; Спектры ГЛ кристаллов LiF при 285 К б): 1 - необлученный образец; после предварительного гамма облучения дозами: 2 - 10⁷ Р, 3 - 10⁸ Р [195;с.40–45]

ГЛ предварительно необлученного образца обусловлена эффективной рекомбинацией подвижных при 300 К дырочных V_k- центров (идентичных *H*-центрам и приписываемых в литературе молекулярным ионам галогена X_2^- , движущимся по междоузлиям).

Но также известно, что вакансии ионов лития V_{Li}^{+} (или сами междоузельные катионы Li) подвижны при 300 К и совершают 240 перескоков/сек. Они нейтрализуют молекулярные ионы галогена $X_2^{-}(F_2^{-})$ у поверхности откуда молекулы F_2 испаряются (это радиолиз), или электронные центры, содержащие примесные ионы Cu, и образующиеся при облучении *F*- центры. Поэтому спектр излучательной рекомбинации похож на спектр деформационной люминесценции LiF [196;с.900–902].

Следует учесть возможный вклад в эту полосу ГЛ от адсорбированных ионов O^{2-} , а также в 430–460 нм от молекулярных ионов O_2^{-} около поливалентных катионов [197;с.953–957]. После предварительного облучения до 10⁶ Р (набора максимальной концентрации *F* -центров ~10¹⁷см⁻³ 104

и начала образования F_2 - центров [154;012172.с.1–8] в спектре ГЛ полоса 417 нм сохраняется, но сужается с длинноволновой стороны, что характерно для молекулярных центров или 0-фононной линии, и кроме нее проявляются полосы около 370 нм, 500–530 нм, 630–670 нм и 820 нм, приписываемые ионизованным состояниям Cu²⁺, F_2^+ и F_3^+ - центров.

После предварительного облучения до 10^7 Р интенсивность ГЛ 417 нм ослабевает в 5 раз (рис.3.20 б) кривая 2) в результате накопления F_2 - центров, поглощающих излучение в полосе 440 нм [154;012172.c.1–8. 198;c.25–29.]. Здесь доминируют частично перекрытые полосы ГЛ 350 и 420 нм, связанные с F_3 - и F_2 - центрами и коллоидами Li₄, а также отдельная полоса 570 нм, связанная с F_4 - центрами, и широкая полоса 620 нм от комплексов F_2^+ - металл (Cu, Li) [198;c.25–29]. После дозы 10^8 Р остаются только слабые полосы коллоидов (рис.3.20 б) кривая 3).

Рис. 3.21 а) показывает спектры ГЛ после дозы 10⁷ Р, снятые в интервале температур 285–469 К (1–6 кривые).



Рис. 3.21. Спектры ГЛ кристаллов LiF, предварительно облученных дозой 10⁷ Р и 10⁸ Р, при температурах: а) 1 - 285 К, 2 - 295 К, 3 - 348 К, 4 - 378 К, 5 - 394 К, 6 - 469 К; б) 1 - 285 К, 2 - 301 К, 3 - 354 К, 4 - 443 К, 5 - 467 К [195;c.40–45]

Видно, что с ростом температуры уже до 295 К интенсивности полос ГЛ 350 и 420 нм, связанные с F_3 - и F_2 - центрами, заметно ослабляются, а полоса 570 нм, связанная с F_4 - центрами, резко растет, что указывает на термо-радиационно стимулированную ионизацию нейтральных F- центров и их агрегацию $F_3+F=F_4$.

Чем выше температура, тем больше доля агрегатов из 4 вакансий фтора катиона (*N*-центров) вакансий И V_{k} центров, что объясняется термостимулированной диффузией и стремлением образовать более устойчивую конфигурацию агрегата вакансий, где образуется наноколлоид лития [102;с.2248–2253]. На рис. 3.21 б) (кривые 1–5) спектры ГЛ содержат те же полосы 350, 420 и 570 нм, что и на рис. 3.21 а), но в противоположном соотношении из-за еще большей долей агрегатов 4 вакансий фтора, как и следовало ожидать при увеличении дозы до 10⁸ Р. Кривые 2–3 указывают на увеличение числа рекомбинаций F_3 и F_2 - центров с подвижными дырочными V_k-центрами. Кривые 4 и 5 указывают на то, что двойные, тройные и четверные агрегаты, ответственные за полосы 350, 420 и 570 нм, при 443-467К делокализовали заряды и в результате температурах ИХ взаимодействия увеличилось количество коллоидов Li.

Условия облучения в остановленном реакторе по энергии и потокам гамма-квантов более жесткие, чем в источнике ⁶⁰Со.

Рис. 3.22 а) показывает спектры ГЛ, снятые после набора дозы порядка 10^9 P, когда концентрация нанокристаллов Li превышает 1% [154;012172.c.1– 8]. Видно, что полоса люминесценции при 350 нм отсутствует, а полосы 570 и 660 нм выросли, что связано с объединением F_{2^-} центров в F_{4^-} центры и ионизацией F_3^+ -центров с образованием нейтральных коллоидов Li. С повышением температуры до 473 K их интенсивности и длина волны уменьшаются. Рис. 3.22 б) демонстрирует спадающие по закону $I=I_0(1-e^{aT})$ температурные зависимости полос 350 нм (кривая 1) и 420 нм (кривая 2) и температурный рост 570 нм (кривая 3) по закону $I=I_0e^{aT}$ с насыщением около 400 и 320 К, соответственно. Коэффициент - *а* в экспоненте зависит от энергии ловушки.



Рис. 3.22. Спектры ГЛ кристаллов LiF, предварительно облученных 10⁹ Р после остановки реактора, при температурах а): 1 - 306 К, 2 - 354 К, 3 - 423 К, 4 - 474 К; Температурная зависимость интенсивности полос ГЛ кристаллов LiF, предварительно облученных дозой 10⁷ Р б): 1 - 350 нм, 2 - 420 нм, 3 - 570 нм [195;c.40–45]

Такое объясняется квантово-размерными эффектами поведение уменьшением размеров или изменением формы наночастиц Li_n и агрегатов *F_n*. С повышением температуры до энергии ионизации ловушки происходит рекомбинация с междоузельными Н- центрами и ионами кислорода, большим адсорбированными количеством анионных вакансий на поверхности. При дозах ~10⁹ Р формируются удлиненные нанокристаллы Li размерами 8 нм с металлическими свойствами – эффективно рассеивающие и отражающие обусловливающие видимый свет, прыжковую электропроводимость с максимумом > 400 К И безизлучательную рекомбинацию носителей по интерфейсам включений нанометаллов в диэлектрическую матрицу LiF [146;c.2170-2174.c.2295-2299. 154;012172.c.1-8]. В отличие от классической электродинамики объемных металлов, на поверхности металлических наночастиц происходят сильные оптические эффекты резонансы), поэтому ИХ с (плазмонные взаимодействие окружающей твердой или жидкой диэлектрической средой, динамика электронной и фононной релаксации более чувствительны к форме, чем к размеру наночастиц [199;400с]. В случае фото возбуждения в пределах одной электронной энергетической зоны металлические наноструктуры обладают слабой фотоэмиссией или люминесценцией. Однако, если возбуждение межзонное и коротковолновое, происходит коллективный плазмонный отклик электронов в зоне проводимости и возможна сильная фотоэмиссия, наподобие возбуждения из запрещенной зоны в полупроводнике или диэлектрике [200;c.517-523. 201;c.1962-1965. 202;c103-106]. Существенное ослабление ГЛ после набора доз >10⁷ P, когда начинают образовываться коллоиды Li, подтверждает, если их размер *l*<10 нм становится сравнимым или меньше, чем средний пробег электронов в зоне проводимости λ («свободных» электронов в объеме), столкновения этих электронов с поверхностью частицы преобладают и $\lambda_{eff} < \lambda$, это обычно приводит к уширению и синему смещению плазмонной полосы [5:532c. 166:678-700. 203;351-366. 204;с.9954-9965. 205;с.1204-1211]. Авторы наблюдали в тлеющем разряде рекомбинационную люминесценцию F_2^- - и F_3^+ - центров [206;с.64–71. 193;с.12–19]. Это возможно при удалении фтора (испарении его молекул с поверхности), так как междоузельный фтор нестабильный и не наблюдается в спектрах после облучения. Из ионных кристаллов LiF имеет максимальную энергию решетки 10.56 эВ на пару ионов, поэтому больше запасает свободной энергии при облучении, что обусловливает интенсивные ГЛ и ТЛ в широком интервале температур. Учитывая также слабую гигроскопичность по сравнению с другими ЩГК, LiF имеет широкий потенциал применений, включая дозиметрию высоких доз (по рассеянию света коллоидами Li, а не точечными центрам окраски) и лазеры на двух фазных кристаллах, а не на центрах окраски, как принято считать.
Таким образом, ослабление ФЛ и ГЛ при высоких дозах уже нельзя приписать реабсорбции на центрах окраски, а следует объяснять разрушением центров излучательной рекомбинации из-за образования интерфейсов нанометалл-диэлектрик, где происходит безизлучательная рекомбинация.

§ 3.5. Электропроводность

Для выяснения вклада миграции ионов и наночастиц металла в транспорт носителей в самом широкозонном диэлектрике LiF, проводили измерения сопротивления при постоянном напряжении 25 В в интервале температур 280–360 К по классической трехэлектродной схеме с охранным электродом, который отсекал утечки тока по поверхности образца.

На рисунке 3.23 представлены последовательные измерения тока через необлученный кристалл LiF. Видны токовые пики при T=300 К (кривая 1) и 315 К (кривая 2) обусловлены конденсацией воды на поверхности. После герметизации измерительной ячейки эти пики полностью исчезают, кривая 3.



Рис. 3.23. Температурные зависимости тока последовательно измеренные в необлученном LiF (далее – эталон) [171;с.22–24]

Поэтому измерения, особенно после облучений в сухом воздухе, проводили в герметичной ячейке.

Было показано [207;с.548-553], что многофононные электронные переходы при движении носителей по перколяционному кластеру в неупорядоченном материале имеют неактивационный (степенной) характер удельной объемной электропроводности (рисунок 3.24 а). Анализ показал, что в широком интервале температур зависимость σ(T) удовлетворяет степенному закону с энергией активации прыжков ~1эВ и функционально выражается формулой: $\sigma = \sigma_0 T^{-3,77}$. необлученного образца $\sigma(T)$ гле σ₀=2.118·10⁻¹⁰ Ом⁻¹·м⁻¹. Предполагая, что проводимость LiF в температурном интервале 280 К – 360 К происходит по прыжковому механизму, $\sigma(T)$ облученных образцов были построены в моттовских координатах: (lg $\sigma T^{1/2}$) ~ (1/T)^{-1/4}, из которых видно, что облучение, не изменяя характера проводимости, приводит к незначительному уменьшению произведения (lg σ·Т^{1/2}) рисунки 3.24 б) и 3.25.



Рис. 3.24. Температурная зависимость σ необлученного кристалла LiF a); Зависимости σ облученных кристаллов LiF в двойных моттовских координатах б): 1- необлученный; γ- облученные: 2 - 7.8·10³ Гр; 3 - 1.8·10⁴ Гр; 4 - 7.5·10⁴ Гр; 5 - 2.1·10⁵ Гр; 6 - 5·10⁵ Гр; 7 - 1·10⁶ Гр [171;c.22–24]



Рис. 3.25. Зависимость σ LiF в моттовских координатах: 1 - эталон; 2 облученного до 1.8·10⁴ Гр; 3 - 1.1·10⁵ Гр; 4 - 1·10⁶ Гр [171;с.22–24]

Характер проводимости в исследованном температурном интервале определяется прыжковым механизмом по локализованным состояниям, о чем свидетельствует линейная зависимость $lg(\sigma \cdot T^{1/2}) \sim T^{-1/4}$. В данном случае величина показателя степени показывает среднее число прыжков, носителей заряда. Радиация не изменяет характер проводимости в этом температурном интервале, хотя число прыжков несколько уменьшается. При температурах 258 K<T<288 K наблюдается переходная область, в которой угол наклона зависимости lg($\sigma \cdot T^{1/2}$) меняется в большую сторону.

Этот эффект объясняется возрастанием числа фононов В кристаллической решетке при температуре около 270 К, соответствующей точке излома, когда как известно [146;c.2170-2174.c.2295-2299. 162;c.153-192. 164;с.76.054114] начинают образовываться нестабильные агрегаты 2 и С более *F*-центров, захватывающие электроны. ЭТИМИ фононами взаимодействуют электроны проводимости при своем движении, что, в свою очередь, приводит к увеличению силы фононного трения и, естественно, к замедлению движения носителя заряда [208; с.44–53]. Это также можно рассматривать как увеличение эффективной массы электрона, вызывающей проводимости в результате усиления снижение электрон-фононного взаимодействия при облучении, особенно неметаллических материалов [209; с.736. 210; с.387–471. Chapter 7].

Температурные зависимости объемного постоянного тока при 25 В, проходящего через образцы облученные экспозиционными γ - дозами, соответствующими расщеплениям *F*- и *M*- центров, приведены на рисунке 3.26. Для необлученного образца ток до 330К не зависит от T, с повышением температуры I(T) экспоненциально увеличивается. Для образца LiF, облученного до дозы $7.8 \cdot 10^5$ Р при 245 К появляется пик, который увеличивается по амплитуде и смещается по температуре с дозой облучения до $1.8 \cdot 10^6$ Р. При дозе $1.1 \cdot 10^7$ Р пик при 245 К исчезает и появляется при 260 К с меньшей интенсивностью.





С дальнейшим увеличением дозы гамма излучения на кривой I(T) наблюдается уже два пика при 210 К и 255 К. Следует отметить, что отрицательное значение тока обусловлено, скорее всего, положительным знаком носителей заряда (например, знаком диполей $Li_{ic}^{+}\upsilon_{c}^{-}$). Токовые пики

(245 К) можно связать с релаксацией этих диполей, а высокотемпературные (255–260 К), по-видимому, пики токов обусловлены агрегатными образованиями дипольных дефектов, например комплексами дивакансий катионов и анионов $\upsilon_c^- \upsilon_a^+$. В частности, можно предположить, наряду с вакансионными комплексами $Li_{ic}^+ \upsilon_c^-$ и дивакансиями $(\upsilon_c^- \upsilon_a^+)$, созданных облучением, по сравнению с ненарушенной решеткой, могут также эффективно создаваться заряженные дефекты Френкеля, т.е. пустые вакансии галогена и междоузельные ионы галогена, называемые а и *I*- центрами. Изучение низкотемпературной оптической спектроскопии у- облученных кристаллов LiF и измерения электропереноса в них позволяют предположить появление в них термодинамически неустойчивых сложных комплексов дефектов (например, вида, $Li_{ic}^+ v_c^-, v_c^- v_a^+, F_2^-, \alpha$ и *I*- центров), изменяющих оптические и электрические свойства и обладающих размерностью (т.е. наночастиц).

Таким образом, метод электропроводности подтвердил электрический транспорт не только электронами (между ловушками), но и ионами (между матрицей и примесными фазами), что согласуется с результатами РСА и оптических методов.

§ 3.6. Сканирующая электронная микроскопия и локальный элементный анализ

Поскольку ни один из использованных выше методов не может дать пространственное изображение примесных нанофаз и их идентификацию как по размерам, так и по составу, был впервые использован комплексный микроскопический и локальный элементный анализ LiF на сканирующем электронном микроскопе EVO MA10, Zeiss с встроенной электронной дисперсионной системой EDS и детекторами обратно рассеянных электронов (BSD) и вторичных электронов (SED). Перед наблюдениями в электронном микроскопе существующих в исходных кристаллах и радиационномикро- и наноструктур на сколотую (100) поверхность наведенных диэлектрических кристаллов LiF наносили слой графита толщиной до 30 нм методом магнетронного напыления в вакууме для удаления заряда, накапливающегося в диэлектрике под сфокусированным пучком электронов 100 кэВ в микроскопе. На рис. 3.27 а), б) показаны микрофотографии (снятые при одинаковом увеличении) поверхностей скола кристаллов LiF необлученного и облученного гамма лучами дозой 10⁹ Р. На вставке рис.3.27 а) показан измеренный профиль скола необлученного кристалла вдоль линии Pa-1R.





Рис. 3.27. Микрофотографии поверхностей скола кристаллов LiF необлученного (а), и гамма-облученного дозой 10⁹ Р – участок без графита (б) и (в) – участки покрыты графитом (слева), трубка графита и непокрытый участок [165;c.612–616.c.644–648]

Из-за очень малой атомной массы лития (практически за пределами возможности рентгеновского детектора в электронном микроскопе, который подтвердил наличие только фтора) понадобилась максимально доступная высокая доза γ- излучения 10⁹ P, чтобы суметь увидеть как под нанопленкой графита (в), так и под ее разрывом (б, в) наиболее крупные агрегаты наночастиц металла (лития, поскольку элементный анализ показывает 100% Фтор) в виде ярких упорядоченных субмикронных чешуек с более высокой электронной плотностью, чем диэлектрическая матрица кристалла LiF. Параллельные нанонити Li расположены с интервалом около 1 µm и могут достигать длины 100 µм.

В результате резко возрастает металлический вклад в поверхностную электропроводность, обнаруженный нами ранее в [154;c.1–8. 171;c.22–24.]. Электронная микроскопия предоставила прямое доказательство образования электропроводящих нанонитей лития на поверхности диэлектрика, ответственных за пиковую электропроводность, характеризующую интерфейс нанометалл-диэлектрик.

Полученная поверхностная наноструктура качественно подтверждает результаты, полученные Колонцовой при помощи растрового микроскопа в Институте кристаллографии РАН на тонких пластинках LiF: упорядоченное расположение вытянутых микрообъектов, предположительно приписанных металлическому Li на основании яркого изображения на темно-сером фоне поверхности [149;c.102–110.c.158–165], а также Брюквиной на сканирующем мультимикроскопе CMM-2000: протяженные плоские пластины от 300 до 2000 нм [102;c.2248–2253]. Поскольку авторы не проводили элементный анализ, поэтому могли только предположить принадлежность ярких чешуек металлическому Li.

На рис. 3.28 показаны микрофотографии поверхностей скола кристаллов LiF: необлученного (а), где видны ребра скола и гладкие атомные поверхности. После облучения в сухом воздухе 4 МэВ электронами при максимальной плотности тока пучка 3 мкА/см² до дозы 10¹⁶ эл/см² (б) на 115

гладкой сколотой поверхности видны яркие островки. Видимо на месте попадания 4 МэВ электрона из-за локальной ионизации фтор улетает, а Li растет в виде пирамидки навстречу пучку.



Рис.3.28. Микрофотографии (100) поверхностей скола кристаллов LiF: (а) необлученный, (б) облученный 4 МэВ электронами флуенсом 10¹⁷ эл/см² при токе 3 мкА [155;с.38–43]

Для сравнения рис. 3.29 показывает микроструктуру поверхности после облучения электронами меньшим флуенсом 10¹⁵ эл/см² при меньшей плотности тока 1 мкА/см². На поверхности скола необлученного кристалла LiF (рис.3.29 а) видны ступеньки, повышенная яркость которых обусловлена эмиссией электронов с ионов металла на ребре.

На рис.3.29 (б, в) показаны 10 мест определения локального элементного состава поверхности после облучения экспозиционной дозой 10¹⁵ см⁻² при токе 1 µAсм⁻²: как на гладких участках поверхности, так и в местах разрыва нанесенной С – пленки по межблочными границам, где видны яркие нити из металлических частиц (лития) эмитирующие электроны на темном фоне диэлектрика.



Рис. 3.29. Снимок (100) поверхности скола кристалла LiF: необлученного (a), облученного 4 МэВ электронами флуенсом 10¹⁵эл/см² при токе 1 μA на разных участках (б, в) [189;с.34–37.с.155–158]

Анализ показал, что в точках 1, 7, 8, 9, 10 спектры содержат только 100% F (других металлов не обнаружено, значит яркость дает Li), а в точках 2 и 3 появляется примесь 1–2 масс % О. Поскольку F имеет более высокую электроотрицательность, чем О (3.44), и меньшей ионный радиус (73 pm), чем О (132 pm), поэтому О не может вытеснить F, а может занять только вакансию F на поверхности. Обнаружение в точках 2 и 3 кислорода может служить доказательством локального удаления F в результате радиолиза и

эмиссии. В точках 4, 5, 6 оказалась пленка проводящего клея для крепления образца на столике в камере микроскопа и снятия заряда с диэлектрика. Светлые пятна размерами 1–20 µм, где была локальная эмиссия F из дефектного канала между монокристаллическими блоками, соответствуют областям, где сформировались нанопластинки Li, так же как это наблюдалось при облучении γ- квантами и электронами [165;c.612–616.c.644–648. 211;c.631–633].

Поскольку разрешающая способность микроскопа на поверхности диэлектрика около 100 нм, наноструктуру чешуек Li было трудно разглядеть даже на фото рис.3.27 б). Однако хорошо видные многочисленные контакты нанометалл-диэлектрик убедительно подтверждают результаты PCA, рост оптического рассеяния и пиковую температурно зависимую электропроводность, характерную для интерфейсов нанометалл-диэлектрик.

§ 3.7. Выводы к главе III

1. Обнаружены наведенные оптические центры в кристаллах LiF: одиночные вакансии фтора F (245 нм), дивакансии фтора с разным зарядом: F_2 (450 нм), F_2^+ (600 нм, люминесценция 650 нм), F_2^- (950 нм), а также тривакансии: F_3 (380 нм), F_3^- (520 нм), F_3^+ (800 нм), хорошо согласующиеся с известными спектрами при экспозиционных дозах до 10⁶ P.

2. PCA образование Установлено методом кристаллической двойниковой структуры потерей фтора из-за радиолиза с И идентифицированы нановключения примесной фазы LiOH до 28 нм в результате гамма-облучения в воде и Li от 8 нм и больше при облучении в сухом воздухе гамма-лучами и 4 МэВ электронами.

3. Впервые на поверхности LiF, облученного высокими дозами до 10⁹ Р гамма - или электронного облучений с энергией 1–4 МэВ обнаружены наночастицы Li, которые собираются и ориентируются в микронити, при этом возрастает микротвердость приповерхностного слоя 12–15 мкм, 118

характеризующая пластическую деформацию кристалла с радиационными дефектами. Это объясняет его нелинейно-оптические свойства LiF [102; с.2248–2253. 146; с.2170–2174.с.2295–2299. 171;с.22–24. 212;Chap.7.592c].

4. Впервые обнаружено расщепление известных полос поглощения *F* и *M*- центров на узкие асимметричные резонансы в результате появления дипольных и квадрупольных взаимодействий при уменьшении расстояния между центрами до 14.5 и 22.2 нм соответственно. Резонансу 210 нм соответствует нанокластер Li размером ~5 нм и диффузное малоугловое рентгеновское рассеяние.

5. Резонансное поглощение, которое смещается в пределах 272–295 нм с ростом дозы, приписывается наноколлоидам Li, которые расположены в плоскости (110), размеры которых растут с дозой облучения от 6.4 до 7 нм. Узкие триплеты 209–212–215 нм и 211–213–215 нм на гранях (100) и (010) связаны с радиационно-индуцированными аксиально симметричными биполяронами с большой силой осциллятора в плоскости (110).

6. Излучательная рекомбинация носителей, обусловливающая интенсивную ГЛ кристаллов LiF:Cu в полосе 417 нм при 300 K, ослабляется в в интервале γ-доз 10⁵–10⁷ P из-за образования наночастиц Li, участвующих в безизлучательной рекомбинации носителей на интерфейсе нанометалл – Liдиэлектрик – LiF в области 530–800 нм интервале температур 300–460 K. В этом причина ограничения ресурса работы сцинтилляторного детектора.

7. При облучении электронным пучком (плотность тока 50 нА/см²) кристаллы LiF интенсивно люминесцировали и приобретали зеленую окраску, связанную с F_2^{+} - центрами, поглощающими в нестабильной полосе 620 нм, плотность которой растет с накоплением дозы облучения от $1.8 \cdot 10^{13}$ см⁻² до $1.8 \cdot 10^{15}$ см⁻² и ослабляется после прекращения облучения в течение 5 часов при 300 К. Поэтому лазерная генерация на этих центрах нестабильная. Стабильная окраска связана с нейтральными F_n - центрами и коллоидами Li, поглощение которых можно использовать для интенсивной дозиметрии.

8. При изотропном γ - облучении и направленном облучении пучком электронов кристалла LiF кубической симметрии возникает анизотропия оптического поглощения, связанная с вытянутой формой пространственного заряда, где образуются агрегатные F_n - центры и коллоиды Li.

ГЛАВА IV. РАДИАЦИОННО – ИНДУЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ SiO2

В данной главе приводятся результаты исследований оптических окошек для приборов, установленных снаружи космических аппаратов, в условиях имитирующих радиационные воздействия на орбите и механические удары микрочастиц космической пыли. Использованы соответствующие задачам экспериментальные методы и приборы.

Объектами исследования были оптические окошки из баритового стекла толщиной l=1 мм. Рентгено-флуоресцентным методом был определен элементный состав примесей в весовых %: Ва 26.8±0.2%, As и Ti 0.2±0.02%, V 0.17±0.02%, Zn 0.02–0.06%, Cu 0.028±0.002%, Sr и Zr 0.01±0.002%. В качестве эталона сравнения брали особо чистое стекло SiO₂ с примесями менее 0.001%, которое не окрашивается при облучении. Также исследовали оптические окошки камер с покрытием.

§ 4.1. Спектры рентгеновской дифракции

Диоксид кремния встречается в природе в виде 22 кристаллических и одной стеклообразной модификации (кварцевое стекло). При нормальном давлении насчитывается шесть устойчивых кристаллических фаз: низкотемпературные α- и высокотемпературные γ- кварц, кристобалит и тридимит. Свойства кварцевого стекла определяются его структурой и сильно зависят от типа и концентрации примесей [213;с.1596–1600].

Рентгенограмма эталона – чистого стекла SiO₂ приведена на рис. 4.1 слева, кроме диффузной полосы, обусловленной 6-SiO₂–нано–кольцами размером 1.4±0.04 нм, выделяются селективные рефлексы (111) и (101) от нано-кристаллов кристобалита, по профилю которых рассчитаны размеры 39 и 28 нм, соответственно осям, а также рефлекс (101) от включений β - кварца

размерами 35 нм. (6-SiO₂-нано-кольца представляют плоское сечение трехмерной ячейки в сетке стекла, составленного из шести О–Si–O молекул, определяемой из рентгенограммы стекла, снятой в режиме отражения Х-лучей).



