

**Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института лазерной физики Сибирского отделения
Российской академии наук**

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский государственный университет»**

На правах рукописи



Тютрин Александр Александрович

**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СРЕД
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор
Мартынович Евгений Фёдорович

Иркутск – 2023

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Плазма как инструмент создания люминесцирующих сред (литературный обзор).....	12
1.1 Способы генерации плазмы и ее применение для создания люминесцирующих сред	14
1.2 Основные механизмы образования люминесцирующих сред в плазме.....	32
1.3 Выбор направлений исследования	40
1.3.1 Формирование тонких люминесцирующих слоев наноразмерного масштаба	40
1.3.2 Синтез экологичных и биосовместимых люминесцентных наночастиц.....	41
1.4 Выводы по главе 1	42
Глава 2. Методика и техника эксперимента	44
2.1 Установки плазменной обработки для создания люминесцирующих сред..	44
2.2 Конфокальный люминесцентный микроскоп PicoQuant MicroTime 200.....	46
2.3 Спектрометр Ocean Optics QE65000	50
2.4 Подготовка к измерениям	52
Выводы по главе 2.....	53
Глава 3. Формирование центров окраски в кристаллах LiF под действием плазмы тлеющего разряда.....	54
3.1 Радиационные дефекты в щелочно-галогидных кристаллах и особенности их создания.....	54
3.1.1 Центры окраски, способы получения и механизмы дефектообразования в щелочно-галогидных кристаллах	54
3.1.2 Центры окраски в кристаллах LiF	63
3.2 Особенности радиационного дефектообразования в наноразмерных слоях LiF	70
3.3 Эксперименты и результаты исследования формирования поверхностных центров окраски в кристаллах LiF в плазме тлеющего разряда.....	80

3.4 Исследование аксиального распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде	85
3.4.1 Обзор способов регистрации ВУФ излучения	85
3.4.2 Регистрация вакуумного ультрафиолетового излучения тлеющего разряда с помощью термолюминофора $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$	87
Выводы по главе 3	92
Глава 4. Формирование поверхностных центров окраски в кристаллах LiF под действием низкоэнергетических электронных пучков.....	94
4.1 Оценка глубины проникновения электронов в кристалл LiF	94
4.2 Эксперименты и используемое оборудование	97
4.3 Результаты облучения кристаллов LiF низкоэнергетическими пучками электронов.....	99
Выводы по главе 4.....	104
Глава 5. Синтез углеродных наноточек микроплазменным методом	106
5.1 Методика эксперимента	107
5.2 Спектрально-кинетические характеристики люминесценции углеродных наноточек	108
5.3 Механизм люминесценции углеродных наноточек	113
Выводы по главе 5.....	122
Заключение.....	123
Список сокращений и условных обозначений.....	124
Список публикаций автора по теме исследования	125
Список использованной литературы.....	126

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время, в период интенсивного развития нанoeлектроники, оптоэлектроники и фотоники, наблюдается большой интерес к созданию люминесцирующих сред методами плазменной обработки [1–9]. Несмотря на многолетние исследования взаимодействия плазмы с веществом, до сих пор остаются нераскрытыми некоторые механизмы образования центров люминесценции в веществе, что обусловлено как свойствами самого вещества, так и параметрами генерируемой плазмы.

Использование плазмы газового разряда для формирования люминесцирующих сред является актуальным и более предпочтительным перед другими методами за счет возможности широкого и гибкого изменения параметров плазмы и, соответственно, характеристик люминесцирующих сред. Например, свойства газоразрядной плазмы могут быть изменены за счет варьирования давления (от форвакуума до атмосферного), выбором рабочего газа, конфигурации разряда, материала и формы электродов, объема межэлектродного пространства, режима работы и т.д. При соответствующих условиях облучения можно целенаправленно создать центры люминесценции в среде, отвечающие тем или иным требованиям, с целью их применения в научных и практических приложениях. Однако для того, чтобы использовать их в этих приложениях, необходимо знать какие именно центры люминесценции образуются при тех или иных условиях.

Исследование формирования люминесцентных сред плазменным методом можно условно разделить на две части. Одной из частей, к которой приковано внимание исследователей, является формирование плазменным методом люминесцирующего слоя на поверхности кристалла или композита. Другой же частью исследований является синтез люминесцентных наноразмерных частиц плазменным методом.

Наиболее актуальными и новыми работами в области формирования люминесцирующих слоев в кристаллах и нанокристаллах под действием ионизирующего излучения являются работы, посвященные исследованию поверхностных центров окраски (ЦО) [7; 10–15]. Интерес в данном случае заключается в том, что при определенных условиях поверхностные центры окраски имеют отличающиеся спектры излучения и поглощения в сравнении с объемными центрами

окраски, в силу действия размерного фактора. Поэтому при воздействии на такие объекты ионизирующей радиации необходимо учитывать особенности образования радиационных дефектов в поверхностных слоях образцов.

Однако исследований, посвященных изучению формирования поверхностных центров окраски в кристаллах под действием плазмы газового разряда в частности плазмы тлеющего разряда недостаточно. Не ясен механизм их образования под действием плазмы. Также, не исследовано влияние размерного эффекта на люминесцентные свойства поверхностных центров окраски.

Таким образом, в первой части диссертационной работы исследуется формирование тонкого люминесцирующего слоя на основе центров окраски в кристаллах фторида лития (LiF) в плазме газового разряда.

Выбор такого кристалла обусловлен тем, что щелочно-галогидные кристаллы, к которым относится и фтористый литий, являются наиболее изученными, имеют простой химический состав и кристаллическую структуру. Поэтому для исследования механизмов новых явлений или для изучения новых свойств, полезно использовать подобные хорошо изученные в других отношениях среды. Определенные центры окраски в кристаллах LiF являются фотостабильными при комнатной температуре.

Другой же частью исследований, к которой также приковано внимание ученых, является синтез люминесцентных наноразмерных частиц плазменным методом. Интерес исследователей обусловлен уникальными свойствами плазмы газового разряда, что позволяет использовать его в синтезе как неорганических, так и органических люминесцентных наноструктур самых разных материалов. В качестве прекурсоров могут быть использованы твердые мишени, микрочастицы, жидкости и газы.

В настоящее время исследования сфокусированы на поисках и разработках методов синтеза нетоксичных, биосовместимых люминесцентных наноструктур. Это объясняется интенсивным развитием наномедицины, с целью их применения в сферах визуализации биологических тканей [16; 17] и доставке в них лекарственных средств [18]. Наиболее актуальными работами являются исследования синтеза люминесцентных углеродных наноточек (УНТ), поскольку они экологичны и биосовместимы с тканями живых организмов [19]. Кроме того, углеродные наноточки находят применение в качестве светоизлучающей среды в светодиодах и в других фотонных приложениях.

Исследование синтеза углеродных наночастиц плазменным методом началось относительно недавно и отражено в работах [9; 20–23]. На основе анализа этих работ был сделан вывод, что плазменный метод является эффективным способом синтеза люминесцентных наночастиц. Однако механизм образования и природа центров люминесценции, полученных таким образом, остаются дискуссионными, нераскрытыми. В частности, не раскрыт мультиэкспоненциальный характер затухания люминесценции, отсутствует соответствие между центрами люминесценции и постоянными времени ее затухания. Отчасти это связано с использованием исследователями разных прекурсоров и химических реагентов, а также с разными условиями генерации плазмы.

Таким образом, вторая часть диссертационной работы посвящена исследованию синтеза люминесцентных углеродных наночастиц плазмой газового разряда.

Цель и задачи исследования

Цель работы — исследование механизмов формирования наноразмерных люминесцирующих конденсированных сред под действием плазмы газового разряда и изучение их свойств. В качестве изучаемых сред были выбраны два существенно различных материала: ионный кристалл, фторид лития, для создания на его основе поверхностных наноразмерных люминесцирующих слоёв и широко распространенный моносахарид, глюкоза, используемая в качестве прекурсора для синтеза люминесцентных углеродных наночастиц. Такой выбор различных материалов позволяет более широко раскрыть возможности плазменных технологий для создания люминесцирующих наноразмерных конденсированных сред.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- подготовить обзор возможных методов применения плазмы для создания люминесцирующих сред, провести их анализ и выявить перспективные направления исследования;
- произвести разработку установок для генерации плазмы газового разряда с целью их применения для формирования люминесцирующих сред;
- исследовать спектрально-кинетические характеристики созданных люминесцентных сред;

- раскрыть механизм формирования и свойства поверхностных центров окраски в кристаллах фторида лития под действием плазмы газового разряда;
- выявить механизм фотолюминесценции и исследовать свойства углеродных наночастиц, образованных под действием плазмы газового разряда;
- провести обобщение полученных результатов исследований.

Положения, выносимые на защиту

1. Формирование центров окраски в кристаллах LiF в плазме тлеющего разряда в воздушной среде происходит преимущественно под действием фотонов ВУФ-излучения, а не за счет взаимодействия электронов и ионов разряда с электронной подсистемой кристалла.
2. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции агрегатных F_2 и F_3^+ центров окраски, сформированных в приповерхностном слое кристаллов фторида лития, облучением электронами с энергиями ≤ 100 эВ, проникающими на глубину менее 1 нм, аналогичны соответствующим характеристикам тех же центров, находящихся в объеме кристалла.
3. Кратковременный компонент люминесценции с постоянной времени затухания менее 1 нс относится к кислородсодержащим функциональным группам, в частности к карбонильной функциональной группе C=O на поверхности углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом из раствора глюкозы.

Научная новизна исследования

Впервые показано, что центры окраски на поверхности кристаллов фторида лития, помещенных в плазму тлеющего разряда в воздухе низкого давления, генерируются под действием ВУФ излучения тлеющего разряда, а не за счет взаимодействия электронов и ионов разряда с электронной подсистемой кристалла. Впервые разработан и применен термолюминесцентный способ исследования пространственного распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде и определены области, оптимальные для облучения исследуемых кристаллов фторида лития с целью образования в них центров окраски. Показано, что тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких

люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях. Установлен экспериментальный факт, состоящий в том, что агрегатные центры окраски, образованные при облучении кристаллов LiF низкоэнергетическими электронами, проникающими на глубину менее 1 нм, имеют спектрально-кинетические характеристики, аналогичные соответствующим характеристикам объемных центров.

В ходе исследования мультиэкспоненциальной кинетики затухания люминесценции углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом, было впервые показано, что кратковременный компонент люминесценции $\tau < 1$ нс относится к кислородсодержащим функциональным группам, в частности к карбонильной функциональной группе C=O на поверхности углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом из раствора глюкозы.

Научная и практическая значимость работы

1. Выявлено, что областями максимальной интенсивности ВУФ излучения являются приэлектродные области разряда в широком диапазоне давлений и напряжений, а также положительный столб при высоком напряжении. Данные результаты имеют значение для формирования центров окраски в поверхностном слое кристаллов с широкой запрещенной зоной и могут быть применены для управления величиной концентрации создаваемых центров окраски путем выбора положения кристалла в разряде. Тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях.

2. Впервые проведен синтез углеродных наноточек на основе глюкозы микроплазменным методом при атмосферном давлении. Данный способ синтеза экологичных и биосовместимых углеродных наночастиц может быть использован в бионанотехнологиях, а также в других оптических приложениях.

3. В работе показано, что значительный вклад в люминесценцию обусловлен кислородсодержащими функциональными группами на поверхности углеродных наноточек. Этот результат можно использовать для регулирования интенсивности люминесценции за счет окислительно-восстановительных реакций в растворе.

Методология и методы исследования

Объектом исследования являются окрашенные нанослои кристалла фторида лития и углеродные наночастицы, а **предметом исследования** являются их люминесцентные свойства и механизмы образования в газоразрядной плазме.

Для исследования люминесцентных свойств образовавшихся нанослоев и наночастиц использовался метод лазерной люминесцентной спектроскопии с временным разрешением.

Для исследования аксиального распределения вакуумного ультрафиолетового излучения в плазме тлеющего разряда применялся метод термостимулированной люминесценции.

Личный вклад автора

Автор работы участвовал в разработке и изготовлении экспериментальной установки, планировании и проведении экспериментов, интерпретации экспериментальных результатов, провел модельные расчёты, сформулировал защищаемые положения.

Достоверность

Достоверность полученных результатов подтверждается построением адекватных теоретических моделей, использованием апробированных методов исследования, применением современного прецизионного экспериментального оборудования и поверенных средств измерений, воспроизводимостью результатов измерений и анализом их погрешностей.

Исследования, отражённые в диссертации, выполнены в соответствии с **планами научных исследований ИФ ИЛФ СО РАН и ИГУ**, в том числе, по грантам РФФИ. Основные результаты диссертационной работы были получены и прошли экспертную оценку в рамках реализации проектов:

1. Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг., проект № 0307–2016–0004 «Новые предельно чувствительные люминесцентные методы исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом».

2. Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2025 гг., проект № 0243–2021–0004 «Прецизионные люминесцентные методы в лазерной физике и нанофотонике».

Апробация результатов исследования

Материалы работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

- XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (р. Бурятия, п. Аршан, ЛЛФ-2016);
- Конкурс-конференция аспирантов и молодых ученых ИЛФ СО РАН 2016; **Диплом II степени.**
- XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (р. Бурятия, п. Аршан, ЛЛФ-2018); **Диплом III степени.**
- 5.VIII International Symposium “Modern Problems of Laser Physics” (MPLP-2018) and International school on laser physics and photonics for young scientists (Novosibirsk, 2018);
- International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018): 18th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. (Tomsk, 2018);
- XVII Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, ЛЛФ-2019);
- 14th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications (GDP 2019) (Tomsk, 2019);
- International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020 online): 19th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, Tomsk, 2020; **Диплом I степени.**
- XVIII Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, ЛЛФ-2021);
- The IX International Symposium and Young Scientists School Modern Problems of Laser Physics, Novosibirsk, 2021;
- IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С.

П. Распопина, (Екатеринбург, 16 – 20 мая 2022 г.); **Диплом за лучший дистанционный доклад.**

- XVIII Российское совещание по экспериментальной минералогии (Иркутск, 2022), секция «Рост и свойства кристаллов, минеральные наносистемы»;
- Всероссийская научная конференция с международным участием - Енисейская фотоника-2022 (Красноярск, 2022). **Диплом III степени.**

Публикации

Основные результаты исследований, изложенные в работе, опубликованы в 6 статьях в журналах из списка рекомендованных ВАК и в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме исследования и списка использованной литературы из 178 наименований. Работа содержит 140 страниц машинописного текста, 67 рисунков и 15 таблиц.

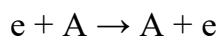
Глава 1. Плазма как инструмент создания люминесцирующих сред (литературный обзор)

Исторически термин «плазма» был впервые введен в 1929 г. Ленгмюром и Тонксом в работе, посвященной исследованию физических процессов в электронных лампах, наполненных газом [24]. Этот термин использовался для обозначения той части газового разряда, в которой концентрации ионов и электронов достаточно высокие и практически равные. Более лаконичное определение плазмы было дано Ю.П. Райзером – «ионизованный газ, который электрически нейтрален в каждом малом объеме» [25]. В дальнейшем под плазмой будем понимать ионизованный газ, в котором концентрация положительных и отрицательных зарядов практически равны, причем частицы хотя бы одного знака являются подвижными. Однако нужно разделять понятия плазма и ионизованный газ. Для этого есть специальные критерии плазмы.

Во-первых, плазма должна иметь достаточную плотность заряженных частиц. Другими словами, число частиц внутри сферы Дебая должно быть достаточно большим. Математически это условие можно записать следующим образом $N_D = \frac{4}{3} \pi r_D^3 N \gg 1$, где r_D – радиус сферы Дебая, N – концентрация заряженных частиц. Во-вторых, радиус дебаевского экранирования (r_D) должен быть много меньше характерного размера плазмы (L): $r_D \ll L$. По сути это критерий квазинейтральности плазмы. В третьих, плазменная частота (ω_p) должна быть много больше частоты столкновений частиц: $\omega_p \tau > 1$, где τ – среднее время между столкновениями. Это означает, что, например, между двумя столкновениями электрон должен выполнить множество осцилляций. Это три основных критерия плазмы [26].

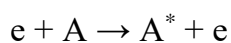
Рассмотрим основные фундаментальные процессы в плазме, которые возникают за счет взаимодействия электронов и атомов (или ионов):

- **Рассеяние.** Процесс, возникающий за счет упругих взаимодействий, когда, например, электрон сталкивается с атомом передает ему небольшую часть кинетической энергии. Это приводит к изменению траектории движения одного или обоих объектов взаимодействия.

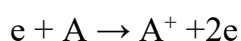


- **Возбуждение.** Этот процесс возникает в случае, если энергия электрона достаточна для неупругого взаимодействия с атомом (или ионом). Часть

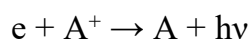
кинетической энергии поглощается электроном внутренней оболочки атома или иона, тем самым переводя его на более высокоэнергетический уровень. Таким образом, атом или ион становится возбужденным.



- **Ионизация.** Она происходит, если энергии электрона при взаимодействии с атомом или ионом достаточно для выбивания электрона с внутренней оболочки. В результате такого взаимодействия формируется атом или ион с большим зарядовым состоянием, т.е. ионизованный. Именно в процессе ионизации новые заряженные частицы (электроны) производятся в плазме



- **Рекомбинация.** В этом случае электрон, столкнувшийся с ионом, может быть им захвачен, т.е. произойдет рекомбинация. За счет высвобождения избыточной энергии, может быть испущен фотон.



Благодаря вышеописанным процессам в плазме формируются различные реактивные виды кислорода и азота. К реактивным видам кислорода относятся пероксид водорода (H_2O_2), супероксид (O_2^-), гидроксильный радикал (OH), озон (O_3) и т.д. К реактивным видам азота можно отнести оксид (NO) и диоксид азота (NO_2), пероксинитрит ($ONOO^-$) [27; 28]. Эти реактивные радикалы играют важную роль при плазменной обработке материалов. Взаимодействие реактивных радикалов, формируемых в плазме, с материалом может приводить к изменению или к формированию новых свойств.

Наличие тех или иных реактивных радикалов во многом определяется средой, в которой формируется плазма. Она может быть сформирована в кислородсодержащих (O_2 , N_2O , H_2O), азотсодержащих (NH_3), водородсодержащих (H_2), фторсодержащих (CF_4 , SF_6) газах. Соответственно, использование плазмы в той или иной газовой среде определяется поставленными задачами в контексте обрабатываемого материала. Так, например, использование кислородсодержащей плазмы может обеспечить удаление органических загрязнений путем окисления, азотсодержащая плазма обеспечит формирование аминогруппы на поверхности обрабатываемого материала для улучшения адгезии [29].

К вопросу классификации плазмы можно подойти разными путями, но традиционно ее классифицируют по электронной температуре (T_e). В этом случае плазма классифицируется как высокотемпературная ($T_e > 100$ эВ) и низкотемпературная плазма ($T_e < 10$ эВ). Под электронной температурой T_e понимают среднюю кинетическую температуру электронов в плазме. При этом, как правило, она измеряется в электрон-вольтах, а не в градусах ($1\text{эВ} \sim 11600$ К).

Высокотемпературная плазма состоит из электронов и тяжелых частиц (нейтральные атомы и отрицательные ионы), которые находятся в термодинамическом равновесии друг с другом при одной и той же температуре, т.е. $T_e \sim T_i \sim T_n$. Некоторые дуговые разряды, плазменное напыление и ядерные взрывы являются примерами тепловой плазмы. Высокотемпературная плазма может быть использована для обработки материалов, но область ее применения ограничена деструктивным воздействием для большинства приложений обработки материалов. В связи с этим, в настоящий момент широкое применение для обработки и модификации материалов основано на использовании низкотемпературной плазмы.

Низкотемпературная плазма характеризуется значительным отличием в температуре между электронами и тяжелыми частицами (нейтральных атомов и ионов), поскольку электроны гораздо легче и двигаются быстрее, т.е. $T_e \gg T_i \sim T_n$. В литературе часто можно встретить, что такого рода плазму также называют неравновесной, холодной плазмой. Обычно низкотемпературную плазму формируют электрическим разрядом в газах. В настоящее время благодаря своим свойствам низкотемпературная плазма нашла широкое применение для обработки и модификации материалов, в отличии от высокотемпературной плазмы.

Рассмотрим способы генерации плазмы.

1.1 Способы генерации плазмы и ее применение для создания люминесцирующих сред

Существуют различные методы генерации плазмы, поэтому далее будут рассмотрены только самые эффективные методы в рамках применения плазмы для создания люминесцирующих сред.

Для получения плазмы в лабораторных условиях необходим внешний источник энергии в виде, например, тепловой энергии, электрического поля, электронных и/или лазерных лучей. Условно способы генерации можно разделить на две категории:

1. Газоразрядная плазма (плазма, генерируемая с помощью электрического поля);
 - Разряд в постоянном электрическом поле;
 - Высокочастотный разряд (индукционный и емкостный);
 - Микроволновый разряд (СВЧ разряд);
 - Барьерный разряд;
2. Плазма, генерируемая с помощью лучей в газовых и диэлектрических средах;
 - Электронно-индуцированная плазма;
 - Лазерно-индуцированная плазма

Газоразрядная плазма

Одним из самых распространённых методов генерации плазмы является электрический пробой газа под действием внешнего электрического поля. Свободные носители заряда в газе под действием электрического поля ускоряются и за счет неупругих столкновений с атомами и молекулами газа происходит электрический пробой и формируется плазма. Электрическое поле можно создавать, применяя различные источники питания, такие как источник постоянного тока, источник переменного тока, источник высокочастотного излучения и т.д.