Рис.4.1. Слева: Рентгенограмма необлученного SiO₂ чистого стекла: *I* - SiO₂ кристобалит (рефлексы 101 и 200), *2* - β -SiO₂ - кварца (рефлекс 101); Справа: Рентгенограммы, приведенные к массе образцов SiO₂: неблученного (1) и облученных в центре активной зоны флюенсами быстрых нейтронов 1.5·10¹⁸ см⁻² (2), 1·10¹⁹ см⁻² (3), 5·10¹⁹ см⁻² (4). Фазы SiO₂: *a*) кристобалит, *б*) тридимит гексагональный [135;с.288–293.

214;c.398-405]

Основной диффузный рефлекс обусловлен мелкими структурными фрагментами SiO_{2-x} с размерами 0.75±0.02 нм. Слабая широкая полоса, видимо, связана с примесными аморфными фазами BaO и BaSiO₃ с размерами 0.78±0.02 нм.

Селективные структурные линии со слабой интенсивностью, которые накладываются на диффузные полосы, принадлежат кристаллической фазе β -кварца SiO₂ размером 14.5±1.3 нм и молекулярным кристаллам BaO₂ размером 27.5±1.8 нм, которые ориентированы друг относительно друга под малым углом.

Спектры рентгеновской дифракции чистого SiO₂ до и после облучений быстрыми нейтронами показаны на рис. 4.1 справа. Спектр исходного образца (кривая1) состоит из двух диффузных рефлексов с межплоскостными расстояниями d/n=0.4077 и 0.2522 нм, обусловленными фрагментами кристаллической структуры α - и β - кварца с размерами $L_1 \approx 1.7$ нм и $L_2 \approx 1.2$ нм, соответственно. После облучения флюенсами до $1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻² (кривая 2) оба диффузные отражения сохраняются, но наблюдается их заметное уширение, что свидетельствует об уменьшении размеров структурных фрагментов до $L_1 \approx 1.55$ нм и $L_2 \approx 0.85$ нм. Это сопровождается уменьшением энергии и концентрации Е'2- центров иростом НАК. Затем наблюдается смещение первого диффузионного пика в сторону большого угла рассеяния, уменьшение ширины, что свидетельствует 0 небольшом росте соответствующих структурных фрагментов $L_1 \approx 1.85$ нм. Одновременно наблюдается уменьшение амплитуды второго пика. Облучение флюенсом 10¹⁹см⁻² (кривая 3) приводит к заметному увеличению уровня неупругого фона (аморфизации и метамиктизации-зародышевой кристаллизации) и к незначительному уменьшению интенсивности и уширению диффузных рефлексов, что тоже указывает на уменьшение размеров структурных фрагментов до $L_1 \approx 1.6$ нм и $L_2 \approx 0.85$ нм.

После флюенса $2.5 \cdot 10^{19}$ см⁻² облучения интенсивности пиков уменьшаются, при этом второй пик уменьшается быстрее, чем первый. Резкое возрастание уровня неупругого фона при малых углах рассеяния свидетельствует об увеличении концентрации точечных дефектов и аморфизации за счет раздробления нанофрагментов L_2 . Значит, дефекты находятся в тонком поверхностном слое < 1 нм. Тогда объемные концентрации дефектов, рассчитанные по формуле Смакулы, порядка $5 \cdot 10^{16}$ – 10^{17} см⁻³ следует пересчитать на квазидвумерный слой и расстояние между ними оказываются очень близким 1–10 нм. Поэтому между электронными *E* и дырочными O₁ дефектами возникает сильное электрическое дипольное

взаимодействие, приводящее к резкому росту силы осциллятора f, оптической плотности D и сужению пиков до 0.1 эВ. После максимального флюенса 5·10¹⁹см⁻² (кривая 4) интенсивность второго диффузионного отражения L_2 становится еле заметной, а интенсивность первого пика уменьшается более чем в три раза по сравнению с его интенсивностью у исходного образца. Размер структурного фрагмента кварца составляет $L_1 \approx 1.6$ нм. По-видимому, интенсивность L_1 уменьшается в результате зарядовой нейтрализации наноразмерных электрических диполей (E')И HAK) адсорбированными OH⁻ и H⁺. При этом уровень неупругого фона возрастает примерно в два раза, что обусловлено повышением вклада от аморфных и метамиктных слоев, окружающих структурные фрагменты L₁ сетки стекла. Относительная стабильность мезоструктурного фрагмента L₁ с размерами 1.5-1.8 нм при облучении, по-видимому, обусловлена энергетически выгодной гексагональной симметрией ячеек стекла, соответствующей упаковке SiO₄ тетраэдров в шестигранник как в кристаллической структуре α- кварца. Как отмечено во введении, характерный размер среднего порядка, определенный по спектрам комбинационного рассеяния, при облучении стекла марки КИ быстрыми нейтронами уменьшается на 1/3 величины наблюдение [215;c.62–68]. Это качественно согласуется с вышеприведенными результатами РСА, а количественные расхождения в уменьшении размеров нанофрагментов можно отнести разным маркам стекол, степени кристалличности (размер ближнего порядка) и методикам измерений.

Следует особо отметить, что после 100 часового облучения (кривая 4) над диффузными полосами появились несколько узких селективных пиков, отмеченных а) и б), которые обусловлены наноразмерными монокристаллическими включениями. Анализ показал, что 2 рефлекса а) принадлежат низкотемпературной фазе кристобалита, средний размер нанокристаллов, оцененный по формуле (2), составляет 16±1.5 нм, а рефлекс

б) относится к кристаллофазе гексагонального тридимита с размерами 8±0.5 нм. Тогда вышеуказанные аморфные и метамиктные слои составляют дефектную оболочку этих нанокристаллитов. Очевидно, ЭТИ нанокристаллиты образовались в термопиках смещения в процессе их остывания (релаксации). Их концентрация определяется флюенсом быстрых нейтронов с энергией > 3 МэВ, а размеры зависят от потока (определяющего расстояния между термопиками), превышения локальной температуры в термопике и низкой теплопроводности аморфной и метамиктной оболочки, обеспечивающих условия их кристаллизации. Конечно, не весь объем термопика кристаллизуется, но в его центре должно быть разрежение и даже пора, рассеивающая электромагнитные излучения. Если учесть, что предел обнаружения примесных фаз на спектрометре ДРОН-3М ~1% объема в слое проникновения Х- излучения рентгеновской трубки с медным катодом и нанокристаллиты идентифицируются в стекле при флюенсе $5 \cdot 10^{19}$ см⁻², когда их расчетный объем достигает ~4 %, то при соответствующей концентрации образующихся термопиков смещения ~10¹⁹ см⁻³ они покрывают ~10 % объема стекла. Для сравнения отметим, что при этом флюенсе облучения α- кварца доля пиков смещения (зародышей *β* - фазы) достигает 50 % объема [216;c.77– 82]. Эти обнаружения наноразмерных кристаллических результаты включений подтверждают структурную модель облученного стекла, содержащую кластеры с упорядочением, близким к кристобалитному и тридимитному, разделенные аморфными прослойками сетки стекла [215; с.62–68] и обосновывают применение механизма нелинейного оптического отклика массива наночастиц с монокристаллическим ядром и дефектной оболочкой [216;с.77-82].

Исследовали стекло с пленочным покрытием для окошек камер, где плоская поверхность интерфейса со скачком плотности и показателя преломления. Рентгенограмма исходного образца справа (рис. 4.2 б) характеризуется наличием диффузного отражения с d/n≈0.330 нм и

полушириной ≈ 0.18 рад. Симметричная форма диффузного отражения свидетельствует о статистическом характере распределения образующихся мельчайших кристаллов в матрице стекла. Средний размер кристаллитов, которые вызывают это рассеяние, составляет L ≈ 0.85 нм. Со стороны больших углов рассеяния появляется дополнительный слабый диффузный рефлекс с $d/n\approx 0.4$ нм, по-видимому, связанный с пленочным покрытием. Кроме того, наблюдается ряд селективных структурных линий со слабой интенсивностью. Некоторые из них вызваны включением фазы тридимита (1) в подложке и перовскита BaSiO₃ (2) в пленочном покрытии.



Рис.4.2. Рентгенограммы стекла SiO₂ с покрытием BaO+SiO₂ необлученного (δ), и облученного нейтронами дозой 5·10¹⁶ см⁻² (δ₁) Фазы:(1):1 - SiO₂ тридимит, 2 - BaTiO₃, 3 - кристаллы BaO₂ [217;c.706–716.c.516–523]

Облучение нейтронами дозой $5 \cdot 10^{16}$ н/см² существенно изменяет дифракционную картину (справа рис. 4.2 δ_1): при сохранении характера диффузного отражения с d/n≈0.337 и ≈0.404 нм его форма становится асимметричной. Кристаллическая тридимитная фаза также сохраняется. Кроме того, при малых углах рассеяния уровень фона увеличился, интенсивности пиков от перовскитовой фазы BaSiO₃ (2) уменьшились по сравнению с необлученным образцом, а также появились селективные 126

рефлексы от фазы BaO_2 (3). Все это является следствием радиационноиндуцированной перестройки многослойной структуры покрытия на границе со стеклянной подложкой. Непокрытая сторона этой подложки окошка характеризуется только одной симметричной полосой с полушириной 0.14 рад. (8 угловых градусов), похожей на спектр чистого стекла (слева рис. 4.1).

Дифракционная картина исходного образца стеклянного окошка марки «Увиоль» (рис. 4.3) состоит из диффузной полосы с (d/n≈0.382 нм) и узких главных линий слабой интенсивности с d/n ≈ 0.404 нм и константой ≈ 0.369 нм, связанных с незначительным содержанием фазы кристобалита (1) в матрице стекла и фазы BaSiO₃ (2) в приповерхностном слое. После нейтронного облучения наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов кристобалитной фазы SiO₂ и BaSiO₃.



Рис. 4.3.Рентгенограммы SiO₂ стекла «увиоль» необлученного (*a*), где нанофазы 1 - SiO₂ кристобалит, 2 - BaSiO₃; и облученного нейтронами дозой 5·10¹⁶ см⁻² (*a*₁) где нанофаза (1) SiO₂ тридимит [217;c.706–716.c.516–523]

Таким образом, проведенный рентгеноструктурный анализ стекол до и после облучения на реакторе показал, что радиационно-индуцированные смещения атомов и тепловыделение на границе раздела фаз кристабалита и

ВаО с матрицей стекла приводит к фазовым превращениям, а в случае более сложных покрытий BaSiO₃ к их разложению на напряженном интерфейсе.

Следовательно, основная доля поглощенной энергии тратится на ионизацию, массоперенос и рост нанокристаллитов, а остальное – на электронные возбуждения, транспорт электронов/дырок и нагрев сетки стекла.

§ 4.2. Микротвердость

Измерения микротвердости проводили для оценки градиента плотности и радиационных изменений по глубине. На рисунках 4.4 а), б), с) показаны зависимости микротвердости образцов SiO₂ от массы нагрузки до и после нейтронного и γ -облучения. В исходных образцах с полированными поверхностями и с примесными кристаллическими фазами видны две области при малых (20–50)·10⁻³ кг и больших (50–200)·10⁻³ кг нагрузках, характеризующие мягкие приповерхностные слои и более твердые глубокие слои (рис. 4.4 а). Во всех случаях микротвердость приповерхностных слоев почти в 2 раза меньше, чем в объеме. Результаты измерений на эталонах SiO₂ удовлетворительно согласуются с литературными данными [140;256с. 218;253с. 138;с.40–100.156с]. Ранее отмечалось незначительное (3–4%) увеличение микротвердости кварцевого стекла при облучении даже *X* лучами дозой 3·10⁵ Гр [219;184с.гл.7 и 8].

В наших измерениях микротвердость H_{μ} чистого кварцевого стекла после γ - облучения меньшей дозой 10⁴ Гр тоже выросла, но гораздо заметнее (~ 20 %), поскольку энергия γ - квантов ⁶⁰Со на порядок выше, чем Х-лучей и проникает глубже. После γ - облучения 10⁴ Гр при 300 К микротвердость приповерхностного слоя в стеклянной подложке заметно выросла (рис. 4.4 а), и ее зависимость от нагрузки ослабла. Следовательно, образцы стали однородными по структуре с меньшей разницей между поверхностью и

128

объемом за счет значительного упрочнения приповерхностного слоя при облучении.



Рис. 4.4. Микротвердость стеклянной подложки без покрытия (a): 1 - до облучения, 2 - после γ - облучения 10⁴ Гр; стекла с покрытием BaTiO₃ (б): 1 - до облучения, 2 - после γ - облучения 10⁴ Гр, 3 - после нейтронного облучения (5·10¹⁶ н/см²); стекла «Увиоль» (в): 1 - до облучения, 2 - после γ - облучения 10⁴ Гр, 3 - после нейтронного облучения (5·10¹⁶ н/см²) [217;с.706 –716.с.516–523]

Ранее нами [220;c.340–345] при исследовании спектров поглощения этих материалов было обнаружено значительное понижение оптической плотности бариевого силикатного стекла и плавленного кварца в области

200-900 нм после у- облучения на воздухе, что свидетельствует об уменьшении рассеяния света на дефектах структуры, т. е. микротрещины Согласно [140;256c. залечиваются. литературным данным 218;253c. 221;c.522–525], облучение действительно вызывает увеличение микротвердости кварцевого стекла В результате радиационноиндуцированного уплотнения структуры. Результаты по микротвердости многослойных пленочных покрытий на подложке приведены на рис. 4.4 б). Повышенная твердость покрытия, видимо, обусловлена образованием пленки аморфного титана и кристаллических включений BaO₂ в результате разложения BaTiO₃, что подверждает приведенная выше рентгенограмма (рис.4.2б). Следует отметить, что число H_{μ} пленочного покрытия после үоблучения практически не изменилось за исключением тонкого поверхностного слоя, где произошло уплотнение. Однако после нейтронного облучения микротвердость резко упала за счет выделения новой фазы ВаО₂ (рис. 4.46; §4.2.). Авторы [222;с.503-512] также обнаружили уменьшение микротвердости стекол К8 и ТПС в результате облучения электронами в вакууме с энергией 10 МэВ и объяснили это повреждением кремнеземного каркаса поверхностного слоя с образованием, по-видимому, изолированных и около примесных Е'- центров. Оксиды при облучении в вакууме теряют часть кислорода из приповерхностных слоев с возникновением анионных вакансий в структуре. Отмеченное в [213;с.1596–1600] радиационнонаведенное поглощение в полосах ~325 и 260 нм и тушение ФЛ при 650 нм приписывается авторами образованию дырочных О°- центров врезультате облучения электронами в вакууме (10 МэВ).

Результаты измерений микротвердости оптического стекла марки "увиоль" (с кристаллами кристобалита и примесями BaSiO₃, Zn, Cu) приведены на рис. 4.4 в). До облучения стекло "увиоль" имело более мягкий приповерхностный слой, чем чистое кварцевое стекло, а в глубоких слоях разница в их твердости слабее. После γ- облучения микротвердость приповерхностного слоя выросла незначительно. После облучения 130 нейтронами зависимость микротвердости от нагрузки уменьшается, как и в случае эталона чистого кварцевого стекла (см. Рис.4.4 а), что можно объяснить увеличением однородности структуры в объеме из-за структурных превращений нанокристаллов кристобалита в тридимит в матрице стекла.

Микротвердость кварцевого стекла при разных нагрузках до и после интенсивного протонного облучения показана на рис. 4.5 а) для протоннооблученной поверхности и на рис. 4.5 б) для тыльной поверхности, где энергия протонов после торможения в образце ослаблена.

На этих рисунках хорошо видно, что число микротвердости H_{μ} после облучения увеличилась как для приповерхностного слоя облученной, так и тыльной поверхностей, что свидетельствует о снижении микродефектности объема облученного стекла. Этот результат хорошо коррелирует с наблюдаемым уменьшением светорассеяния в оптическом поглощении и фотолюминесценции. Рентгенограммы также показали радиационно-индуцированное уплотнение структуры приповерхностного слоя стекла за счет увеличения доли нанокристаллических включений SiO₂.



Рис.4.5. Микротвердость кварцевого стекла после протонного облучения разными флюенсами: а) (1 - облученная сторона образца), 1 - до облучения, 2 - 5·10¹⁴ см⁻², 3 - 10¹⁵см⁻², 4 - 5·10¹⁵см⁻²; б) (2 - необлученная сторона образца) 1 - до облучения, 2 - 5·10¹⁴ см⁻², 3 - 10¹⁵см⁻², 4 - 5·10¹⁵см⁻² [223;с.305–310.с.226–229]

Кроме того, когда толщина стекла больше глубины проникновения протонов, они на этой глубине захватывают свободные электроны, превращаются в водород и вступают в связь с кислородом или с кремнием. Как известно, сжимаемость структурной сетки стекол под давлением зависит от их химического состава [138;c.40–100.156c]. Сжимаемость кварцевых стекол наибольшая, т.к структурная сетка содержит большое количество пустот с 6молекулярными кольцами.

§ 4.3. Спектры оптического поглощения

На рис. 4.6 приведены спектры поглощения SiO₂, снятые на 2-лучевом спектрометре Specord M-40 в интервале 200–900 нм, щель 1 нм, ограничение оптической плотности D(λ)=2: а) плавленого кварца (лазерные окошки – эллипс) толщиной 1 мм; б) пластины SiO₂ толщиной 1 мм с многослойным покрытием от УФ-излучения; в) стекла "увиоль", пропускающие УФ. После гамма облучения 10⁴ Гр (Рис. 4.6 а) наблюдается просветление (уменьшение вклада рассеяния на микродефектах) на 20% в ближней ИК и на 10% в видимой области спектра и наводится слабая полоса поглощения при 250 нм (известная как электронный *E*['] - центр).

После смешанных потоков гамма-нейтронного облучения $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² наблюдается 10% просветление в ближнем ИК диапазоне, наводятся полосы поглощения 250 нм (E'- центр) и 500 нм (известный дырочный – центр).

Наблюдаемое после γ- облучения неожиданное просветление в видимой области обусловлено радиационно-индуцированной модификацией микроразмерных дефектных центров рассеяния на поверхности - заполнением оборванных связей центров трехвалентных ионов кремния с водородом или ОН и выстраивание дипольных моментов Si-H и Si-OH [224;c.3391–3395. 225;c.709–711].

132



Рис. 4.6. Спектры поглощения SiO₂ стекол: а) плавленный кварц, б) с покрытием пленками BaO–TiO₂; в) марки "увиоль"; Кривые 1 до облучения, 2 после γ - облучения 10⁴ Гр, 3 после нейтронного облучения флюенсом 5·10¹⁶ см⁻²; [220;с.340–345]

На рис. 4.6 б) показаны спектры поглощения пластины SiO₂ с многослойным пленочным покрытием. До облучения образец имеет интенсивные полосы поглощения при 360 нм и 290 нм близко к краю поглощения 260 нм для слоя пленки TiO₂, потому что остальные оксиды (BaO, SrO, ZrO₂) имеют ширину запрещенной зоны сравнимую с подложкой. Следовательно, полосы 360 и 290 нм связаны с примесными дефектами на границе раздела двух фаз кварцевой подложки и слоев BaO, TiO₂ пленочного покрытия. После γ - облучения полоса 360 нм ослабляется, а 290 нм усиливается, а также появляется слабая полоса 450–550 нм. Согласно [

226;с.26–30.с.54–55.с.124–132] широкая полоса в области 550 нм, которая при γ - облучении стекла системы SiO₂–TiO₂ увеличивается, объясняется радиационно-химическим восстановлением некоторой части ионов Ti⁴⁺, находящихся в тетраэдрических позициях в сетке стекла:

$$Ti^{4+} \rightarrow Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow (Ti^{3+})^* \rightarrow Ti^{3+} + hv$$

После нейтронного облучения резко усиливается полоса при 290 нм, полосы 360 нм и 500 нм тоже растут. Предполагается, что атомы Si и Ti диффундируют через границу раздела и образуют примесные дефектные центры. Поскольку ионный радиус Ti⁴⁺ больше чем у Si⁴⁺, то в решетке SiO₂ он создает около себя вакансию кислорода, которая может захватить 1–2 электрона и вызвать поглощение в 290 нм и 360 нм [226;c.26–30.c.54– 55.c.124–132]. Аналогично можно предполагать, что полоса 360 нм относится к Si-центру в TiO₂, а полоса 290 нм относится к Ti-центру в SiO₂. Оба варианта вполне возможны на границе раздела, или вблизи ее, поскольку наблюдаемые полосы очень широкие в результате наложения нескольких полос [224;c.3391–3395. 227;c.9198–9203].

На рис. 4.6 в) показаны спектры поглощения стекла "увиоль". До облучения образец имеет полосу с максимумом при 210–220 нм и слабую при 330 нм. После гамма облучения полоса 210–220 нм ослабляется, и при 330 нм увеличивается. После нейтронного облучения полосы 210–220 нм и 330 нм возрастают в 5 раз, а так же появляются полосы поглощения при 500 нм и 700 нм. УФ - поглощение при 210–220 нм связано с электроном, захваченным вакансией мостикового кислорода, дефектом, создаваемым нейтронным облучением. Полосы 330 нм и 500 нм связаны с дефектом - вакансией кремния захватившей дырку. Полоса поглощения 700 нм связана с немостиковым кислородом [219;гл.7 и 8.с.127–132.184с. 226;с.26–30.с.54–55.с.124–132. 228;с.1–11]. Сравнивая спектры поглощения разных марок образцов а), б), в) можно заключить, что после нейтронного облучения дефекты структуры (200–400 нм) образовались преимущественно на границе раздела фаз стекла и пленки, что согласуется с данными PCA в §4.1.

На рисунках 4.7 представлены спектры оптической плотности стекол, необлученных и облученных в воде флюенсами быстрых нейтронов от $6 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{19}$ см⁻² в TBC (тепловыделяющая сборка), где потоки быстрых нейтронов и гамма-квантов максимальны, (сняты на спектрофотометре СФ-56 в режиме высокой оптической плотности D(λ) до 5 в интервале 190–1100 нм, щель 5 нм).



Рис. 4.7. Спектры ОП чистого стекла до (1) и после облучения быстрыми (>3 МэВ) нейтронами и γ- излучением (до 7 МэВ) в ТВС с разной степенью выгорания: Слева – поток 0.66·10¹⁴ см⁻²с⁻¹, флюенсы 0.6·10¹⁷ см⁻² (2), 1.8·10¹⁷ см⁻² (3), 3·10¹⁷ см⁻² (4); темп (rate) ионизации 2.4·10⁴ P/c, γ - дозы 2.2·10⁷ P (2), 6.6·10⁷ P (3), 1.1·10⁸ P (4); Справа – поток 1.4·10¹⁴ см⁻²с⁻¹ флюенсы 1.5·10¹⁸ см⁻² (2), 1·10¹⁹ см⁻² (3), 5·10¹⁹ см⁻² (4); темп ионизации 5.2·10⁴ P/c, γ- дозы 5.5·10⁸ P (2), 3.7·10⁹ P (3), 1.8·10¹⁰ P (4) [214;c.398–405]

Здесь оптическая плотность УФ полос достигает 3–4, что значительно превышает уровень насыщения при γ - облучении ⁶⁰Со даже максимальной дозой 10⁹ Р, поскольку в ТВС энергия γ - квантов в несколько раз выше и эффективность-скорость ионизации (ionization rate) в десятки раз выше. При таких жестких условиях облучения отчетливо видно частичное расщепление

широкой интенсивной полосы на 3 компоненты 195, 215 и 225 нм. По достижении γ - дозы 10⁸ Р (Слева – рис. 4.7 - кривая 4) наблюдается полное расщепление полосы с исчезновением компоненты 195 нм, выделением узких резонансов 220 и 230 нм треугольной формы, необычной для изолированных точечных дефектов. Оценка концентрации зарядов по пику 220 нм с величиной D>3.5 дает N=0.5·10¹⁷ см⁻³ (в допущении однородного распределения дефектов). Отметим, что пик 220 нм нестабилен – появляется не при всех повторных измерениях и с разной оптической плотностью от 3.57 до 3.27, и пик 230 нм E'_2 ведет себя так же.

Это происходит, очевидно, из-за нанокристаллизации стекла (рис.4.1) и частичной делокализации фото-возбужденных носителей и преобразования E'_{1} - центров в E'_{2} - (Si–Si) - центры [213;c.1596–1600. 229;c.2271–2778. 230;c.1019–1025].

При повышении потока быстрых нейтронов и темпа ионизации в 2 раза свежем ТВС (рис. 4.7 справа) оптическая плотность компонент В расщепления достигает D=4 и расстояние между ними увеличивается до 40 нм, где D≈0. Возможно, это происходит в результате образования электрических диполей в мезоскопическом масштабе ~ $\lambda/4$ в контактах нанокристаллит-стекло. После облучения максимальным флюенсом 5·10¹⁹ cm^{-2} отчетливо видны уже 4 узких резонанса, тоже разделенные интервалами с D≈0. Полученные нами спектры с резонансами подтверждаются другими авторами в спектре комбинационного рассеяния нанокерамики SiO₂, содержащей кристаллофазу [231;с.1205–1211]. В известном эффекте Штарка симметричное расщепление сильно возбужденного электронного уровня Нподобного атома происходит в электрическом поле E~10⁴ B/см и составляет $\Delta \epsilon \sim 10^{-3}$ эВ. Но в данном случае наблюдается расщепление уровня E'_1 - центра 0.13 эВ и Si-Si-центра 0.19 эВ при их ширине 0.1 эВ, по-видимому, за счет сильного обменного взаимодействия между близкими центрами. Рассмотрим наблюдаемый нелинейный оптический отклик с привлечением модели

ограничения излучения широкозонными наночастицами, предложенной авторами [232;c.77–82]: структура наночастицы состоит из монокристаллического ядра (в нашем случае кристаллический SiO₂) с очень низким оптическим поглощением и оболочки (в нашем случае стеклянный SiO₂) с очень высокой концентрацией дефектов, ответственных за глубокие уровни в запрещенной зоне широкозонного диэлектрика. Из-за преобладания количества атомов на поверхности все дефекты из объема нанокристалла выходят на его поверхность, что обеспечивает отсутствие поглощения в запрещенной зоне в его объеме [233;c.349–356], то есть D=0.

Таким образом, при интенсивном нейтрон-гамма-облучении внутри топливной сборки происходит нанокристаллизация в сетке стекла, на границах раздела стекло-кристалл скапливаются структурные дефекты с высокой концентрацией 10¹⁷ см⁻³, оптические спектры которых можно снимать только в режиме сильного поглощения (с широкими щелями) поскольку добавляется вклад рассеяния на нанокристаллитах в сетке стекла.

§ 4.4.Спектры люминесценции

Если оптическое окошко люминесцирует в поле радиации, то его вклад необходимо вычитать из падающего излучения, регистрируемого прибором. Когда прибор попадает в тень Земли, температура снижается до 70–80 К и люминесценция усиливается, но к полночи достигает минимума.

На рис. 4.8 показаны спектры гамма-люминесцении (ГЛ) плавленного кварца SiO₂, SiO₂-стекла с покрытием BaO–TiO₂, стекла марки "увиоль" при 77 К и 300 К после набора дозы 10^4 Гр, соответствующей максимальному ресурсу работы прибора.

При 77 К спектр представлен интенсивной широкой полосой с максимумами около 550 нм, 360 нм, 420 нм, зависящими от марки стекла. При 300 К интенсивность ГЛ многократно ослабляется. ГЛ при 77 К обусловлена в основном свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ)

137

при 400–500 нм и немостиковых ионов кислорода О⁻ при 600 нм с примерно равными интенсивностями. Эти спектры хорошо согласуются с многочисленными литературными данными [219;184с. гл.7 и 8. 224;с.26–30.с.54–55.с.124–132], которые различаются по соотношению интенсивностей этих полос в спектрах.



Рис. 4.8. Спектры ГЛ SiO₂ стекол после γ - облучения дозой 10⁴ Гр: а) плавленого кварца; б) SiO₂–BaO–TiO₂ (стекло с покрытием) - доза 10⁴ Гр; в) марки "увиоль", доза 10⁴ Гр; кривые 1 - при 300 К, 2 - при 77 К [220;с.340–345]

Почти на порядок величины слабее интенсивность ГЛ при 300 К во всей исследованной области длин волн, что подтверждает выше указанное

объяснение – свечение АЛЭ при 77 К. Так как интенсивность полосы в области 380 нм не зависит от температуры, она, по-видимому, связана с излучательной рекомбинацией свободных (горячих) экситонов или со свечением примеси BaO, а также, возможно, малой степенью дефектности кристаллов SiO₂ с покрытием. Ответ на этот вопрос может дать исследование кинетики послесвечения. На рис. 4.8 б) показаны спектры ГЛ кварцевого стекла с покрытием. В данном случае в спектре преобладает полоса 360 нм, несколько слабее полосы 420 нм, вдвое слабее свечение АЛЭ и примерно такой же интенсивности полосы 600 нм и 700 нм. Согласно ранним исследованиям [226; c.26–30. c.54–55 c. 124–132], в образцах чистых кварцевых стекол при воздействии ионизирующих излучений возникает голубая и красная люминесценция, связанные с образованием собственных дефектов структуры. Можно считать установленным, что полоса при 480 нм обусловлена послесвечением с участием центров поглощения при 213 нм.

При температуре 77 К как кристаллический кварц, так и стекло имеют широкий диапазон значений времени послесвечения; при увеличении температуры интенсивность люминесценции сильно падает. Спектр при 300 К в отличие от спектра на рисунке 4.8 в) не содержит полосу 380 нм, хотя следует отметить, что полоса поглощения при 360 нм после γ-облучения ослабляется. Можно предположить, что зависимая от температуры полоса 360–380 нм связана со свечением АЛЭ в слое ВаО покрытия. Свечение в области 400–700 нм при 300 К, по-видимому, не связано с покрытием, а обусловлено подложкой. На рис. 4.8 в) показаны спектры ГЛ стекла марки "увиоль", измеренные в тех же условиях. В спектре при 77 К преобладает свечение при 400 нм, связанное, по-видимому, с центрами Ва, в отличие от чистого кварца и стекла. Аналогично чистому SiO₂, присутствует экситонное свечение при 460–500 нм и полоса 600 нм немостикового кислорода. По сравнению со всеми исследованными образцами в стекле «увиоль» разница интенсивностей ГЛ при 77 и 300 К минимальная, поскольку в этом случае ГЛ обусловлена свечением примесных фаз, содержащих Ва≈1,2% и следов примесей Си и Zn в виде оксидов.

Спектры люминесценции, возбуждаемые жестким ионизирующим гамма - излучение - при 77 и 300 К в необлученных и облученных протонами образцах кварцевого стекла, приведены на рис. 4.9. Гамма-люминесценция при 77 К гораздо интенсивнее, чем при 300 К, что свидетельствует об образовании молекулярных экситонов (O_2^{3-} +e⁻), излучательная рекомбинация которых оказывает конкуренцию процессу генерации дефектов и разделенных электрон-дырочных пар.



Рис. 4.9. Гамма люминесценция кварцевого стекла после облучения 18 МэВ протонами до разных флюенсов: 5·10¹⁴ см⁻² при 300 К (1) и 77 К (2); 10¹⁵ см⁻² при 300 К (3) и 77 К (4); 5·10¹⁵ см⁻² при 300 К (5) и 77 К (6) [223;c.305–310.c.226–229]

В японской работе [234;с.L797–L799] была отмечена значительно более высокая радиационная стойкость солнечных элементов на спутниках, чем ожидалось на основании проведенных наземных испытаний, однако причина этого не анализировалась. По результатам проведенных нами исследований воздействия УФ-, гамма- и протонного излучений на тонкие пластины кварцевого стекла можно прийти к заключению, что образование стабильных дефектов структуры подавляется их терморадиационным отжигом с участием экситонной люминесценции при нагреве прибора на солнечной стороне орбиты вокруг Земли. Но отжига нет, когда аппарат при постоянной температуре летит к Солнцу.

Известно, что чистое кварцевое стекло до облучения не люминесцирует при УФ - возбуждении [226;c.26–30.c.54–55.c.124–132]. После γ - облучения дозой 10⁴ Гр оно дает слабую ФЛ в области 350–400 нм, а после нейтронного облучения дозой 5·10¹⁶ н/см² появляются интенсивные полосы ФЛ в области 400 и 500 нм, связанные с центрами *E*', и 630 нм - с немостиковым кислородом [219;184 с.Гл.7 и 8].

На рис.4.10 приведены спектры ФЛ подложки с пленочным BaTiO₃ покрытием.





До облучения наблюдаются интенсивные полосы ФЛ при 420 и 520 и 650 нм, связанные с центрами Ti⁴⁺, которые перекрываются с полосами ФЛ, принадлежащими собственным дефектам структуры кремне – кислородной матрицы *E*' и O⁻ [226;c.26–30.c.54–55.c.124–132. 235;c.1854–1859. 237;c.357– 359]. После γ- облучения полосы ФЛ в два раза ослабляются, а после 141 нейтронного облучения пропадают. Учитывая данные [220;с.340-345], полоса поглощения 360 нм после у- облучения ослабляется, а после у+нейтронного облучения возрастает, к тому же появляется полоса в области 550 нм, связанная с наведенными центрами Ti³⁺ в результате захвата электронов центрами Ti⁴⁺ [226;c.26-30.c.54-55.c.124-132]. Таким образом, ослабление ФЛ облученной пленки обусловлено разрушением ее структуры. В работе [227; c.9198–9203] было показано, что при малых дозах (<10⁴ Гр) уоблучения на границе раздела фаз TiO₂-SiO-Si уменьшается дефицит кислорода и происходит радиационно усиленная кристаллизация, что приводит к уменьшению числа дырочных ловушек, высокой термоактивации тока. Напротив, большие дозы (>10⁴ Гр) – увеличивают ток утечки, т.к. теряется и кристалличность уменьшается, кислород при Si ЭТОМ диффундирует в TiO₂ [227;с.9198–9203]. Сопоставление полученных результатами измерений микротвердости, спектров рентгенограмм С поглощения [220;c.340-345] и ФЛ до и после у- облучения дозой 10⁴ Гр стеклянной подложки co сложным покрытием, включающим кристаллическую пленку BaTiO₃, показывает, что возрастание микротвердости покрытия (при малой нагрузке) коррелирует с тушением красной люминесценции дефектов оборванной связи (немостикового кислорода О⁻) и возрастанием экситонного УФ- свечения неповержденной решетки [220;с.340-345]. Это подтверждает залечивание оборванных связей Si-O, приводящее к увеличению микротвердости и уменьшению токов утечки и диэлектрических потерь [221;c.522-525. 227;c.9198-9203. 236; c.L160 –L162].

Спектры ФЛ чистого кварцевого стекла при лазерном возбуждении в полосе оптического поглощения наведенного протонами приведены на рис. 4.11. В спектре необлученного образца кроме светорассеяния имеются также полосы люминесценции при 420 и 465 нм, связанные с *F*- и *E*'- центрами, соответственно. После облучения их интенсивность, а также светорассеяние

существенно снижается, что свидетельствует об уменьшении числа микродефектов сетки стекла.



Рис. 4.11. Фотолюминесценция чистого кварцевого стекла при 300 К (возбуждение лазером в λ=337 нм) после протонного облучения разными флюенсами: 1 - до облучения, 2 - 5.10¹⁴ см⁻², 3 - 10¹⁵ см⁻², 4 - 5.10¹⁵ см⁻² [223; с.305–310. с. 226–229]

Интересно ΦЛ отметить, что интенсивная полоса центров 650 немостикового при HM наблюдается кислорода только при промежуточной дозе $(10^{15} \text{ см}^{-2})$, когда в спектрах поглощения интенсивность полосы 230 нм падает, а полосы 420 нм - растет. Это значит, что происходит электрон-дырочная рекомбинация на этих центрах. Как отмечалось в работах 239;c.2225-22291 [231;c.1205–1211. 237;c.357–359. 238:c.989-994. рекомбинационная люминесценция в области 2-2.5 эВ наблюдалась на межфазной границе нано- Si-SiO₂ и в наноструктурных опалах после облучения электронами.

Мы исследовали ФЛ после γ- и нейтронного облучения, поскольку в необлученных образцах ее не было. На рис.4.12 показаны спектры ФЛ и возбуждения (вставка) после выборочных доз облучения, когда в спектрах поглощения и рентгенограммах появляются пики от нанокристаллитов α-кварца, кристобалита и тридимита. Кривые 2 показывают, что выделенное γ-

излучение остановленного реактора создает только изолированные дефектные пары *E* и НАК, люминесценция НАК наблюдается в полосе 630 нм при возбуждении в 260 нм.



Рис. 4.12. Спектры ФЛ чистого кварцевого стекла, возбужденного в 270 нм: б) необлученный (1), облученные гамма-лучами остановленного реактора дозой 4·10⁸ P (2), флюенсами быстрых нейтронов 1.5·10¹⁸ см⁻² (3), 1·10¹⁹ см⁻² (4), 5·10¹⁹ см⁻² (5). На вставке а) приведены спектры возбуждения ФЛ [214;с.398–405]

После облучения флюенсом $1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻² (кривая 3) интенсивность ФЛ в полосе НАК возрастает в 2 раза, появляется дополнительная полоса 500-550 нм (E'_{2}), возбуждаемая в 270 нм. С ростом флюенса до 10^{19} см⁻² (кривая 4) интенсивность обеих полос ФЛ выросла, но максимум сместился к 620 нм. После максимального флюенса $5 \cdot 10^{19}$ см⁻² кроме роста этих полос ФЛ появилась новая полоса 420 HM, которая приписывается авторами [231;с.1205–1211] поверхностным разновидностям кислород-дефицитных центров E_s в нанокерамике SiO₂ с очень быстрой кинетикой затухания. Полоса 530 большим временем релаксации HM с приписывается нанокластерам Si в SiO₂ стекле [238;с.989–994]. Это не противоречит их принадлежности Е'2- центрам, если они на границе раздела Si-SiO2.

В работе [237;с.357–359] при электронном облучении силикатных систем образовались нанокластеры Si в результате локального разогрева, а на 144
границе раздела Si-SiO_{2-х} и в прилегающем оксидном слое создались кислород-дефицитные центры, ответственные за катодолюминесценцию в области 2-2.5 эВ. В нашем случае быстрые нейтроны тоже создают наноразмерные термопики смещения в объеме стекла, где происходит рекристаллизация с образованием нанокристаллитов тридимита, кристобалита (более высокотемпературных фаз, чем α - кварц). По-видимому, смещение максимума ФЛ с 630 к 620 нм с ростом флюенса обусловлено ростом вклада центров НАК на поверхности нанокристаллов кристобалита и тридимита. Мы ранее обнаружили слабую ФЛ в области 400-500 нм (≡Si-Si≡) и интенсивную полосу при 630 нм НАК (≡Si-O⁻) при лазерном возбуждении влинии 337 нм после облучения особо чистых стекол в воде в боковых каналах реактора, где поток быстрых нейтронов только 10¹³см⁻²с⁻¹, в интервале флюенсов нейтронов $1-7 \cdot 10^{17}$ см⁻² и γ - облучением остановленного реактора в интервале доз 1–7·10⁸ Р [240;с.216–220. 241;с.160–165].

Определены потоки нейтронов и γ -излучения в активной зоне работающего и остановленного реактора с помощью кварцевых стекол и элементных мониторов [217;c.706–716.c.516–523]. После измерений образцы сохранялись при комнатной температуре в течение 2-х лет, затем были снова зарегистрированы две полосы ФЛ 520 и 630 нм, но полоса возбуждения сместилась от 310 к 270 нм (4.58 эВ). После этого, образцы были облучены гамма-лучами ⁶⁰Со дозой 10⁶ Р и заново были сняты спектры ФЛ при возбуждении 310 нм, а через две недели эти же спектры ФЛ были получены опять при возбуждении 270 нм. Таким образом, из-за длительной релаксации структуры стекла уровень возбужденного состояния 310 нм (3.99 эВ) оказывается нестабильный, вероятно, он связан с присутствием Si–H центров, образовавшихся в результате радиолиза воды в дефектных слоях, разделяющих нанокристаллиты, а затем потерей H.

В таблице 4.1 приведены расчетные размеры нанофрагментов, их концентрации, а также энергии и концентрации центров, интенсивности полос ФЛ.

Расчетные рентгенографические размеры структурных нанофрагментов L_1 и L_2 , их интенсивности (I_1^2) и аморфных нанослоев (I_a^2) , концентрации *N* оптических центров E'_1 , E'_2 (Si–Si), E_s и O⁰₁ (*NBOHC*–HAK), а также интенсивности ФЛ $I_{\phi \Pi}$ (630 нм), $I_{\phi \Pi}$ (520 нм) с учетом массы M образцов при разных флюенсах (временах) облучения [214;с.398–405]

Время,	0	1.25	2	3	4	5	6	7	20	50	100
час											
Флюенс, 10^{18} см ⁻²	0	0.3	1	1.5	2	2.5	3	3.5	10	25	50
М, мг	320	310	310	270	310	210	350	170	160	120	90
<i>L</i> ₁ , нм	1.7		1.5	1.5	1.7	1.9	1.6	1.7	1.6	1.8	1.7
<i>L</i> ₂ , нм	1.25		0.8	0.9	0.9	0.8	0.7	0.8	0.9	—	—
I_1^2 o.e	225		213	240	207	190	279	260	276	383	441
$I_{\rm a}^2$ o.e	46.2		38.4	51.8	42.2	68.1	47.6	90	125	125	196
<i>E</i> , eV	λ,нм		Конц	ентра	ция ог	тичес	ких це	ентров	<i>N</i> , 10	17 cm ⁻³	
<i>E'</i> ¹ 5.89	210	—	_	—	—	_	_	—	—	—	0.66
<i>E'</i> ¹ 5.75	215	—	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.54	0.54	0.52	0.38
<i>E'</i> ¹ 5.62	220	0.51	—	—	_	—	—	_	—	—	—
<i>E</i> ′ ₂ 5.38	230	0.96	0.74	—	_	—	_	_	—	_	_
<i>E</i> ′ ₂ 5.26	235	—	—	0.44	_	—	—	_	—	—	—
<i>E</i> ′ ₂ 5.15	240	—	—	—	0.55	—	—	_	—	—	—
<i>E</i> ′ ₂ 5.05	245	0.8	1.01	1.22	0.84	—	—	_	—	—	0.46
O ⁰ ₁ 4.85	255	—	—	—	_	0.30	0.22	0.81	0.29	—	0.32
O ⁰ ₁ 4.76	260	0.84	1.20	1.00	1.14	—	1.38	_	—	0.22	—
$O_{1}^{0}4.67$	265	_	_	_	-	1.15	_	1.00	1.01	0.92	0.95
		Интенсивность полос ФЛ, отн. ед.									
O ⁰ ₁ 1.96	630	—	97	114	115	121	130	131	152	189	216
<i>E</i> ′ ₂ 2.38	520	-	10.9	13.2	14.9	24.0	25.1	27.2	31.9	46.9	52.6

Из таблицы 4.1 видно, что энергия E'_1 - центров 5–75 эВ и концентрация ~0.55 $\cdot 10^{17}$ см⁻³ слабо изменяются в исследованном интервале флюенсов до $2 \cdot 10^{19}$ см⁻². Это подтверждает их насыщенную плотность и нахождение на поверхности нанофрагментов кварца, размеры L₁ которых с ростом флюенса колеблются в интервалах 1.5–1.85 нм, а концентрация не меняется. Однако E'_2 -центры образуются эффективно только при малых флюенсах <10¹⁸ см⁻² пока существуют фрагменты L_2 размерами 0.7–0.85 нм, причем с концентрацией около 10^{17} см⁻³.

При такой большой концентрации расстояние между соседними оборванными Si–O связями достаточно мало для взаимодействия между ними с образованием Si–Si (5 эВ) [242;c. 38–59, 229;c.2271–2778]. С ростом флюенса их концентрация и энергия падают, а при флюенсе $2.5 \cdot 10^{18}$ см⁻² они пропадают. Возможно, из-за радиолиза воды водород препятствует их образованию, а OH способствует быстрому росту концентрации центров НАК до 10^{17} см⁻³. Поверхность нанокристаллита является эффективным стоком для точечных дефектов типа H и OH.

Из таблицы видно, что во всем исследованном интервале флюенсов центры НАК образуются с разными энергетическими уровнями от 4.67 до 4.85 эВ на поверхности сформированных нанокристаллитов с разными размерами и структурой. Дополнительные НАК, образованные радиолизом воды, захватывают Н⁺ и ОН⁻ и стабилизируют дефектную оболочку.

Поэтому, начиная с флюенса $2.5 \cdot 10^{18}$ см⁻² их концентрация достигает $1.8 \cdot 10^{17}$ см⁻³, что в 3 раза выше концентрации E_1 - центров, а при флюенсе 10^{19} см⁻² и выше выходит на насыщение ~ $1.2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, которое наступает при расстоянии между центрами 15–20 нм, когда они вступают во взаимодействие, как и в случае ЩГК (см.гл.3).

Таблица показывает коррелированный рост концентраций радиационно-наведенных центров *E*'₂ и НАК (поглощение и ФЛ),

интенсивности аморфного фона N_a в рентгенограммах, особенно при больших флюенсах >10¹⁹ см⁻².

На рис. 4.13 а), б) видно, что эта зависимость от флюенса логарифмическая, поскольку происходит образование парных дефектов и взаимодействие электрических диполей в квазидвумерном дефектом слое в стекле, облученном быстрыми нейтронами при высоком темпе ионизации.



Рис. 4.13. Дозовые зависимости: а) ФЛ кривая 1 - 520 нм, 2 - 630 нм, при возбуждении в 270 нм; б) концентрации аморфных фрагментов структуры N_a [214;c.398–405]

§ 4.5. Выводы к главе IV

1. Рентгеноструктурный идентифицировать анализ позволил нановключения как SiO₂ фаз, так и аморфной и нано-кристаллической фаз содержащих примеси окислов Ва и Si. При воздействии у- излучения с энергией >1 МэВ на нано-композитное стекло наблюдается сначала растворение нано-включений, а затем рост наночастиц С другой кристаллической структурой; Такие атомные перестройки происходят по механизму радиолиза за счет энергии свободных экситонов, выделяющейся

при безизлучательной рекомбинации электронов и дырок, и локальных электрических полей при взаимодействии дефектов [243;с.22–28].

2. Показано, что облучение быстрыми нейтронами в центре активной зоны реактора в воде слабо влияет на кварцевые нанофрагменты размерами 1.8–1.55 нм, с поверхностью которых связаны E'_1 - центры (5.75 эВ) с концентрацией $0.52-0.55\cdot10^{17}$ см⁻³. Но оно разрушает неустойчивые фрагменты размерами 1.2 нм, переводя их в более мелкие фрагменты (или тонкие прослойки) 0.65-0.85 нм, содержание которых возрастает с дозой. После облучения выше 10^{19} см⁻² в рентгенограммах появляются пики отражения от нанокристаллитов тридимита и кристобалита общим объемом до 4 %, выросших в термопиках смещения.

3. Смешанное облучение потоками нейтронов и у- квантов приводит к снижению микротвердости образцов в объеме, что вызвано радиационноиндуцированными структурно-фазовыми превращениями кристобалиттридимит в наноразмерных включениях в матрицу стекла. Реакторное облучение умеренным флюенсом нейтронов 5·10¹⁶ см⁻² приводит к BaSiO₃ структурному разложению этих покрытий (фаз BaTiO₃) c образованием более простых и плотных кристаллических фаз BaO₂ и SiO₂.

4. Гамма-люминесценция при 77 К обусловлена преимущественно свечением автолокализованных экситонов в SiO₂ и в слое BaO покрытия, тогда как при 300 К кроме примесной люминесценции наблюдается свечение немостикового кислорода и свободных экситонов в результате рекомбинаций электрон-дырочных пар. Ионизирующее γ- излучение умеренной дозой несколько улучшает оптическое пропускание кварцевой подложки за счет залечивания центров рассеяния.

5. Полученные результаты нашли применение при прогнозировании функции оптических окошек из разных марок стекла на околоземных орбитах с периодическим изменением температуры и смешанных потоков заряженных частиц летящих от Солнца и жесткого электромагнитного излучения. Результаты высокодозных облучений в ТВС (тепловыделяющая сборка) были использованы для прогноза функционирования окошек на космических аппаратах, летящих к Солнцу, когда потоки частиц и температура медленно возрастают.

ГЛАВА V. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТЕКЛАХ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ

В отличие от главы IV, посвященной образованию оксидных наночастиц в чистом кварцевом стекле и на плоском интерфейсе с пленочным оксидным покрытием, в этой главе изучаются двумерные интерфейсные наноструктуры в объеме двухкомпонентных стекол SiO₂ с оксидами тяжелых металлов BaO и PbO выше 20 вес%, ширина зоны которых меньше чем у матрицы SiO₂. Следует ожидать сильный вклад рассеяния на наноразмерных включениях, кроме электронного поглощения дефектов или примесных ионов.

§ 5.1. Нанофазы диэлектрических оксидов бария

Дифракционная картина необлученного тяжелого стекла SiO₂–BaO характеризуется наличием двух диффузных и четырех селективных рефлексов (рис. слева 5.1 спектр *a*).

Аморфная фаза приводит к росту неупругого рассеяния [136;604с]. Примесные селективные рефлексы относятся к кристаллам кварца (1) и BaO₂ молекулярным кристаллам (2). На (рис. 5.1 слева, спектр a_1 показана рентгенограмма образца, облученного дозой $3.5 \cdot 10^7$ Р. Оба диффузных отражения не изменились, исчезли рефлексы BaO₂ молекулярных кристаллов (2), но появились два селективных пика, приписываемых фазе кристобалита SiO₂ с размерами кристаллитов 50.7±4.5 нм [137;370с. 144;2397–2402. 244; 312с]. По-видимому, энергия γ - квантов поглотилась атомами Ba и оксид распался. При такой дозе (плотности радиационных дефектов) концентрация локализованных электронов высокая, поэтому теплопроводность матрицы существенно снижается, что обеспечивает локальное тепловыделение, достаточное для кристаллизации высокотемпературной фазы.

151



Рис. 5.1. Рентгенограммы бариевого стекла до и после ⁶⁰Со γ - облучений: Слева: спектр *a* - необлученный: 1 - SiO₂ - кристаллы кварца, 2 - BaO₂ молекул.кристаллы; спектр *a*₁ - облучен при 210 Р/с дозой 3.5·10⁵ Гр, 1 -SiO₂ кристобалит; Справа: *б* - облучен при 600 Р/с дозой 4·10⁴ Гр, 1- SiO₂ тридимит, 2 - BaO₂ молекул.кристалл; *б*₁ - облучен дозой 10⁶ Гр,1 - SiO₂ тридимит, 2 - BaSiO₃ перовскит [135;с.288–293]

На рис.5.1 (справа) показаны рентгенограммы стекла, облученного при более высокой мощности дозы 600 Р/с. После дозы 4·10⁶ Р (спектр δ) наблюдается значительное уменьшение исходных селективных рефлексов от молекулярных кристаллов BaO₂, что свидетельствует об их растворении в стеклянной матрице до состояния аморфных наночастиц, что привело к возрастанию неупругого фона. Кроме того, происходит радиационноиндуцированный структурно-фазовый переход нанокристаллов β-SiO₂ 14.5 нм в более крупные нанокристаллы тридимита размерами около 40 нм. Появление дополнительного пика от этой фазы при увеличении дозы до 10⁸ Р (спектр δ_1) указывает на рост размеров до ~50 нм. При воздействии γ излучения с энергией ~1.25 МэВ на нано-композитное стекло наблюдается сначала растворение нано-включений, а затем рост наночастиц с другой кристаллической структурой. Тяжелые ядра Бария эффективно поглощают энергию γ - квантов с последующими образованиями е⁻ е⁺ пар и комптонэлектронов. Далее атомные перестройки происходят по механизму радиолиза за счет и энергии свободных экситонов, выделяющейся при безизлучательной рекомбинации электронов и дырок [243;c.22–28].