Разряд в постоянном электрическом поле

Плазма в разрядах постоянного тока обычно формируется в закрытых разрядных трубках с использованием внутренних электродов (рис. 1.1). В зависимости от приложенного напряжения, разрядного тока и давления могут быть получены различные типы разрядов и плазмы: таунсендовский, коронный, тлеющий, дуговой разряды (рис. 1.2).

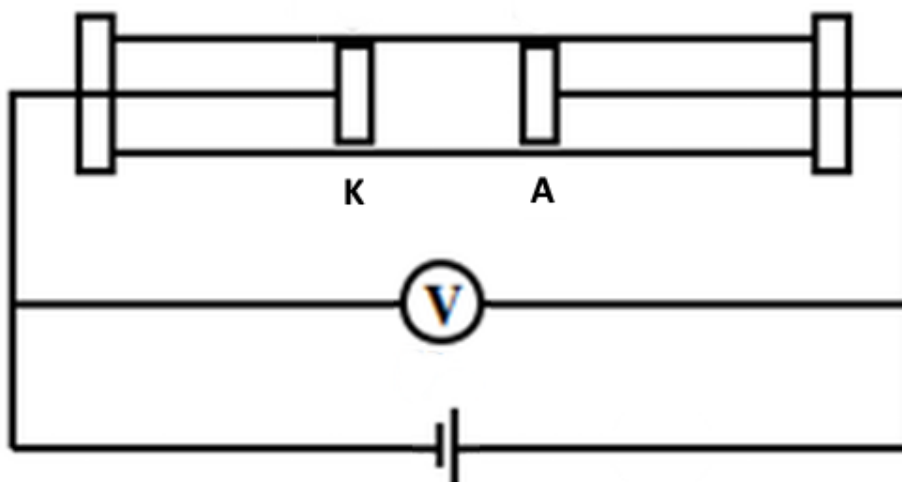


Рисунок 1.1 — Блок-схема газоразрядной установки для генерации плазмы

Основным физическим процессом всех перечисленных разрядов является электрический пробой в газе. Нейтральный газ является изолятором и не проводит электрический ток при наложении электрического поля, независимо от того, насколько оно велико. Однако в газе присутствуют заряженные частицы, которые формируются, например, за счет ионизации частиц газа космическими лучами или другим излучением из окружающей среды. Присутствие заряженных частиц имеет решающее значение в электрическом разряде, поскольку они могут быть ускорены до высоких энергий, чтобы обеспечить ионизирующее столкновение и, следовательно, новые заряженные частицы. Таким образом формируется электронная лавина и происходит электрический пробой. Без присутствия заряженных частиц в межэлектродном пространстве электрический разряд невозможен.

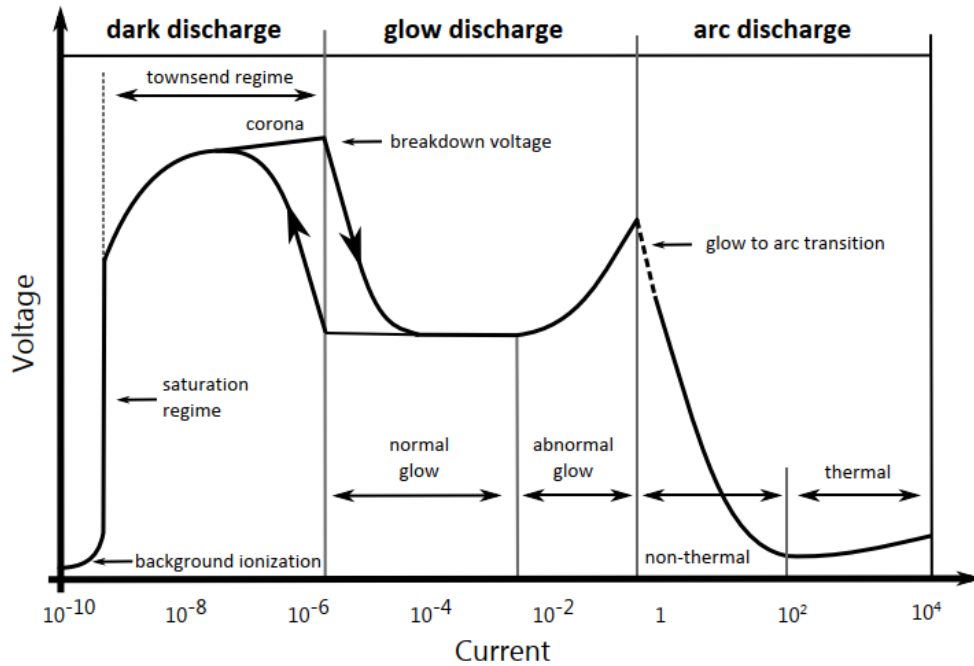


Рисунок 1.2 — Вольт-амперная характеристика газовых разрядов [30]

Тип получаемого разряда будет зависеть от величины тока разряда, который можно регулировать ограничительным резистором R в цепи источника постоянного тока. Соответственно, можно выделить три типа разряда, которые можно получить, регулируя ток:

- Коронный разряд (10^{-7} - 10^{-5} А)
- Тлеющий разряд (10^{-5} - 1 А)
- Дуговой разряд (> 1 А)

Коронный разряд

Коронные разряды представляют собой плазму, возникающую в результате сильного неоднородного электрического поля (> 30 кВ/см), окружающего острый электрод под напряжением. Схема генерации коронного разряда обычно имеют форму двух противоположных электропроводящих электродов, разделенных промежутком, содержащим газ, в котором генерируется плазма. Процесс ионизации создает световую корону вокруг острого электрода, поэтому этот разряд называется «коронным». Коронные разряды являются слабыми разрядами с низкой плотностью электронов (10^8 см $^{-3}$) и ионов [31]. После пробоя, ток разряда обычно поддерживается на уровне нескольких мкА. Такого рода разряды широко используются в качестве химических реакторов для обработки поверхности различных материалов.

Помимо традиционного применения плазмы коронного разряда для обработки материалов, например, полимеров [32], он также успешно может быть использован для модификации оптических материалов с целью изменения их структурных и люминесцентных свойств. Например, в работе [33] исследовано влияние плазмы коронного разряда на структурные и фотолюминесцентные свойства нанокompозитов на основе полипропилена и наночастиц диоксида циркония. Было показано, что после воздействия плазмы коронного разряда наблюдалось сглаживание структуры нанокompозита и накопление электрических зарядов на границе компонентов нанокompозита, что приводило к высокому внутреннему локальному полю. За счет этого наблюдалась значительное увеличение интенсивности люминесценции (рис. 1.3).

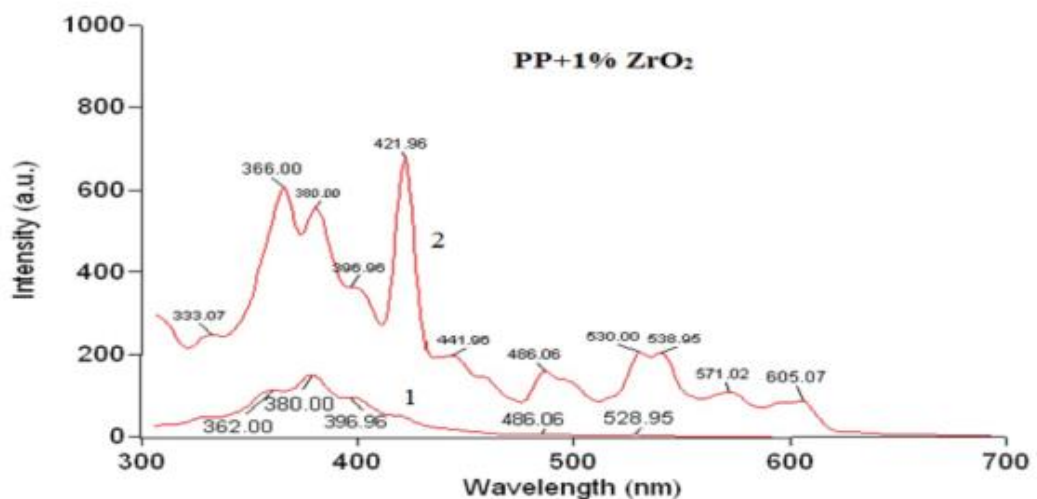


Рисунок 1.3 — Спектры люминесценции нанокompозита на основе полипропилена и наночастиц диоксида циркония до (1) и после (2) воздействия коронного разряда [33]

Коронный разряд также может быть использован в процессах формирования тонких пленок. Так в работе [34] продемонстрирован способ формирования тонкой пленки оксида цинка (ZnO) методом химического осаждения. Плазма коронного разряда использовалась как генератор озона (O_3) для того, чтобы получить единообразную кристаллическую структуру в тонких пленках ZnO (рис. 1.4).

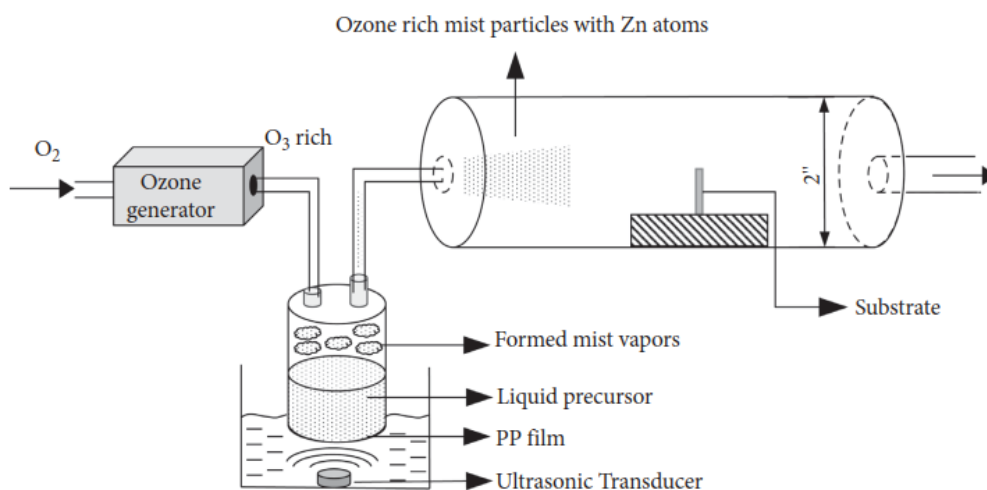


Рисунок 1.4 — Схема формирования тонких пленок ZnO методом химического осаждения с использованием коронного разряда [34]

Несмотря на то, что плазма коронного разряда является рабочим и экологически безопасным методом обработки поверхности и генерации озона, она все еще не получила большого распространения. В первую очередь это связано с некоторыми недостатками такого разряда, такими как неравномерность и энергетические затраты. Помимо этого, объем коронного разряда небольшой, и соответственно обрабатываемая поверхность очень мала.

Тлеющий разряд

Тлеющий разряд постоянного тока является одним из первых методов формирования низкотемпературной плазмы. Традиционно разряд формируется между двумя электродами при пониженном форвакуумном давлении $\sim 10^{-1}$ -10 Па. Для поддержания классического нормального разряда требуется небольшое напряжение (100-1000 В) и ток (10^{-5} -1 А). Электронная температура плазмы тлеющего разряда находится в диапазоне 1-2 эВ с электронной плотностью около 10^6 - 10^8 см⁻³, а температура ионов и атомов близка к комнатной. Однако, это усредненные значения электронной температуры, которая может быть на порядок выше в зависимости от условий поддержания разряда и особенностей пространственной структуры. Дополнительные физические параметры тлеющего разряда постоянного тока представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Основные физические параметры тлеющего разряда постоянного тока [35]

Параметр	Минимальное значение	Характерное значение	Максимальное значение
Давление (мм.рт.ст)	10^{-6}	0.5	760
Напряжение (В)	100	1000	50000
Ток (А)	10^{-4}	0.5	20
Электронная плотность (м^{-3})	10^{14}	$5 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{18}$
Кинетическая энергия электрона (эВ)	1	2	5

Тлеющий разряд при пониженном давлении характеризуется определенной пространственной структурой, которую можно разделить на области по интенсивности свечения (рис. 1.5). Этими областями являются астоново свечение, катодное свечение, катодное темное пространство, отрицательное свечение, фарадеево темное пространство, положительный столб и анодное свечение [25]. Среди всех этих областей отрицательное свечение и положительный столб являются наиболее интенсивными областями, поскольку обе обладают хорошими световыми свойствами. Плазма, генерируемая в этих областях, может использоваться для применения в формировании люминесцентных сред и модификации материалов.

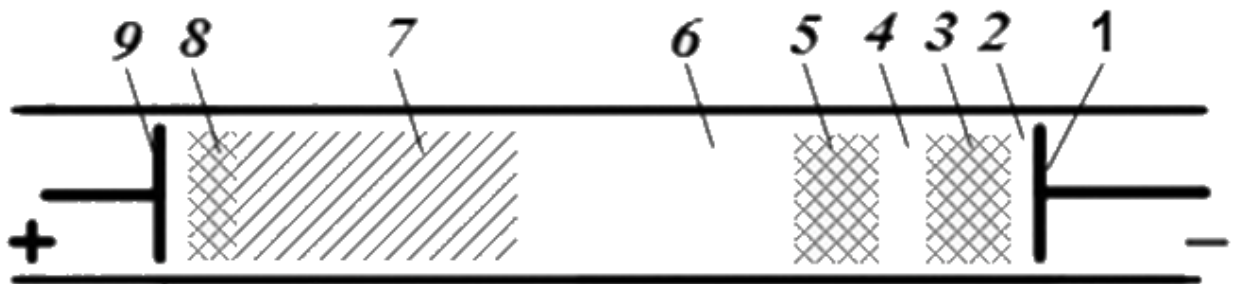


Рисунок 1.5 — Распределение тлеющего разряда и иллюстрация к эксперименту: 1 - катод; 2 - астоново темное пространство; 3 - астоново свечение (катодная пленка, катодный слой); 4 - катодное темное пространство; 5 - катодное (отрицательное, тлеющее) свечение; 6 - фарадеево темное пространство; 7 - положительный столб; 8 - анодная область; 9 - анод.

Физику тлеющего разряда вкратце можно описать следующим образом. Электроны, находящиеся вблизи катода, имеют маленькую кинетическую энергию

(астроново темное пространство (2)). Однако, за счет высокого электрического поля в прикатодной области (катодное падение напряжения) электроны начинают ускоряться и приобретают энергии, достаточные для возбуждения молекул воздуха, за счет чего происходит свечение, эта зона называется астроново свечение (3). Затем электроны приобретают еще большие энергии. Вероятность того, что они будут возбуждать молекулы воздуха – уменьшается, а вероятность ионизации молекул воздуха – возрастает. Этому процессу соответствует зона, называемая катодное темное пространство (4). Конец зоны 4 соответствует снижению электрического поля. Это приводит к тому, что электроны, теряя свою энергию из-за столкновений, снова начинают возбуждать молекулы воздуха. Этому процессу соответствует зона, называемая тлеющее свечение (5). Далее электроны продолжают терять энергию, значения которой недостаточно для возбуждения и тем более для ионизации, поэтому эта область не светит, и называется фарадеево темное пространство (6). Чтобы скомпенсировать заряд в начале и в конце тлеющего разряда, образовывается небольшое увеличение напряженности поля, за счет которого электроны ускоряются и приобретают энергии достаточные для возбуждения молекул воздуха. Так формируется положительный столб (7) представляющий собой слабоионизированную плазму.

Плазма тлеющего разряда используется, в основном, для обработки и модификации материалов [36; 37]. Использование плазмы тлеющего разряда позволило исследователям значительно повысить интенсивность и фотостабильность люминесценции квантовых точек бромида цезия-свинца (CsPbBr_3) [38]. Исследователи в режиме реального времени изучали влияние состава плазмы на люминесценцию перовскитных квантовых точек. Было показано, что аммиачно-силановая плазма ($\text{NH}_3 + \text{SiH}_4$) оказывает меньшее влияние на деградацию квантовых точек CsPbBr_3 в сравнении с кислородной плазмой. Они объясняют это тем, что кислород разрушает нестабильные квантовые точки, а диссоциированные ионы из разрушенных точек мигрируют и агрегируются со стабильными квантовыми точками CsPbBr_3 , что приводит их к росту, тем самым снижая собственную интенсивность фотолюминесценции за счет квантово-размерного эффекта. Аммиачно-силановая плазма применяется для синтеза инкапсулирующих слоев гидрогенизированного аморфного нитрида кремния ($\text{a-SiN}_x\text{:H}$) на квантовых точках CsPbBr_3 . Инкапсулирующие слои $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ обеспечивают долговременную стабильность квантовых точек CsPbBr_3 при воздействии воздуха,

термообработке и погружении в воду. Данная работа является хорошим примером того, что в зависимости от свойств плазмы, которые в данном случае регулируются составом плазмы, можно целенаправленно изменять люминесцентные свойства материалов как в лучшую, так и в худшую сторону.

Дуговой разряд

Дуговой разряд получают в двухэлектродной системе анода и катода, которые подключены к источнику постоянного тока (рис. 1.6). Разряд характеризуется относительно низким катодным падением потенциала (~ 10 В), что заметно отличает его от тлеющего разряда, в котором катодное падение порядка сотен вольт. Дуговой разряд также характеризуется интенсивным свечением, особенно при высоких токах протекания разряда. Основные параметры дугового разряда представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Основные физические параметры дугового разряда постоянного тока [35]

Параметр плазмы	Минимальное значение	Максимальное значение
Давление (Па)	10^{-1}	10^5
Напряжение (В)	50	100
Ток (А)	1	50
Электронная плотность (м^{-3})	10^{20}	10^{21}
Кинетическая энергия электрона (эВ)	0.2	2

Плазма, создаваемая при зажигании разряда, диссоциирована и находится в термодинамическом равновесии. Температура положительного столба дугового разряда зависит от материала электрода, рабочего газа и плотности тока, но в большинстве случаев > 1000 К.

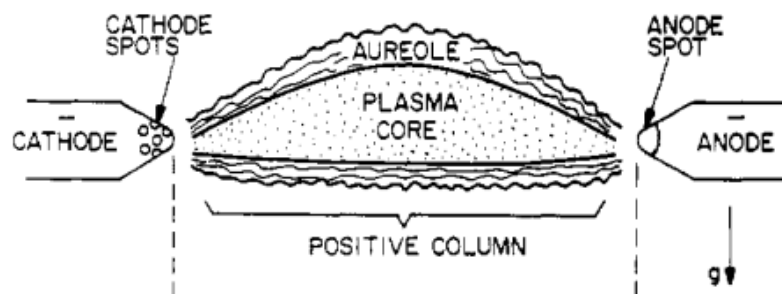


Рисунок 1.6 — Основные области дугового разряда [35]

Непосредственно для создания оптических материалов, плазма дугового разряда в первую очередь была использована для формирования углеродных нанотрубок и наночастиц. Так первая работа по синтезу углеродных нанотрубок дуговым разрядом была проведена в 1991 г. [39]. Принцип синтеза углеродных нанотрубок заключается в следующем. В камере с двумя электродами, где анод заполняется порошкообразным прекурсором углерода, а другой катод обычно является чистым графитовым стержнем, происходит зажигание дуги за счет внешнего источника питания. Ток дуги генерирует плазму высокой температуры более 3000 К, что приводит к сублимации прекурсора углерода. Полученные углеродные агрегаты собираются в газовой фазе и дрейфуют к катоду, где они охлаждаются из-за градиента температуры. После выключения разряда, осадок на катодной области, который теперь содержит углеродные нанотрубки, собирается, очищается и анализируется различным оборудованием, например, электронным микроскопом. Углеродные нанотрубки стали революционным материалов в современных нанотехнологиях за счет превосходных механических, электронных и оптических свойств.

Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор нет четкого понимания механизма роста углеродных нанотрубок, наночастиц, что обусловлено множеством параметров синтеза, которые влияют на рост наноматериалов. Так важную роль при синтезе углеродных наноматериалов является ток, напряжение, частота дуги; газ, давление, температура в камере; геометрия электродов и т.д.

Помимо синтеза нанотрубок, дуговой разряд также может быть использован для синтеза люминесцентных углеродных наноточек. В настоящее время проведено множество работ по их синтезу [40–43]. Однако, на основе анализа этих работ, можно заключить, что дуговой разряд создает недостаточное количество углеродных наночастиц, например, в промышленном масштабе, а также полученный осадок с углеродными наночастицами требует осуществления ряда времязатратных процедур по его очистке, поскольку в нем содержатся нежелательные, сложные частицы и их агрегаты. Также следует отметить, что плазма дугового разряда имеет высокую температуру, что затрудняет ее использование в обработке материалов из-за разрушающего воздействия.

Высокочастотный разряд

В отличие от других рассмотренных способов генерации плазмы, плазма высокочастотного разряда возбуждается и поддерживается за счет высокочастотного внешнего электромагнитного поля (1-100 МГц). Такая плазма может быть возбуждена за счет высокочастотных емкостных или индуктивных разрядов (рис. 1.7).