Для сравнения с (рис.5.1 слева *a* и справа δ) на рисунке ниже показаны рентгенограммы этих образцов стекла SiO₂–BaO до и после гамма-облучения 1.7·10⁴ Гр при 100 С (нагрев прибора на солнечной части орбиты спутника), снятые на современном порошковом дифрактометре Empyrean (рис 5.2).



Рис. 5.2. Рентгенограмма бариевого стекла до (красная) и после (синяя) γ- облучения 1.7 MP при 100 C

Таблица 5.1 показывает структурные характеристики и фазовый состав стекла до и после облучения 1.7 МР при 100 С. По базе данных PDF-2 идентифицированы кристаллические фазы BaSiO₃, BaO₂, SiO₂. Из-за стремления повысить чувствительность к примесным кристаллическим нанофазам увеличены шумы, но над фоном шумов видны узкий пик около 44.54 град – BaSiO₃, – а также слабые рефлексы 66.20 и 79.78 – SiO₂, по-

которым найдены фазы по базе данных PDF-2. Их профили соответствуют тонким плоским границам раздела нанокристаллических фаз, причем более крупные нанокристалы BaSiO₃ окружены SiO₂, нанокристаллитами, которые граничат с силикатной сеткой стекла.

Таблица 5.1

Необлученный образец стекла								
Угол	Высота	FWHM	d- [Å]	Интенсивность				
[°20]	[cts]	[°20]		[%]				
44.525	207.43	0.295	2.033	100.00				
81.772	29.90	1.945	1.177	14.42				
Объем	код	счет	Название	Смещение	шкала	Химич.		
%			фазы	[°20]		формула		
75	01-070-2112	26	Barium	0.467	0.86	BaSiO ₃		
			Silicate					
25	01-073-1739	11	Barium	1.161	0.49	BaO_2		
			Oxide					

Структурные характеристики и фазовый состав стекла

Образец, гамма-облученный дозой 1.7·10⁶ Р при 100 С

Угол	Высота	FWHM	d-	Отн.инт.		
[°20]	[cts]	слева	расстояние	[%]		
		[°20]	[Å]			
44.543	197.86	0.312	2.032	100.00		
66.205	45.21	6.911	1.410	22.85		
79.780	52.04	3.371	1.201	26.30		
Объем	Код	счет	Название	смещение.	шкала	Химич.
%			фазы	[°20]		формула
28%	01-070-	26	Barium	0.124	0.95	BaSiO ₃
	2112		Silicate			
72%	01-084-	8	Silicon	0.890	1.23	SiO ₂
	0384		Oxide			

Дифракционная картина исходного образца стекла SiO₂–Ba (рис.5.3) состоит из диффузного отражения - полосы, характерной для размеров сетки данного стекла, и налагающегося на него ряда основных рефлексов со слабой интенсивностью, обозначенных цифрами *1* и *2* и приписанных кристаллическим фазам кристобалита и BaO, соответственно.



Рис. 5.3. Рентгенограммы стекла SiO₂–Ba необлученного спектр *a* и облученного нейтронами дозой 5·10¹⁶ см⁻² спектр *a*₁. Фазы: (1) 1 - SiO₂, кристобалит, 2 - BaO, (2): 1 - SiO₂ тридимит, 2 - BaO₂ [217;c.706–716.c.516–523]

В результате облучения нейтронами дозой 5·10¹⁶ см⁻² ряд отмеченных на рентгенограмме слева (рис. 4.2 (*a*) рефлексов исчезает, а новые более острые пики появлются (рис. 4.2 (*a*₁). Анализ полученных рентгенограмм показал, что облучение нейтронами вызывает фазовые превращения в примесных кристаллических фазах образца: кристобалит \rightarrow тридимит и BaO \rightarrow BaO₂.

В отличие от [219;184с. Гл. 7 и 8], где наблюдали фазовые превращения кристобалита и тридимита в высокотемпературную метамиктную фазу после облучения кварцевого стекла флюенсом нейтронов выше 10^{19} см⁻², здесь в случае многофазных барий-силикатных стекол после значительно меньшего флюенса нейтронов $5 \cdot 10^{16}$ н/см² (за 217 ч) происходит фазовый переход кристобалит \rightarrow тридимит в пределах субмикронного масштаба включения, поскольку эти рефлексы довольно узкие. Действительно, поскольку диффузный (широкий) пик, характеризующий структуру матрицы стекла, практически не изменяется, большая часть энергии при облучении, по-

видимому, поглощается на границе раздела стекло - кристаллическая фаза, где плотность меняется скачком, и тратится на рекристаллизацию наноразмерных включений, а остаток выделяется в виде тепла из-за колебаний сетки стекла. Очевидно, расход энергии на кристаллизацию выше, чем на ионизацию и разрыв межатомных связей. Механизм воздействия нейтронов не ограничен упругими смещениями атомов и нагревом решетки, а завершается ростом нанокристаллов.

§ 5.2. Микротвердость

В стеклах с большим содержанием оксидов щелочных металлов, имеющих более высокую плотность, сжимаемость структурной сетки значительно ниже, поэтому и скорость изменения микротвердости в них ниже, чем в кварцевых стеклах. В связи с этим представляло интерес исследовать микротвердость неоднофазного силикатного стекла с большим содержанием BaO в сравнении с щелочно-силикатными стеклами.

На рис.5.4 (а, б, в, г) показаны зависимости микротвердости образцов бариево-силикатного стекла от массы нагрузки до и после облучений. Видно, что в необлученных стеклах твердость была 9.5 ГПа, а после облучений она уменьшилась до 3.5 ГПа.

Такое значительное уменьшение микротвердости, особенно в приповерхностном слое толщиной около 10 микрон может быть обусловлено уменьшением числа кислородных дефектов и зарядкой интерфейсов стеклонанокристаллит.

Результаты изменения глубины проникновения алмазной пирамиды в стекло в зависимости от дозы облучения приведены на таблицах 1 и 2, которые свидетельствуют о пропорциональном снижении микротвердости (возрастании глубины проникновения) с увеличением дозы облучения.



Рис. 5.4. Микротвердость SiO₂–BaO стекла: a) (1) необлученный; облученный в тепловой колонне реактора флюенсами тепловых нейтронов и гамма-дозами: (2) 0.47·10¹⁵см⁻² и 1.7·10⁵P, (3) 9.4·10¹⁵см⁻² и 3.48·10⁶ P, (4) 11.05 10¹⁵см⁻² и 4.09·10⁶ P; γ- облучены ⁶⁰Co; б) при 32.4 P/c дозами: 2.3·10⁵ P (2), 8.1·10⁵ P (3), 1.8·10⁶ P (4), 2.9·10⁶ P (5), 4.6·10⁶ P (6), 5.4·10⁶ P (7); в) при 211 P/с дозами: 1.5·10⁶ P (2), 3·10⁶ P (3), 1.2·10⁷ P (4), 1.8·10⁷ P (5), 3·10⁷ P (6), 3.5·10⁷ P (7); г) при 600 P/с дозами: 4.3·10⁶ P (2), 1.5·10⁷ P (3), 3.3·10⁷ P (4), 5.4·10⁷ P (5), 8.6·10⁷ P (6), 1·10⁸ P (7). [143;c.191–198.c.151–157]

Из рисунков 5.4 видно, что во всех случаях микротвердость изменяется немонотонно по глубине проникновения алмазной пирамиды в стекло из-за чередования слоев с различной сжимаемостью сетки стекла. Табличные данные показывают толщины слоев в несколько микрон.

Таблица 5.2

Глубина проникновения в (μм) SiO₂–BaO стекла до и после γ- облучения в тепловой колонне реактора разными флюенсами при разных нагрузках

Масса, (г)	50	70	100	120	150	200
$F_{n,}(cm^{-2})$						
Необлученный	7.4	8.6	9.3	10.2	11.8	13.6
$0.47 \cdot 10^{15}$	8.2	10.1	11.7	13.1	14.7	15.8
$9.4 \cdot 10^{15}$	9.0	9.5	11.7	12.8	14.0	14.1
$11.05 \cdot 10^{15}$	8.6	10.7	11.6	14.2	15.3	15.2

Авторы [226; c.26–30,54–55,124–132,181c. 138;c.40–100.156c. 140;256 c] считают, что микротвердость стекол с различной обработкой поверхности зависит от количества дефектных центров на немостиковых и радиационнонарушенных мостиковых связях кремнекислородной сетки. В работе [245;c.2013–2015] приведены результаты экспериментальных исследований ионно-лучевой модификации профилей микротвердости силикатных стекол. Разрушение жесткого каркаса кварцевого стекла, т.е. разрыв связей Si–O и образование немостиковых ионов кислорода, к которым присоединяются ионы щелочных металлов, снижает прочность связей в стекле и уменьшает микротвердость [138;c.40–100.156 с]. Поэтому щелочно-силикатное стекло менее хрупкое и более ударопрочное.

Таблица 5.3

Глубина проникновения в (μм) SiO₂–BaO до и после облучения ⁶⁰Co γквантами в каналах при мощностях дозы P: 32.4P/c, 211P/c и 600P/c, разными дозами и нагрузками [143;c.191–198.c.151–157]

Масса, (г)	50	70	100	120	150	200		
Доза, (P)								
P=32.4 P/c								
Необлученный	7.4	8.6	9.3	10.2	11.8	13.6		
$2.3 \cdot 10^5$	8.3	9.6	10.8	12.9	13.6	16.1		
$8.1 \cdot 10^5$	9.1	10.9	12.8	13.1	14.8	16.0		
$1.8 \cdot 10^{6}$	8.9	10.4	11.9	13.3	14.5	15.2		
$2.9 \cdot 10^{6}$	9.8	10.4	12.3	13.4	15.7	17.3		
$4.6 \cdot 10^{6}$	9.2	10.2	10.4	11.6	14.1	16.3		
$5.4 \cdot 10^{6}$	9.0	10.1	11.4	12.1	12.7	13.6		
	I	P=2	211 P/c			I		
$1.5 \cdot 10^{6}$	9.9	9.6	11.6	12.1	13.2	16.1		
$5.3 \cdot 10^{6}$	8.9	9.5	9.9	11.8	13.0	15.4		
$1.2 \cdot 10^{7}$	9.0	10.8	10.8	11.5	11.6	13.4		
$1.8 \cdot 10^{7}$	9.6	10.2	11.2	12.4	13.7	15.3		
$3 \cdot 10^{7}$	10.2	10.1	11.9	12.9	13.6	16.7		
$3.5 \cdot 10^7$	8.6	9.4	10.3	12.1	14.4	15.4		
P=600 P/c								
$4.3 \cdot 10^{6}$	7.8	9.6	10.0	11.8	11.6	16.2		
$1.5 \cdot 10^{7}$	10.1	9.8	11.5	13.0	14.9	15.6		
$3.3 \cdot 10^7$	10.8	10.1	12.6	12.2	12.3	15.4		
$5.4 \cdot 10^{7}$	9.4	10.4	10.9	12.8	14.6	15.8		
8.6·10 ⁷	8.8	10.1	11.9	14.0	13.9	13.2		
$1 \cdot 10^{8}$	9.4	10.2	12.9	12.7	13.9	16.6		

§ 5.3. Спектры оптического поглощения

На рис.5.5 а), б), в) показана дозовая зависимость длины волны оптического поглощения на краю зоны SiO₂–BaO. Облучения дозами от 10^5 до 10^8 Р проводили при мощностях 32.4 Р/с, 211 Р/с и 600 Р/с. Видно, что длина волны краевого поглощения с повышением дозы быстро растет, а затем выходит на насыщение на уровне 360–370 нм. Соответственно теории Ми длина волны края поглощения растет пропорционально росту размеров нанокристаллитов [148;c.173–200]. Однако при росте мощности соответственно и доза насыщения увеличивается, следовательно, насыщение определяется скорее временем облучения, чем дозой.



Рис. 5.5. Дозовая зависимость длины волны оптического поглощения на краю зоны SiO₂–BaO: а) облучен в ⁶⁰Co γ- канале при 32.4 Р/с; б) облучен при 211 Р/с; в) облучен при 600 Р/с [143;с.191–198.с.151–157]

Поскольку все образцы имели одинаковый объем и площадь поверхности, разумно предположить, что эффект насыщения связан с приповерхностной модификацией стекла, что хорошо согласуется с результатами микротвердости. Соответствующие предельные размеры кристаллитов ограничены пределами сжимаемости сетки стекла.

Чтобы усилить дефектность приповерхностного слоя проводили облучения 18 МэВ протонами в высоком вакууме при токе пучка 300 нА. Рис. 5.6 показывает спектры поглощения необлученного образца и после облучения тремя флюенсами протонов (моделирование условий на орбите).



Рис. 5.6. Спектр поглощения пластины барий-силикатного стекла толщиной 1 мм после облучения в вакууме 18 МэВ протонами разными флюенсами (ток 300 нА): 1 - до облучения, 2 - 5·10¹⁴ см⁻², 3 - 10¹⁵ см⁻², 4 - 5·10¹⁵ см⁻² [223;с.305–310.с.226–229]

Оптическое поглощение в области 400–900 нм существенно снизилось после облучения первой дозой протонов $5 \cdot 10^{14}$ см⁻² за счет уменьшения вклада от светорассеяния, а также за счет залечивания дырочных центров НАК, дающих слабое поглощение при 400–420 нм. При этом в УФ-области спектра появилось дополнительное поглощение с максимумом при 200–230 нм, что обусловлено известными *E*'- центрами – захватом электрона на

вакансии мостикового кислорода в беспримесной части сетки стекла и около щелочных металлов (в данном случае щелочно-земельный Ва).

Кроме того наблюдается слабая полоса около 350 нм, обусловленная также известным M- центром – дивакансией мостикового кислорода F_2 , который образуется в каскаде атомных смещений на пути торможения протонов в стекле. Дозная зависимость этих полос нелинейная (рост одной, M, вызывает ослабление другой, F), что свидетельствует о сложных динамических процессах отжига и коагуляции одиночных вакансий кислорода в бивакансии, что вероятно при такой высокой плотности потока протонов $2 \cdot 10^{12}$ см⁻²с⁻¹. Поскольку толщина образцов была 1 мм, что значительно превышает глубину проникновения 18 МэВ протонов в SiO₂ < 30 µм, возможно также образование центров Si–OH и SiH, имеющих поглощение в УФ и ИК- областях. Однако обнаружить их трудно из-за малой концентрации, соответствующей флуенсу протонов < $5 \cdot 10^{15}$ см⁻², что на пределе чувствительности метода оптического поглощения.

На рис. 5.7 и 5.8 приводятся спектры оптической плотности до и после облучения бариевого стекла, чтобы увидеть, как изменение размера наночастиц влияет на энергию и заселенность соответствующих электронных уровней. Отметим сразу, что в особо чистом стекле присутствует только слабая полоса поглощения <200 нм (*F*- центр).

Облучение создает кислород-дефицитный электронный E'- центр с полосой 215 нм [226;c.26–30.c.54–55.c.124–132], которая растет до D=0.9 при 10^9 Р. Из рис.5.7 а) видно, что в исходных образцах SiO₂–BaO₂ имеются узкие интенсивные пики поглощения при $\lambda=215$ и 255 нм, а также асимметричная полоса 285 нм, разделенные интервалами с D=0. Такой линейный «молекулярный» спектр и окна прозрачности в УФ- области характерны для когерентной плазмонной осцилляции в наночастицах с размерами $l <<\lambda$, когда на сечение экстинкции влияет только дипольный член (то есть внутренний размерный эффект поляризации наночастицы) [246;433c. 247;271c]. В данном

случае имеет место когерентное взаимодействие одинаково ориентированных нанокристаллов β -SiO₂ кварца и молекулярных кристаллов BaO₂ с размерами L=14.5 и 27.5 нм (рис.5.7 а), удовлетворяющими критерию $l < \lambda/10$. Пик 285 нм, видимо, обусловлен нанофазой BaSiO₃, а его асимметричное уширение характеризует рэлеевское рассеяние ($I \sim \lambda^{-4}$) на мелких (кластерных) аморфных частицах примесной фазы 0.78 нм.



Рис.5.7. Спектры оптической плотности бариевого стекла до (а) и после облучения при 210 Р/с дозами 1.5·10⁶ Р (б) и 3.5·10⁷ Р (с) [135;с.288–293]

После облучения при 210 Р/с дозой 1.5·10⁶ Р (рис.5.7 б) линия 215 нм пропала (вместе с нано-кварцем), а появились две новых: 245 нм (Si–Si),

связанная с нано-тридимитом и 285 нм с нанофазой BaSiO₃ 20 нм (рис.5.7 б). Заметный рост рассеяния и поглощения, а также расшепление в области 320 и 360 нм обусловлены образованием центров окраски (коричневый) с большой концентрацией локализованных зарядов. Полосу 310 нм относят к Q^{2+} – дырочным центрам около щелочно-земельного металла [226;c.26–30, с.54–55.с.124–132]. В данном случае содержание Ва около 27 вес.%, поэтому полоса очень интенсивная, широкая и расщепляется, что характерно не для точечных центров, а связанного наноансамбля [246;433с. 247;271с]. С увеличением дозы облучения на порядок 3.5·10⁷ Р (рис.5.7 с) сохраняется только линия 240 нм и полоса рассеяния 370 нм, оптическая плотность которой выросла в 2 раза. Сопоставление с рентгенограммой на рис.5.7 в) позволяет приписать линию 240 нм кристаллофазе SiO₂ кристобалита с размерами 50.7 нм, хотя ее связывают с P- центрами [226;c.26-30.c.54-55.с.124-132]. По-видимому, они расположены на границе стеклофазы и кристаллофазы с высокой поверхностной плотностью, при которой преобладают обменные или дипольные взаимодействия между соседними центрами в ближнем поле [246;433с]. Это подтверждается интенсивным рефлексом 44.54 град. нанокристаллита BaSiO₃, обнаруженного PCA.

Рис. 5.8. а), б) представляет оптические спектры бариевого стекла после облучения при 600 Р/с После дозы 4.3·10⁶ Р (рис.5.8 б) видны узкие полосы 245 нм (тридимит размером 40 нм) и 285 нм (BaSiO₃), 340 нм и широкая полоса рассеяния 370 нм.

Повышение дозы до 10^8 Р (рис.5.8 б) сохраняет только узкую полосу 285 нм и широкую полосу рассеяния 370 нм. Эти результаты согласуются с рентгенограммами рис. 5.8 а), б), где виден рост нанокристаллитов тридимита и BaSiO₃ за счет растворения молекулярных наночастиц BaO₂.

164



Рис. 5.8. Спектры оптической плотности бариевого стекла после γоблучения при 600 Р/с дозами 4.3·10⁶ Р а) и 10⁸ Р б) [135;с.288–293]

В Таблице 5.4 приведены результаты расчетов размеров наночастиц и нанокристаллитов и концентрации центров окраски (локализованных носителей), соответствующих указанным длинам волн максимумов полос поглощения.

Таблица 5.4

Структура и расчетные размеры нанокристаллитов, длины волн резонансных линий и полос оптического поглощения, расчетные концентрации центров окраски в образцах SiO₂-Ba стекла [135;c.288–293]

Частица	Размер L, нм	λ, нм	Конц. N 10 ¹⁶ см ⁻³
β -SiO ₂ (E')	14	215	2.18
Крист. ВаО ₂	27	255	1.23
Тридимит	40	245	1.6
Кристобалит	50	240	1-2.13
Крис.BaSiO ₃	20	285	2.21
Аморф. ВаО	0.78-0.85	310-370	1.8-1.7
Аморф. SiO _x	0.75-1.40	190(чист)	0.5-5.46

He наблюдается прямой корреляции между размерами нанокристаллитов и длиной волны оптического поглощения, по-видимому, из-за различия в химическом составе, релаксации вязкой матрицы стекла и большой разницы в чувствительности методов рентгеновской дифракции и оптического поглощения. Тем не менее, видно хорошее совпадение концентраций нанокристаллов кварца в исходном стекле и нанокристаллов кристобалита, которые образуются В результате радиационностимулированной рекристаллизации стекла. По-видимому, эти концентрации и размеры нанокристаллов соответствуют равновесным значениям для обеспечивающим данной матрицы стекла, минимальные упругие напряжения.

Спектры поглощения на рис.5.7 и 5.8 в области длин волн больше 350 нм хорошо согласуются со спектрами ионно-синтезированных нано-частиц кобальта в аморфной матрице диоксида кремния [248;с.2002–2008]. Авторы приписывают очень широкую полосу поглощения в области 400-500 нм поглощению свободных электронов В наночастицах Co, то есть поверхностным плазмонам [246;433с]. Различия в УФ части спектра связаны наночастицы Со находятся только в приповерхностном С тем, ЧТО имплантированном слое, а Ва-содержащие наночастицы во всем объеме стекла.

§ 5.4. Спектры люминесценции

На рис.5.9 (а, б, в, г) представлены спектры ФЛ необлученных образцов SiO₂–BaO стекол, и после γ - облучений до 6 МэВ в Cd- стакане в тепловой колонне реактора указанными выше флюенсами, а также для сравнения по энергии и оценки дозы в ⁶⁰Co (1.25 МэВ) гамма-установке дозами в переделах 10^5 – 10^8 Р. Видно, что в необлученном образце при 300 К полоса 270 нм возбуждает две полосы люминесценции: слабую в области 500 нм, и интенсивную полосу при 650 нм.



Рис. 5.9. а) Спектры фотолюминесценции SiO₂–BaO стекла при возбуждении на длине волны 270 нм: 1 - необлученный; облучен в канале ⁶⁰Со гамма-установки при мощности 32.4 Р/с дозами: 2 - 2.3·10⁵ P, 3 - 4.6·10⁶ P, 4 - 5.4·10⁶ P; б) при 211 Р/с дозами: 2 - 1.5·10⁶ P, 3 - 3·10⁷ P, 4 -3.5·10⁷ P; в) при 600 Р/с дозами: 2 - 4.3·10⁶ P, 3 - 8.6·10⁷ P, 4 - 1·10⁸ P; г) облучен в тепловой колонне реактора флюенсами тепловых нейтронов и γ- дозами: 2 - 0.47·10¹⁵ см⁻² и 1.7·10⁵ P, 3 - 9.4·10¹⁵ см⁻² и 3.48·10⁶ P, 4 - 11.05 10¹⁵ см⁻² и 4.09·10⁶ P [143;с.191–198.c.151–157]

После облучения разными дозами исходные бесцветные образцы приобретают коричневую окраску (рост поглощения в интервале 300–500 нм), усиливающуюся при увеличении дозы облучения, соответственно, интенсивность ФЛ в этой области по сравнению с необлученным образцом уменьшается в результате реабсорбции (рис.5.9).

Полосу люминесценции при 450 нм обычно связывают с кислороднодефицитными центрами (≡Si–Si≡), а полосу люминесценции при 645 нм – с дырочными центрами на немостиковом кислороде (≡Si–O) [249;c.57–61]. Однако только реабсорбцией трудно объяснить уменьшение второй полосы ФЛ при 650 нм, тогда причина кроется в уменьшении числа дырочных центров (≡Si–O).

В работе [250;с.1498–1503] демонстрируется возможность ионного углеродсодержащих нанокластеров и нанокристалов Si синтеза при имплантации углерода в пленки нестехиометрического оксида кремния для ΦЛ получения В широком спектральном диапазоне. Исходная нестехиометричная пленка SiO_x, характеризуется наличием широких полос ФЛ с максимумами около 450 и 650 нм, которые связаны с излучением одновременно нескольких типов дефектных центров – нейтральных кислородных вакансий и парамагнитных центров типа немостикового атома кислорода. Высокотемпературный отжиг (на воздухе) приводит к полному тушению «дефектной» ФЛ в 450 нм и появлению широкой полосы в области 600-800 нм, характерной для межзонных излучательных переходов между уровнями размерного квантования в нанокристаллах Si с размерами 3-6 нм. В работе [251;c.734–738] показано, что в спектре ФЛ кристалла BaSiO₃ наблюдается три максимума с длинами волн 405 нм, 510 и 600 нм. Полоса 405 нм с повышением температуры сдвигается в ИК сторону спектра, что характерно для краевой люминесценции, а полосы 510 и 600 нм обусловлены, по мнению авторов, межзонными переходами и структурными дефектами кристаллической решетки, соответственно. Сопоставляя наши результаты С вышеприведенными литературными данными, можно приписать наблюдаемый на рис. 5.9 спектр ФЛ в исходном стекле SiO₂-BaO наложению полос 450, 650 нм от вышеуказанных кислородных дефектов, трех полос от кристаллов BaSiO₃ и красного свечения нанокристаллов Si. Нанокристаллиты BaSiO₃ могли вырасти на стыке (интерфейсе) SiO₂ и BaO фаз, а нанокристаллиты Si могли образоваться из слияния близких (=Si-Si=) центров в кислород-дефицитных ячейках сетки стекла и ослабить полосу 450 нм относительно 650 нм. При облучении в воздухе атомарный кислород из атмосферы легко залечивает вакансии кислорода и немостиковый кислород, а также наночастицы Si в приповерхностном слое стекла, что приводит к ослаблению ФЛ. Однако при облучении неоднофазного стекла происходит накопление зарядов, разделенных на интерфейсах и обусловливающих плотную окраску из-за рассеяния света на этих протяженных дефектах, и образование полярных молекул Ba²⁺(SiO₃)²⁻.

§ 5.5. Электропроводность

На рисунке 5.10 представлена температурная зависимость удельного объемного сопротивления, полученная в негерметичной (кривые 1–3) и в герметичной ячейке (кривая 4).



Рис. 5.10. Зависимость объемного удельного сопротивления на постоянном токе необлученного образца SiO₂–BaO в координатах Аррениуса: 1-2-3 - последовательные измерения в негерметичной ячейке, 4 - измерение в герметичной ячейке [252;с.31–34]

Видно, что кривые 1–3 имеют пиковый характер, с максимумом около температуры фазового перехода лед-вода, амплитуда которого уменьшается при каждом последующем измерении (от кривой 1 до кривой 3). Подобная пиковая (степенная) зависимость электропроводности наблюдалась нами ранее у влажных пористых стекол [253;c.171–173. 254;c.179–186]. Пик полностью исчезает при герметичной изоляции ячейки от внешней влаги (кривая 4). Спрямление участка кривой 4 с изломом около 280 К на зависимости $\rho(T)$ в аррениусовских координатах, позволяет определить энергию активации электропереноса из соотношения (2.9, см. главу 2).

Площадь под пиком кривой $\rho(T)$ представляет собой величину суммарного накопленного заряда, а ход зависимости в указанной области представляет собой процесс релаксации заряда, связанного с электрически активными дефектами. Зная порядок кинетики релаксации заряда, энергия активации (Е) определяется из выражения (2.11, см. главу 2) [255;248с]. Выбирается значение G=1,42 ($\omega \approx 10^{-12}$ c⁻¹), соответствующее носителям -электронам, поскольку при G=1,5 ($\omega \approx 10^{-8}$ c⁻¹) релаксация зарядов осуществляется ионами. Наблюдаемый в необлученном образце излом в зависимости $\rho(1/T)$ при температуре ~ 280 К свидетельствует об уменьшении носителей эффективной массы зарядов И изменении механизма проводимости. Атермическая проводимость при T< 280 К по-видимому связана с внутризонным транспортом автолокализованных носителей (дырочных поляронов с большой эффективной массой), а при T >280 K происходит их термическая диссоциация, резко уменьшается эффективная масса дырок И включается прыжковый механизм проводимости результате термоактивированных носителей В электрон-фононного взаимодействия. В данном случае баритового стекла асимметричные связи Si⁴⁺ - O²⁻ - Ba²⁺ сильно поляризованы на интерфейсах. Расчетная энергия активации на этом температурном участке кривой (4) составляет 1.10 эВ, что очень хорошо согласуется с энергией стабилизации поляронов ~ 1 эВ [256;c.R667–R704].

170

На рисунке 5.11 (а, б) представлены зависимости $\rho(T)$ образцов стекла, а) облученных гамма квантами ⁶⁰Со и б) электронами, с энергией 8.5 МэВ (образцы охлаждались проточной дистиллированной водой).



Рис. 5.11. Зависимость объемного удельного сопротивления на постоянном токе от обратной температуры образца SiO₂–BaO: a) 1 необлученный; гамма-облученные ⁶⁰Co в воздухе дозами: 2 - 10⁵ P, 3 -1·10⁸ P; б) облученные разными дозами электронов 8.5 МэВ в воде:1-3·10⁸ P, 2 - 5·10⁸ P; 3 - 7·10⁸ P [252;c.31–34]

Из рисунков видно, что в зависимостях сопротивления появляются пики, амплитуда и полуширина которых зависит от характера и дозы облучения. Анализируя рисунок 5.11 (а,б) можно условно выделить три температурных интервала, в каждом из которых осуществляются разные механизмы переноса зарядов. 1 - В температурном интервале 158–260 К, (рисунок 5.10 а) транспорт осуществляется по атермическому механизму внутри зоны, носителями зарядов являются автолокализованные малые поляроны [256;с.R667–R704]. Облучение γ- квантами дозой 10⁸ Р проявляется не только в уменьшении энергии активации, но и в уменьшении удельного сопротивления на два порядка, обусловленное инжекцией комптоновских электронов в зону, где они тоже автолокализуются и участвуют в поляронной проводимости.

Облучение электронами в этом температурном интервале (рисунок 5.11б) также уменьшает сопротивление. Однако, т.к. облучение 8.5 МэВ электронами проводилось в воде, поэтому $\rho(T)$ есть сумма вкладов собственно поляронов и протонов, появляющихся вследствие радиолиза адсорбированной воды. В температурном интервале 350–376 К (рисунок 5.11 а), электроперенос осуществляется миграцией слабосвязанных поляронов по межфазному интерфейсу. Энергия активации уменьшается от 1.10 эВ для образцов, необлученных и облученных дозой 10⁵ P, до 0.51 эВ с ростом дозы облучения у- квантами ⁶⁰Со до 10⁸ Р. Двухкратное уменьшение энергии активации можно связать с тем, что после облучения дозой 10⁸ P в результате фазового перехода появляются нанокристаллиты тридимита [135;с.288-293], т.е. увеличиваются суммарные границы, по поверхности которых происходит электроперенос. После облучения электронами (рисунок 5.10 б) в электроперенос так же вносят свой вклад протоны, поэтому энергия активации, равная 0,52 эВ, остается постоянной независимо от дозы облучения. 3 - температурный интервал 260-350 К - область пиковой зависимости $\rho(T)$. В этом случае электроперенос обусловлен термической диссоциацией поляронов, захваченных на радиационно-индуцированных ловушках. Зависимость удельного сопротивления имеет пиковый характер для всех образцов как облученных гамма квантами ⁶⁰Со (в воздухе), так и для образцов, облученных электронами (в воде), рисунок 5.11 а) и 5.11б). Энергия активации, определенная для области пика для образцов, облученных гамма квантами, изменяется от 0.28 эВ (доза 10⁵ P) до 0.16 эВ (доза 10⁸ P). Энергия активации для образца, облученного до 3.10⁸ P, имеет величину 0.36 эВ. С увеличением дозы облучения электронами, амплитуда пика уменьшается и пик почти исчезает, а зависимость $\rho(T)$ в аррениусовских координатах спрямляется.

При сравнении пиковых зависимостей $\rho(T)$ при одинаковой дозе (10⁸ Р): гамма (1.25 МэВ) в воздухе (рисунок 5.11 а), кривая 3) и электроны (8.5 МэВ) в воде (рисунок 5.11 б), кривая 1), видно, что облучение γ -квантами 172

приводит к большей амплитуде и ширине пика. По-видимому, в случае облучения электронами меньшее количество носителей оседает на ловушках и больше их участвует в электропереносе.

§ 5.6. Нано- и микро-интерфейсы с силикатной матрицей

Оптический спектр необлученного стекла не содержит селективных полос поглощения, уровень ахроматического рассеяния не превышает D=0.1, а УФ- край спектра находится при 275 нм, что обусловлено присутствием щелочных металлов и Ва (определено методом EDS в SEM, см.гл.2). Нестабильный резонанс при 215 нм появляется при повторных измерениях, что может быть связано с плазмонным поглощением атома Калия после захвата электрона ($K^+ + e^- \rightarrow K^0$).

Спектры поглощения, снятые сразу после облучения, показаны на рис. 5.12 и характеризуют коричневую окраску, наведенную после первой дозы облучения, плотность которой растет с дозой.



Рис. 5.12. а), б) Спектры поглощения щелочно силикатного стекла: 1необлученный, после облучения 4 МэВ электронами при токе 50 нА в интервале флюенсов: 2 - 1.8·10¹³см⁻², 3 - 6.6·10¹³см⁻², 4 -1.6·10¹⁴ см⁻², 5 -3.5·10¹⁴ см⁻², 6 - 8.3·10¹⁴см⁻², 7 - 1.8·10¹⁵см⁻² [133;с.217–222.с.170–173]

Видно, что после облучения, начиная с флюенса 1.8·10¹³ см⁻², появляется узкий интенсивный резонанс при 225 нм, обусловленный известными E_1 ' центрами (≡Si-электрон, захваченный вакансией мостикового кислорода), который наблюдается и при повторных измерениях. А после максимальной дозы $1.8 \cdot 10^{15}$ см⁻² этот резонанс смещается к 230 нм, возможно в результате взаимодействия близких E₁'- центров. Край поглощения, обусловленный зарядом, локализованным на интерфейсах ВаО-SiO₂, сдвигается от 300 нм до 500 нм по мере нарастания дозы облучения и, следовательно, концентрации локализованных носителей. Кроме того, появляются резонансы как с коротко- так и с длинно-волновой стороны края поглощения, наподобие стоксовой и антистоксовой линии рассеяния. Это характеризует коллективный отклик сильно взаимодействующих носителей заряда на поверхности металлической наночастицы. Кроме того, при средних флюенсах появляется широкая полоса с максимумом около 640-660 нм. Известно в литературе по щелочным стеклам, что в полосе 620 нм поглощают центры немостикового кислорода, а поглощение в полосе 310 нм приписывается пероксидным радикалам. При этом образуются нейтральные атомы щелочных металлов, объединяющиеся в наноразмерные кластеры, рассеивающие свет. В работе [257;с.365–369] в приближении эффективной массы соотношение между красным смещением предложено края поглощения и размером наночастиц:

$$E_g(R) - E_g = h^2 / (-m^* R^2)$$
(5.1)

где E_g - край поглощения матрицы стекла, h - постоянная Планка, m^* эффективная масса носителя заряда, R - размер наночастиц. Расчетные размеры наночастиц от 15 до 30 нм с ростом дозы облучения практически совпадают с оценками размеров из рентгеновской дифракции по формуле Дебая-Шеррера [135;c.288–293]. Ранее нами [258;c.348–350] исследовано терморадиационное воздействие на стекло SiO₂–BaO с наночастицами. Облучения проводились гамма-квантами ⁶⁰Co (~1.25 МэВ) с мощностью дозы 236 Р/с при ~30 ⁰C, а также при температурах 100, 200, 300, 400 ⁰C с 174 выдержкой 2 часа, что соответствовало γ - дозе 1.7·10⁶ Р. Край поглощения, определяемый интерфейсами BaO–SiO₂, сдвигается от 265 нм до 275 нм, что обусловлено статистическим разбросом по концентрации (на порядок) и размерам наночастиц, и асимметрично уширяется из-за рассеяния на субнано-фрагментах (0.75–0.78 нм) сетки стекла, возможно на кластерах щелочных металлов. В дефектной сетке стекла Q²⁺ - центры (широкая полоса поглощения 310 нм) связывают с образованием пероксидных радикалов при захвате дырки на пероксидную связь, а электрон нейтрализует примесный катион щелочного металла Si–O–O⁺ … e⁻Me⁺. Представляло интерес изучить долговременную релаксацию щелочно силикатного стекла после облучения электронами в условиях их локализации внутри стекла.

Рис. 5.13 показывает спектры поглощения силикатного стекла, снятые до и сразу после облучения $3.54 \cdot 10^{14}$ см⁻², с последующими измерениями в течение 6 часов и через 1 сутки.



Рис. 5.13. Спектры поглощения силикатного стекла: 1 - необлученный, остальные после облучения 4 МэВ электронами, флюенс 3.5·10¹⁴ см⁻² набирался в течение 10 мин 40 сек: 2 - первое измерение через 30 мин, 3 - сразу повторное, 4 - через 1 час (а), 5 - 2 часа, 6 - 3 час, 7 - 4 час, 8 - 5 час, 9 - через 1 день (б) [133;с.217–222. с.170–173]

Видно, что край поглощения (спектр 5 рис.5.13 б) и спектр 2 рис.5.13 а) при 420 нм через 1 час сдвигается к 585 нм, появляется широкая плазмонная полоса с максимумом 630 нм, а в интервале длин волн 700–900 нм резко увеличивается ахроматическое рассеяние на свободных носителях. То есть произошла делокализация избыточных носителей (электронов пучка), которая в течение последующих 3 часов вернула край поглощения в УФ сторону к 375 нм (спектр 8 рис.5.13 б) близко к спектру 4 рис.5.12 а), соответствующему дозе $1.6 \cdot 10^{14}$ см⁻²). Часть делокализованных носителей была захвачена вакансиями кислорода с появлением узких резонансов при 215 и 230 нм.

Ионы щелочных металлов расположены в ячейках трехмерной Si–O сетки около дефектов - немостиковых атомов кислорода (поглощение в широкой полосе 620 нм) и E_1' - центров. Они не имеют прочной химической связи, что и обеспечивает им высокую подвижность.

При облучении стекла электронами со средней энергией 4 МэВ в облученной зоне происходит разрыв, и переключение химических связей сетки стекла и миграция щелочных металлов к поверхности, как наблюдалось в работах [141;c.96–100. 142;c.70–75]. Уравновешивание локализованных носителей заряда между парными дефектами *E* и щелочными металлами или немостиковыми кислородами на интерфейсах приводит к стабильной окраске.

В таблице 5 приведены размеры наночастицы SiO₂–BaO силикатного стекла вычисленные по полосам в СП по формуле Ми:

$$L=0.1\lambda/\pi\sqrt{\varepsilon_d},$$
 (2.5)

где, L=0.1λ/π·n; π=3.14; λ, (нм); n- показатель преломления облученных электронного облучения различными флуенсами.

176

Электронная	λ, нм		Размеры	
облучения (см ⁻²)	,		(НМ)	
	225	Узкий интенсивный	4.9	Е'- центр
$1.8 \cdot 10^{13}$		резонанс		(≡Si•)
$1.8 \cdot 10^{15}$	230	Смещение резонанса	5.0	
$1.8 \cdot 10^{13}$	300	Край поглощения	6.5	
	500		10.9	
	310	Пероксидный	6.7	
		радикал		
$1.8 \cdot 10^{15}$	620	Немостиковый	13.5	
		кислород		
	640	Широкая полоса	13.9	
		присредних		
	660	значениях флюенса	14.4	
	420	Край поглощения	9.2	
	585		12.7	
$3.54 \cdot 10^{14}$	630	Широкая плазменная	13.7	
		полоса		
	700	Ахроматические	15.3	
	900	рассеяния	19.6	
	375	Край поглощения в	8.2	
$1.6 \cdot 10^{14}$	215	УФ сторону	4.7	
	230		5.0	

Размеры наночастицы SiO₂-BaO силикатного стекла

На рис.5.14 приводятся спектры оптической плотности бариевого стекла до облучения (1) и после электронного облучения 8.5 МэВ при 50 ⁰C: дозами $3 \cdot 10^8$ P (2), $5 \cdot 10^8$ P (3), и 100 ⁰C $7 \cdot 10^8$ P (4). В спектрах поглощения исходных образцов УФ- край находится при 285 нм, а после облучения дозами $3 \cdot 10^8$ P и $5 \cdot 10^8$ P появляется узкий интенсивный резонанс при 220 нм обусловленный известными E_1 '- центрами, 290 нм и широкая полоса поглощения 355 нм, а при дозе $7 \cdot 10^8$ P узкие резонансные пики поглощения при 270 нм, 395 нм, 450 нм и широкая полоса с максимумом 515 нм.



Рис. 5.14. Спектры поглощения SiO₂–BaO необлученный (1), после электронного облучения 8.5 МэВ при 50 ⁰С дозами 3·10⁸ Р (2) и 5·10⁸ Р (3), и при 100 ⁰С дозой 7·10⁸ Р (4) [259;с.38–43]

Край поглощения, обусловленный зарядом, локализованным на интерфейсах BaO-SiO₂, сдвигается от 355 нм до 515 нм по мере нарастания дозы облучения и следовательно концентрации локализованных носителей. Сравнение с предыдущими экспериментами [133;c.217–222.c.170–173] по формированию локализованного заряда при электронном облучении (средняя энергия 4 MэB, поток $0.3 \cdot 10^{12}$ эл/см² сек, интегральный флюенс от $1.8 \cdot 10^{13}$ до $1.8 \cdot 10^{15}$ эл/см²) такого же стекла показало, что таким облучением наводится стабильная темно-коричневая окраска стекла, защищающая медикаменты от света. В спектрах поглощения обнаружен зависящий от накопленной дозы красный сдвиг края поглощения от 300 до 500 нм, характерный для заряженных металл-содержащих наночастиц размерами до 20–30 нм. Повышение энергии электронов, плотности тока и дозы облучения увеличивает красный сдвиг края поглощения и размеры частиц.

§ 5.7. Характеристики наночастиц оксидов свинца в силикатном стекле

Для исследований использовали промышленные марки свинцовосиликатных стекол с добавками PbO более 20 вес.%. Измерены спектры

178

рентгеновской дифракции образцов до и после гамма-облучения (до ЗМэВ) востановленном реакторе дозой до 10⁸ Р (рис. 5.15). Проведен структурный и фазовый анализ (Таблица 5.6).



Рис. 5.15. Рентгенограммы стекла SiO₂–PbO исходного (синяя) и после γоблучения с энергиями до 3 МэВ (красная) в остановленном реакторе дозой до 10⁸ Р

Полосы диффузного рассеяния при углах 10 и 24 градуса характеризуют неоднородную сетку стекла с мелкими и более крупными ячейками от 0.7 до 2 HM. Хорошо видны три селективных рефлекса, по которым идентифицированы нанокристаллиты SiO₂ и Pb₃O₅, составляющие 90 и 10 % объема кристаллофаз, формирующих интерфейсные прослойки в сетке стекла. Из-за высокой плотности оксида свинца при содержании 34.5вес% он 10% занимает только объема. После высокодозного γоблучения уменьшилось малоугловое рассеяние, вырос существенно но фон некогерентного рассеяния в широком интервале углов. При этом диффузные полосы сместились к 30 и 50 градусам и появились другие селективные пики, соответственно идентифицированы нанокристаллиты другой фазы SiO₂ и Pb₂O₃, составляющие 94 и 6 % объема кристаллофаз. Увеличение угла 179

диффузной полосы служит мерой сжимаемости сетки стекла. Тогда широкая диффузная полоса 50 градусов обусловлена аморфными включениями оксидов свинца, по аналогии с включениями ВаО в стекле (рис.5.1 и 5.2). Следует предположить, что поглощение γ-квантов тяжелыми атомами свинца привело к локальным химическим и структурным преобразованиям.

Таблица 5.6

Структурный анализ и фазовый состав (в объемных процентах) свинцово-силикатного стекла (34.5вес% PbO) необлученного и после гамма-облучения (до 3 МэВ) в остановленном реакторе дозой до 10⁸ Р.

Угол	Высота [cts]	FWHM	d- [Å]	Интенсив-		
[°20]		слева		ность [%]		
		[°20]				
44.493	218.93	0.078	2.035	100.00		
64.714	18.43	0.156	1.439	8.42		
82.344	26.31	6.111	1.170	12.02		
Объем	Код в базе	Счет	Название	Смещение	Шкала	Химич.
%				[°20]		формула
90%	01-073-3460	26	Silicon	-0.005	0.755	SiO ₂
			Oxide			
10%	01-076-1831	22	Lead Oxide	0.000	0.598	Pb ₃ O ₅
	•	05			•	•

Необлученный образец

Облученнный образец

Угол	Высота	FWHM	d- [Å]	Отн.инт.		
[°20]	[cts]	слева		[%]		
		[°20]				
6.056	226.39	1.929	14.582	39.29		
25.307	69.23	1.920	3.516	12.02		
26.939	259.85	2.148	3.307	45.10		
28.667	576.16	1.546	3.111	100.00		
32.123	99.47	2.070	2.784	17.26		
36.091	0.00	0.014	2.487	0.00		
45.831	94.85	5.513	1.978	16.46		
80.749	48.51	0.153	1.189	8.42		
97.755	0.00	0.014	1.022	0.00		
Объем	Код	Счет	Название	Смещение	Шкала	Химич.
%				[°20]		формула
6%	01-077-3529	38	Lead oxide	-0.660	0.766	Pb ₂ O ₃
94%	01-075-1381	82	Silicon	-0.374	0.900	SiO ₂
			Oxide			
На рис.5.16 показаны спектры оптической плотности необлученного образца бесцветного хрусталя и после γ- облучения первой дозой.



Рис. 5.16. Спектры оптического поглощения SiO₂–PbO (24вес%) стекла: Слева - необлученного, Справа - ү - облученного дозой 8.5·10⁴P [260;с.1–4]

До облучения наблюдаются узкие интенсивные резонансы, характерные для квантовых точек, поскольку их оптическая плотность превышает 3 предельное значение для оптических переходов с переносом заряда на ион металла. Резонанс при 220 HM обусловлен кислород-дефицитными электронными центрами у нанокристаллов SiO₂ [135;c.288-293], 285 нм можно приписать свинцу, так как близко к линии излучения атомов свинца 283.3 нм при возбуждении электрической дугой. Формирование 0-размерных наночастиц тяжелого металла в стеклянной матрице происходит по механизму фазовой сегрегации [148;с.173-200. 261;с.7-9. 262;с.132301-132301-4. 263;с.2098-2101]. Несимметричный профиль резонанса 310 нм 1D-частицы взаимодействие характеризует продольный плазмон И междучастицами металла. Рассеяние света в видимой области, слабо зависящее длины волны, может быть связано с присутствием ОТ Pb–Si. После центров эвтектической смеси облучения молекулярных резонанса 310 произошло увеличилась заселенность HM, a также

значительное просветление в видимой области, связанное с растворением эвтектической смеси Pb-Si. В результате появилась золотистая окраска.

Далее образцы облучали в интервале доз от 10⁵ Р до 1.2·10⁶ Р, при этом окраска изменялась от золотой до коричневой по мере набора поглощенной дозы, и измеряли спектры оптического поглощения до и после каждого сеанса облучения.



Рис. 5.17. Дозовые зависимости оптической плотности (слева) и длины волны (справа) продольных плазмонов в облученных стеклах SiO₂–PbO (24вес%) [260;c.1–4]

Затем считали концентрации локализованных носителей заряда (заселенности энергетических уровней), результаты приведены в Табл.5.7, и строили дозовые зависимости (рис.5.17).

На рис. 5.17 справа видно, что длина волны продольного плазмона (или поверхностного плазмонного поляритона) увеличивается от 310 до 470 нм и достигает насыщения при дозе 10^6 Р. Если принять соотношение (R< 0.05 λ), λ =0.05 R в квазистатическом приближении, то в данном случае с ростом дозы гамма-облучения наночастицы свинца удлиняются от 15 до 23 нм, видимо ограниченного степенью сжимаемости стекла и взаимодействием с соседней наночастицей при общем содержании 24% свинца в стекле. Тогда

наблюдаемое снижение оптической плотности этого резонанса с ростом дозы (рис.5.17 слева) вполне согласуется с удлинением наночастиц, то есть с возрастанием их поверхности (рис.5.17 справа). Атомистический анализ подвижности интерфейса в массивном преобразовании проведен в работе [261;c.5333–5341].

Таблица 5.7

Расчетные концентрации оптических центров *N*, 10¹⁶ см⁻³ для плазмонов с разными длинами волн λ в гамма-облученных образцах SiO₂–PbO стекла [260; P.1–4]

Доза,	Длина волны, нм											
$10^5 P$	215	220	270	280	285	310	335	350	370	395	445	470
0		1.71			1.12	1.78						
0.85	1.69				0.91	3.2						
1.7	1.43				0.86		1.33	2.32				
2.9		1.74		0.9								
4.2												4.08
5.5		1.61								0.52		
6.8			0.98									
8.1		1.74							0.62			4.16
9.4									0.67	0.52	1.07	
10.7			1.01						0.67		1.07	
12.0		1.74			0.99						1.38	3.04

Из таблицы 5.7 видно, что длина волны резонанса 220 нм остается практически постоянной и поэтому может быть связана с локализованным резонансом, тогда как плазмонная 285 нм уменьшалась до 270 нм, а 310 нм наоборот значительно смещалась в красную сторону. Согласно теории Ми-Ганса-Вея, две нестабильные плазмонные моды в спектрах оптического поглощения наночастиц Au или Ag, смещающиеся в противоположные стороны с ростом их размера, характеризуют диаметр и длину наночастиц в процессе их удлинения при возрастании содержания благородных металлов в диэлектрической матрице [148;c173–200. 262;c.3015–3041]. Таблица также показывает, что суммарная концентрация носителей заряда растет с дозой

облучения совсем не монотонно с чередующимися фазами накопления заряда и разряда. По-видимому, на интерфейсе металл-диэлектрик образуется двойной электрический слой. Поэтому, снимая спектры поглощения сразу после облучения и спустя некоторое время, можно исследовать кинетику релаксации облученного нанокомпозитного стекла и переноса заряда.

На рис. 5.18 показаны спектры поглощения, снятые сразу после набора максимальной дозы и спустя 7 дней после облучения.



Рис.5.18.Спектры поглощения SiO₂–PbO стекла: Слева - сразу после облучения дозой 9.0·10⁶ Р; Справа - через 7 дней [260;с.1–4]

Видно, что через неделю интенсивности пиков 220 и 285 уменьшились, появился интенсивный пик 370 нм, а пики 460 и 490 нм сместились в УФсторону на 20 нм, что свидетельствует о некотором укорочении 1Dнаночастиц. Кроме того, длительное облучение увеличивает рассеяние света более крупными наночастицами металла, что вполне согласуется с теоретическими расчетами и наблюдениями [135;c.288–293. 148;c.173–200. 262;c.3015–3041. 263;c.132301–132301–4. 264;c2098–2101. 265;400c].

Рис.5.19 показывает температурную зависимость удельного объемного сопротивления постоянному току образца стекла, содержащего 24% PbO: 1 -

необлученный образец, 2 -облученный гамма квантами 60 Со до дозы 10^5 P, 3 - до дозы $1.3 \cdot 10^7$ P.



Рис. 5.19. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления постоянному току образца силикатного стекла, содержащего: а) 24% PbO: 1 - необлученный и облученный ⁶⁰Co γ-квантами до дозы: 2 - 10⁵ P; 3 - 1.3·10⁷ P; б) 34.5% PbO: 1 - необлученный, 2 - облучен 3 часа γ-квантами в остановленном реакторе; 3 - повторное измерение; 4 - облучен 20 часов; 5 - повторное измерение [266;c.21–23]

Область температур 210-285К характеризуется атермической электронной проводимостью с низкой энергией активации E_a=0.014 эВ. Сопротивление падает в 2 раза после дозы ~10⁷ Р. Наибольшая проводимость (рост на 3 порядка) наблюдается в пике около 300 К в интервале температур 285-325 К и растет после облучения. Энергия активации прыжков носителей зарядов слабо изменяется (~10%): до облучения E_a=0.570 эВ, после малой дозы 0.550 эВ и большой дозы 0.534 эВ. Эти значения Е характерны для двумерной проводимости по интерфейсам между высокоомной матрицей PbO. стекла нановключениями где присутствует И низкоомными электрический потенциальный барьер. В высокотемпературной области 325-360 К преобладает ионная проводимость, для которой энергия активации Е_а = 1.003 эВ не зависит от облучения. Рис.5.19 б) показывает температурные

зависимости удельного объемного сопротивления постоянному току образца боросиликатного стекла, содержащего 34.5% PbO: 1 - необлученный, 2 гамма облучен 3 часа в остановленном реакторе; 3 - повтор пункта 2; 4 гамма облучен 20 часов в остановленном реакторе; 5 - повтор пункта 4. Здесь тоже наблюдается пиковый (квадратичный) характер проводимости с T_{мах} ~ 216 К. В отличие от SiO₂ стекла с 24% PbO (рис.5.19 а), боросиликатное стекло даже с более высоким содержанием 34.5% PbO оказалось более высокоомным. Начало ионной проводимости сдвинулось к высоким температурам 350-400 К, причем с меньшей энергией активации Е_я =0.632 эВ. Повторные измерения показали значительное уменьшение пика только после большой дозы облучения. Возможная причина высокоповижный бор в составе стекла. По сравнению со стеклом с 24% PbO пиковая проводимость сместилась на 100 градусов в область низких температур, где наблюдается двумерный транспорт больших поляронов в оксидах тяжелых металлов [267;с.918–934]. Расчетные энергии активации носителей зарядов в режиме пиковой проводимости, для кривых: 1 - 190-245 K (E = 0.180 \Rightarrow B), 2 - 185–250 K (E =0.186 \Rightarrow B), 3 - 185–250 K (E = 0.174 \Rightarrow B), 4 -175–255 К (E = 0.213 эВ), 5 - 190–250 К (E=0.196 эВ), оказались намного ниже, чем для стекла с 24% PbO. Сравнение кривых первичных (2 и 4) и повторных (3 и 5) измерений проводимости показывает снижение энергии активации проводимости, возможно из-за переброса носителей из глубоких ловушек в объеме стекла в мелкие на электрически поляризованных интерфейсах SiO₂-PbO- например, автолокализованных дырок O₂³⁻.