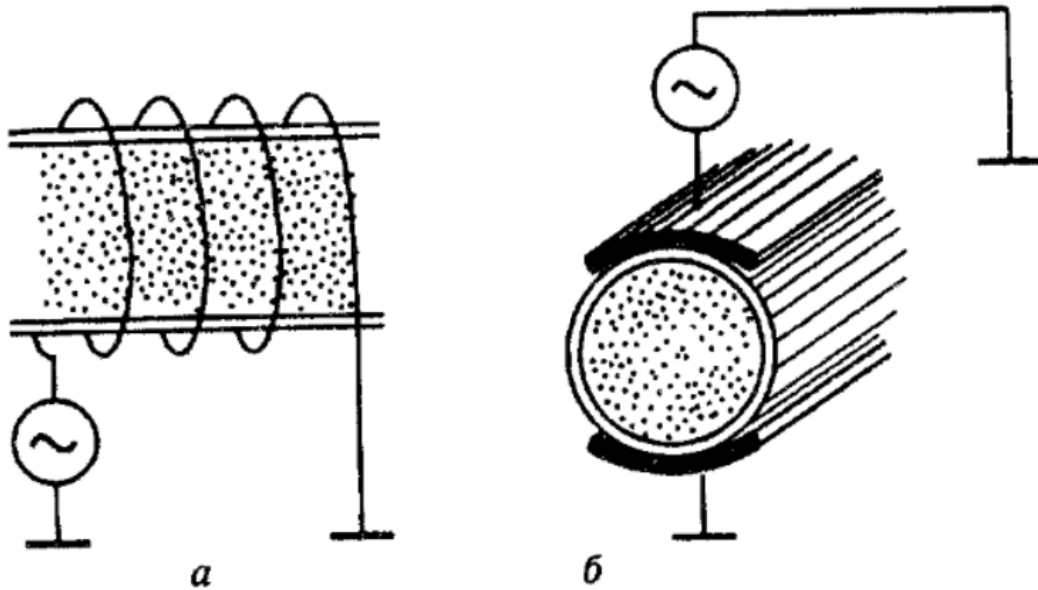


Рисунок 1.7 — Схема возбуждения индукционного (а) и емкостного разрядов (б) [44]

Для генерации плазмы высокочастотным емкостным разрядом необходимо между двумя плоскими электродами разместить диэлектрическую камеру, заполненную газом и подать высокочастотное напряжение на электроды. Основные параметры плазмы, индуцированной емкостным разрядом представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 — Основные физические параметры генерации высокочастотной емкостной плазмы [35]

Параметр	Минимальное значение	Характерное значение	Максимальное значение
Частота (МГц)	0.001	13.56	100
Давление (мм.рт.ст)	$3 \cdot 10^{-3}$	$300 \cdot 10^{-3}$	5
Мощность (Вт)	50	200	500
Плотность тока (мА/см ²)	0.1	3	10
Электронная плотность (м ⁻³)	10^{15}	$5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{17}$
Кинетическая энергия электрона (эВ)	3	5	8

Плазма высокочастотного индуктивного разряда формируется в диэлектрической трубке, которая размещена в катушке-соленоиде. При пропускании высокочастотного тока через катушку, формируется переменное магнитное поле. Под действием переменного магнитного поля индуцируется электрическое поле, ускоряющее электроны в трубке, в результате чего формируется плазма. Основные параметры плазмы, индуцированной индуктивным разрядом представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 — Основные физические параметры генерации высокочастотной индуктивной плазмы [35]

Параметр	Минимальное значение	Характерное значение	Максимальное значение
Частота (МГц)	0.01	13.56	100
Давление (мм.рт.ст)	10	760	7600
Мощность (кВт)	50	200	500
Температура газа (К)	10^3	10^4	$2 \cdot 10^4$

Плазма высокочастотного емкостного и индуктивного разрядов успешно применяется для напыления тонких пленок, плазменного травления, а также как источник ионов в масс-спектрографии [45; 46]. Так, например, в работе [47] исследована люминесценция нанопленок кремния, полученных плазменно-химическим осаждением из газовой фазы. Нанопленки кремния наносились на стеклянную подложку с помощью разложения смесей газа $\text{SiF}_4/\text{SiH}_4/\text{H}_2$ в индуктивно-связанном реакторе высокочастотным тлеющим разрядом (13,56 МГц). В работе наблюдается люминесценция нанопленок кремния и предложены способы ее усиления в зависимости от температуры и кислородного воздействия.

Плазма, формируемая высокочастотными разрядами, характеризуется рядом достоинств в сравнении с газоразрядной плазмой постоянного тока. В первую очередь это возможность формировать плазму без активных электродов, что позволяет избежать заполнения плазмы металлическими парами. К преимуществам можно также отнести возможность генерации плазмы в различных формах и размерах, что обеспечивает гибкость при проведении тех или иных экспериментов, а также высокую электронную плотность.

Микроволновый разряд

Микроволновый разряд — это электрический разряд, генерируемый электромагнитными волнами с частотой более 300 МГц. Наиболее используемая частота возбуждения микроволнового разряда составляет 2,45 ГГц. Такие разряды могут быть использованы для генерации квазиравновесной и неравновесной плазмы. Рабочее давление может варьироваться в широких пределах от 100 Па до атмосферного, а электронная плотность, соответственно, от 10^8 до 10^{15} см⁻³. Плазма, генерируемая микроволнами, обычно обладает высокой электронной кинетической температурой от 5 до 15 эВ в сравнении с плазмой постоянного тока. Благодаря более высокой кинетической температуре электронов и низкому давлению микроволновые разряды обладают более высокой долей ионизации и диссоциации, чем разряды постоянного тока и ВЧ, что является значительным преимуществом в различных плазмохимических применениях. Помимо этого, микроволновая плазма имеет интенсивное излучение в ультрафиолетовой области, что может быть использовано для поверхностной модификации материалов [35].

Создание тонких a-SiOC:H оксикарбидных люминесцентных пленок реактивным магнетронным распылением мишени Si или SiC в потоке газов Ar/CH₄/O₂, было исследовано в работе [48]. Была обнаружена интенсивная фотолюминесценция в пленках a-SiOC:H при комнатной температуре при осаждении смесью газа с высоким содержанием углерода. Авторы считают, что люминесценция пленок вызвана углеродным нанокластерами, диспергированным в структуру, наподобие углеродных наноточек.

Среди основных преимуществ использования плазмы микроволнового разряда можно назвать относительную простоту получения плазмы, возможность генерации в широких пределах давления, генерация как квазиравновесной, так и неравновесной плазмы, возможность создания плазмы в безэлектродных системах и т.д. [49].

Барьерный разряд

Барьерный разряд — это электрический разряд переменного тока, который формирует термодинамическую, неравновесную плазму между двумя электродами, по крайней мере один из которых покрыт диэлектрическим слоем (керамика, стекло) (рис. 1.8). Электронная плотность плазмы барьерного разряда около $\sim 10^{10}$ см⁻³.

Прикладываемое переменное напряжение варьируется в пределах 1-100 кВ, а частота работы от сотни герц до нескольких мегагерц.

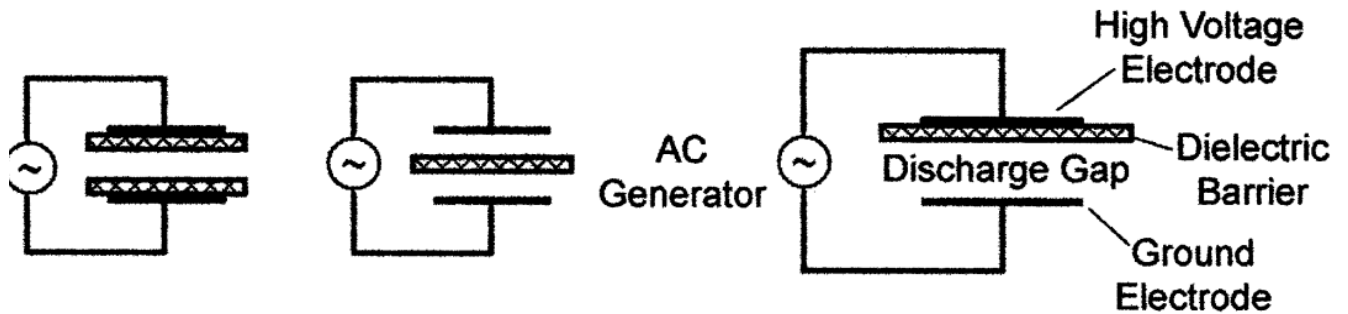


Рисунок 1.8 — Основные конфигурации устройств для получения барьерного разряда [50]

Высокое переменное напряжение на электродах барьерного разряда приводит к электрической поляризации диэлектрического барьера, тем самым обеспечивая протекание токов смещения между электродами. При достаточно высоком напряжении в газе возникает барьерный разряд. Без диэлектрика при тех же условиях образовался бы искровой или дуговой разряд.

В качестве примера использования плазмы барьерного разряда для создания люминесцирующих сред можно указать работу, в которой исследуется формирование тонкого люминесцирующего слоя в широкозонных кристаллах [51]. В этой работе исследован механизм образования центров окраски в тонком приповерхностном слое кристалла LiF под действием барьерного разряда в воздухе атмосферного давления. Толщина окрашенного слоя составила $\sim 3,3$ мкм. Авторами было показано, что механизм образования центров окраски – фотонный, а именно за счет ВУФ излучения. Использование плазмы барьерного разряда в этой работе позволяет получить лишь небольшие концентрации люминесцентных дефектов, они неравномерно распределены на поверхности, присутствует градиент. Этот метод может быть использован там, где необходима низкая концентрация дефектов, например, для изучения люминесцентных свойств одиночных центров окраски на границе раздела.

Другим примером использования плазмы барьерного разряда для создания люминесцентных сред может служить работа по синтезу люминесцентных наночастиц [52]. В работе был исследован новый метод синтеза люминесцентных наночастиц

карбида кремния плазмой барьерного разряда. Наночастицы карбида кремния были синтезированы из раствора (3-Аминопропил) триметоксисилана. Авторы показали, что интенсивная люминесценция наночастиц получается только в случае добавления в раствор пероксида водорода (H_2O_2) (рис. 1.9).

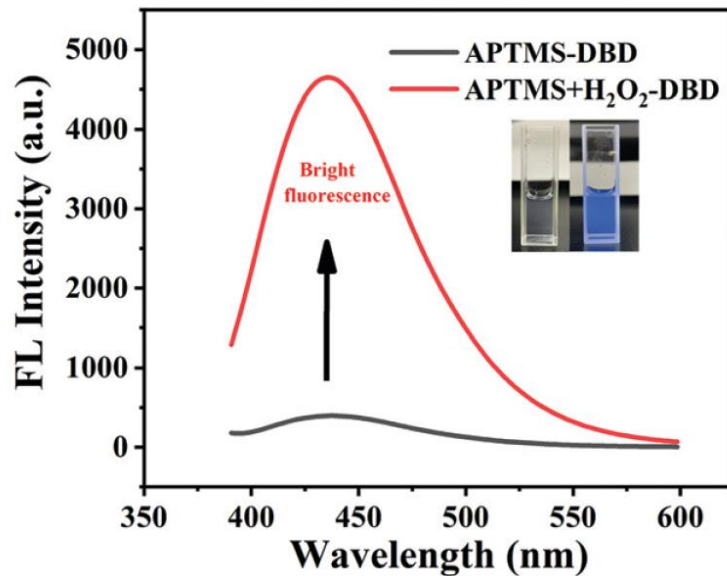


Рисунок 1.9 —. Фотолюминесценция наночастиц карбида кремния в растворе с (красная кривая) и без (черная кривая) H_2O_2 [52]

Пероксид водорода играет важную роль для синтеза -ОН функциональной группы, которая является промежуточным продуктом для окисления (3-Аминопропил) триметоксисилана. В итоге, наблюдаемая люминесценция — это результат наличия кислородсодержащих функциональных групп на поверхности наночастиц.

Предложенный авторами метод синтеза люминесцентных наночастиц карбида кремния плазмой барьерного разряда является эффективным. Однако он требует ряд дополнительных процедур по очистке раствора для удаления крупных частиц, а также химически опасных и токсичных реагентов для синтеза, что усложняет и повышает стоимость производства. Существуют более эффективные методы синтеза наночастиц на экологичной основе с использованием плазмы, люминесценция которых также находится в синей области.

Среди достоинств использования плазмы барьерного разряда можно отметить более равномерную и скоростную обработку больших площадей материалов, чем, например, при использовании плазмы коронного разряда; широкий выбор геометрии

электродов как по форме, так и по межэлектродному пространству; возможность работать без использования вакуумных систем, что снижает затраты на приобретение оборудования и техническое обслуживание.

Электронно-индуцированная плазма

Плазма, генерируемая электронным пучком, создается путем введения высокоэнергетического электронного пучка в камеру с газом при давлении $\sim 1-100$ Па, атомы и молекулы которого возбуждаются, ионизируются и диссоциируются при взаимодействии с ускоренными электронами (рис. 1.10). Образовавшаяся плазма характеризуется высокой плотностью ($10^{10}-10^{11}$ см $^{-3}$) и низкой электронной температурой ($T_e < 1$ эВ) [53]. Параметры плазмы можно регулировать током электронного пучка, ускоряющим напряжением, давлением газа и формой пучка.

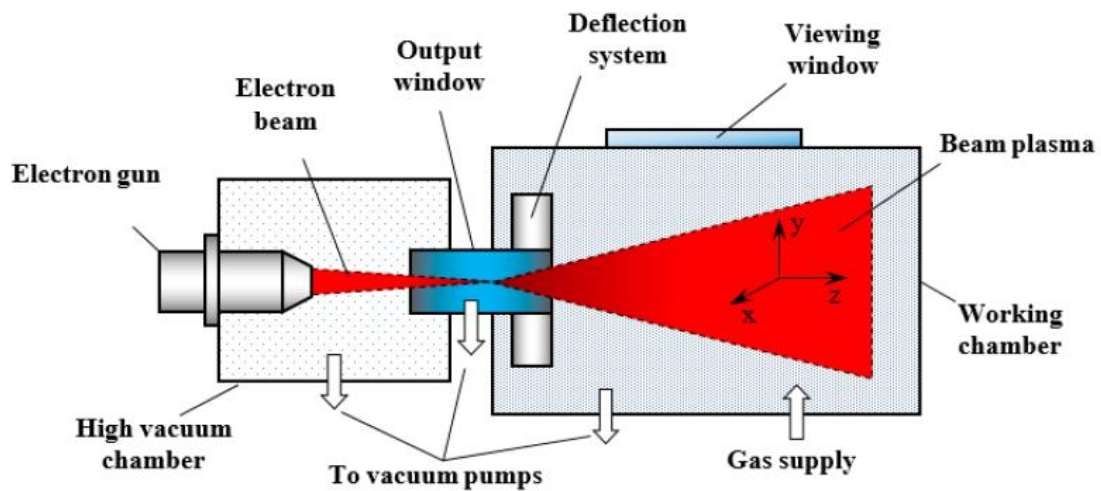


Рисунок 1.10 — Принципиальная схема электронно-лучевого плазменного реактора [54]

Среди преимуществ формирования плазмы электронным пучком в первую очередь нужно отметить высокую эффективность передачи энергии при воздействии на газовый объем, широкий выбор газового состава камеры и возможность обработки материалов большой площади [54; 55]. К недостаткам же можно отнести необходимость использования вакуумного оборудования.

Лазерно-индуцированная плазма

Лазерно-индуцированная плазма — это плазма, образующаяся в результате взаимодействия лазерных импульсов высокой энергии ($>10^{17}$ Вт/см 2) с веществом. За

счет взаимодействия интенсивных и коротких лазерных импульсов с поверхностью материалов мгновенно происходит его возбуждение, ионизация и испарение, образуется так называемый плазменный «факел» (рис. 1.11). Он состоит из трех основных частей. На стыке взаимодействия лазерного импульса с материалом находится самая горячая и самая плотная часть плазмы, называемая ядром; в этой области материал в основном находится в ионизированном состоянии из-за высоких температур. Внутри ядра, примыкающего к поверхности материала, существует так называемый слой Кнудсена толщиной, равной нескольким длинам свободного пробега. Слой Кнудсена определяется как область, в которой частицы достигают равновесного распределения скоростей. В средней области плазмы сосуществуют ионы и нейтральные атомы и молекулы. Самая внешняя область плазмы относительно холодная. За ней находится фронт ударной волны, возникающий за счет взрывного разлета плазмы [56]. Средняя электронная температура T_e в первую очередь определяется мощностью и длиной волны лазерного импульса.

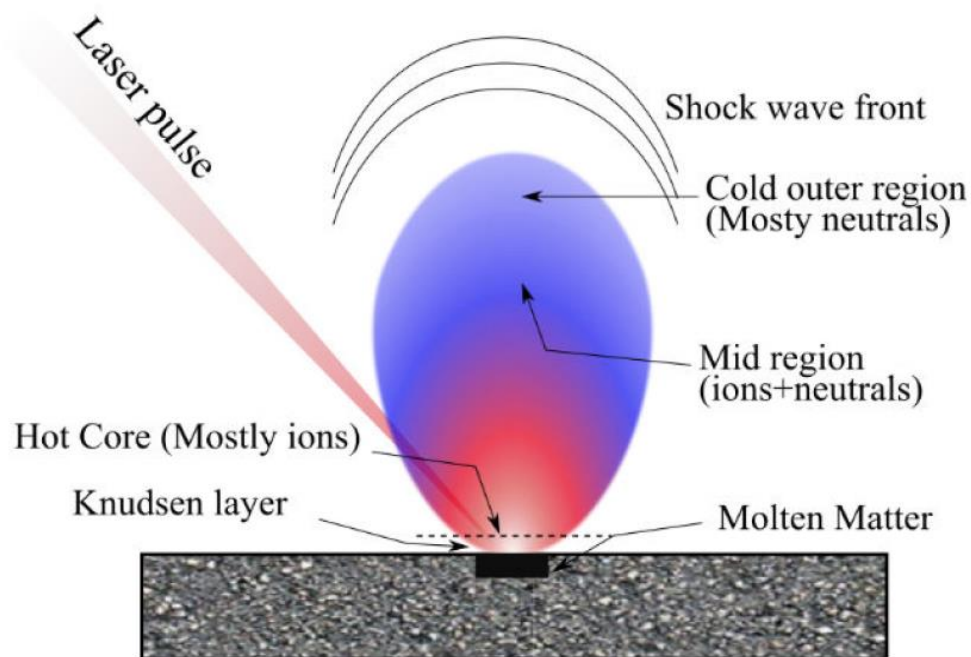


Рисунок 1.11— Схематичная иллюстрация лазерно-индуцированной плазмы [56]

В результате взаимодействия лазерных импульсов с веществом может происходить абляция материала, испускание высокоэнергетических частиц, а также испускание излучения в диапазоне от видимого до жесткого рентгеновского излучения в зависимости от интенсивности лазерного излучения. Благодаря этому лазерно-индуцированная плазма применяется в ультрафиолетовой литографии [57] и как

источник рентгеновского излучения [58]. В последнем примере, рентгеновское излучение в плазме формируется за счет столкновения электронов, ускоренных лазерным полем, с ионами и нейтральными атомами в плазме или с атомами мишени. В таком случае может произойти генерация тормозного рентгеновского излучения, когда ускоренные электроны теряют энергию при взаимодействии с атомами мишени или характеристическое рентгеновское излучение, когда ускоренные электроны в глубине мишени сталкиваясь с атомами выбивают электрон с внутренней оболочки атома, что способствует переходу электрона с более высокой атомной оболочки на образовавшуюся вакансию, в результате чего испускается Оже электрон или фотон с энергией, соответствующей разнице энергий между уровнями перехода.

В качестве примера использования лазерной плазмы для создания люминесцирующих сред можно назвать работу [59], в которой показан способ получения люминесцентного слоя на основе F_2 центров окраски кристалла LiF. Окрашивание кристалла происходило за счет низкоэнергетичных квантов рентгеновского излучения, формируемых при взаимодействии высокоинтенсивных сфокусированных лазерных импульсов с медной пластиной. Авторам удалось достичь, на тот момент времени, предельно высоких концентраций F_2 центров ($N \cong 1,1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$) при толщине окрашенного слоя ~ 4 мкм.

Данный способ является эффективным и может быть применен к другим средам для создания различных люминесцентных дефектов в тонких слоях. Однако данный способ имеет ряд недостатков: необходимость использования систем защиты от рентгеновского излучения и оборудования для поддержания высокого вакуума.

Плазмотрон

Плазмотрон состоит из двух высоковольтных электродов, между которыми протекает разряд при атмосферном давлении под действием высокого напряжения. Электроды плазмотрона обычно разделены между собой диэлектрическим материалом. В отличие от других плазменных разрядов, плазма которых формируется в основном в межэлектродном пространстве, за счет потока газа (обычно гелия, аргона) через межэлектродное пространство, на выходе плазмотрона формируется плазменный факел, длина которого может варьироваться в широких пределах. Формирование плазмы на определенном расстоянии от выходного электрода, в которой температура близка к

комнатной, позволяет использовать плазматрон для дистанционной модификации поверхности и синтеза наноматериалов. В настоящий момент существуют различные конфигурации плазматронов, некоторые из них представлены на рисунке 1.12.