§ 5.8. Выводы к главе V

1. При облучении барий-силикатного стекла в тепловой колонне реактора флюенсами тепловых нейтронов $F_n=0.47\cdot10^{15}$ см⁻², $9.4\cdot10^{15}$ см⁻², $11.05\cdot10^{15}$ см⁻² в сопровождении потоков γ - квантов ($1.7\cdot10^5$ P, $3.48\cdot10^6$ P, $4.09\cdot10^6$ P), а также при облучении γ - лучами изотопа ⁶⁰Со дозами от 10^5 до 186

 10^8 Р происходят фазовые превращения нанокристаллитов SiO₂ (кристобалит - тридимит), BaO–BaO₂, растворение нано-Si, образование нано-BaSiO₃, что вызывает значительное уменьшение микротвердости в неоднородном приповерхностном слое, ослабление интенсивности люминесценции, красное смещение края поглощения. Показано, что радиационные изменения у поверхности стекла зависят скорее от времени облучения, чем от дозы или мощности.

2. Спектры оптического поглощения композитного барий силикатного стекла, содержащего нано-кристаллиты разного состава и степени ионности химической связи, представлены узкими интенсивными резонансными линиями, разделенными интервалами с нулевым поглощением (фотонной щелью), и рассеянием >300 нм. Облучение дозой выше 10⁷ Р приводит к образованию широкой фотонной щели в ближнем УФ- диапазоне в результате формирования В стеклянной матрице пространственной периодической сверх-решетки, состоящей из чередующихся и взаимно ориентированных диэлектрических наночастиц с разными показателями преломления (то есть с разной плотностью). Оптические возбуждения через запрещенную зону зависят от размера нано-кристаллитов.

3. Электрический транспорт в силикатном стекле с нанокристаллитами оксидов при температурах 158–260 К осуществляется автолокализованными малыми поляронами внутри зоны по атермическому механизму. Обнаружен пик проводимости в интервале температур 260–350К, вызванный инжекцией комптоновских электронов в зону при воздействии гамма и электронного излучений, где они тоже автолокализуются и участвуют в поляронной проводимости. Установлено, что пик увеличивается пропорционально дозе γ-облучения в воздухе, но уменьшается с возрастанием дозы облучения электронами 8.5 МэВ в воде, поскольку в прыжковый механизм проводимости вносят вклад также протоны, появляющиеся вследствие радиолиза адсорбированной воды.

4. При облучении стекла электронами со средней энергией 4 МэВ и 8.5 МэВ облученной зоне происходит разрыв и переключение химических связей сетки стекла и миграция щелочных металлов к поверхности. В состав наночастиц приповерхностного слоя чистого силикатного стекла входят кристаллы оксида кремния И гидроксида, радиационная окраска Барий образует кристаллофазы оксида и силиката на нестабильная. интерфейсах с матрицей стекла. Катионы щелочных металлов при облучении восстанавливаются до нейтральных атомов, что приводит к стабилизации окраски.

5. Хрустальное свинцово-силикатное стекло при ионизирующем облучении приобретает ярко-желтую золотистую окраску и усиление блеска (то есть отражение желтого света). Этим оно принципиально отличается от бариевого стекла и увиоля (коричневая окраска). Общее между ними только радиационно-наведенные примесные наночастицы, рост размеров которых вызывает красный сдвиг края поглощения согласно теории Ми.

6. Обнаружены три разных механизма электропроводности свинцовых стекол в интервале температур 80–400 К: низкотемпературный атермический электронный, высокотемпературный ионный и промежуточный прыжковый, сильно зависящие от массового содержания (24 и 34 %) нановключений PbO, которые определяют транспортные свойства интерфейсов SiO₂–PbO.

Ионизирующие облучения способствуют разделению заряда на интерфейсе материалов SiO₂–PbO с сильно различающимися плотностями и усиливают прыжковую проводимость.

Такое поведение Pb не похоже на Ba (оболочка $6s^2$) в силикатном стекле, отличается тем, что Pb (оболочка $4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$) не образует силикатное соединение. Поэтому следует ожидать хорошую электропроводность по нанонитям свинца, покрытым нанооксидами свинца и разделенным высокоомной изоляцией SiO₂ нанокристаллитами в стетке силикатного стекла.

Известны три механизма образования радиационных дефектов:

радиолиз – разрыв химической связи с удалением анионов, ударные и неударные смещения атомов решетки. Самый близкий к созданию наночастиц – образование термопиков смещения при воздействии быстрых нейтронов, протонов, альфа-частиц, где происходит аморфизация, в случае кварца подтвержденная структурным анализом и микроскопией высокого разрешения. Но в случае щелочногалоидных кристаллов аморфизация не была подтверждена экспериментально, а структурный анализ и микроскопия выявили наночастицы. Мы исследовали LiF и кварцевое стекло в одинаковых условиях облучения и обнаружили наночастицы не аморфные, а с кристаллической структурой.

В результате проведенных исследований нами предложен сложный постадийный механизм радиационного создания наночастиц с кристаллической структурой на реальных материалах (особенно на их поверхности) с образованием и сегрегацией радиационных дефектов:

 неупругое взаимодействие - быстрое поглощение энергии (выше 1 МэВ) ядерного излучения со стороны мишени и рождение электронных возбуждений (электронно-дырочных пар, экситонов и т.д.);

радиолиз химической связи катион-анион с потерей аниона поверхности;

3) генерация дефектов решетки (вакансий и междоузельных атомов, термопиков смещения, треков) при ударных и неупругих смещениях атомов и при распаде электронных возбуждений;

4) сегрегация точечных дефектов на размерных дефектах с образованием агрегатов анионных вакансий и кластеров/коллоидов катионов;

5) самосборка наночастиц с кристаллической структурой и когерентными интерфейсами с матрицей с выполнением условия минимизации свободной энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук (DSc) на тему: «Радиационно-индуцированные наноструктуры в кристаллах LiF и стеклах на основе SiO₂» сделаны следующие выводы:

1. В результате гамма-облучения в остановленном реакторе в воде в приповерхностном слое LiF образуется кристаллическая двойниковая структура с включениями примесной нанофазы LiOH с размерами до 28 нм, которая обладает микротвердостью выше, чем LiF.

2. Обнаружен плазмонный отклик в γ- облученном на воздухе кристалле LiF, связанный с радиолизом поверхности и потерей фтора с образованием металлических наночастиц Li размерами 5 нм самосборкой на месте агломератов точечных радиационных дефектов – анионных вакансий предположительно по механизму Мотта-Герни; nLi образует уровень 2.65 эВ.

3. Обнаружены расщепления полос поглощения изолированных F- и Mцентров на узкие резонансы при высокой оптической плотности 3–4, которые возникают в γ - облученных кристаллах LiF при предельных расстояниях 14 и 22 нм между парными F–F и M–M- центрами в результате электродипольного взаимодействия. Показано, что широкие нестабильные полосы 620 и 960 нм и стабильная полоса 380 нм обусловлены плазмонным откликом Li-наночастиц, упорядоченных в сверхрешетку, а не заряженными F_2 центрами.

4. На поверхности кристалла LiF, облученного высокими дозами ⁶⁰Со γ лучей >10⁸ Р и 4 МэВ электронами флуенсом 10¹⁷ см⁻² при сильном токе 3 μ А обнаружены наночастицы Li, которые в случае γ - образуют параллельные микронити, а под пучком электронов отдельные островки.

5. Обнаружена анизотропия оптического поглощения, ИК отражения и микротвердости приповерхностного слоя 12–15 µм относительно направления пучка электронов, связанная с формой пространственного 190

заряда, характеризующая пластическую деформацию кристалла LiF с радиационными дефектами (дислокациями и агрегатными центрами).

6. Показано, что при изотропном γ - облучении кристалла LiF кубической симметрии возникает анизотропия оптического поглощения из-за вытянутой формы агрегатных F_n - центров. Согласно теории рассеяния Ми резонансное поглощение, максимум которого смещается от 272 до 295 нм с ростом дозы, приписывается наноколлоидам Li в плоскости (110), размеры которых растут с дозой облучения от 6 до 7 нм.

7. Показано, что облучения чистого кварцевого стекла быстрыми нейтронами флуенсами выше 10^{19} см⁻² в ТВС реактора в воде и 18 МэВ протонами флуенсами до $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² в вакууме создают термопики смещения, где вырастают нанокристаллиты тридимита и кристобалита, которые обусловливают интенсивные резонансы в УФ- поглощении, дополнительно к известным электронным и дырочным центрам.

8. Показано, что облучение γ- квантами ⁶⁰Co ~1.25 МэВ и электронами энергией 4–8.5 МэВ силикатного стекла с примесями щелочных металлов, BaO и PbO приводит к образованию стабильных центров окраски, красному сдвигу края поглощения (согласно теории рассеяния Ми), по которому были определены размеры наночастиц, растущие от 15 до 30 нм и ограниченные сжимаемостью сетки стекла.

9. Обнаружены три разных механизма электропроводности бариевых и свинцовых стекол: низкотемпературный атермический электронный (210–285 К с энергией активации 0.014 эВ), высокотемпературный ионный (325–360 К с 1.003 эВ) и промежуточный прыжковый (260–350 К), сильно зависящие от массового содержания нановключений РbO и BaO, которые усиливают транспорт носителей заряда по интерфейсам оксид кремния–оксид металла.

10. Проведена комбинированная оптическая и активационная дозиметрия с целью раздельного определения потоков нейтронов и гамма-компоненты в 20 каналах активной зоны реактора.

11. Темно-коричневая окраска натрий-бариевого стекла, приобретаемая облучением электронами (средняя энергия 4 МэВ, интегральный флюенс от $1.8 \cdot 10^{13}$ до $1.8 \cdot 10^{15}$ эл/см²), обусловленная центрами окрасками на BaSiO₂ интерфейсах, сохраняет лекарственный препарат во флаконе и ампуле от фотохимических реакций под действием УФ и видимого освещения.

12. Нанокомпозит LiF–Li, сформировавшийся при γ-облучении как упорядоченные включения наночастиц металла в кристаллическом диэлектрике, имеет потенциал применения в современных оптоэлектронных приборах.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении я выражаю глубокую признательность моему научному консультанту д.ф-м.н. проф. Э.М. Ибрагимовой за предложение темы, обеспечение современными аналитическими приборами, постоянную помощь при выполнении работы и обсуждении результатов диссертации. Выражаю искреннюю благодарность к.ф-м.н. М.У. Каланову за помощь в определении размеров наночастиц из спектров рентгеновской дифракции, Сандалову В.Н. за помощь в измерениях электропроводности, коллективу лабораторий «Физика наноструктурных и сверхпроводящих материалов» ИЯФ АН РУз за поддержку и обсуждения, также сотрудникам лабораторий физика-химических методов исследований Центра передовых технологий Министерства инновации РУз за содействие в проведении эксперментов по электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Также я выражаю благодарность президенту АН РУз академику Б.С. Юлдашеву, директору ИЯФ АН РУз д.т.н., с.н.с. И.И. Садыкову, д.ф.-м.н., проф. Ташметову М.Ю., д.ф.-м.н., проф. Нуритдинову И. за постоянное внимание к моей работе, всему коллективу и дирекции ИЯФ АН РУз за поддержку и постоянную помощь в завершении данной работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mie G. Beiträgezur Optiktrüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen / G.Mie. //Annalender Physik. 1908. –Vol.330. –Issue 3. –S. 377–445. https://doi.org/10.1002/andp.19083300302.

2. Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. Пер. с англ. / Под ред. Т. В. Водопьяновой. – М.: ИИЛ. 1961. – 536 с.

 Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир. 1986. – С. 221–222. – 660 с.

4. Voshchinnikov N.V., Farafonov V.G. Optical properties of spheroidal particles // Astrophysics and Space Science. 1993. – Vol. 204. –P. 19–86.

5. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1995. – Vol.25. – 532 p. https://doi.org/10.1002/bbpc. 19971010522.

6. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. – New York: Willey. 1998. 544p. doi:10.1002/9783527618156.

7. Kelly L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment // The Journal of Physical Chemistry B. 2003. –Vol. 107. – P. 668–677.

8. Khlebtsov N.G., Mel'nikov A.G', Bogatyrev V.A., Dykman L.A., Alekseeva A.V., Trachuk L.A., Khlebtsov B.N. Can the light scattering depolarization ratio of small particles be greater than 1/3 // The Journal of Physical Chemistry B.2005. – V.109. –P. 13578–13584.https://doi.org/10.1021/jp0521095.

9. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. 480 с. / Klimov V.V. Nanoplasmonics. Singapore: Pan Stanford. 2014. –430 p.

10. Копицын Д.С. Прикладные аспекты синтеза и применения плазмонных наноматериалов: дисс: ... канд.техн.наук: 02.00.11 РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – Москва. 2016. – 164 с.

 Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. 2000. – Том. 69. – С. 899–923 12. Карамалиев Р.А., Каджар Ч.О. Оптические свойства композитных тонких пленок, содержащих наночастицы серебра // Журнал прикладной спектроскопии. 2012. – Том.79. –№ 3. –С. 424–429.

13. Wu Z.C., Wang Y. P. Electromagnetic scattering for multilayered sphere: recursive algorithms // Radio Science. 1991. – V. 26. –N 6. –P. 1393–1401.

https://doi.org/10.1029/91RS01192.

14. Замковец А.Д., Качан С.М., Понявина А.Н. Концентрационное усиление чувствительности поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц к характеристикам диэлектрического окружения // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. – Том. 75. – № 4. – С. 568–572.

Радченко И.С., Василенко П.Л. Оптические свойства ртути в коллоидном раздроблении // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – №4-5 (52). – С. 26–33.

 Кособукин В.А. Плазмон-экситонное рассеяние света наночастицей, находящейся вблизи квантовой ямы // Физика твердого тела. 2015. – Том 57. – вып. 7. – С.1413–1419.

Лебедев В.С., Медведев А.С. Эффекты плазмон-экситонного взаимодействия при поглощении и рассеянии света двухслойными наночастицами металл /Ј-агрегат // Квантовая электроника. 2012. – Том 42. – № 8. – С.701–713.

18. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Российский химический журнал(Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. – т. XLV. –№ 3. – С.20–30.

19. Papavassiliou G.C. Optical properties of small inorganic and organic metal particles // Progress in Solid State Chemistry.1979. – Vol. 12. – Issues 3-4. – pp. 185–271. https://doi.org/10.1016/0079-6786(79)90001-3.

20. Внукова Н.Г., Чурилов Г.Н. Наноматериалы и нанотехнологии: учеб. пособие. – Красноярск: СФУ. 2007. – 103 с.

 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. –М.: Физматлит. 2005. – 416 с.

22. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под. Редакцией академика Третьякова Ю.Д. –М.: Физматлит. 2010. – 456 с.

23. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Будко И.И. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использованием реакциях гидрирования и восстановления (обзор) // Изв. ВолгГТУ. 2014. – Вып. 12. – №7(134). – С.4–44. 24. Daniel M.C., Astruc. D.: Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // Chemical Reviews, 2004. 104 (1). – P. 293–346. doi: 10.1021/cr030698+

25. Суздалев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Либроком. 2009. – С. 83–87, 254–259, 485–506. 592с.

26. Murray C.B., Kagan C.R. and Bawendy M.G. Synthesis and Characterization of monodisperse nanocrystalls and close-packed Nanocrystall assembles // Annual Review of Materials Science. 2000. –Vol. 30(1). – P.545–610. doi:10.1146/an- nurev.matsci.30.1.545.

27. Dutta J., Hofmann H.In Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, edited by H. S. Nalwa, (American Scientific, California). 2004. –Vol.10.– p.1–23.

Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. / Перевод с англ. канд. физ.-мат. наук С. Н. Горина и канд. физ.-мат. наук В. М. Половова. – Москва.: Мир. 1975. – 375 с.

29. Шалдин А.В. Нанотехнологии: назад в будущее // Химия и жизнь – XXI век» 2010. – №1. – С.14–17. https://rucont.ru/efd/249990.

 Дроздов А.А., Андреев М.Н. Стекло «золотой рубин» – история создания и анализ исторических составов // История науки и техники. 2018. – C.49–55. https://doi.org/10.24411/2226-2296-2018-10411.

31. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. – С. 54.

32. Ахметов Т.Г. Химия и технология соединений бария. – М.: 1974. –152 с.

33. Тютиков А.М. О режиме восстановления некоторых свинцовосиликатных стекол, используемых для изготовления микроканальных пластин // Оптико-механическая промышленность. 1974. –№9. – С. 41–45.

34. Канунникова О.М. Строение двойных свинцовосиликатных стекол // Химическая физика и мезоскопия. 2003. – Том. 5. – № 1. – С. 81–101.

35. Кварцевое стекло. |Hayкa|Fandom. science.wikia.org>wiki>.

36. Козлова Е.С., Котляр В.В.Уточнённая модель дисперсии для кварцевого стекла // Компьютерная оптика. 2014. – Т.38. – №1 – С.51–55.

37. Kitamura R. Optical Constants of Silica Glass From Extreme Ultraviolet to Far Infrared at Near Room Temperatures / R. Kitamura, L. Pilon, and M. Jonasz // Applied Optics. 2007. – Vol. 46. – Issue 33. – pp. 8118–8133. https://doi.org/10.1364 /AO.46.008118.

38. Постников В.С. Оптическое материаловедение: курс лекций / В.С. Постников. – Пермь.: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. 2013. –280с.
39. Hart G.The nomenclature of silica / G. Hart // American Mineralogist. 1927. – Vol. 12. – P. 383–395.

40. Hetherington G. The high-temperature electrolysis of vitreous silica. Part I. Oxidation, ultra-violet induced fluorescence, and irradiation colour /G. Hetherington, K. H. Jack, and M. W. Ramsay // Physics and Chemistry of Glasses. 1965. – Vol.6. – P. 6–15.

41. Bruckner R. Properties and structure of vitreous silica / I.R. Bruckner // Journal of Non-Crystalline Solids. 1970. –Vol.5. – P.123–175.

42. Li Yadong., Qiang Kegang., Ma Yizhu., Sun Lei., Wu Zhishen. Processing and properties of flame sprayed polyamide 12/n-SiO₂coatings // Journal of chemical industry and engineering (China) Year 2008. –Issue 10. –P. 2650–2655.

43. Schreurs J.W. Study of Some Trapped Hole Centers in X-Irradiated Alkali
Silicate Glasses // The Journal of Chemical Physics, 1967. – Vol. 47. – Issue 2. –
P.818–830. https://doi.org/10.1063/1.1711956.

44. Sheng J., Kadono K., Yazawa T. Easily recyclable coloured glass by x-ray irradiation induced coloration // Glass Technology. 2002. – Vol. 43. – N 6. – P. 238–244.

45. Tsai H.S., Chao D.S., Wu Y.H., He Y.T., Chueh Y.L., Liang J.H. Spectroscopic investigation of gamma radiation-induced coloration in silicate glass for nuclear applications // Journal of Nuclear Materials. 2014. –Vol. 453. –Issues 1–3. – P. 233–238. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.002.

46. Xinjie F., Lixin S., Jiacheng L. Radiation induced color centers in ceriumdoped and cerium-free multicomponent silicate glasses // Journal of Rare Earths 2014. – Vol.32. –Issue 11. – P. 1037–1042.

47. Wua Y.J., Yang X., Zhang J.UV-laser irradiation on the soda-lime silicate glass Int // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. – Vol. 34. – Issue 2. – P. 1123–1125.

48. Шульгин Б.В., Петров В.Л., Пустоваров В.А., Арбузов В.И., Райков Д.В., Ивановских К.В., Ищенко А.В. Сцинтилляционные детекторы нейтронов на базе ⁶Li-силикатного стекла, активированного церием // Физика твердого тела. 2005. – Том. 47. – вып. 8. – С.1364–1367.

49. Зацепин А.Ф. Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO₂ // Физика твердого тела. 2010. – Том. 52. – вып. 6. – С.1104–1114.

50. Гапоненко М.С., Юмашев К.В., Онущенко А.А.Люминесценция нанокристаллов сульфида свинца в матрице из силикатного стекла // Журнал прикладной спектроскопии. 2010. – Том. 77. – № 5. – С. 720–724.

51. Андреев М.Н., Дроздов А.А., Белоусов Ю.А., Карандашев В.К., Хвостиков В.А. Влияниие химического состава стеклофазы на окраску свинцово-силикатных стекол наночастицами золота // Вестн. Моск. Ун-та. сер. 2. химия. 2018. – Том. 59. – № 6. – С.422–432.

52. Егоров В.И., Нащекин А.В., Образцов П.А., Сидоров А.И., Брунков П.Н. Исследование морфологических особенностей наночастиц серебра в

приповерхностных слоях стекла при их синтезе методом термообработки в парах воды // Оптический журнал. 2013. – Т. 80. – № 3. – С. 61–67.

53. Образцов П.А., Нащекин А.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Панфилова А.В., Брунков П.Н. Формирование наночастиц серебра на поверхности силикатных стекол после ионного обмена // Физика твердого тела. 2013. – Том. 55. – вып.6. – С. 1180–1186.

54. Сидоров А.И., Просников М.А.,Боричева И.К. Влияние электронного облучения на размеры и концентрацию наночастиц серебра на поверхности силикатного стекла // Журнал технической физики. 2015. – Том 85. – вып. 12. – С.138–142.

55. Дёмичев И. А., Сидоров А. И., Никоноров Н. В. Особенности оптических свойств диффузионных слоев, полученных при последовательном обмене ионов натрия на ионы меди и серебра в силикатном стекле // Оптический журнал. 2015. – Т. 82. – №. 11. – С. 66–70.

56. Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке // Физика твердого тела. 2010. – Том 52. – вып. 9. – С.1776–1779.

57. Брунов В.С., Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. Формирование тонких пленок и наночастиц серебра в серебросодержащих стеклах и на их поверхности при электронном облучении // Журнал технической физики. 2014. – Том 84. – вып. 8. – С.112–117.

58. Ma N.H., Ma H.L., Zhong M.J., Yang J.Y., Dai Y., Ye G., Yue Z.Y., Ma G.H., Qiu J.R. Direct precipitation of silver nanoparticles induced by a high repetition femtosecond laser // Materials Letters. 2009. –Vol. 63. –P. 151–153.

59. Dai Y., Yu G., He M., Ma H., Yan X. Ma G. High repetition rate femtosecond laser irradiation-induced elements redistribution in Ag-doped glass // Applied Physics. 2011. – Vol. 103. – P. 663–667.

60. Tu Z., Teng Y., Zhou J., Zhou S., Qiu J. Micro-modification of luminescence property in Ag^+ -doped phosphate glass using femtosecond laser irradiation // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. – Vol. 383. – P. 161–164.

61. Степанов А.Л., Холе Д., Попов В.Н. Влияние температуры поверхности облучаемой мишени на распределение наночастиц, сформированных имплантацией // Письма в журнал технической физики. 2001. – Том.27. – вып.13. – С.57–63.

62. Степанов А.Л. Зависимость распределение имплантированных ионов серебра по глубине от температуры облучаемого стекла // Письма в журнал технической физики. 2001. – Том.27. – вып.20. – С.39–45.

63. Степанов А.Л., Попов В.Н. Влияние плотности ионного тока на формирование наночастиц металла в диэлектрике при имплантации // Письма в журнал технической физики. 2003. – Том.29. – вып.23. – С.20–25.

64. Колобкова Е.В., Кузнецова М.С., Никоноров Н.В.Влияние серебряного низкотемпературного ионного обмена на спектрально-люминесцентные свойства фторофосфатных стекол, активированных PbSe // Оптика и спектроскопия. 2017. – Том 123. – № 3. – С. 344–352.

65. Егоров В.И., Звягин И.В., Клюкин Д.А., Сидоров А.И. Формирование наночастиц серебра с диэлектрической оболочкой на поверхности серебросодержащего стекла при его лазерном испарении и абляции // Химическая физика. 2017. – Том 36. – № 2. – С. 61–63.

66. Зырянова К.С., Кастро Р.А., Пешенова А.С., Сидиров А.И., Антропова Т.В. Диэлектрические свойства нанопорстых силикатных стекол с серебром в температурном интервале –50 — +250 °C // Физика и химия стекла. 2017. – Том.43. – №3. – С.268–279.

67. Бочкарева Е.С., Сидоров А.И., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Подсвиров О.А. Формирование наночастиц щелочных металлов в щелочносиликатных стеклах при электронном облучении и термообработке // Журнал технической физики. 2017. –Том 87. –вып. 2. –С.243–248. doi:10.21883/JTF.2017.02.44132.1868. 68. Мотт Н. Электронные процессы в ионных кристаллах / Н.Мотт, Р. Герни.
– Москва. 1950. – 304с

69. Markham J.J. F- CentersinAlkali Halides (Academic Press, New York, N. Y., and London) 1966. –Chap. IX-X. – 400 p.

70. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. – М.:
 Гостехиздат. 1951. – Гл.1.3. – 258 с.

71. Pivovarov Yu.L., Shirokov A.A, Vorob'ev S.A. Theory of coherent Coulomb excitation of relativistic nuclei in crystals // Dokl. Akad. NaukSSSR.
1983. –Vol.272. –N 1. – p.86–89.

72. Лапина Н.А., Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Пахаруков Ю.В. Радиационное дефектообразование в средах с аномально большой величиной параметра Де-Бура // Письма в ЖТФ. 1993. –Том 19. – вып.11. – С.59–63.

73. Turaeva N.N., Oksengendler B.L., The Ising Model of the Hoke Effect in Hybrid perovskites // Applied solar energy. 2018. – Vol. 54. – N.5. – pp. 318–321.

74. Ашуров Р.Х., Умирзаков Б.Е., Оксенгендлер Б.Л., Ротштейн В.М., Ашуров Х.Б // Uzbek Journal of Physics. – Vol.21. – (№3). – pp. 133–138.

75. Zatsepin A.F., Kiryakov A.N., Zatsepin D.A., Gavrilov N.V., Oksengendler B.L. Ion-beam synthesis of copper nanoparticles in transparent ceramics of aluminum-magnesium spinel // Vacuum. 2020. 175. 109243. – pp.1–6. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020. 109243.

Цидильковский И. М. Электроны и дырки в полупроводниках.
 Энергетический спектр и динамика. –М.: «Наука» 1972 г. – 640 с.

77. Itoh N., Stoneham A.M. Materials Modification by Electronic Excitation // Radiation effects and defects in solids. 2001. – Vol.155. –№1–4. – P. 277–290.

78. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждении с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 264 с.

79. Lushchik A., Kärner T., Lushchik C., Schwartz K., Savikhin F., Shablonin E., Shugai A., Vasil'chenko E. Electronic excitations and defect creation in widegap MgO and $Lu_3Al_5O_{12}$ crystals irradiated with swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2012. – Vol. 286. – P. 200–208.

80. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Индембом В.А. Современная кристаллография: В 4 т. –Т.2. Стрктура кристаллов. –М.: Наука. 1979. –360 с.
81. Литий // Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл.ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия. 1990. – Т. 2: Даффа-Меди. – 671 с.ISBN 5-85270-035-5.

82. Рудь Ю.С., Радченко И.С., Малиновская С.И., Белоножко В.Ю. Расчет спектров поглощения и рассеяния света наночастицами магния // Гірничий вісник. 2014. – №98. – С. 120–126.

Непомнящих А.И., Раджабов Е.А. Магниевые электронные центры окраски в кристаллах LiF-Mg // Оптика и спектроскопия. 1980. – Том. 48. – вып. 2. – С. 273–276.

84. Sichel E.K., Gitteman I.I., Abeles B. Optical properties of granular magnesium films // Thin Solid Films.1978. –Vol. 51. – Issue 1. – P. 89–92.

85. Rud Yu., Ekmanis Yu., Radchenko I. Optical Properties of the Copper Colloidal Particles // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. 1997.– No.5. – P. 3–12.

86. Назаренко В.Н., Нестеренко О.В., Радченко И.С., Степанкина И. Б. Оптические свойства наночастиц лития // Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774. 2013. –3/5.(63). – С. 8–18.

87. Bouchaala N., Kotomin E.A., Kuzovkov V.N., Reichling M. *F*- center aggregation kinetics in low-energy electron irradiated LiF // Solid State Commun. 1998. –Vol.108. –Issue 9. –P. 629–633. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98) 00438-4.

 Schwartz K., Trautmann C., Steckenreiter T., Geiß O., Kramer M. Damage and track morphology in LiF crystals irradiated with GeV ions // Physical Review
 B. 1998. –Vol.58. – Issue17. – P. 11232–11240. doi:https://doi.org/10.1103/Phys RevB.58.11232. Mussi V., Cricenti A., Montereali R.M., Nichelatti E., Scaglione S., Somma F. Lithium fluoride films and crystals containing metallic colloids studied by scanning near-field optical microscopy // Physical Chemistry Chemical Physics.
 2002. – Issue 12. – Vol. 4. – P.2742–2746. https://doi.org/10.1039/B110269A.

90. Izerrouken M., Meftah A., Nekkab M. Color centers in neutron-irradiated Y₃Al₅O₁₂, CaF₂ and LiF single crystals //Journal of Luminesence. 2007. – Vol.127.
1ssue 2. – P. 696–702. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.04.005.

91. Muller A., Neumann R., Schwartz K., Steckenreiter T., Trautmann C. Heavy-ion induced modification of lithium fluoride observed by scanning force microscopy //Applied Physics A Materials Science & Processing, 1998. – Vol. 66. – Issue S1. – pp. 1147–1150.

92. Политов Н.Г. Ворожейкина Л.Ф. Термические превращения радиационных дефектов в кристаллах фторида лития // Физика твердого тела.
1970. – Том.12. – №2. – С. 343–350.

93. Beuneu F., Vajda P., Zogal O.J. Li colloids created by electron-irradiation of LiF: A great wealth of properties // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. – Vol.191. – Issue 1–4. – P.149–153. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00535-9.

94. Hughes A.E., Jain S.C. Metal colloids in ionic crystals // Journal Advances
Physics 1979. –Vol.28. – Issne 6. – P.717–828. https://doi.org/10.1080/0001873
7900 101445.

95. Davidson A.T., Schwartz K., Comins J.D., Kozakiewicz A.G., Toulemonde M., Trautmann C. Vacuum ultraviolet absorption and ion track effects in LiF crystals irradiated with swift ions // Physical Review B. 2002. – Vol. 66. № 21. – P. 214102-1–214102-8.

96. Bohun A. Оптические спектры поглощения света в окрашенных кристаллах LiF / A. Bohun // Чехословакский физический журнал.1964. – Том.14. – С. 312–314.

97. Kamikawa T., Kazumata Y., OzawaK. Optical Absorption of LiF Crystals Irradiated with Neutrons at Liquid Nitrogen Temperature // Phys. Stat. Sol. 1966. – Vol.14. – Issue 2. – P. 435–444. https://doi.org/10.1002/pssb.19660140221.

98. Алексеева Е.П. Поглощение света в облученных γ- излучением кристаллах LiF / Е.П. Алексеева // Известия АН СССР, серия Физика. 1967. – Том.31. – С. 1958–1960.

99. Ворожейкина Л.Ф. Спектры поглощения света в облученных γ - радиацией ⁶⁰Со кристаллах LiF / Л.Ф. Ворожейкина // Известия АН СССР, серия Физика. 1967. – Том.31. – С. 1937–1939.

100. Farge Y. Optical observation of interstitial lithium in irradiated lithium fluoride / Y. Farge, M. Lambert, A. J. Guinier // Phys. Chem. Sol. – 1966. – Vol. 27. – P. 499–506.

101. Политов Н. Г. Центры окраски в облученных γ-излучением кристаллах LiF / H. Г. Политов // Изв. АН СССР, серия Физика. 1967. – Том.31. – С. 1926–1928.

102. Брюквина Л.И., Мартынович Е.Ф. Образование и свойства металлических наночастиц во фторидах лития и натрия с радиационносозданными центрами окраски // Физика твердого тела. 2012. – Том. 54. – вып. 12. – С. 2248–2253.

103. Комаров Ф.Ф. Дефектообразование и трекообразование в твердых телах при облучении ионами сверхвысоких энергии // Успехи Физических Наук. 2003. – Том. 173. – № 12. – С. 1287–1318.doi:10.3367/UFNr.0173. 200312b.1287.

104. Itoh N., Duffy D.M., Khakshouri S., Stoneham A.M. Making tracks: electronic excitation roles in forming swift heavy ion tracks // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. – Vol. 21. – N⁰47. – P. 474–485. doi:10.1088/0953-8984/21/47/474205. Epub 2009 Nov 5.

105. Trautmann C., Schwartz K., Geiss O. Chemical etching of ion tracks in LiF crystals // Journal of Applied Physics. 1998. – Vol. 83. – № 7. – P. 3560–3564.

106. Schwartz K. Electronic excitations and defect creation in LiF crystals // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996. – Vol. 107. – N_{2} 1-4. – P. 128–132.

107. Trautmann C., Schwartz K., Costantini J.M., Steckenreiter T., Toulemonde M. Radiation defects in lithium fluoride induced by heavy ions // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms. 1998. – Vol. 146. – N 1-4. – P. 367–378.

108. Trautmann C., Schwartz K., Steckenreiter T. Specificity of ion induced damage // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms. 1999. – Vol. 156.– №1-4. – P. 162–169.

109. Trautmann C., Toulemonde M., Schwartz K., Costantini J.M., Muller A. Damage structure in the ionic crystal LiF irradiated with swift heavy ions // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with Materials and Atoms. 2000. – Vol. 164. – P. 365–376.

110. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. Издательство: – Рига.: Зинатне, 1979. – 252 с.

111. Шварц К.К., Кристапсон Я.Ж., Лусис Д.Ю., Подинь А.В. Фтористый литий: оптические свойства и применение в термолюминесцентной дозиметрии // Радиационная физика V: Сборник. – Издательство: – Рига.: Зинатне. 1967. – С. 179–235.

Кидибаев М.М. Радиационно-стимулированные процессы в кристаллах
 (Li, Na)F-U, Ме. Каракол-Екатеринбург: ИГУ УГТУ. 1999. – 220 с.

Лисицына Л.А., Гречкина Т.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М.
 Короткоживущие первичные радиационные дефекты в кристалле LiF // ФТТ.
 2001. – Т. 43. – вып. 9. – С. 1613–1618.

114. Song K.S., Williams R.T. Self-trapped Excitons // Solid State Sciences. Springer-Verlag. 1993. –P. 105.

115. Lushchik A., Feldbach E., Kink R., Lushchik Ch., Kirm M. and Martinson
I., Secondary excitons in alkah halide crystals // Phys. Rev. B. 1996. – Vol.53. – N
9. – P. 5379–5387.

116. Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Martinson I., Nagirnyi V and Vasil'chenko E. Creation of groups of spatially correlated defects in a KBr crystal at 8 K // Journal of Physics: Condensed Matter, 1998. – Vol. 10. – Issue 16. – P. 3509–3521. doi:10.1088/0953-8984/10/16/005.

117. Лобанов Б.Д., Костюков В.М., Максимова Н.Т., Саломатов В.Н., Щепинал Л.И., Юрьева Т.Г. О природе предколлоидальных центров окраски в кристаллах LiF как металлических аналогов *F*- и *F*-агрегатных центров // Физика твердого. 1995. – Том.37. – №9. – С. 2545–2549.

118. Радченко И.С. Коллоидные центы окраски в кристаллах фторида лития
// Физика твердого тела.1969. – Том.11. – №7. – С.1829–1834.

119. Динс Дж., Винйард Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. – М.:Издательство иностранной литературы. 1960. – 246 с.

120. Бекурц К., Виртц К. Нейтронная физика. М.:Атомиздат. 1968. –456 с.
121. Kim J.I. Monostandard activation analysis // J. Radioanal.Chem. 1981. – Vol.63. – №1. – p. 130–136.

122. Бычкова В.М., Манохина В.Н., Пащенко А.Б., Пляскин В.И. Сечения пороговых реакций, вызываемых нейтронами. // Справочник. – М.: Энергоиздат. 1982. –216 с.

123. Взаимодействие электронного пучка с образцом. ЦКП
"Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им.
А.Ф. Иоффе. Санкт-Петербург. 2010. – С. 2–15.

124. Поздеева Т.Ю., Сметкин А.А. Моделирование методом Монте-Карло взаимодействия электронного луча с веществом. // Master`s journal.
Машиностроение. 2017. – №2. – С. 7–21.

125. Бойко В.И., Скворцов В.А., Фортов В.Е., Шаманин И.В.
Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом. – М.:
Физматлит. – ISBN 5-9221-0326-1. 2003. – 288 с.
206

126. **Муссаева М.А.**, Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н., Исматов Н.Б. Механизмы создания сложных радиационных дефектов в кристаллах LiF при электронном облучении. // Труды Международная Конференция НПО «Физика-Солнце», «Фундаментальные и прикладные вопросы физики». – Ташкент. 13–14 Июня. 2017. – С. 62–67.

127. Рау. Э.И. Моделирование взаимодействия электронного пучка с веществом методом Монте-Карло. Физический факул. МГУ. 2012. – С.1–15.

128. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Гольденберг А.Л., Сарминская Т.Н., Марахонов И.А., Кабин С.П. Исследование некоторых, свойств полиэтилена, подвергнутого воздействию γ-излучения // ЖТФ. 1958. – Том.28. – № 9. – С. 1991–1998.

129. Костюков Н.С., Муминов М.И., Талызин В.В., Зильберман М.И. Электротехнические свойства фарфора в процессе гамма-облучения // Атомная энергия. 1970. – Том.29. – вып.1. – С.39.

130. Костюков Н.С., Маслов В.В., Муминов М.И. Радиационная стойкость диэлектриков. – Ташкент.: Издательство «Фан». 1981. – 216 с.

 Смалюк В.В. Диагностика пучков заряженных частиц в ускорителях. – Новосибирск: Параллель. 2009. – 294с.

132. Коренков И.П. Дозиметрия в радиационной дефектоскопии. – М:.
 Энергоиздат. 1982. – С.10. – 108 с.

133. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н. Радиационностимулированные процессы в облучаемом электронами щелочносиликатном стекле // Физика и химия стекла. – Санкт-Петербург, 2018. – №3(44). – С.217– 222. Импакт-фактор (РИНЦ); IF=1.038; **Mussaeva M.A.**, Ibragimova E.M., Buzrikov S.N. Study of Radiation-Induced Processes in Electron-Irradiated Alkali-Silicate Glass // Glass Physics and Chemistry. – Saint Petersburg (Russia), 2018. – Vol. 44. – No.3. – P. 170–173. (№11. Springer; IF=0.883). https://doi.org/10.1134/ S1087659618030100. 134. Будылин Б.В., Воробьев А.А. Действие излучений на ионные структуры. Государственное издательство литературы в области атомной науки и техники. – Москва.: Госатомиздат. – 1962. – Гл.2. – 166 с.

135. Ибрагимова Э.М., **Муссаева** М.А., Каланов М.У, Рустамова В.М. Радиационно индуцированные нанокристаллиты в чистом кварцевом и бариевом стекле // Известия высших учебных заведений. Физика. – Томск (Россия), 2011. – № 1/2(54). – С. 288–293. (№1. Web of Sciences; IF=0.268). ib.tpu.ru/fulltext/v/Conferences/2011/K02/52.

Гинье. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – Москва.:
 Физматлит. 1961. – 604 с.

137. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроно-оптический анализ. – Металлургия. – Москва.: 1970. – 370 с.

138. Державин С.Н., Иванов А.В., Касымова С.С., Милюков Е. Микротвердость хрупких оптических материалов. – Ташкент.: Фан, 1983. – С.40–100, 156 с.

139. Брюков Д.Ю., Зацепин А.Ф., Кортов В.С. Влияние точечных дефектов поверхностного слоя на прочностные характеристики стекол // Физика и химия стекла. 2001. – Т.27. – №4. – С.503–512.

140. Костюков Н.С., Астапова Е.С., Муминов М.И. Механическая и электрическая прочность и изменение структуры при облучении. – Москва.: Наука. 2003. – 256с.

141. Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. Особенности формирования оптических волноводов в силикатном стекле при высокой энергии и дозе электронного облучения // Журнал технической физики. 2014. – Том.84. – вып.11. – С. 96–100.

142. Брунов В.С., Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. Модификация приповерхностных слоев силикатных стекол при электронном облучении // Научно-технический вестник информационных технологий, механика и оптика. 2014. – № 3 (91) – С. 70–75.

143. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Влияние гамма радиации на фотолюминеценцию и микротвердость барий-силикатных стекол // Физика и химия стекла. – Санкт-Петербург, 2017. – № 2(43). – С. 191–198. Импакт-фактор (РИНЦ); IF=1.038; **Mussaeva M.A.**, Ibragimova E.M. Influence of Gamma Radiation and Action of Neutrons on Photoluminescence and the Microhardness of Barium Silicate Glass // Glass Physics and Chemistry. – Saint Petersburg (Russia), 2017. – Vol. 43. – No 2. – pp. 151–157. (№11. Springer; IF=0.883). https://doi.org/10.1134/S1087659617020134.

144. Накаряков А.С., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф., Цеплин Е.Е., Антипин В.А. Оценка энергетического распределения ловушечных состояний в полимерных пленках // Физика Твердого Тела. 2011. – Том.53. – вып. 12. – С. 2397–2402.

145. Борисов В.С., Марчук С.Д., Ежова Я.В., Барышников С.С., Манданов А.И., Марчук В.С. Особенности накопления и релаксации термостимулированного заряда в гетерогенных системах диспергированных слюд // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2008, – Т.3. – вып 4. – С.33–39.

146. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Каланов М.У., Муминов М.И. Образование нанодефектов в кристаллах LiF при гамма-облучении // Физика твердого тела. – Санкт-Петербург (Россия), 2006. – №12(48). – С. 2170–2174. Импакт-фактор (РИНЦ); IF=0.854; **Миззаеva М.А.**, Ibragimova E.M., Kalanov M.U., Muminov M.I. Formation of nanodefects in LiF crystals at gamma-irradiation // Physics of the solid state. – Saint Petersburg (Russia), 2006. – Vol 48. – No 12. – pp. 2295–2299. (№11. Springer; IF=0.925). https://doi.org/10.1134/ S1063783406120 092.

147. Radchenko I.S., Shvarts K.K., Ehkmanis Yu.A. Colloidal centers in irradiated LiF-Mg crystals // J. Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Fiz. Teh. Zinat. Ser. (USSR). 1986. – Vol.3. – C. 10–21.

148. Wei A. "Plasmonic Nanomaterials: Enhanced Optical Properties From Metal Nanoparticles and their Ensembles." In Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology; Rotello V.M., Ed.; Kluwer: New York, 2004. – pp. 173–200.

149. Kolontsova E.V., Telegina I.V., Zefirova V.L. Влияние условий облучения на дефектную структуру монокристаллов LiF // Radiation effects in solids. – Kiev: Naukova Dumka. 1977. – pp. 158–165.

150. Зефирова В.Л., Колонцова Е.В., Телегина И.В. Влияние отжига на дефектную структуру облученных нейтронами кристаллов LiF // Доклады Академии наук СССР. 1971. – Том. 199. – № 4. – С. 821–823.

151. Меламед М.М., Опекунов В. Е., Скокова Н. К., Предводителев А. А. Начальные стадии процесса эрозии поверхности щелочногалоидных кристаллов под действием ионной бомбардировки. В сб.: Радиационные эффекты в твердых телах. – Киев: Наукова думка, 1977. – С.150–157.

152. Абрамишвили М.Г., Ахвледиани З.Г. Образование стабилизированных *F*₂ -центров в окрашенных кристаллах LiF под действием внешних полей // Физика Твердого Тела. 1998. – Том. 40. – №11. – С. 2044–2050.

153. Смирнов Б.И., Чуднова Р.С., Шпейзман В.В. Рентгенографическое исследование малоугловых и большеугловых разориентаций при ползучести кристаллов LiF // Физика твердого тела, 2005. –Т. 47. –вып. 10. –С.1799–1805.

154. Ibragimova E.M., **Mussaeva M.A.**, Kalanov M.U., Mukhamedshina N.M., Sandalov V.N. Lithium nanoparticles in lithium fluorite crystals // Journal of Physics: Conference Series. – Bristol (UK), 2012. – vol.391, id.012172. – pp. 1–8. (№3. Scopus; IF=0.55). doi:10.1088/1742-6596/391/1/012172.

155. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Формирование микронитей металлического лития при облучении фторида лития гамма-лучами и электронами // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2018. – №2. – С. 38–43 (01.00.00. №7).

156. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Радиолиз газов и жидкостей. –М.: Наука, 1986. – 360 с.

157. Воробьев А.А. Механические и тепловые свойства щелочногалоидных монокристаллов. – М.: Высшая школа, 1968. – 272 с.

158. Методы расчета оптических квантовых генераторов / Под ред. акад. АН БССР Б. И. Степанов. – Минск: Наука и техника, 1966 (том 1), 1968 (том 2). 210

159. Мартынович Е.Ф., Кузнецов А.В., Кирпичников А.В., Пестряков Е.В., Багаев С.Н. Создание люминесцентных эмиттеров интенсивным лазерным излучением в прозрачных средах // Квантовая электроника, 2013. – Том 43. – № 5. – с.463–466.

160. Басиев Т.Т., Кравец А.Н., Федин А.В. Модуляция добротности технологического ИАГ:Nd- лазера кристаллами LiF:F₂ - при импульснопериодической накачке // Квантовая электроника. 1993. – Том 20. – № 6. – с. 594–596.

161. Geliermann W., Moller A., Wandt D. Wilk S., Luty F. Formation, optical properties, and laser operation of F_2^- centers in LiF // J. Appl. Phys. 1987. – Vol.61 – N4. – pp. 1297–1303.

162. Kotomin E.A., Popov A.I. The kinetics of radiation induced point defect aggregation and metallic colloid formation inionicsolids. In Radiation Effects in Solids, eds. K.E. Siscafus E.A. Kotomin. –Amsterdam.: Uberuaga Springer B.P. 2007. – Chapter 7. – pp. 153–192.

163. **Муссаева М.А.**, Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н. Образование наночастиц при взаимодействии радиационных точечных дефектов в кристаллах LiF // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2011. – № 1. – С. 29–31 (01.00.00. №7)

164. Lushchik A., Lushchik Ch., Shwartz K., Vasilchenko E., Papaleo R., Sorokin M., Volkov A.E., Neumann R., Trautmann C. Creation of nanosize defects in LiF crystals under 5- and 10 MeV Au ion irradiation at room temperature // Physical Review B. 76 (5). 2007. – pp. 054114-1–054114-11. doi:https://doi.org/10.1103/ PhysRevB.76.054114.

165. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н. Оптические спектры гамма облученных кристаллов LiF с анизотропными наночастицами лития // Оптика и спектроскопия. - Санкт-Петербург, 2018. – №5(124). – С. 612–616 Импакт-фактор (РИНЦ); IF=0.732 doi: 10.21883/OS.2018.05.45940.293-17-17;

Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Buzrikov Sh.N. Optical Spectra of Gamma Irradiated LiF Crystals with Anisotropic Lithium Nanoparticles. // Optics and

Spectroscopy. – Pleiades Publishing (USA), 2018. – Vol.124. – No 5. – pp. 644– 648. (№11. Springer; IF=0.824). doi:10.1134/S0030400X 18050144.

166. Kreibig L.U., Genzel L. Optical absorption of small metallic particles // Surface Science.1985. – Vol. 156. – Part 2. – P.678–700. https://doi.org/10.1016/ 0039-6028(85)90239-0.

167. Лисицына, Л.А., Лисицын, В.М. Состав нанодефектов в активированных кристаллах фторида лития // Физика Твердого Тела. 2013. – Том.55. – вып.11. – С. 2183–2189.

168. Konopsky, V.N., Sekatskii, S.K., Letokhov, V.S., Laser photoelectron projection microscopy with subwavelength spatial resolution // Appl. Surface Sci. 1996. – 94/95. – pp.148–155.

169. Лисицына Л.А., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Сравнительный анализ спектральных характеристик триплетных автолокализованных экситонов и *F*₂- центров в щелочно-галоидных кристаллах // Физика твердого тела. 2002. –Том. 44. – вып. 12. – С. 2135–2138.

170. Атабаев Б.Г., Гаипов С., Шарипов У.Б. Исследование образования точечных дефектов и их кластеров на поверхности растущей пленки LiF/Si (111) при облучении электронами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования. 2007. – №10. – С.52–55.

171. **Муссаева М.А.**, Сандалов В.Н., Ибрагимова Э.М. Транспорт носителей заряда в облученных LiF с наночастицами Li // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2013. – № 2. – С.22–24 (01.00.00. №7).

172. **Муссаева М.А.**, Ибрагимова Э.М. Анизотропия оптических спектров кристаллов LiF:Cu с наночастицами лития после облучения электронами // Доклады АН РУ3. 2019. – №6. – С. 29–37.

173. Shanhui Fan., Joannopoulos J.D. Analysis of guided resonances in photonic crystal slabs // Physical Review. 2002. – B.65. – P. 235112-1–235112-8. doi: 10.1103/PhysRevB.65.235112.

174. Гусев Ю.Л., Маренников С.И., Чеботаев В.П. Генерация на F_2^+ и F_2^- центрах окраски в кристалле LiF в спектральной области 0.88–1.2 мкм // Письма в ЖТФ. 1977. – Том.3. – вып.7. – С. 305–307.

175. Лисицын. В.М. Радиационная физика твердого тела: / Учебное пособие.
– Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2008. – 172 с.

176. Dolling G., Smith H.G., Nicklow R.M., Vijayaraghavan P.R., Wilkinson M.K. Lattice Dynamics of Lithium Fluoride // Physical Review. 1968. – Vol.168. – pp. 970–979. doi:https://doi.org/10.1103/PhysRev. 168. 970–979.

177. **Муссаева М.А.**, Ибрагимова Э.М., Сандалов В.Н., Амонов М.З., Бузриков Ш.Н. Поверхностная электропроводность кристаллов LiF, облученных электронами. // Труды XXVII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела» – Севастополь, 09 июля – 14 июля – 2018. – С. 375–381.

178. **Муссаева М.А**., Ибрагимова Э.М. Образование нанотрубок графена на облученных поверхностях диэлектриков XIV – Международная научная конференция «Физика твердого тела, функциональные материалы и новые технологии» посвященная 80-летию основателя конференции профессора Кукетаева Т.А. 1–4 августа 2018 г. – Бешкек. – С.121–123.

179. Сидоров А.А., Холодовский В.Е., Кульченков Е.А. Распределение электронной плотности и динамика кристаллической решетки фторидов лития и натрия. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. – Т.16. – №4. – С.96–101.

180. Алексеев П.Д., Баранов Г.И. Образование водородной связи в кристаллах LiF-OH при облучении γ- излучением ⁶⁰Co // Физика Твердого Тела. 1980. – Том. 22. – вып.4. – С.1213–1214.