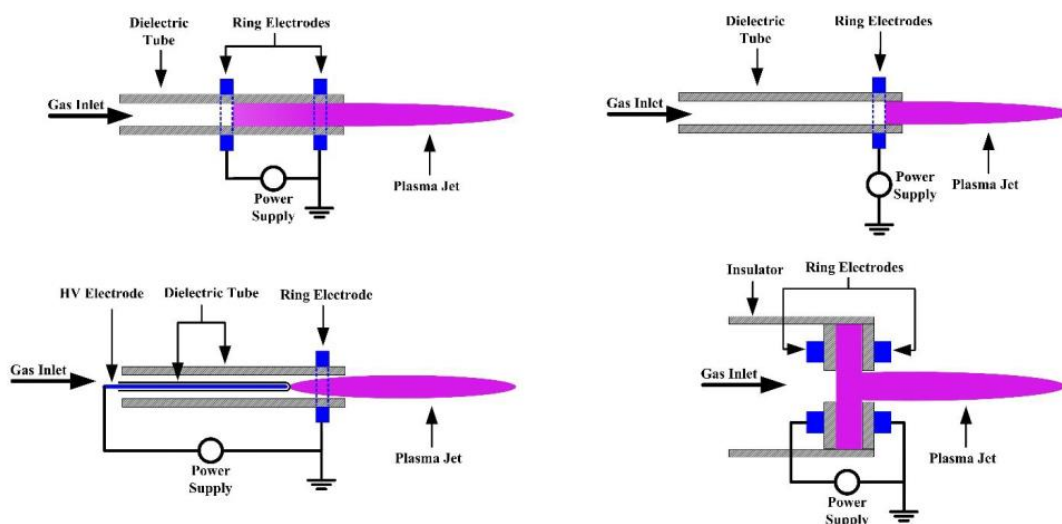


Рисунок 1.12— Разные конфигурации плазматронов [6]

Воздушно-плазменный факел формируется за счет движения газового потока через электродную систему. Распространение этой плазмы в пространстве определяется переносом активных частиц с длительным временем жизни [60; 61]. Механизмы разряда и связь электрических параметров с характеристиками плазмы, особенно для плазматронов с газами воздуха и азота, работающих при постоянном токе, до сих пор изучены лишь частично [61].

Достоинствами использования плазматронов для синтеза и модификации материалов является возможность проведения дистанционной обработки при атмосферном давлении, безопасность работы и обилие разных радикалов, заряженных частиц. За счет использования таких инертных газов как, например, He или Ar, можно снизить напряжение пробоя и получить более стабильный разряд. К недостаткам можно отнести локально-ограниченную область обработки материалов, необходимость работы с высоким напряжением.

1.2 Основные механизмы образования люминесцирующих сред в плазме

Единого механизма формирования люминесцирующих слоёв и наночастиц в плазме не существует. Поскольку образование тех или иных центров люминесценции в среде будет зависеть как от свойств самой среды, так и от процессов, протекающих в

плазме. Можно выделить следующие механизмы образования люминесцирующих сред в плазме:

- фотонный механизм;
- электронно-индуцированный механизм;
- механизм синтеза наночастиц;
- механизмы поверхностной функционализации и допирования наночастиц.

Фотонный механизм

Этот механизм обусловлен процессами генерации в плазме фотонов высоких энергий.

В плазме за счет неупругих взаимодействий электрона с частицами газа формируются возбужденные атомы и молекулы, которые после определенного времени жизни в возбужденном состоянии переходят в основное с испусканием кванта электромагнитного излучения. За счет процессов девозбуждения и излучательной рекомбинации помимо фотонов в видимой области могут формироваться фотоны в УФ и ВУФ диапазонах, соответственно. Фотоны в УФ области способны формировать центры люминесценции в определенных оптических средах.

Помимо фотонов в видимом и УФ диапазонах в плазме также формируется рентгеновское излучение. Генерация рентгеновского излучения преимущественно осуществляется в высокотемпературной плазме, поскольку генерация обеспечивается взаимодействием «горячих» электронов с частицами плазмы или среды (мишени). Одним из эффективных способов генерации рентгеновского излучения плазмой является лазерно-индуцированная плазма [58; 62–64].

Электронно-индуцированный механизм

В процессах формирования и поддержания плазмы важную роль играют ускоренные электроны и ионы. Их энергия может варьироваться в широких пределах и зависит от способов и условий генерации. За счет взаимодействия ускоренных электронов и ионов с веществом исследуемого образца происходят изменение его свойств, в том числе оптических. Таким образом, при размещении материала в плазме будет происходить модификация его поверхности за счет бомбардировки ускоренными частицами. В таком случае, например, можно создать точечные люминесцентные дефекты в кристаллах, если энергия заряженных частиц больше определенного порога.

Источники электронов, необходимых для реализации подобных технологий, тоже могут быть получены из плазмы (рис 1.13). Такие плазменные источники электронов способны формировать электронные пучки в диапазоне давлений 1–100 Па при использовании всего одной механической (форвакуумной) ступени откачки. Плазма создается тлеющим разрядом с полым катодом 1. С границы плазмы электроны выводятся через отверстия перфорированного электрода 2 через анод 3, формируя ускоренный электронный пучок 5. Магнитная линза 6 фокусирует пучок до диаметра 1 см на поверхности токосъемника 7, заземленного через амперметр [65].

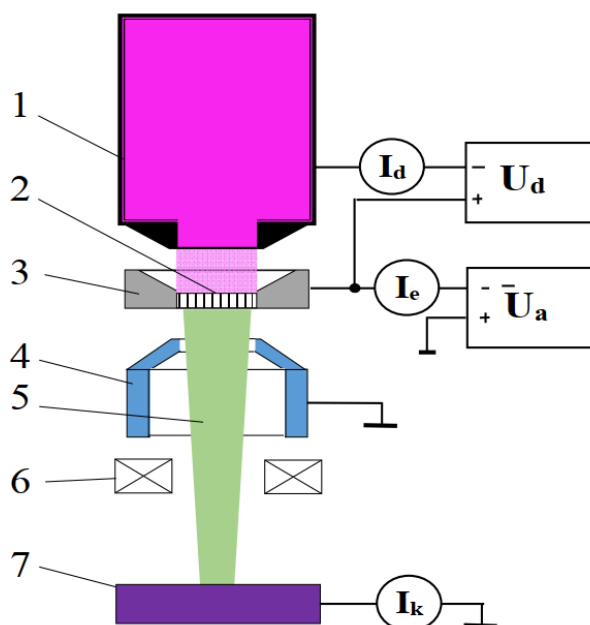


Рисунок 1.13— Схема форвакуумного плазменного источника электронов: 1 – полый катод, 2 – перфорированный электрод, 3 – анод, 4 – ускоряющий электрод, 5 – электронный пучок, 6 – фокусирующая система, 7 – токосъемник [65]

Таким образом, плазменный форвакуумный источник ускоренных электронов является удобным инструментом для поверхностной модификации материалов, в том числе для создания люминесцирующих сред.

Механизм синтеза наночастиц

С помощью плазмы можно синтезировать наночастицы, которые будут обладать люминесцентными свойствами за счет так называемого квантово-размерного эффекта [66; 67]. Физический смысл этого эффекта заключается в следующем, при уменьшении частицы до наноразмерного масштаба (<20 нм) наблюдается увеличение ширины

запрещенной зоны (рис. 1.14). Соответственно, в таких наночастицах можно наблюдать внутризонную люминесценцию и варьировать спектр излучения в широких пределах.

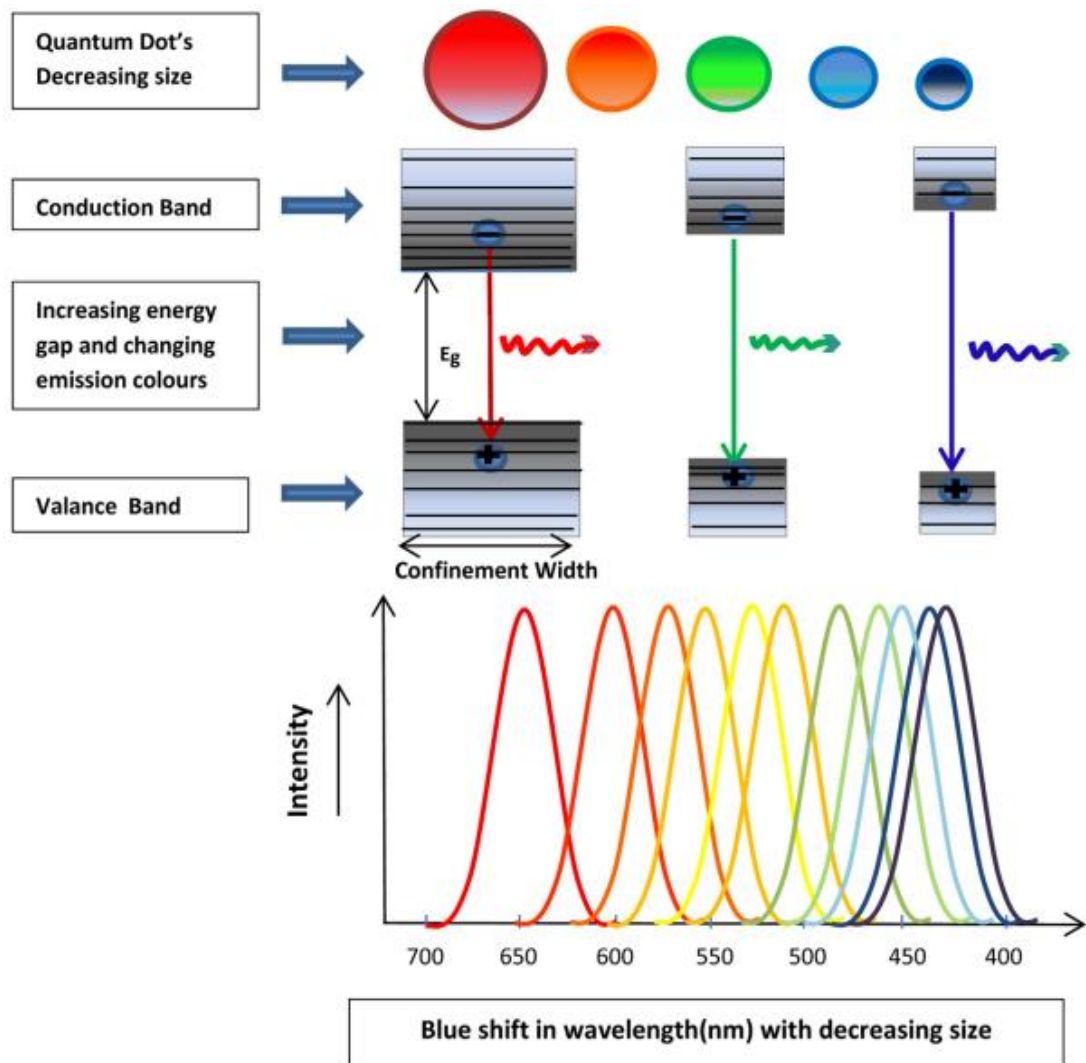


Рисунок 1.14— Иллюстрация квантово-размерного эффекта [67]

Границей с которой начинает наблюдаться квантово-размерный эффект зависит от боровского радиуса экситона. Ниже боровского радиуса экситона происходит расщепление энергетических уровней. В результате оптическая ширина запрещенной зоны становится больше. Соответственно, частицы с большим боровским радиусом экситона будут демонстрировать значительные размерные эффекты, чем для наночастиц ниже этого значения. Зависимость ширины запрещенной зоны от этих факторов объясняется с использованием полуэмпирического приближения эффективной массы [68]. Хорошим примером люминесценции частиц за счет квантово-размерного эффекта является работа по квантовым точкам CdSe/ZnS [69].

В настоящий момент существует множество способов синтеза наночастиц. Условно способы делят на 2 категории: «сверху-вниз» (Top-Down) и «снизу-вверх» (Bottom-Up) способы. Следует отметить, что присутствуют гибридные способы синтеза наночастиц, т.е. объединение этих двух способов.

Под «Сверху-вниз» методом подразумевается измельчение объемного материала на наноразмерные структуры и частицы. Этот метод хорошо подходит для формирования тонких пленок и наночастиц более 100 нм. Недостатком данного метода является широкое распределение частиц по размеру, присутствие разных примесей и структурных дефектов на поверхности частиц. К «Сверху-вниз» методам синтеза наночастиц, в нашем контексте, можно отнести использование плазмы дугового разряда.

Метод «Снизу-вверх» является противоположны предыдущему и заключается в создании более крупных наноструктур из более мелких «строительных» блоков, таких как атомы и молекулы. Достоинством этого метода является достижение более низкоразмерных и единообразных структур, также он менее затратный.

Важным вопросом при изучении синтеза наночастиц являются их механизмы нуклеации и кластеризации.

Нуклеация наночастиц это процесс формирования наноструктур как в кристаллической так или аморфной форме из газовой, плазменной и жидких фазах. Формирование наночастиц в плазме следует рассматривать как химический процесс кластеризации, а не с помощью классической теории гомогенной нуклеации [70; 71]. В первом случае кластеризация происходит за счет разных реакций радикалов и химических соединений, а во втором случае формирование кластеров происходит из пересыщенного пара, т.е. за счет конденсации мономеров.

Нуклеация является начальным процессом формирования наночастицы на котором образуются нейтральные и отрицательные нанокластеры. Электроны плазмы способны эффективно диссоциировать молекулы газа или прекурсора, а образующиеся нейтральные и заряженные радикалы становятся ключевыми частицами в формировании наночастиц. Под кластеризацией подразумевается рост крупных частиц за счет коагуляции первоначальных нейтральных частиц и кластеров. Этот процесс продолжается до тех пор, пока все частицы не будут иметь отрицательный заряд. Благодаря этим процессам под действием плазмы можно сформировать наночастицы,

люминесценция которых обусловлена квантово-размерным эффектом. Однако это далеко не единственный механизм люминесценции наночастиц.

Механизмы поверхностной функционализации и допирования наночастиц

Помимо люминесценции наночастиц за счет квантово-размерного эффекта она также может быть обусловлена поверхностной функционализацией и\или допированием микро, -наночастиц.

Под поверхностной функционализацией материалов подразумевается модификация их поверхности для придания им физических, химических или биологических свойств, отличных от тех, которыми они изначально обладали. За счет процессов, протекающих в плазме, формируются химически активные частицы в газовой фазе. Изменение свойств материалов происходит за счет взаимодействия химических активных функциональных групп с поверхностью вещества. В плазме формируются множество функциональных групп. Их состав и концентрация определяется средой и условиями генерации плазмы. Так плазма с газами кислорода, водорода, аммиака и в том числе воздуха может генерировать карбоксильные, гидроксильные, амино-функциональные группы на поверхности обрабатываемого материала [72].

Если в случае квантово-размерного эффекта, где изменяется ширина запрещенной зоны частиц, люминесценция обусловлена внутризонными переходами, то в случае частиц с функциональными группами на их поверхности, люминесценция обусловлена созданием поверхностных состояний в запрещенной зоне, на которых происходят излучательные переходы. В качестве примера на рисунке 1.15 представлены механизмы формирования люминесценции углеродных наноточек. Сформированные поверхностные состояния могут значительно влиять на оптические свойства материалов, степень влияния будет определяться как химической природой поверхностных функциональных групп, так и свойствами самого вещества.

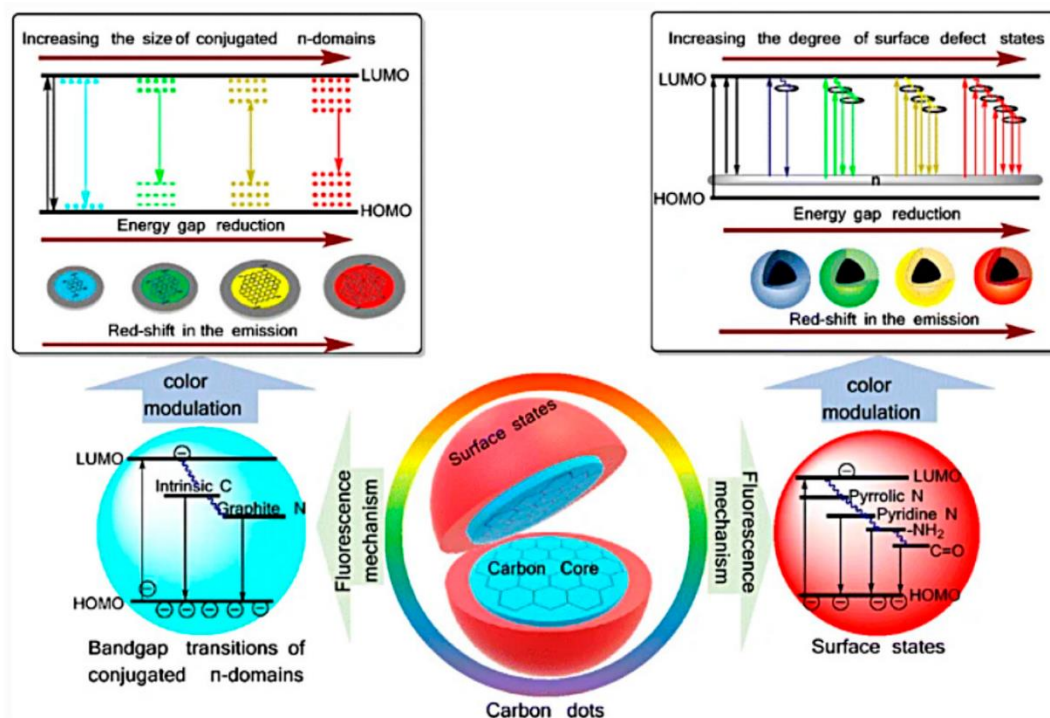


Рисунок 1.15 — Механизмы фотолюминесценции УНТ: слева – квантово-размерный эффект, справа – поверхностная функционализация наночастиц [73]

Поверхностная функционализация наночастиц может быть, как полезной, так и нежелательной. Это определяется свойствами материала, составом функциональных групп и способами синтеза частиц. Например, поверхностная функционализация частиц может положительно сказаться на интенсивности люминесценции [74; 75]. С другой стороны, в определенных задачах требуется узкий спектр излучения люминесценции, который можно получить за счет наночастиц единого размера, соответственно поверхностная функционализация будет нежелательной.

Поверхностная функционализация частиц является мощным инструментом для подстройки люминесцентных свойств веществ для конкретных задач и интенсивно исследуется в настоящий момент.

Допирование

Люминесцентные частицы также могут быть созданы за счет преднамеренного введения примеси в их структуру, т.е. допирование. Введение примеси на поверхность или структуру частиц может привести к формированию уровней внутри запрещенной зоны, между которыми будут осуществляться излучательные переходы, аналогично поверхностным состояниям, рассмотренных выше. В настоящий момент предполагается, что в основном примеси включаются в нанокристалл, только если они

могут связываться с его поверхностью в течение роста нанокристаллов [76]. Для этого поверхность должна быть благоприятна для захвата атомов примесей. В этой модели также предполагается, что диффузия легирующей примеси во время роста минимальна.

При использовании плазмы для синтеза наночастиц с примесными атомами происходит следующее. Плазма диссоциирует изначальный газ с легирующей примесью, затем следует включение атома легирующей примеси в ядро нанокристалла или на поверхность нанокристалла. Эта стратегия легирования значительно проще по сравнению с легированием нанокристаллов во время традиционных процессов синтеза в растворе. Соответственно, если создать среду с примесными элементами в процессе плазменного синтеза наночастиц или пленок, то можно получить наноматериалы с примесными центрами в их структуре, которые в том числе могут обладать люминесцентными свойствами. Спектр люминесценции в этом случае можно варьировать в зависимости от свойств примесного элемента и материала.

Например, в работе [77] продемонстрирован плазменный синтез люминесцентных кремниевых наночастиц с примесными элементами фосфора (P) и бора (B). Синтез осуществлялся в низкотемпературной высокочастотной плазме путем пропускания смеси прекурсорного SiH_4 и примесного PH_3 , B_2H_6 газов. Благодаря такому сочетанию авторам удалось достичь более высокого квантового выхода люминесцентных наночастиц, которые они планируют использовать как нетоксичные инфракрасные излучатели в биовизуализации.

В работе [78] рассмотрены основные примесные элементы для их включения в углеродные наночастицы для использования в оптических приложениях, которые также могут быть получены плазменными методами синтеза наночастиц. Плазма лазерного излучения использована для синтеза люминесцентных наночастиц оксида цинка (ZnO) с примесью неодима (Nd) также для инфракрасной биовизуализации [79].

В данной подглаве кратко были рассмотрены основные механизмы, способствующие созданию люминесцирующих сред в плазме. Более детальные механизмы их создания носит частный и узконаправленный характер и выходит за рамки данного обзора. Далее будут рассмотрены методы и способы создания люминесцирующих сред в плазме.

1.3 Выбор направлений исследования

В подглаве 1.1. были рассмотрено множество способов создания люминесцирующих сред плазмой для разных научных и промышленных приложений. На основе анализа работ по созданию люминесцирующих сред в плазме можно выделить следующие перспективные направления исследования:

- Формирование тонких люминесцирующих слоев наноразмерного масштаба;
- Синтез экологичных и биосовместимых люминесцентных наночастиц.

1.3.1 Формирование тонких люминесцирующих слоев наноразмерного масштаба

Интерес к формированию тонких люминесцирующих слоев наноразмерного масштаба обусловлен бурным развитием нанофотоники, в которой важную роль играют наноразмерные излучатели, в том числе с люминесцентными свойствами. Значительное внимание приковано к разработке светостабильных источников одиночных фотонов для твердотельной квантовой обработки информации. В качестве источников одиночных фотонов выступают в первую очередь различные люминесцентные дефекты в кристаллах, например, центры окраски. Такой выбор объясняется тем, что определенные центры окраски в кристаллах имеют уникальные физические и химические свойства, они фотостабильны и способны излучать при комнатной температуре. В настоящий момент интенсивно развиваются способы их создания и исследуются наноразмерные эффекты на границе раздела поверхности и газовой среды. В частности, в данное время ведутся работы по формированию так называемых поверхностных люминесцентных дефектов в кристаллах различным ионизирующим излучением [13; 80–82].

На основании этого, первая часть диссертационной работы посвящена исследованию формирования поверхностного люминесцирующего слоя на основе центров окраски в кристаллах фторида лития (LiF) в плазме тлеющего разряда.