181. Алексеев П.Д., Беляева В.К., Маров И.Н. Центры с водородной связью в матрице γ- облученных монокристаллов фторида лития и их проявления в ИК и ЭПР спектрах // Физика Твердого Тела.1988. –Т. 30. –№1. – С. 308– 311. 182. Лисицына Л. А., Кравченко В. А., Рейтеров В. М. Роль триплетного состояния *F*₂- центров в образовании *F*₂-центров // Физика Твердого Тела.1991. – Том. 33. – №3. – С. 786–790.

183. Лисицына Л.А., Кравченко В.А., Рейтеров В.И. Влияние температуры на образование F₂ -центров в результате перезарядки F₂⁺ -центров // Физика Твердого Тела.1991. – Том.33. – №10. – С. 2801–2805.

184. Куликов В.Д. Особенности заполнения центров захвата электронами в диэлектрических материалах при интенсивном электронном облучении // Журнал технической физики. 2007. – 77(5). – С.23–29.

185. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Здоровец М.В., Доулетбекова А.К., Акилбеков А.Т. Оценка радиуса трека тяжелых заряженных частиц в ионных кристаллах по спектрам наведенного поглощения // Известия томского политехнического университета. 2009. – Том. 314. – №2. – С.122–125.

186. Schwartz K.H. Heavy ion induced damage in LiF crystals. RAU Scientific Reports. Computer Modeling & New Technologies, 1998. – Vol. 2. – pp. 5–14.
Riga Aviation University, Lomonosov Str.1, Riga, LV-1019. Latvia.

187. Beuneu F., Vajda P., Zogal O.J. Li colloids created by electron-irradiation of LiF: A great wealth of properties // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002. – Vol.191. – Issues 1–4. – P.149–153. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02) 00535-9.

188. Здоровец М., Акилбеков А., Русакова А., Даулетбекова А., Абуова Ф., Мухышбаева А. Высокоразрешающая микроскопия кристаллов LiF, облученных высокоэнергичными ионами и электронами // Известия высших учебных заведений. Физика. 2009. – 8/2. – С. 331–333.

189. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Электронная микроскопия и элементный состав приповерхностного слоя кристаллов LiF облученных электронами // Письма в Журнал технической физики. – Санкт-Петербург, 2019. – \mathbb{N} (45). – С. 34–37. РИНЦ; IF=0.841; **Mussaeva M.A.**, Ibragimova E.M Electron microscopy and elemental composition of the near-surface layer of electron-irradiated LiF crystals // Technical Physics Letters. – Springer, 2019. – 214

Vol.45, – No 2. – pp.155–158. (№11. Springer; IF=0.714). https://doi.org/10.1134/ S1063785019020299.

190. Sones B., Danon Y., Block R.C. Lithium fluoride (LiF) crystal for parametric X-ray (PXR) production // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 227. 2005. – pp.22–31. doi:10.1016/j.nimb.2004.05.008.

191. Федоров В.А., Новиков Г.В. Влияние бета-облучения на проявление оптической активности, механические свойства кристаллов LiF в нано- и микрообъемах // Вест. ТГУ 2013. – Т.18. – №4. – С.1782–1785.

192. Федоров В.А., Новиков Г.В., Новгородов Л.А. и др. Особенности деформации и разрушения при микроиндентировании кристаллов LiF, облученных электронами // Вестник ТГУ 2014. – Т.19. – №2. – С.717–721.

193. Тютрин А.А., Глазунов Д.С., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф. Формирование тонкого люминесцирующего слоя в кристаллах LiF под действием излучения тлеющего разряда // Письма в ЖТФ. 2018. – Т.44. – В.15. – С.12–19. doi:10.21883/PJTF.2018.15.46435.17145.

194. Федоров В.В., Зверев П.Г., Басиев Т.Т. Широкополосная генерация и нелинейное преобразование излучения лазеров на кристаллах LiF с F_2^+ и F_2^- центрами окраски // Квантовая электроника. 2001. –Том 31. –№4. –С.286–289. 195. Ibragimova E.M., **Mussaeva M.A.**, Buzrikov Sh.N. Recombination gamma–luminescence at the nanometal Li – dielectric LiF interface // Radiation Physics and Chemistry. - Elsevier, 2015. – Vol.111. – pp. 40–45 (№23. Scientific Journal Impact Factor; IF=2.181). https://doi.org/10.1016/j. Radphys- chem. 2015.02.009. 196. Zakrevski V.A., Shuldiner A.V. Электронные возбуждения, возникающие вследствие пластического деформирования ионных кристаллов // Физике твердого тела. 1999. – Т.41 – С. 900–902.

197. Лисицына Л.А., Касымканова Р.Н., Есильбаев Д.Б., Даулетбекова А.К. Влияние поливалентных ионов металла на процессы создания радиационных дефектов в кристаллах LiF // Физике твердого тела. 2013. – Т.55. –С.953–957.

198. Лисицына Л.А. Радиолюминесценция ионизованных электронных центров окраски в кристаллах LiF // Физике твердого тела. 2001. – Том.43. – С. 25–29.

199. Zhang J.Z. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials.– Singapore.: WorldSci. Publ.Co. Pte.Ltd. 2009. – 400p. https://doi.org/10. 1142/7093.

200. Mohamed M. B., Volkov V., Link S. and. El-Sayed M. A. "The 'Lightning' Gold Nanorods: Fluorescence Enhancement of over a Million Compared to the Gold Metal" // Chemical Physics Letters. 2000. – Vol. 317. – pp. 517–523.

201. Varnavski O., Ispasoiu R.G., Balogh L., Tomalia D., Goodson T. Ultrafast time-resolved photoluminescence from novel metal-dendrimer nanocomposites // Journal of Chemical Physics. 2001. – V.114. –N5. –P. 1962–1965. dois:10.1063/ 1.1344231.

202. Peyser L.A., Vinson A.E., Bartko A.P., Dickson R.M. Photo activated flourescence from individual silver nanoclusters // Science. 2001. – 291. – pp. 103–106.

203. Kreibig U., Bour G., Hilger A., Gartz M. Optical Properties of Cluster-Matter: Influences of Interfaces // Physica Status Solidi (A), 1999. – Vol.175.– Issue 1. – pp. 351–366. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199909)175 :1<351::AID-PSSA351 >3.0.CO;2-U.

204. Hodak J.H., Henglein A. and Hartland G.V. J.H. Hodak and others, "Photophysics of nanometer sized metal particles: Electron-phonon coupling and coherent excitation of breathing vibrational modes // Journal of Physical Chemistry B. 2000. –104 (43). – pp.9954–9965.

205. Noguez C. Optical Properties of Isolated and Supported Metal Nanoparticles // Optical Materials. 2005. –Vol.27. – Issue 7. – pp. 1204–1211. https://doi.org/10. 1016/j.optmat.2004.11.012.

206. Милютина У.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 журнал технической физики 2014. – Том.40. – В.9. – С.64–71.

207. Гудаев О.А., Малиновский В.К. Электропроводность полярных неупорядоченных материалов при многофотонных переходах // Физике твердого тела. 1992. – Том. 34. – № 2. – С. 548–553.

208. Ефремов Г.Ф., Петров Д.А., Маслов А.О. Фононное трение электрона проводимости и поляронный эффект // ФТТ. Вестник Нижегородского университета, 2010. – 3(1). – С. 44–53.

209. Physics of Radiation Effects in Crystals. Ed by Johnson R.A., Orlov A.N. Elsevier Science Publishers, – Amsterdam. 1986. – C.736.

210. Clinard F.W. Hobbs Jr, L.W. Radiation Effects in Non-Metals. Elsevier Science Publishers, – Amsterdam, Chapter 7. 1986. – pp. 387–471.

211. Зефирова В.Л., Колонцова Е.В., Луценко В.П. Дефекты в облученных электронами монокристаллах LiF и NaCl при разных условиях облучения // Вест. МГУ. Сер. 3: Физика, астрономия 1976. – Том.17. – №5. – С. 631–633.

212. Siscafus K.E., Kotomin E.A. Radiation Effects in Solids. –Amsterdam.:Uberuaga Springer B. P. 2007. – Chap.7. – 592 p.

213. Зацепин А.Ф., Бирюков Д.Ю., Кортов В.С., Чолах С.О. Безызлучательная релаксация фотовозбужденных O₁⁰-центров в стеклообразном SiO₂ // Физике твердого тела. 2002. – Том.44. – вып.9. – С.1596–1600.

214. Ibragimova E.M., **Mussaeva M.A.**, Kalanov M. U. Nanostructures formed in pure quartz glass under irradiation in the reactor core // Radiation Physics and Chemistry. Elsevier, 2014. – Vol.97. – pp. 398–405. (№23. Scientific Journal Impact Factor; IF=2.181). https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.07.024.

215. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Суровцев Н.В., Шебанин А.П. Изучение аморфных состояний SiO₂ методом комбинационного рассеяние света // Физике твердого тела. 2000. – Том.42. – вып.1. – С. 62–68.

216. Михеева О.П., Сидоров А.И. Оптическая нелинейность наночастиц широкозонных полупроводников и изоляторов в видимой и ближней ИК области спектра // ЖТФ. 2004. – Том.74. – вып.6. – С.77–82.

217. Муссаева М.А., Каланов М.У., Ибрагимова Э.М., Муминов М.И. Влияние облучения на микротвердость и фотолюминесценцию SiO₂ // Физика и химия стекла. ISSN (PRINT). 2006. – Т.32. – №5. – С.706–716. Импактфактор РИНЦ; IF=1.038; **Mussaeva M.A.**, Kalanov M.U., Ibragimova E.M., Muminov M.I. The Influence of Irradiation on the Microhardness and Photoluminescence of SiO₂ // Glass Physics and Chemistry. – Saint Petersburg (Russia), 2006. – Vol. 32. – No 5. – pp. 516–523. (№11. Springer; IF=0.883). https://doi.org/10.1134/S108765960605004X.

218. Костюков Н.С., Муминов М.И., Атраш С.М., Мухаметжанов М.А., Васильев Н.В. Радиационная электропроводность. – М: Наука, 2001. – 253 с.

219. Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.М. / Радиационные эффекты в стеклах. – Москва.: Энергоиздат, 1982. – 184 с. гл. 7 и 8.

220. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Спектры поглощения и гаммалюминесценции облученных стекол и кристаллов SiO₂ с пленочным покрытием // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2002. – № 5–6 (4). – С. 340–345. (01.00.00. №5).

221. Демидов Е.С., Латышева Н.Д., Переващиков В.А. и др. Влияние ионного облучения на микродефектную структуру кристаллов кремния // Неорг. Матер. 2000. – Том. 36. – № 5.–С. 522–525.

222. Бирюков Д.Ю., Зацепин А.Ф., Кортов В.С. Влияние точечных дефектов поверхностного слоя на прочностные характеристики стекол // Физика и химия стекла, 2001. – Том.27. – №4. – С.503–512

223. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Муминов М.И., Вохидов Ш.А. Радиационная и механическая устойчивость стеклянных покрытий на основе SiO₂–BaO для солнечных элементов космического базирования // Физика и химия стекла. ISSN (PRINT): 0132–6651. 2004. – Т.30. – №3. – С. 305–310. Импакт-фактор (РИНЦ); IF=1.038; **Миssaeva М.А.**, Ibragimova E.M., 218

Muminov M.I., Vahidov Sh.A. Radiation Resistance and Mechanical Stability of SiO₂-BaO-Based Glass Coatings for Space Solar-Cell Panels // Glass Physics and Chemistry. – Saint Petersburg (Russia),2004. –Vol.30. –No3. –pp.226–229. (№11. Springer; IF=0.883). https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000032223.37804.3e. 224. Nakamura M., Kato S., Aoki T., Sirghi L., Hatanaka Y. Role of terminal OH

groups on the electrical and hydrophilic properties of hydro-oxygenated amorphous TiO_x: OH thin films // J.Appl. Phys. 2001.–Vol.90.–N 7.–pp. 3391–3395.

225. Houssa M., Autran J.L., Stesmans A., Heyns M.M. Model for interface defect and positive charge generation in ultrathin SiO_2/ZrO_2 gate dielectric stacks // Appl. Phys. Lett. 2002. – Vol. 81. – N. 4. – pp. 709–711.

226. Бреховских С.М, Тюльнин В.А. Радиационные центры в неорганических стеклах. – Москва.: Энергоатомиздат, 1988. – С.С. 26–30, 54–55, 124–132.

227. Chind-Wu Wang, Shih-Fang Chen, Guan-Ting Chen. Gamma-rayirradiation effects on the leakage current and reliability of sputtered TiO_2 date oxide in metal-oxide-semiconductor capacitors // J. Appl. Phys. 2002. – Vol. 91. – N 11. – pp. 9198–9203. https://doi.org/10.1063/1.1473668.

228. Stoneham A.M. Radiation effects in insulators. // Nucl. Instr. Meth. Phys.Res. 1994. – Vol. – A 91. – pp.1–11.

229. Gallagher M., Osterberg U. Spectroscopy of defects in germanium-doped silica glass // Journal of Applied Physics. 1993. -74 (4). - pp. 2271-2778. https://doi.org/ 10.1063/ 1.354625.

230. Голант К.М., Тугушев В.В. Механизм и особенности фотоиндуцированной электронной перестройки кислородной вакансии в легированном кварцевом стекле // Физике твердого тела. 1999. – Том.41. – вып.6. – С.1019–1025.

231. Кортов В.С., Зацепин А.Ф., Горбунов С.В., Мурзакаев А.В. Люминесцирующие дефекты в наноструктурном диоксиде кремния // Физике твердого тела. 2006. – Том.48. – вып.7. – С.1205–1211.

219

232. Михеева О.П., Сидоров А.И. Оптическая нелинейность наночастиц широкозонных полупроводников и изоляторов в видимой и ближней ИК области спектра // Журнал технической физики. 2004. – Том.74. – вып.6. – С.77–82.

233. Кульчин Ю.Н., Дзюба В.П., Щербаков А.В. Спектр пропускания света диэлектрическими наночастицами в объемных гетерокомпозитах // Физика и техника полупроводников. 2009. – Том.43. – вып.3. – С.349–356.

234. Kawakita S., Imaizumi M. Anneal ingenhancement effect by lightil luminatio nonproton irradiated Cu (In,Ga)Se₂ thinfilmsolarcells // Japan J. Appl. Phys. Pt 2 Lettersvol.41 #7a. 2002. – pp. L797–L799.

235. Ahuja R., Eriksson O., Johansson B., Electronic and optical properties of $BaTiO_3$ and SrTiO // Journal of Applied Physics. 2001. – Vol. 90. – N 4. – pp. 1854–1859.

236. Tokuda N., Kanda T., Yamasaki S., Miki K., Yamabe K. Leakage Current Distribution of Cu-Contaminated thin SiO_2 // Japanese Journal of Applied Physics 2003. – Vol. 42. – P. L 160 –L 162.

237. Богомолов В.Н., Гуревич С.А., Заморянская М.В., Ситникова А.А., Смирнова И.П., Соколов В.И. Образование нанокластеров кремния при модификации силикатной матрицы электронным пучком // Физике твердого тела. 2001. – Том.43. – вып.2. – С.357–359.

238. Бакалейников Л.А., Заморянская М.В., Колесникова Е.В., Соколов В.И., Флегонтова Е.Ю. Модификация диоксида кремния электронным пучком // Физике твердого тела. 2004. – Том.46. – вып.2. – С.989–994.

239. Зацепин А.Ф., Кортов В.С., Курмаев Э.З., Гаврилов Н.В., Wilks R., Moewes A. Рентгеновская эмиссионная и фотолюминесцентная спектроскопия наноструктурированного диоксида кремния с имплантированными ионами меди // Физике твердого тела. 2008. – Том.50. – вып.12. – С.2225–2229.

240. **Муссаева М.А**., Ибрагимова Э.М., Муминов М.И. Определение потока γ -излучения в остановленном BBP-CM по образованию центров окраски в 220 LiF // Атомная энергия. – Москва, 2006. – №5(100). – С. 388–393. Импактфактор (РИНЦ), IF=0.562.; **Mussaeva M.A.**, Ibragimova E.M., Muminov M.I. Determination of γ - ray flux in a stopped VVR-SM reactor from the color- center formation in LiF // Atomic Energy. – Moscow, 2006. – Vol.100, – No 5. – pp. 365–369 (№11. Springer; IF=0.18). https://doi.org/10.1007/s10512-006-0074-8.

241. **Муссаева М.А**., Ибрагимова Э.М., Мухамедшина Н.М., Муминов М.И., Байтелесов С.А., Досимбаев А.А. Определение нейтронного потока и γизлучения в активной зоне работающего и остановленного реактора с помощью кварцевых стекол и элементных мониторов // Атомная энергия. – Москва, ISSN: 0004-7163. 2008. – №3(105). – С.160–164. (РИНЦ), IF=0.562.;

Mussaeva M.A., Ibragimova E.M., Mukhamedshina, N.M. Muminov M.I., Baitelesov S.A., Dosimbaev A.A. Determination of the neutron flux and γ radiation in the core of operating and shut-down reactors using quartz glasses and element monitors // Atomic Energy. – Moscow, 2008. – V.105. – No 3. – pp. 208– 213. (No11. Springer; IF=0.18). https://doi.org/10.1007 /s10512-008-9086-x.

242. Griscom D.L. Nature of defects and defect generation in optical glasses // Radiation Effects in Optical Materials. 1985. 541. SPIE. – p. 38–59.

243. Pells G.P. Radiation Effects in Ceramics // MRS Bulletin. April 1997. – Vol. 22. – Issue 4. – pp. 22–28. doi:https://doi.org/10.1557/S088376940003 2991.

244. Фазовые превращения при облучении. Под ред. Нолфи Ф. В. / Пер. с англ. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1989. – 312 с.

245. Дешковская А., Рихтер З. Профили микротвердости силикатных стекол, модифицированных ионной бомбардировкой / 9-ая Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». 2011. – С. 2013–2015.

246. Guozhong Gao. Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. – London. Imperial College Press. 2004. – 433 p.

247. Yamane M., Asahara Y. Glasses for Photonics. Cambridge Univ. Press. 2000. – 271 p. ISBN 0521580536. doi:10.1017/CBO9780511541308.

221

248. Эдельман И.С., Воротынова О.В., Середкин В.А., Заблуда В.Н., Иванцов Р.Д., Гатиятова Ю.И., Валеев В.Ф., Хайбуллин Р.И., Степанов А.Л. Магнитные и магнитооптические свойства ионно-синтезированных наночастиц кобальта в оксиде кремния // Физике твердого тела. 2008. – Т.50. – вып.11. – С. 2002–2008.

249. Деменков П.В., Плаксин О.А., Степанов В.А., Степанов П.А., Чернов В.
М. Кинетика люминесценции кварцевых стекол при облучении протонами. // Письма в ЖТФ. 2000. – Т. 26. – вып. 11. – С. 57–61.

250. Белов А.И., Михайлов А.Н., Николаевич Д.Е., Боряков А.В., Сидорин А.П., Грачев А.П., Ершов А.В., Тетельбаум Д.И. Формирование и «белая» фотолюминеценция нанокластеров в пленках SiO_x, имплантированных ионами углерода // Физика и техника полупроводников. 2010. – Т.44. – вып.11. – С. 1498–1503.

251. Бартоу С., Беналоул П., Тагиев О.Б., Абушов С.А., Казымова Ф. А., Тагиев К.О. Люминесценция кристаллов BaSiO₃ активированными ионами Er³⁺ и Yb³⁺ / Международ. конференция «Физика-2005». –№194. –С. 734–738.

252. Муссаева М.А., Сандалов В.Н., Ибрагимова Э.М. Электропроводность нанокомпозитного стекла SiO₂–BaO // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2014. – № 3. – С. 31–34. (01.00.00. №7).

253. Sandalov V.N., Muminov M.I., Ibragimova E.M Radiation-induced enhancement of proton-conductivity in porous glass // J. Materials Science and Engineering B. 2004. – Vol.108. – $N_{\rm P}$ 1–2. – P.171–173. https://doi.org/10.1016/j. mseb.2003.10.099.

254. Сандалов В.Н., Каланов М.У., Ибрагимова Э.М., Муминов М.И. Низкотемпературная электропроводность облученного влажного пористого стекла // Электрохимическая энергетика. 2006. – Т.6. – №4. – С.179–186.

255. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. – Москва.: Наука. 1991. – 248 с.

256. SchirmerO.F. O⁻ bounds mallpolarons in oxide materials // J.Phys.: Condens.Matter. 2006. – Vol.18. – R667-R704.

257. Lipovskii A.A., Kolobkova E.V., Petrikov V.D. Formation of II-VI nanocrystals in novel phosphate glass //Journal of Crystal Growth1998. – Vol. 184/185. – P. 365–369.

258. **Mussaeva M.A.**, Ibragimova E.M., Buzrikov Sh.N. Thermoradiation effect on interfaces in SiO₂–BaO glass / Symposium proceedings IPS. New Trends of Development Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements and Prospects 10-11 November 2016. – Tashkent. Uzbekistan. – P.348–350.

259. Ибрагимова Э.М., **Муссаева М.А.**, Саттарова Ш.Г. Стабильные и нестабильные центры в щелочносиликатном стекленаведенные 4 MeV электронным облучением // Труды международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики» Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» Академии наук Республики Узбекистан 22-23 Сентября 2020. г. Ташкент. Узбекистан. – С.38–43.

260. Ibragimova E.M., **Mussaeva M.A.** Electron structure modification of interfaces in SiO₂ glass with PbO nanoparticles at gamma-irradiation // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – American Scientific Publishers (USA),2012. –Vol.12, No11. –pp. 1–4. (№26. Academic Journals Database; Impact Factor; IF=1.354). doi:https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6482.

261. Bos C., Sommer F., Mittemeijer E J. An atomistic analysis of the interface mobility in a massive transformation //Acta Materialia. 2005. – Vol.53, – Issue 20. – pp. 5333–5341. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.010.

262. Jinghong Li., Jin Zhong Zhang. Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials // Coordination Chemistry Reviews 253. 2009. – pp.3015–3041. doi:10.1016/j.ccr.2009.07.017.

263. Golosovsky I.V., Delaplane R.G., Naberezhnov A.A, Kumzerov Y.A.
Thermal motion in lead confined within a porous glass // Phys. Rev. 2004. – B.69.
– P.132301–132301-4. doi:https://doi.org/10.1103/physrevb.69.132301.

264. Панова Г.Х., Никонов А.А., Набережнов А.А., Фокин А.В. Сопротивление и магнитная восприимчивость сверхпроводящего свинца, внедренного в нанометровые поры стекла // Физика Твердого Тела. 2009 – Т. 51. – № 11. – С. 2098–2101.

265. Charles P. Poole, Jr. Jr. Frank J. Owens. Introduction to nanotechnology. Wiley-Interscience. 2003. Copyright Q 2003 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. – 400 p.

266. **Муссаева М.А.**, Ибрагимова Э.М. Сандалов В.Н., Бузриков Ш.Н. Электропроводность свинцово силикатного стекла // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2017. – №2. – С. 21–23 (01.00.00. №7).

267. Emin. D. In-plane conductivity of layered large bipolaron liquid // Philosophical Magazine. 2015. – Vol. – N.8. – P. 918–934. doi:10.1080/14786435.
2015. 1007110.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

Размерные дефекты – 0D- точечные, 1D- линейные, 2D- плоские, 3D- объемные,

*E*_g – (эВ) - ширина запрещенной зоны для прямых электронных переходов в полупроводниках и диэлектриках,

Поверхностный плазмонный резонанс – полоса оптического рассеяния света металлической наночастицей в прозрачной диэлектрической среде, длина волны и интенсивность которой зависят от размеров наночастицы,

РУ – Резонансный уровень, энергия которого выше дна зоны проводимости,

ОП – оптическое поглощение, связанное с переходами электрона между уровнями в примесном ионе или в анионной вакансии в запрещенной зоне, Зарядопереносное поглощение – интенсивная полоса поглощения в УФ области, когда электрон переходит от катиона металла к аниону лиганда через мелкие уровни прилипания под дном зоны проводимости,

 λ_{mak} – (нм) - длина волны в максимуме спектральной полосы или линии,

а, b, c – (нм) - параметры кристаллической ячейки,

d/n - (нм) - межплоскостное расстояние,

 θ - градус - угол рассеяния рентгеновских лучей,

 α , β – (нм) - компоненты *K*- и *L*-линий рентгеновского излучения,

Е – (эВ, кэВ, МэВ) - энергия ү- излучения, нейтронов, протонов, электронов,

L – нм – размеры наночастиц,

D – Безразмерная - оптическая плотность, $lg(I_0/I)$ или $lg(T_0/T)$,

 $N - (cm^{-3})$ - концентрация носителей заряда,

*D*_γ – Гр – поглощенная доза гамма облучения,

Р – (Гр/с) - мощность дозы гамма облучения,

 $d - (\Gamma/cM^3)$ - плотность образца,

Р – (г) – весовая нагрузка на алмазную пирамидку,

ЩГК – щелочно-галоидный кристалл,

F- центр – анионная вакансия, захватившая электрон,

е – электрон,

E - (эB) - энергия,

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель,

ИК – инфракрасная область,

УФ – ультрафиолетовая область,

 $H_{\mu} - (\Gamma \Pi a)$ - микротвердость по Викерсу,

*R*_o – (нм) - глубина проникновения электронов в мишень,

Z-Атомный номер,

 $A - \Gamma$ /моль - атомный вес,

h – Постоянная Планка,

m^{*}- эффективная масса носителя заряда,

 $I - (hA/cm^2)$ - плотность тока пучка,

НК – нанокристалл, НЧ - наночастица,

ФЛ – фотолюминесценция, ГЛ – Гаммалюминеценция при у-возбуждении,

Нанофаза – совокупность упорядоченных включений наночастиц одного сорта, отличающихся от матрицы кристаллической структурой и физикохимическими свойствами, характеризуемая слабыми рефлексами Х-лучей

*E*_{*a*} – (эВ) - энергия активации переноса заряда (электрона, дырки, иона)

Ө – интервал углов (радиан, градус) в спектрах дифракции Х-лучей,

ЭП – (Ом⁻¹см⁻¹) - электропроводность, поверхностная и объемная, величина обратная удельному сопротивлению

РСА, РФА – рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ,

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп,

АСМ – атомно-силовой микроскоп,

НАК – Немостиковый атом кислорода.

ODC – кислородно-дефицитные центры (Oxygen-deficient centers)

ТВС – тепловыделяющая сборка в атомном реакторе

ПР – плазмонный резонанс