Выбор такого исследования обусловлен следующими причинами.

Во-первых, несмотря на широкое применение тлеющего разряда в разных приложениях, не очевидна возможность и механизмы формирования центров окраски в одном из самом широкозонном щелочно-галогенидном кристалле - LiF при размещении его в плазме тлеющего разряда из-за его особенностей структуры и процессов, протекающих в нем.

Во-вторых, в случае формирования центров окраски в кристаллах LiF необходимо исследовать их на поверхности границе раздела, поскольку поверхностные центры окраски могут иметь отличающиеся люминесцентные свойства за счет размерного эффекта.

Причины, по которым мы выбрали в качестве объекта исследования щелочно-галогидный кристалл - фторид лития (LiF) для облучения в плазме тлеющего разряда обусловлен тем, что он обладает хорошими физическими и оптическими свойствами, а именно

- процессы распада электронных возбуждений в кристалле преимущественно протекают с формированием дефектов в нем, а не с передачей энергии излучения в тепло или возникновению собственной люминесценции;
- в нем эффективно образуются стабильные центры окраски, которые имеют высокую эффективность фотолюминесценции в нем при комнатной температуре;
- он негигроскопичен и практически нерастворим в воде.

1.3.2 Синтез экологичных и биосовместимых люминесцентных наночастиц

В настоящий момент ведутся активные исследования по синтезу люминесцентных наночастиц. Для их синтеза в основном используются полупроводниковые материалы, которые имеют ширину запрещенной зоны от 0,5 до 3 эВ, что делает их идеальными материалами для многих электронных и оптических приложений. Однако из-за бурного развития наномедицины количество полупроводниковых материалов для синтеза люминесцентных частиц значительно уменьшается. Поскольку в этом случае необходимо синтезировать биосовместимые и экологичные люминесцентные наночастицы. Для этого можно использовать следующие полупроводниковые материалы: углерод (C), кремний (Si) и германий (Ge). Наночастицы на основе этих материалов имеют свои достоинства и недостатки, но среди этих элементов наибольший интерес представляют углеродные наночастицы. В первую очередь это вызвано их уникальными свойствами, высокой химической и физической стабильностью, а также, что не маловажно, они биологически совместимы с тканями живых организмов.

Несмотря на продолжительное исследование люминесцентных углеродных наночастиц с 2004г., механизм их образования остается дискуссионным, нераскрытым. В первую очередь это вызвано разными методами их синтеза, а также свойствами используемого прекурсора и химических реагентов. В зависимости от этого можно синтезировать углеродные наночастицы с разными люминесцентными свойствами. В этом отношении микроплазменный метод является относительно новым способом синтеза. На данное время существует ограниченное число работ синтеза УНТ микроплазменным методом [20–23]. На основании этих работ можно заключить, что механизм их формирования не раскрыт и требует дальнейшего исследования. Также не раскрыт мультиэкспоненциальный характер люминесценции УНТ, отсутствует соответствие между центрами люминесценции и постоянными времени затухания люминесценции.

Таким образом, вторая часть диссертационной работы будет посвящена синтезу биосовместимых и экологичных люминесцентных углеродных наночастиц микроплазменным методом при атмосферном давлении. Необходимо изучить механизмы синтеза и люминесцентные свойства углеродных наночастиц. Выявить соответствие между центрами люминесценции и временами затухания люминесценции.

1.4 Выводы по главе 1

В главе 1 был проведен литературный обзор применения плазмы для создания люминесцирующих сред. Рассмотрены способы генерации плазмы, механизмы, способствующие формированию люминесцирующих сред, а также различные методы и способы их формирования.

На основе литературного обзора были выбраны следующие перспективные направления исследования:

- Формирование тонких люминесцирующих пленок наноразмерного масштаба;
- Синтез экологичных и биосовместимых люминесцентных наночастиц.

На основании этого, первая часть диссертационной работы посвящена исследованию формирования поверхностного люминесцирующего слоя на основе центров окраски в кристаллах фторида лития (LiF) в плазме газового разряда.

Вторая часть диссертационной работы посвящена синтезу биосовместимых и экологичных люминесцентных углеродных наночастиц микроплазменным методом при атмосферном давлении.

Глава 2. Методика и техника эксперимента

2.1 Установки плазменной обработки для создания люминесцирующих сред

Для проведения исследований были разработаны две экспериментальные установки, позволяющие генерировать плазму газового разряда. Первая установка была разработана для исследования дефектообразования в кристаллах LiF в плазме тлеющего разряда. Блочная схема установки представлена на рисунке 2.1.

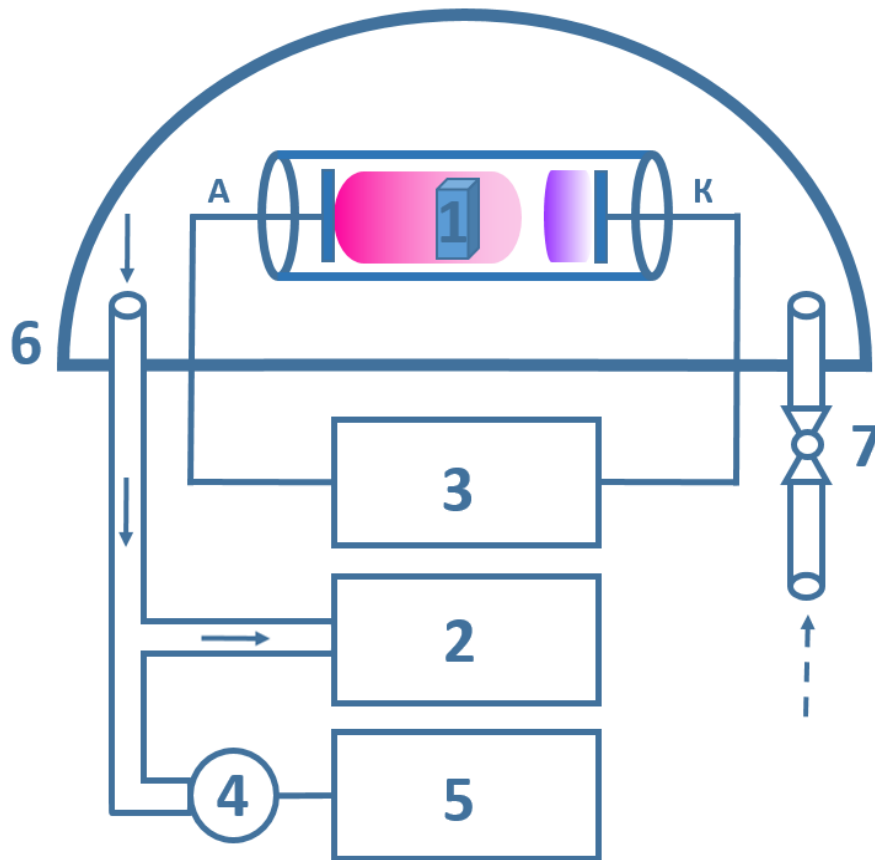


Рисунок 2.1 — Блочная схема экспериментальной установки

Она состоит из форвакуумного насоса VRD 4 (2), стеклянной колбы с размещенными в ней электродами (катод и анод) (6) (электровакуумный каскад), термопарного манометрического преобразователя ПМТ-4М (4), вакуумметра ВИТ-2 (5). Внутри стеклянной колбы установлена стеклянная трубка, по обоим концам которой смонтированы электроды, на которые подается высокое напряжения от высоковольтного источника питания (3), который также был самостоятельно разработан. Исследуемый образец (1) размещается между высоковольтными

электродами. Напуск атмосферного воздуха осуществляется вентилем (7). Разработанный высоковольтный источник (3) может работать в двух режимах: в режиме постоянного регулируемого напряжения 0 - 3 кВ и в импульсном режиме 0-10 кВ.

Принцип работы установки следующий. Исследуемый образец (1) помещается внутрь стеклянной трубки между высоковольтными электродами. С помощью насоса (2) в камере создается форвакуумное давление. При достижении необходимого давления, которое измеряется с помощью термопарного манометрического преобразователя ПМТ-4М (4) на вакуумметре ВИТ-2 (5), на электроды подается высокое напряжение от источника питания (3) в результате чего формируется тлеющий разряд (рис. 2.2). На рисунке 2.2 отчетливо наблюдаются наиболее характерные области тлеющего разряда: положительный столб, который представляет собой слабо ионизированную плазму; темное фарадеево пространство и отрицательное тлеющее свечение. Прямоугольники, которые наблюдаются в положительном столбе, представляют собой контуры держателя стеклянной трубки.

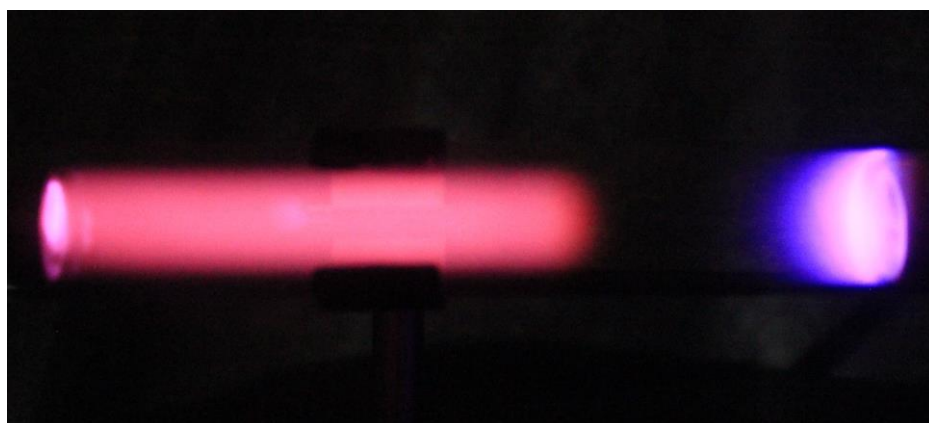


Рисунок 2.2— Фотография тлеющего разряда при напряжении 3кВ и давлении 200 Па

Вторая экспериментальная установка была разработана для синтеза люминесцентных углеродных наноточек микроплазменным методом. Схема второй экспериментальной установки представлена на рисунке 2.3.

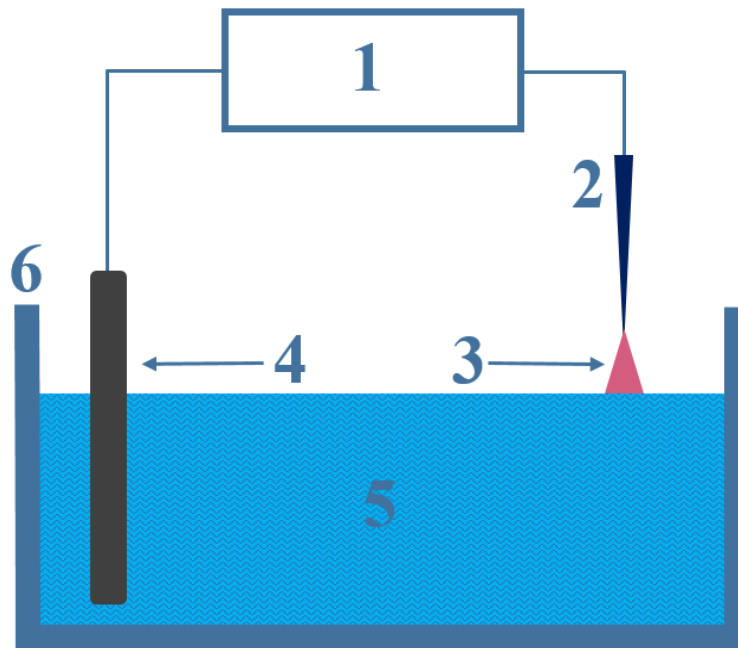


Рисунок 2.3 — Схема экспериментальной установки для синтеза углеродных наноточек

Принцип работы этой установки следующий. В стеклянную кювету (6) заливается раствор (прекурсор) (5) и помещается один из электродов (4). Другой электрод, который представляет собой металлический стержень с острием на конце (2), размещается над поверхностью раствора на расстоянии примерно 1-2 мм. Затем на электроды подается напряжение от высоковольтного источника питания (1). В результате чего между острым электродом (2) и раствором (5) формируется плазма при атмосферном давлении. При взаимодействии микроплазмы с жидкими растворами энергетические частицы, включая радикалы, ионы и электроны, образующиеся в микроплазме, приводят к электрохимическим реакциям в растворах, приводящие к синтезу коллоидных наноматериалов.

После того, как мы создали люминесцирующие среды, необходимо исследовать их спектрально-кинетические характеристики, а для этого нужно воспользоваться методом люминесцентной спектроскопии.

2.2 Конфокальный люминесцентный микроскоп PicoQuant MicroTime 200

Метод люминесцентной спектроскопии заключается в изучении спектра, длительности, выхода, поляризации и других свойств центров люминесценции, образованных под действием энергии внешнего или внутреннего источника радиации.

Люминесцентный метод включают в себя исследования с использованием флуоресценции (флуориметрия) и фосфоресценции (фосфориметрия). Эти явления накладывают определенные требования на используемые приборы и технику.

Для детального исследования созданных нами люминесцентных сред используется конфокальный люминесцентный сканирующий микроскоп с временным разрешением PicoQuant MicroTime 200 и входящий в его состав оптический микроскоп Olympus IX 71. MicroTime 200 позволяет изучать пространственное распределение люминесценции в прозрачных образцах, локальную временную кинетику люминесценции и её спектральный состав (при подключении внешнего спектрометра Ocean Optics QE65000).

Пространственное разрешение для объектива числовой апертурой 1,2 составляет около 300 нм в латеральной плоскости и около 2 мкм в перпендикулярном направлении. Для возбуждения люминесценции в составе микроскопа имеется пять импульсных пикосекундных лазеров с длинами волн 375, 405, 470, 530 и 640 нм. Изображение строится поточечно при построном сканировании образца методом перемещения объектива. Максимальная площадь сканирования составляет 80x80 мкм, точность позиционирования пьезосканера – 10 нм. Вывод и обработка экспериментальных данных осуществляются при помощи компьютера.

Простейшая схема, иллюстрирующая принцип действия микроскопа приведена на рисунке 2.4, а на рисунке 2.5 представлены компоненты оптического блока микроскопа MicroTime 200.

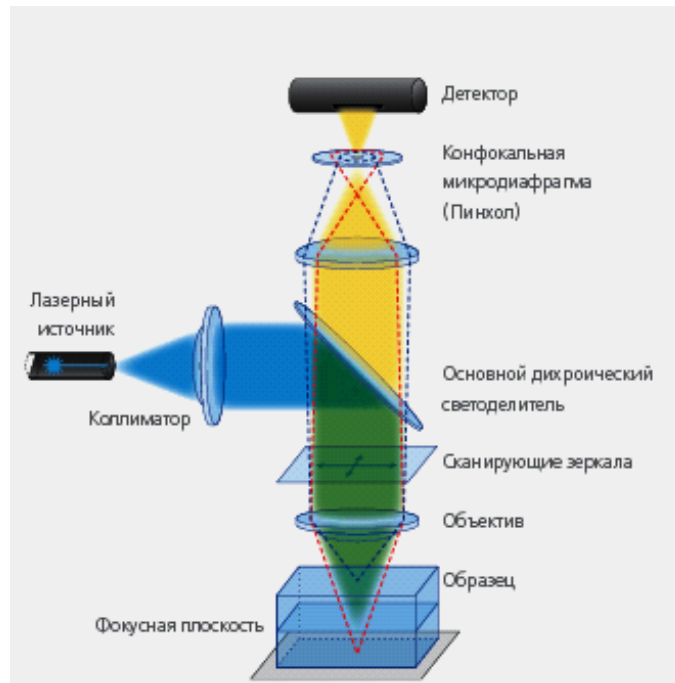


Рисунок 2.4 — Схема, иллюстрирующая принцип действия лазерного сканирующего конфокального микроскопа [83]

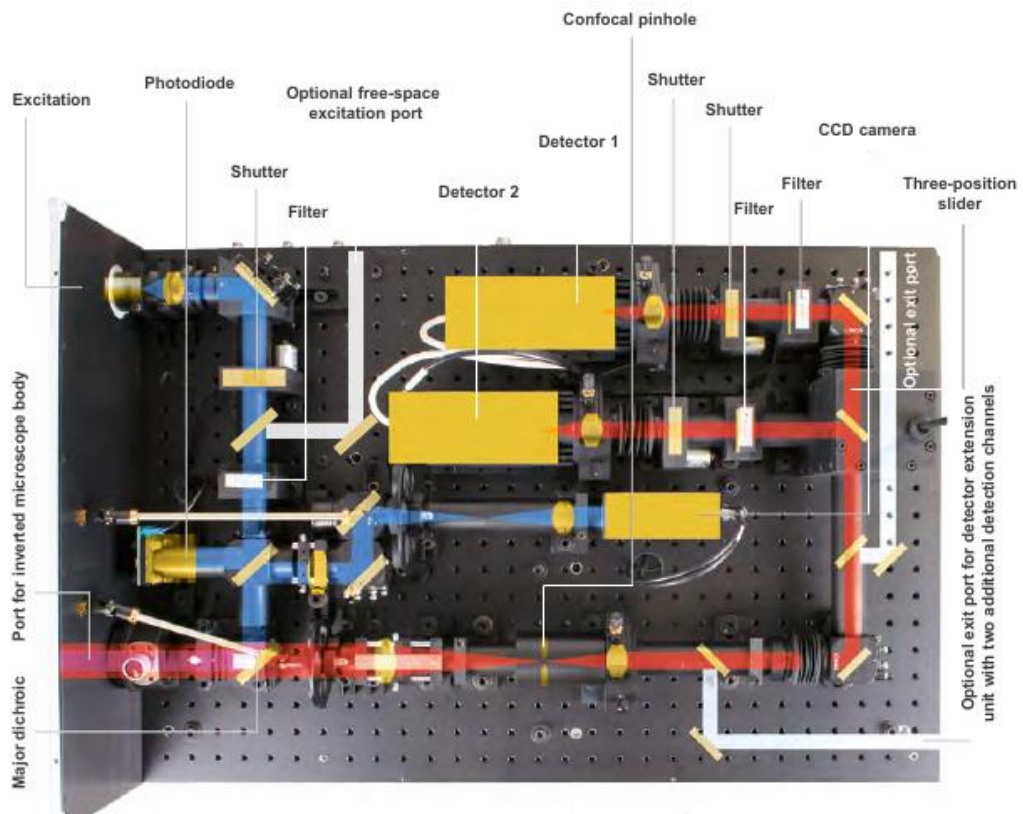


Рисунок 2.5 — Компоненты оптического блока микроскопа MicroTime 200 [84]

Лазерное возбуждающее излучение от одного из пяти лазеров через оптоволоконно подается в оптический модуль (Excitation → Shutter → Filter). Затем лазерное излучение попадает на дихроичное зеркало (Major dichroic) и направляется в оптический микроскоп Olympus IX 71 (Port for inverted microscope body). Параллельно определенная порция лазерного излучения подается на фотодиод (Photodiode) для измерения интенсивности лазерного излучения. Далее отраженное лазерное излучение и люминесценция, возбуждаемая лазерным излучением от образца, с помощью объектива проектируется на дихроичное зеркало. Дихроичное зеркало в свою очередь отражает львиную долю отраженного лазерного излучения и пропускает лишь небольшую его часть. Затем прошедшее излучение проектируется объективом на отверстие микронных размеров (Confocal pinhole, ~50-150 мкм). Эта диафрагма с отверстием расположена перед приемником излучения и играет роль пространственного фильтра. Она пропускает в основном люминесценцию, возбуждаемую в фокальном объеме лазерного излучения, и отсекает излучение от участков образца, находящихся вне фокусного объема. Чтобы полностью исключить прохождение лазерного возбуждения к детектору (Detector 1,2), а также выделить интересующий спектральный диапазон люминесценции используются фильтры [83].

Излучение, прошедшее через отверстие (Confocal pinhole), подается на один из двух детекторов, где оно регистрируется и анализируется с помощью компьютера. Чтобы получить возможность записи спектров люминесценции образцов предусмотрен вывод излучения (люминесценции) к спектрометру Ocean Optics QE65000, через выход главного оптического модуля.

Основным достоинством лазерной сканирующей конфокальной микроскопии является возможность последовательного получения люминесцентных изображений тонких (от 0,4 до 1,5 мкм) срезов люминесцирующих объектов с толщиной до 50 мкм или более с дифракционным пространственным разрешением с возможностью дальнейшего программного построения трехмерных изображений. Конфокальная микроскопия обеспечивает увеличение контраста изображения, что приводит к возможности разрешения элементов объекта, имеющих разницу в интенсивности люминесценции до 200:1. Неудобства конфокальной микроскопии определяются, прежде всего, значительным временем получения объемного изображения – от десятков минут до нескольких часов, ограниченным числом длин волны лазеров. Наконец,

высокая стоимость конфокальных микроскопов, которые могут стоить на порядок выше, чем сопоставимые традиционные люминесцентные микроскопы. [83]

2.3 Спектрометр Ocean Optics QE65000

Для измерения спектров люминесценции облученных образцов использовался оптический спектрометр Ocean Optics QE65000, который является, по заявлению производителя, самым чувствительным спектрометром. Ядром спектрометра является ПЗС матрица, охлаждаемая до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, с квантовым выходом до 90%. Максимальный спектральный диапазон лежит в пределах от 200 до 1100 нм. Максимальное разрешение составляет – 1нм. Время интегрирования спектрометра может варьироваться от 8 мс до 15 мин.

Рассмотрим вкратце принцип работы спектрометра Ocean Optics QE65000(рис. 2.6). Оптической схемой спектрометра является асимметричная скрещенная схема Черни-Тернера (рис. 2.7).



Рисунок 2.6 — Внешний вид оптического спектрометра Ocean Optics QE65000 [84]



Рисунок 2.7 — Оптическая схема спектрометра Ocean Optics QE65000 [87]
 (1 - Разъем SMA 905, 2 - Фиксированная входная щель, 3 - Оптический фильтр, 4 - Коллимирующее зеркало, 5 - Дифракционная решетка, 6 - Фокусирующее зеркало, 7 - Детектор с термоэлектрическим охлаждением, 8 - Переменный фильтр высших порядков OFLV)

Свет из оптического волокна попадает через разъем 1 в оптический модуль спектрометра, но перед этим он проходит через входную щель 2, которая регулирует количество света, проходящее в оптический модуль. Оптический фильтр 3 необходим для ограничения спектра оптического излучения в заданном диапазоне длин волн. Затем прошедшее излучение попадает на коллимирующее зеркало 4, которое преобразовывает расходящийся световой пучок в параллельный, и направляет пучок на дифракционную решетку 5. Дифракционная решетка 5 разлагает свет в спектр и направляет его в фокусирующее зеркало 6. Свет, отраженный от дифракционной решетки с помощью фокусирующего зеркала 6, попадает на поверхность ПЗС-детектора 7. Детектор 7 преобразовывает световой сигнал в электрический, затем электрический сигнал проходит через аналого-цифровое преобразование. На выходе получаем спектр излучения в цифровом виде, который передается и анализируется в программе SpectraSuite.

2.4 Подготовка к измерениям

Перед тем как измерять спектры люминесценции исследуемых материалов, необходимо измерить свойства используемых фильтров. Дело в том, что не существует идеальных фильтров на всем диапазоне длин волн. Реальные же фильтры имеют разные значения пропускания света на определенных длинах волн, поэтому необходимо перед измерением люминесцентных характеристик снять характеристики используемых фильтров. В наших измерениях используются фильтры на 400, 430, 500, 550 и 665 нм. На рисунке 2.8 представлены спектры пропускания излучения некогерентного света (лампы) через фильтры. Можно видеть, что все фильтры дают практически единообразную картину. Однако, для фильтра 500 нм замечен участок небольшого поглощения на 650-670 нм и 620 нм, для фильтра 550 нм – участок 730-740 нм.

При измерении поверхностных центров окраски при возбуждении на разных длинах волн и, соответственно, на разных фильтрах, несовершенство фильтров отразится на спектрах люминесценции центров окраски, поэтому необходимо интерпретировать данные корректно, чтобы не зафиксировать ложных пиков люминесценции.

В последующих спектрах люминесценции центров окраски будут представлены спектры с коррекцией на фильтры 500 и 550 нм.

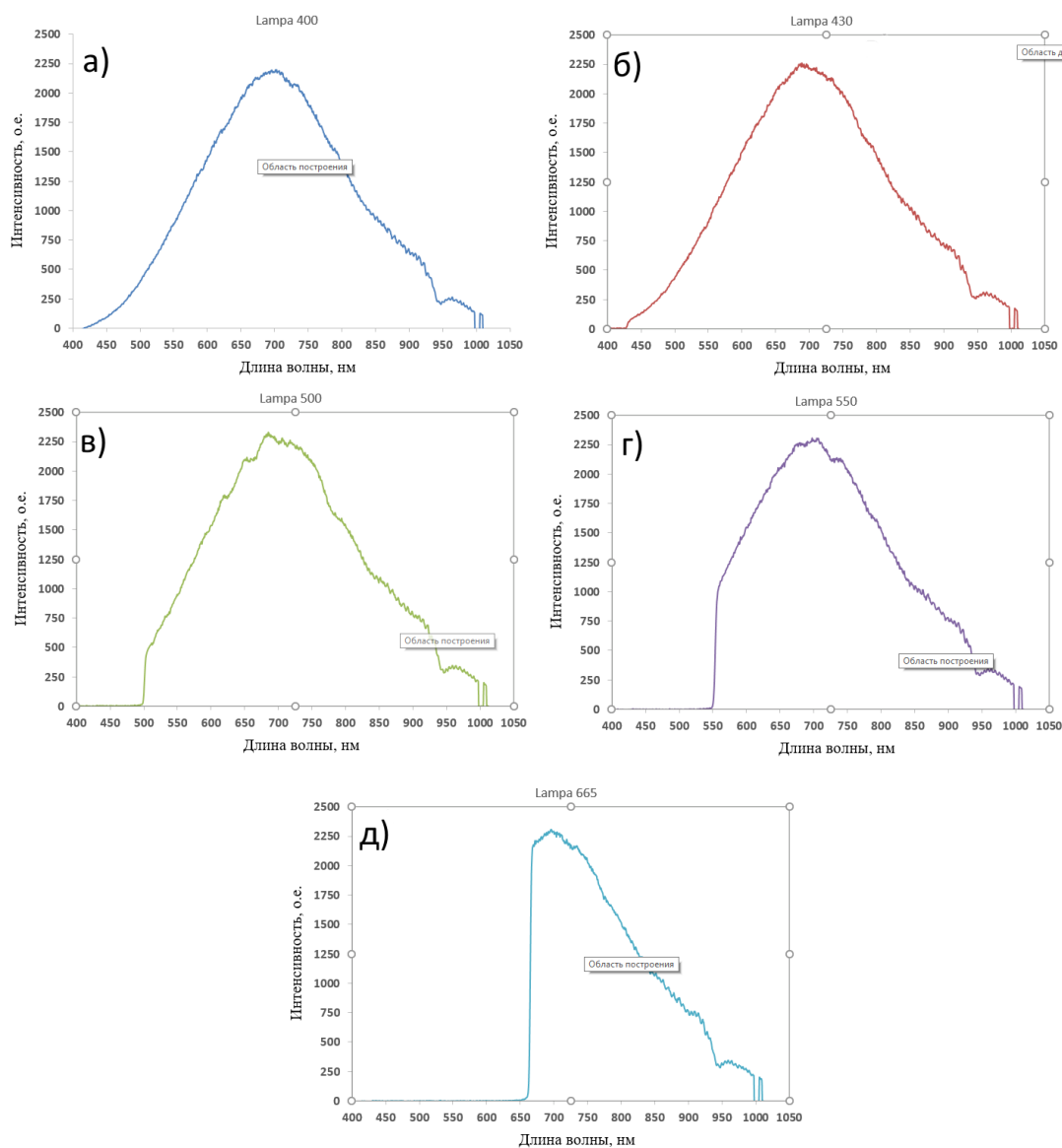


Рисунок 2.8— Спектры некогерентного излучения через фильтры: а) 400 нм, б) 430 нм, в) 500 нм, г) 550 нм, д) 665 нм.

Выводы по главе 2

Во второй главе были представлены разработанные экспериментальные установки для генерации плазмы газового разряда и объяснен принцип их работы. Были рассмотрены методы и необходимое оборудование для исследования люминесценции изучаемых материалов. Образцы исследовались методом конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии с временным разрешением с помощью микроскопа MicroTime 200 фирмы PicoQuant GmbH и входящего в его состав спектрометр Ocean Optics QE65000. Проведена подготовка к измерениям.

Глава 3. Формирование центров окраски в кристаллах LiF под действием плазмы тлеющего разряда

Данная глава посвящена исследованию механизмов формирования центров окраски в кристалле LiF при его размещении в плазме тлеющего разряда. Рассмотрены механизмы дефектообразования в щелочно-галогидных кристаллах и особенности создания радиационных дефектов в наноразмерных слоях кристаллов. Приведены результаты формирования центров окраски в кристалле LiF в плазме тлеющего разряда.

3.1 Радиационные дефекты в щелочно-галогидных кристаллах и особенности их создания

3.1.1 Центры окраски, способы получения и механизмы дефектообразования в щелочно-галогидных кристаллах

Щелочно-галогидными кристаллами (ЩГК) называют кристаллы, сформированные атомами щелочного металла (Li, Na, K, Rb, Cs) и галоида (F, Cl, Br, I), например, NaCl, KCl, LiF, KI. Они обладают множеством интересных механических, электрических и оптических свойств. ЩГК достаточно хорошо изучены и являются хорошими объектами для исследования различных кристаллических дефектов, потому что многие их физико-химические свойства крайне чувствительны к наличию дефектов в структуре.

Множество щелочно-галогидных кристаллов являются прозрачными в широком спектральном диапазоне, начиная от ближнего ультрафиолета и заканчивая близкой инфракрасной областью (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1 — Область прозрачности некоторых ЩГК [85]

Соединения	LiF	NaF	NaCl	KF	KCl	KI
Область прозрачности, мкм	0,1 – 7	0,2 – 14	0,2 – 16	0,2 – 15	0,2 - 20	0,3 - 35

Однако, если подвергнуть щелочно-галогидные кристаллы облучению источником ионизирующего излучения или нагреванию в парах щелочного металла, то сформируются дополнительные полосы поглощения за счет образованных дефектов, которых не было в бездефектном кристалле. Дополнительные полосы поглощения могут лежать в интервале спектра прозрачности бездефектного кристалла, т.е. в запрещенной зоне кристалла. Другими словами, в запрещенной зоне образуются энергетические

уровни, а поглощение света происходит при переходах электронов между ними. В случае, когда полосы поглощения попадают в видимую область спектра, прозрачный кристалл (до воздействия) приобретает окраску, которую можно обнаружить невооруженным глазом. Такие дефекты, ответственные за окраску кристаллов, в 1937г. Р. Поль предложил назвать – центрами окраски [86].

Центрами окраски называют совокупность точечных дефектов, которые поглощают свет в ближней инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра, изменяя окраску кристалла. Самым простым центром окраски является F-центр (Farbe – цвет с немецкого). В свое время было много предположений о природе F-центра. Так, например, существовала идея об автолокализации электрона в идеальном (бездефектном) кристалле за счет деформации решетки полем самого электрона. Эта идея была предложена Я.И. Френкелем [87] и Л.Д. Ландау [88]. Однако это идея оказалась неверной и была опровергнута вычислениями Зейтца [89].

В настоящий момент общепринятой моделью F-центра является модель де Бура, согласно которой F-центр представляет собой образование, состоящее из анионной вакансии, захватившей и удерживающей электрон [90; 91]. Анионную вакансию в данном случае можно представить, как изолированный положительный заряд, который в силу закона Кулона притягивает электрон. Предложенная модель F-центра де Бура была экспериментально подтверждена с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Модель F-центра представлена на рис. 3.1.

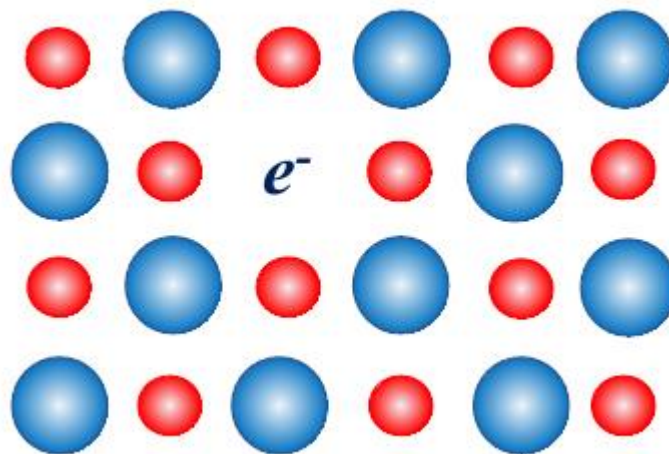


Рисунок 3.1 — Модель F-центра по де Буру

Положения максимумов полос поглощения F-центров некоторых щелочно-галогидных кристаллов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Положение максимумов полос поглощения F-центров некоторых ЩГК

Кристалл	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Энергия, эВ	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Энергия, эВ	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Энергия, эВ	Постоянная решетки a, нм
Источник	[92]		[93]		[94]		
LiF	250	4,95	243	5,10	235	5,28	0,4073
LiCl	385	3,20	375	3,30	390	3,18	0,5130
NaCl	465	2,65	447	2,77	460	2,7	0,5641
NaBr	540	2,29	528	2,35	540	2,3	0,5973
KCl	563	2,19	537	2,31	565	2,2	0,6293
KBr	630	1,96	602	2,06	620	2	0,6600
KI	685	1,8	663	1,87	685 [95]	1,8 [99]	0,705[99]
RbCl	624	1,98	605	2,05	620	2	0,6581
RbBr	720	1,71	666	1,86	690	1,8	0,6854

Из таблицы 3.2 можно заметить, что в зависимости от состава кристалла F-полоса перемещается в область длинных волн в ряду для металлов Li-Na-K-Rb-Cs и для галогидов F-Cl-Br-I, что естественно введет к изменению окраски (рис. 3.2).

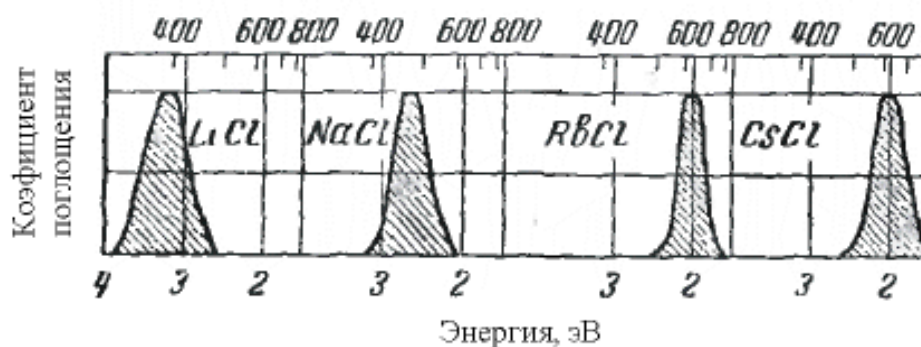


Рисунок 3.2 — Спектры поглощения света F-центрами ($T = 20^\circ\text{C}$)[92]

В щелочно-галогидных кристаллах помимо простейших F-центров также формируются агрегатные F-центры. Агрегатные F-центры представляют собой

независимые электронные центры, состоящие из агрегатов (совокупности) двух, трех, четырех присоединенных друг к другу F-центров. Их обозначают следующим образом: $F_2(M)$, $F_3(R_1, R_2)$, $F_4(N)$, $F_2^{-(+)}$, $F_3^{-(+)}$. Например, F_3^+ означает, что этот агрегатный центр состоит из трех анионных вакансий, которые удерживают два электрона. Плюс «+» означает, что для электронейтральности центра не хватает одного электрона, минус «-» означает дефицит одного электрона. Некоторые типы агрегатных центров окраски приведены на рис.3.3.

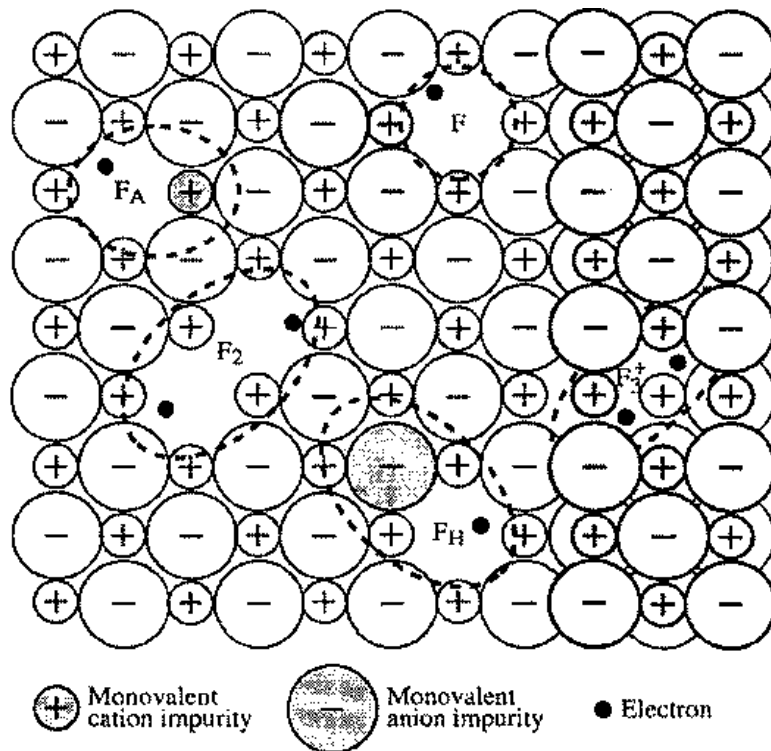


Рисунок 3.3 — Агрегатные F-центры в ШГК: F, F_2 , F_3^+ , F_A , F_H . Светлые круги со знаками «+» и «-» означают катионы и анионы кристалла, серые круги означают примесные ионы. Для обозначения F_3^+ справа добавлены три ряда ионов второй плоскости (толстые линии) [96]

Следует отметить, что все оптические полосы поглощения агрегатных центров окраски расположены правее от F-полосы, т.е. в длинноволновой области спектра. Полосы поглощения некоторых агрегатных центров окраски для LiF и NaCl кристаллов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 — Положения максимумов полос оптического поглощения (эВ) агрегатных центров окраски в некоторых ШГК [97–101].

Кристалл	F ₂	F ₂ ⁻	F ₂ ⁺	F ₃	F ₃ ⁺
LiF	2,79	1,29	1,92	3,79	2,77
NaCl	1,73	1,66	1,14	1,73	1,41

Формирование агрегатных центров окраски происходит только после образования первичных F-центров. Затем с течением времени образуются агрегатные центры окраски за счет диффузии первичных дефектов. Следует отметить, что концентрация агрегатных центров окраски напрямую зависит от температуры.

Перейдем к вопросам механизма формирования центров окраски в ШГК.

В настоящий момент существуют много различных способов окрашивания кристаллов. Их можно разделить на две большие группы по способу формирования дефектов: аддитивное и радиационное окрашивание.

Аддитивное окрашивание заключается в том, что бесцветный кристалл нагревается в парах щелочного металла при температурах, близких к точке плавления. Принцип формирования F- и F-агрегатных центров в кристаллах можно объяснить следующим образом. При нагревании кристалла в парах щелочного металла образуется стехиометрический избыток атомов металла, и, соответственно, дефицит ионов галоида, что приводит к образованию анионных вакансий. Атом щелочного металла ионизируется (отдает валентный электрон) на поверхности кристалла, электрон в свою очередь мигрирует внутрь кристалла. Ион щелочного металла объединяется с анионом, тем самым образуя молекулу, которая добавляется к кристаллу, а анионная вакансия продолжает перемещаться по кристаллу. По окончании нагревания кристалла, электроны локализуются на положительно заряженных анионных вакансиях, тем самым образуя F-центр. Посредством аддитивного окрашивания кристаллов можно достичь концентрацию F-центров окраски вплоть до 10^{19} - 10^{20} в см⁻³ [95].

Радиационное окрашивание заключается в облучении кристаллов частицами и фотонами различных энергий. К радиационному излучению можно отнести УФ-излучение, β-, γ-, рентгеновское излучение, электронная и ионная бомбардировка и т.д. Принцип радиационного окрашивания кристаллов заключается в том, что при облучении кристаллов ионизирующим излучением в них образуются электронные

возбуждения широкого диапазона энергий и времен жизни. Эти возбуждения в свою очередь распадаются на простейшие стабильные возбуждения – электронно-дырочные пары и экситоны, которые приводят к образованию дефектов в кристаллах.

Механизмы дефектообразования в ИГК можно разделить на две группы: ударные механизмы и механизмы при распаде электронных возбуждений [86].

Ударный механизм — это механизм, при котором радиационные дефекты образуются за счет упругих соударений частиц (электронов, ионов, протонов и т.д.) с ядрами атомов кристалла. Если энергия, передаваемая частицами облучения ядру, превосходит определенной величины, то происходит смещение ядра из положения равновесия. Т.е. происходит «выбивание» атома из узла решетки, тем самым образуется вакансия. Образовавшаяся вакансия и междоузельный атом вместе называются френкелевской парой дефектов. Френкелевские пары дефектов являются первичными дефектами, которые необходимы для формирования F-центров. В свою очередь первичные смещенные атомы могут вызвать каскад вторичных смещений, за счет чего образуются дополнительные френкелевские пары дефектов.

Однако смещение ядер из узлов кристаллической решетки может происходить не только при ударном механизме, но и при распаде электронных возбуждений. Так как именно такой механизм дефектообразования существует в кристаллах LiF при облучении низкоэнергетическим излучением необходимо его рассмотреть более подробно.

В случае, когда при облучении энергии частиц недостаточно для «выбивания» атома из узла кристаллической решетки, основная их энергия расходуется на возбуждение электронной подсистемы кристалла. Электронные возбуждения приводят к возникновению первичных радиационных дефектов – дефекты Френкеля. Дефекты Френкеля представляют собой междоузельные анионы (I) и вакансии (α).

Условно формирование дефектов Френкеля можно разделить на 3 этапа.

1. Образование электронных возбуждений (электронно-дырочных пар и/или экситонов) за счет поглощения энергии излучения.
2. Автолокализация экситонов.
3. Смещение атомов анионов из положения равновесия в междоузлие. (За счет безызлучательного высвобождения энергии экситонов и/или электронно-дырочных пар).

1. Образование электронных возбуждений.

Важную роль в процессах дефектообразования играют элементарные электронные возбуждения, одним из которых являются экситоны. Сам термин «экситон» был введен Я. И. Френкелем в 1931г и им же была разработана теория экситонов [87; 102; 103]. Френкель показал, что возбуждение, образующееся в каком-либо атоме, способно перемещаться в кристалле путем последовательной передачи энергии от одного к другому [92]. Следует понимать, что экситон — это квазичастица, она переносит энергию, но не переносит заряд. Обычно, чтобы проще объяснить, что такое экситон приводят аналогию с атомом водорода. В роли атомного ядра служит дырка, т.е. место, в котором электрон находился до возбуждения квантом света.

Чтобы создать экситон необходима энергия немного меньшая, чем ширина запрещенной зоны $E_{ex} \leq E_g$, так как линии экситонного поглощения свободных экситонов находятся вблизи зоны проводимости (рис. 3.4).

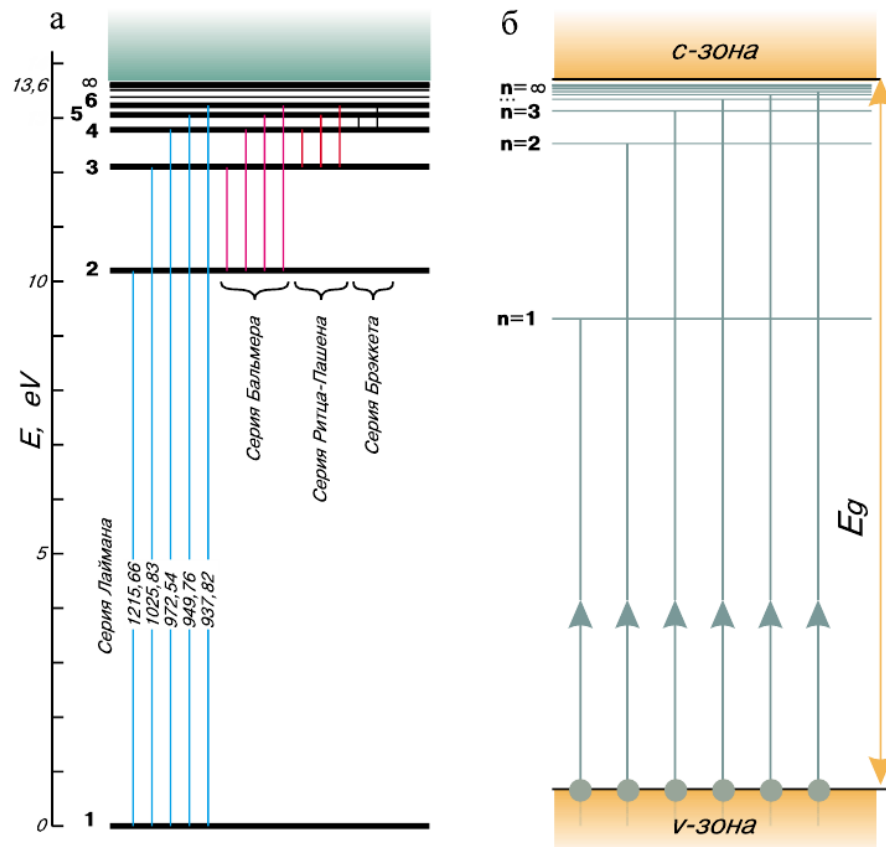


Рисунок 3.4 — Структура спектральных серий атома водорода (а) и экситона (б) [104]

2. Автолокализация экситонов.

Чтобы происходило смещение ядер из положения равновесия при распаде электронных возбуждений, необходимо чтобы эти возбуждения эффективно взаимодействовали с кристаллической решеткой. Однако, например, свободные экситоны слабо взаимодействуют с решеткой, поэтому необходимо, чтобы они автолокализовались. Автолокализация экситона означает, что образуется своего рода деформация кристаллической решетки вокруг экситона. При локализации экситона значительно увеличивается экситон-фононное взаимодействие, что, например, может приводить к передаче энергии экситона в тепло, т.е. вызывать малые колебания большего числа ионов.

В ШГК существует три вида состояния экситонов: свободные экситоны, самозахваченные одноголоидные экситоны (X^0e) и автолокализованные двухгалоидные экситоны (X_2^-e), у которых дырочная компонента размазана по двум ионам галоида (X^-) [105]. Расстояние, которое преодолевает свободный экситон до автолокализации может варьироваться в широких пределах от единиц до тысячи постоянных решетки.

3. Смещение атомов анионов из положения равновесия в междоузлие (распад электронных возбуждений)

В ШГК нет единого варианта распада автолокализованных экситонов. В настоящий момент известно, что есть три варианта распада: излучательный (рождение кванта люминесценции) и два безызлучательных, первый сопровождается рождением фононов (тепловыделение), второй рождением пары дефектов Френкеля. Следует отметить, что в разных ШГК вероятность протекания распада электронных возбуждений различна.

Рассмотрим экситонный механизм дефектообразования, приводящий к формированию первичных дефектов - F- и H-центров.

На рисунке 3.5 представлена упрощенная модель поэтапного формирования первичных дефектов. Анионы (ионы галогена) щелочно-галоидного кристалла обозначены как X^- , а катионы (ионы металла) как A^+ . Пусть, например, в качестве облучения используется электронный поток. Налетающий электрон создает электрон-дырочную пару на анионе – возбужденная область показана штриховой окружностью (рис.3.5а).

1. $X^- + X^- + e \rightarrow X^- + X^{*-}$ - образование электронного возбуждения (e – налетающий электрон)

В этом месте происходит деформация решетки за счет кулоновского взаимодействия, причем расстояние между двумя соседними анионами уменьшается. Из-за такого сближения возникает образование молекулярного возбужденного иона X_2^{*-} , который занимает два узла решетки, и молекулярного экситона X_2^{2-*} (рис. 3.5б). Молекулярный экситон (X_2^{2-*}) состоит из ионов галоида (X_2^{*-}) (дырочная компонента) и электрона (электронная компонента).

2. $X^- + X^{*-} \rightarrow X_2^{2-*}$ - образование молекулярного экситона (автолокализация экситона).

Далее возбужденный двухгалоидный автолокализованный экситон (X_2^{2-*}) из-за избытка колебательной энергии, диссоциирует на нейтральный атом галоида (X_0) и отрицательный ион галоида (X^-). При диссоциации молекулярного экситона атом X_0 приобретает импульс и имеет направление, показанное стрелкой (рис. 3.5в). Этот нейтральный атом X_0 внедряется в соседний узел, в результате чего формируется молекулярный ион X_2^- , который занимает один узел решетки (рис. 3.5в). Такие дефекты принято называть Н-центрами. Н-центр, в свою очередь, распадается на атом галоида (X_0) и ион галоида (X^-) (рис. 3.5г). В итоге, распад молекулярного экситона приводит к формированию первичных F-центров за счет захвата электрона анионной вакансией.

3. $X_2^{2-*} \rightarrow X^- + X_0 + e + V_a$ - распад молекулярного экситона (символом V_a обозначена анионная вакансия) [106].

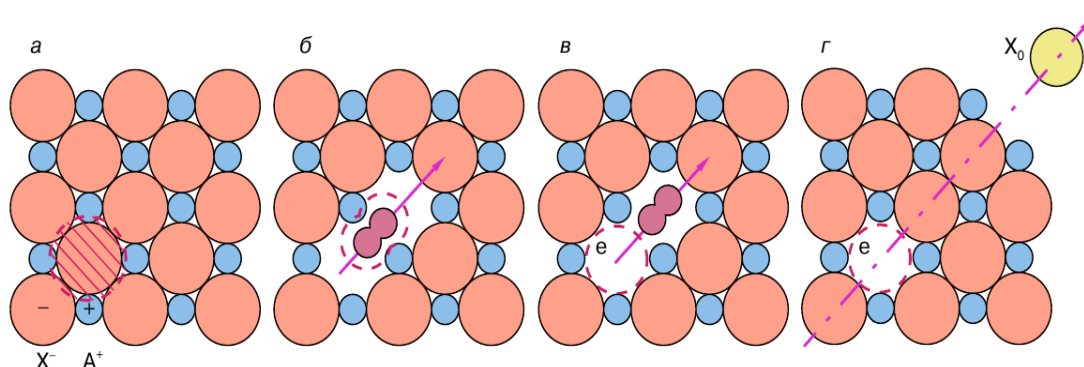


Рисунок 3.5 — Эксимерный механизм дефектообразования: а – генерация электронно-дырочной пары, б – образование молекулярного экситона (автолокализованного экситона), в – распад экситона с образованием F- и Н-центров, г – десорбция атома галогена (X_0) [106]

Следует дополнить, что для эффективного дефектообразования необходима энергия электронных возбуждений (экситонов и электронно-дырочных пар) превышающая энергию формирования френкелевских пар.

В завершении подглавы следует отметить, что представленное описание механизма дефектообразования в ЩГК является упрощенным и не учитывает другие частные случаи, например, процессы формирования дефектов в зависимости от температуры. Однако, для понимания процессов формирования первичных дефектов в ЩГК данный обзор более чем достаточен.

3.1.2 Центры окраски в кристаллах LiF

Рассмотрим основные свойства кристалла фторида лития.

Фторид лития (LiF) является щелочно-галогидным кристаллом с кубической гранецентрированной решеткой. В чистом (необлученном) виде является прозрачным и бесцветным, так как имеет широкую запрещенную зону ~ 14 эВ. Именно благодаря широкой запрещенной зоны (самой широкой среди кристаллов) LiF традиционно применяется как оптический материал для ультрафиолетового излучения вплоть до 110 нм [107]. Вторым оптическим материалом, который используется для пропускания дальнего ультрафиолета считается флюорит (CaF_2) с шириной запрещенной зоны около 12,1 эВ [108], который способен пропускать УФ излучение с длиной волны вплоть до 150 нм [109].

Благодаря своим физико-химическим, механическим и оптическим свойствам LiF традиционно используется в следующих приложениях: перестраиваемые лазеры [110; 111], микрорезонаторы [112], активные волноводы [113; 114], фильтр УФ излучения [109] и т.д.

Основные физико-химические, механические и оптические свойства приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 — Основные физико-химические, механические и оптические свойства фторида лития (LiF) [86; 115–117]

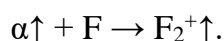
Параметр	Значение
Молекулярная масса, а.е.м	25,94
Плотность, г·см ⁻³	2,64
	2,63
Температура плавления, К	1121
Теплоемкость при 298,15 К, Дж·Моль ⁻¹ ·К ⁻¹	41,8
Теплопроводность, Дж·м ⁻¹ ·К ⁻¹ ·с ⁻¹	11,806
	14,2
Постоянная решетки, Å	4,028
Межионное расстояние, Å	2,014
Статическая диэлектрическая проницаемость	9,01
	9,72
Растворимость в воде, г·см ⁻³	0,13
Область прозрачности, мкм	0,11 – 6
	0,1-7
	0,12-7
Ширина запрещенной зоны, эВ при 4,2 К при 100, 300 К	13,6
	14,2
Энергия создания низкоэнергетических анионных экситонов, эВ при 78 К при 298 К	
	13,08
	12,9
Показатель преломления при 293 К на длине волны: 1,08303 мкм 0,54607 мкм 0,64 мкм 0,25365 мкм	
	1,38657
	1,39300
	1,39120
0,25365 мкм	1,41792
Энергия создания пары анионных дефектов	8,97

Френкеля, эВ	
Время жизни анионных вакансий при 300К, с	10 300

В кристаллах LiF при воздействии радиационного излучения формируются различные точечные дефекты, одними из которых являются центры окраски (ЦО). При распаде электронных возбуждений формируются первичные дефекты (F, H, I, α - дефекты), а за счет их подвижности и агрегации образуются новые, более сложные центры, которые в общем случае так и называют – агрегатные центры окраски.

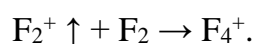
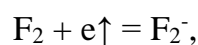
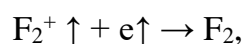
Агрегатные центры окраски представляют собой совокупность агрегатов, составленных из первичных дефектов: F-центров и анионных вакансий. Их формирование происходит за счет подвижности этих дефектов. Так, например, для кристалла LiF подвижными дефектами являются анионные вакансии (α), F_2^+ центры (при комнатной температуре). Такие первичные дефекты F и H центры в кристалле LiF являются неподвижными вплоть до высоких температур (около 500 К для F-центров). При азотных температурах агрегатные центры окраски в кристалле LiF не формируются [118].

Рассмотрим реакции формирования основных агрегатных центров окраски (F_2^+ , F_2 , F_3^+) в кристаллах LiF, стрелкой обозначим подвижность того или иного дефекта. Первый агрегатный центр образуется за счет объединения подвижной анионной вакансии с F-центром по следующей реакции:



F_2^+ — центр представляет собой совокупность двух анионных вакансий удерживающих за счет кулоновского взаимодействия один электрон.

Соответственно, F_2 , F_2^- , F_3^+ и F_4^+ -центры могут образовываться по следующим реакциям [119]:



Трёхмерная структура некоторых агрегатных центров окраски в кристалле LiF представлена на рисунках 3.6 и 3.7, а спектры поглощения и излучения центров окраски на рисунке 3.8.

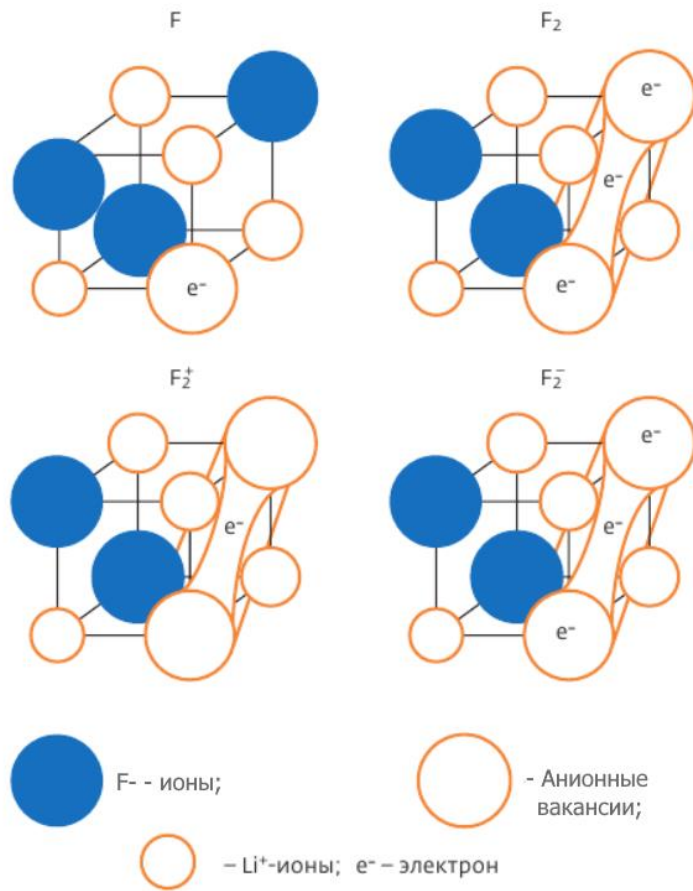


Рисунок 3.6 — F₂ агрегатные центры окраски в кристалле LiF [120]

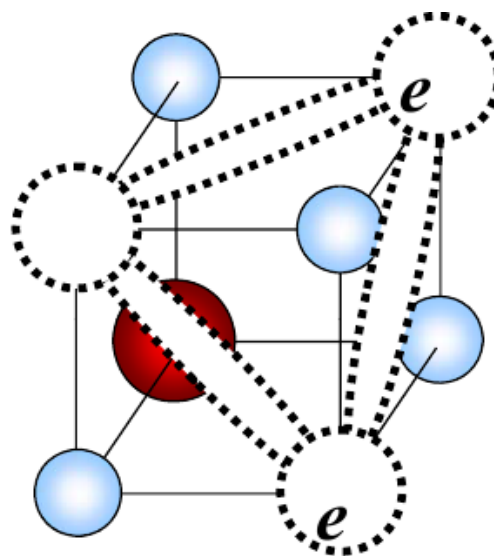


Рисунок 3.7 — Трёхмерная модель F₃⁻ центра [120]

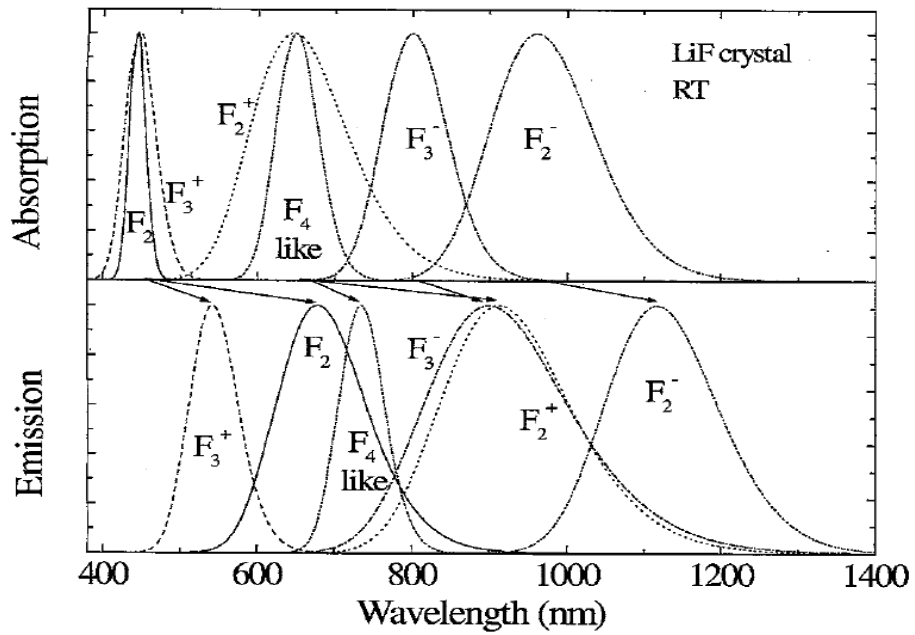


Рисунок 3.8 — Спектры поглощения и люминесценции центров окраски кристалла LiF [121]

Соответствующие численные значения пиков полос поглощения и излучения практически всех известных центров окраски в кристаллах LiF представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5— Пиковые значения полос поглощения и люминесценции центров окраски в кристалле LiF

Центр окраски	$\lambda_{\text{Погл}}, \text{нм}$	$E_{\text{Погл}}, \text{эВ}$	$\lambda_{\text{Люм}}, \text{нм}$	$E_{\text{Люм}}, \text{эВ}$
F	248 [122]	5		
F ₂	444 [123]	2,79	678 [123]	1,83
F ₃ ⁺	448 [127]	2,77	541 [123]	2,29
F ₂ ⁺	645 [124]	1,92	910 [124]	1,36
F ₂ ⁻	960 [124]	1,29	1120 [124]	1,11
F ₃ (R ₁)	316 [125]	3,79		
F ₃ (R ₂)	374 [125]	3,31		
F ₃ ⁻ (R ₁ ⁻)	660 [125]	1,88		
F ₃ ⁻ (R ₂ ⁻)	800 [125]	1,55	900 [125]	1,38
F ₄ (N ₁)	517 [125]	2,4		
F ₄ (N ₂)	547 [119]	2,26		

Несмотря на большое разнообразие типов центров окраски в кристаллах LiF лишь небольшое их количество нашло и находит свое применение в различных отраслях науки и техники. Наиболее перспективными центрами окраски в LiF являются F_2 и F_3^+ -центры, поскольку они стабильны при комнатной температуре, имеют достаточно высокие силы осцилляторов и имеют большой квантовый выход фотолюминесценции. F_2^- и F_2^+ - центры также являются перспективными центрами окраски, например, в использовании в перестраиваемых лазерах на ЦО. Однако F_2^+ -центр имеет слабую термическую стабильность и распадается в течении $t < 24$ ч. Температура при формировании агрегатных центров окраски в кристалле играет огромную роль. Проиллюстрируем это на примере.

Процессы агрегации центров окраски непосредственно зависят от температуры при облучении. Так, например, в работе [126] экспериментально показано, что при облучении кристаллов LiF γ -излучением при комнатной и азотной температурах соотношение интенсивности полос люминесценции для F_2 и F_3^+ центров окраски – различно (рис. 3.9). Разное соотношение интенсивности полос люминесценции для F_2 и F_3^+ центров окраски объясняется ограничением скорости процессов диффузии и агрегации в кристалле при азотной температуре.

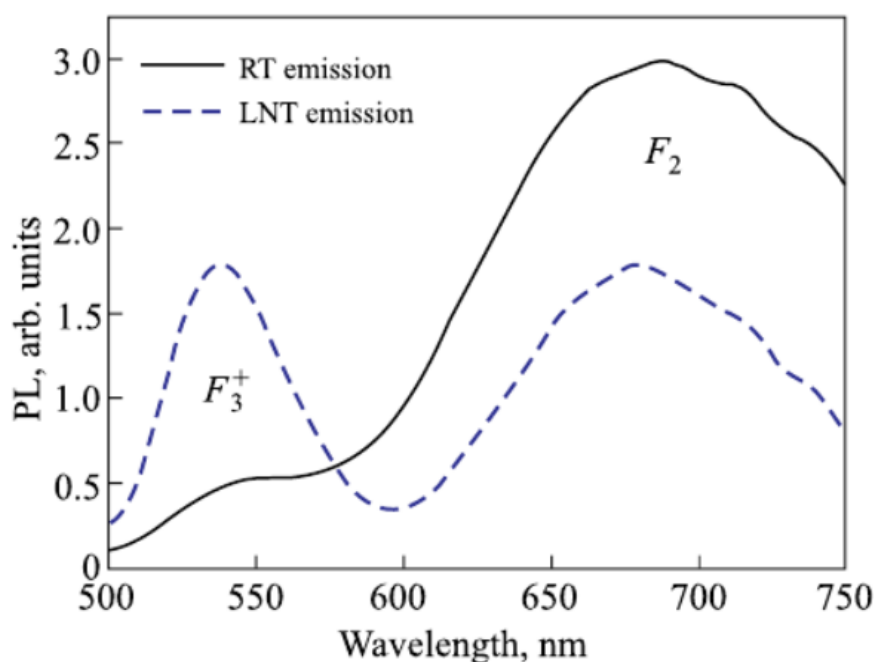


Рисунок 3.9 — Спектры люминесценции F_2 и F_3^+ центров окраски, γ -облученных кристаллов LiF, при комнатной и азотной температурах [130]

Как уже было сказано выше, процессы агрегации тех или иных центров окраски в кристаллах зависит от температуры, но также они зависят от времени радиационного облучения. В [127] экспериментально показано, что при условиях, когда время облучения много меньше времени жизни анионных вакансий при комнатной температуре $\tau_{\text{обл}} \ll \tau_a^+$, то интенсивность зеленой полосы, как минимум, в два раза больше красной полосы, но при времени облучения, превышающих время жизни анионных вакансий (10-300 с) красная полоса становится преобладающей, т.е. концентрация F_2 центров становится больше, чем F_3^+ центров.

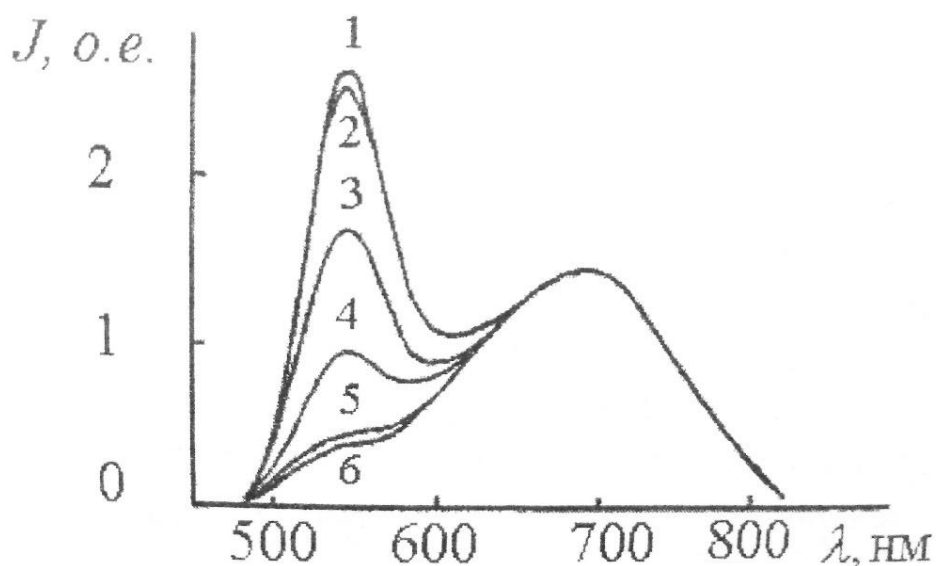


Рисунок 3.10 — Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF, облученных электронами в течении 3 нс (1), 0,5 с (2), 30 с (3), 2 мин (4), 1 час (5) и γ -излучением в течении 6 часов (6) [115]

Следует отметить, что отношение полос люминесценции центров окраски зависит не только от температуры и времени облучения, но также от вида и интенсивности ионизирующего излучения.

Описанные выше главы необходимы при исследовании и анализе формирования центров окраски как в объеме, так и в наноразмерных слоях кристаллов LiF. Теперь перейдем к особенностям центров окраски в поверхностных слоях LiF.

3.2 Особенности радиационного дефектообразования в наноразмерных слоях LiF

С интенсивным развитием нанофотоники все больше внимания уделяется формированию тонких люминесцирующих пленок наноразмерного масштаба с целью их применения, например, в миниатюризованных оптических устройствах. Радиационные люминесцирующие дефекты в тонких пленках являются перспективным и актуальным объектом исследования, потому что перед тем, как создавать нано оптические устройства, основанные на фотолюминесценции, необходимо четко знать какие люминесцирующие дефекты будут образованы, и какие они будут иметь спектральные характеристики. В настоящий момент остается много вопросов как в образовании, так и в спектральных характеристиках поверхностных центров окраски. На эти и на многие другие вопросы еще предстоит ответить.

В качестве примера, можно рассмотреть работу [13], в которой различия между поверхностными и объемными центрами окраски представлены в табл. 3.6 на примере материала LiF, облученного гамма-излучением.

Таблица 3.6 — Спектральные характеристики центров окраски (ЦО) и приповерхностных центров окраски (ПЦО) [13]

ЦО и ПЦО	F_2^+	F_2	F_2^-	F_3^+	F_3	F_{n2}^+	F_{n2}	F_{n2}^-	F_{n3}^+	F_{n3}
Максимум, нм	λ_m	λ_m	λ_m	λ_m	λ_m	λ_m	λ_m	λ_m	λ_m	λ_m
1-я полоса поглощения	624	444	921	448	381	600	632	907	564	463
2-я полоса поглощения	-	-	-	-	-	510	559	587	493	399
3-я полоса поглощения	-	-	-	-	-	414	-	497	393	354
Полоса люминесценции	913	678	1042	538	488	960	771	1099	671	529

В работе [13] исследуются таблетки LiF, которые были получены размельчением кристалла в порошок, а затем под высоким давлением сформированы в небольшие таблетки и облучены гамма-излучением. Поэтому уместно предположить, что авторы исследуют модифицированный LiF в механическом смысле. Соответственно, в таком модифицированном материале спектральные свойства центров окраски, образованных ионизирующим излучением, должны отличаться (например, за счет возможного

присутствия кислородсодержащих вакансий), что и показано в работе. Авторы этой работы не имеют четкой модели приповерхностных центров окраски, но делают предположения, связанные с геометрией нанокристаллов на поверхности и изменением параметра Хуанга-Риса. Также авторы не нашли пока ответ на вопрос почему поверхностные центры окраски имеют несколько полос поглощения.

Известно, что облучение поверхности часто приводит к изменению ее стехиометрии, поэтому необходимы методы исследования модификации твердых тел. Атомно-силовая микроскопия в наше время демонстрирует колоссальное достигнутое атомное разрешение, что позволяет показать, например, поверхность кристалла во всех деталях. Однако, она не позволяет получить какую-либо информацию об электронной структуре и оптических свойствах кристаллов. Поэтому приходится пользоваться другими способами исследования и анализа поверхности твердых тел. Одним из таких способов является спектроскопия характеристических потерь энергий электронов (англ. electron energy loss spectroscopy (EELS)).

Спектроскопия характеристических потерь энергий электронов заключается в том, что электроны попадая на поверхность, например, кристалла взаимодействуют с атомами и электронами вещества, в виде передачи своей энергии. С помощью анализаторов регистрируются вторичные электроны (отраженные) от поверхности материала. За счет этого удается получить распределение вторичных электронов по энергиям, которое показывает различные процессы при взаимодействии первичных электронов с приповерхностным слоем. Так благодаря спектроскопии характеристических потерь энергий электронов можно изучить состав, структуру и электронное строение веществ.

Данный способ был применен в работе [14] для исследования поверхностных центров окраски в тонких слоях кристалла NaCl, выращенного на германиевой подложке, при облучении электронами 50 – 1500 эВ с плотностью тока 1 нА/мм² – 10 мкА/мм². Толщина выращенных пленок достигала примерно 5,6 нм. Известно, что для центров окраски кристалла NaCl оптические полосы поглощения составляют, соответственно, для F-центров - 2,77 эВ, для M-полосы - 1,77 эВ (см. таблицы 3.2 и 3.3). Однако, в спектре энергетических потерь электронов, в облученном электронами тонком слое NaCl, обнаруживаются дополнительные полосы поглощения (рис. 3.11).

Полосы энергетических потерь электронов (рис. 3.11) в диапазоне 0–4 эВ соответствуют возбуждению центров окраски в или на пленке.

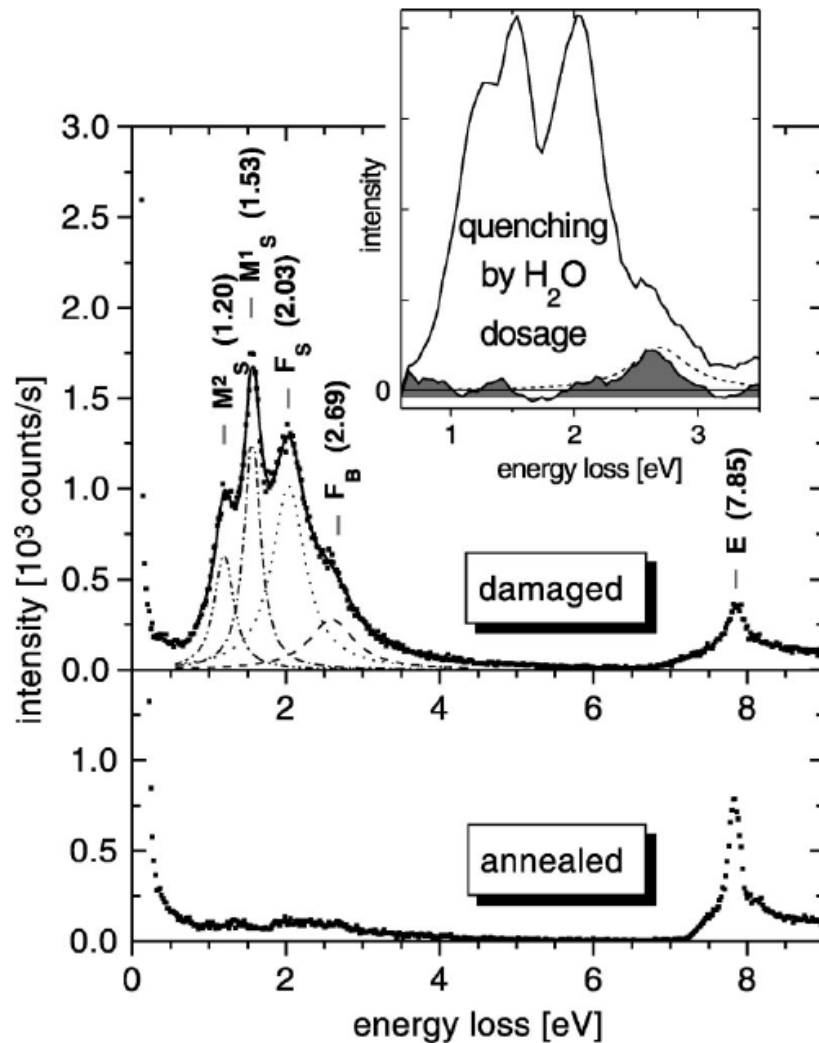


Рисунок 3.11 — Спектры характеристических потерь энергии электронов в пленке из 20 монослоев NaCl на германиевой подложке при 100 К [14]

На рисунке 3.11 нижний спектр получен после отжига пленки NaCl, а верхний соответствует пленке, облученной электронами с энергиями 200 эВ, плотностью тока 40 нА/мм² в течении 15 мин. Авторы предполагают, что пик поглощения при 2,69 эВ (F_B) соответствует пику поглощения F-центров в объеме кристалла с значением 2,77 эВ, потому что полученные значения очень близки между собой. Полосы поглощения при 1,20, 1,53, 2,03 эВ соответствуют приповерхностным центрам окраски: M_1 (1,53 эВ), M_2 (1,20 эВ), F_s (2,03 эВ), индекс «s» - означает поверхностный (surface). Следует отметить,

что соответствующие виды центров окраски в объеме имеют следующие полосы поглощения: M_1 (1,73 эВ), M_2 (1,41 эВ) (см. таблицу 3.3).

Вид поверхностных и объемных центров окраски представлен на рисунке 3.12.

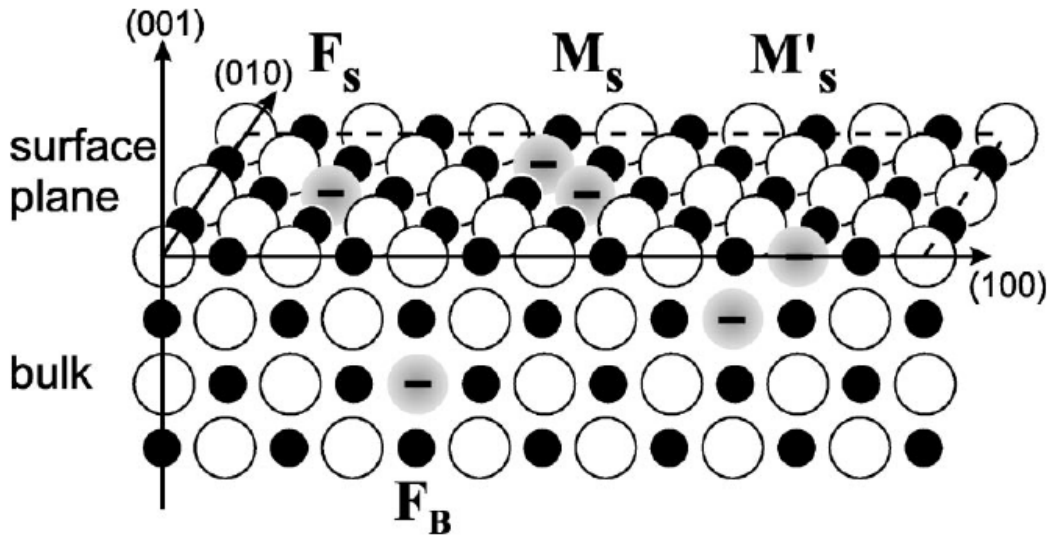


Рисунок 3.12 — Вид структуры и ориентации поверхностных центров окраски [14]

Спектроскопия характеристических потерь энергий электронов также была применена для исследования поверхностных центров окраски в пленки MgO после бомбардировки низкоэнергетическим электронным пучком [128]. В этой работе было показано, что в спектрах характеристических потерь присутствуют полосы при 2,0, 2,4, 2,8 и 3,4 эВ и наблюдались широкие потери с центром в 5,5 эВ. Потери при 5,5 эВ относятся к объемным F-центрам, а потери при 2,0, 2,4, 2,8 и 3,4 эВ относят к поверхностным центрам окраски.

Работы [14; 128] является примером экспериментального подтверждения существования поверхностных центров окраски.

Примером работы, в которой производится численное вычисление полосы поглощения для F-центра как в объеме, так и на поверхности пленки является работа [129]. На рисунках 3.13 и 3.14 представлены результаты вычисления полосы поглощения F-центров в кристаллах NaF и NaCl.

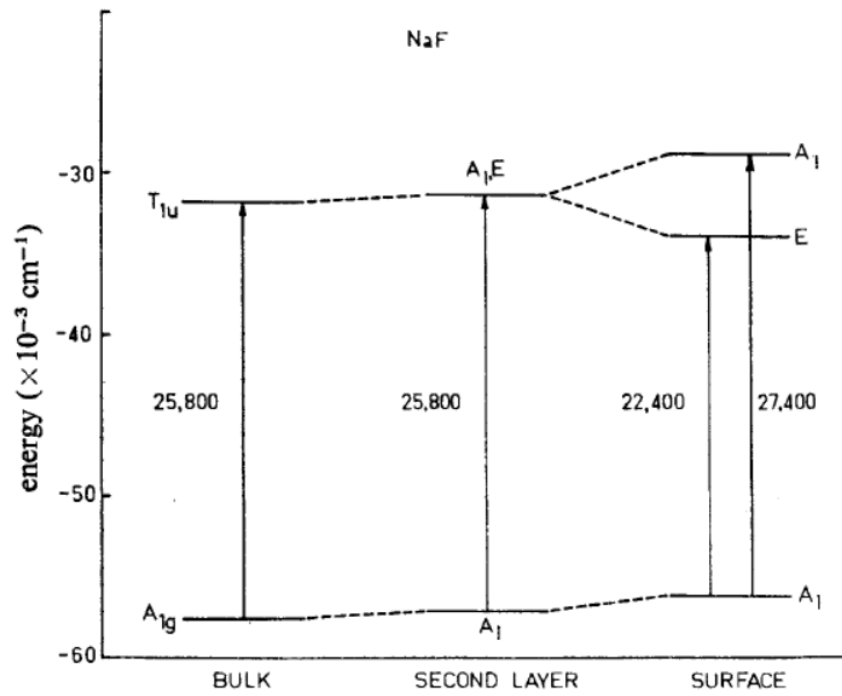


Рисунок 3.13 — Энергетические состояния и переходы для F-центра в $10 \times 10 \times 10$ ионной решетке NaF: в объеме, во втором слое, в первом слое [129]

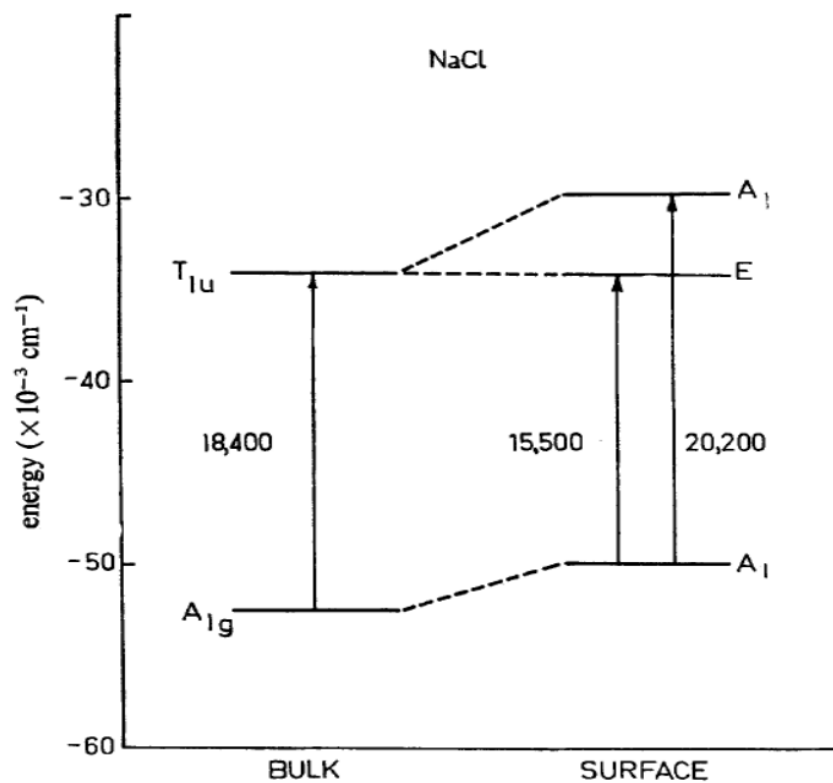


Рисунок 3.14 — Энергетические состояния и переходы для F-центра в $10 \times 10 \times 10$ ионной решетке NaCl: в объеме, в первом слое [129]

Из рисунков видно, что энергия поглощения F-центра изменяется в зависимости от расположения центра в кристалле. Для F-центра на поверхности кристалла энергия поглощения уменьшается. Авторы работы [129] связывают различие в энергии поглощения с нанокристаллами, которые всегда присутствуют на поверхности пленки или кристалла и могут влиять на расположение энергетических уровней. Они также сообщают, что результаты вычислений дают неплохое согласие с экспериментом в пределах 15% ошибки.

Чтобы показать от чего может зависеть энергия поглощения центров окраски рассмотрим следующую модель.

F-центр можно представить как водородоподобный атом, поскольку электрон движется в кулоновском поле катионов, которые окружают анионную вакансия. Тогда уравнение движения электрона в этом поле можно записать в виде:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \cdot \psi = E_n \psi \quad (3.1)$$

Это уравнение можно привести к следующему виду:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E_n - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) \cdot \psi = 0 \quad (3.2)$$

Это уравнение называется стационарным уравнением Шредингера, где E_n – полная энергия электрона, а выражение $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ – потенциальная энергия электрона.

Волновые функции электрона в F – центре будут решением этого уравнения и будут иметь вид [130]:

$$\psi = A e^{i(kr)} \quad (3.3)$$

или

$$\psi_{ijk} = A \sin\left(\frac{i\pi x}{a_1}\right) \sin\left(\frac{j\pi y}{a_2}\right) \sin\left(\frac{k\pi z}{a_3}\right). \quad (3.4)$$

Где k – волновой вектор, i, j, k – целые числа, $a_{1,2,3}$ – размеры потенциальной ямы.

Для F -центра $a_1 = a_2 = a_3$, тогда из условия нормировки постоянная A будет иметь вид $A = a^{\frac{3}{2}}$.

Тогда энергия будет иметь следующий вид:

$$E_{ijk} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left[\left(\frac{i}{a}\right)^2 + \left(\frac{j}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{a}\right)^2 \right]. \quad (3.5)$$

В этой модели основному состоянию (s - состоянию) соответствуют значения $i=j=k=1$, а первое возбужденное состояние значениям $i = j = 1, k=2$.

С учетом этого, энергия перехода для F – центра из основного состояния в возбужденное примет следующий вид:

$$E_F(\text{эВ}) = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2m_e a^2} = \frac{1,13}{a^2(\text{нм})}. \quad (3.6)$$

Где, a – параметр решетки, m_e – эффективная масса электрона.

Воспользуемся ей, чтобы посчитать энергию пика поглощения F-центра, например, для кристалла LiF, который имеет постоянную решетки $a = 0,402$ нм. Получим около 7 эВ, что очень далеко от экспериментальных значений. Полоса поглощения F-центра составляет 4,95 эВ (~250 нм) (см. таблицу 3.5). Несоответствие вычисленного пика поглощения с экспериментальным связано с тем, что реальный F-центр не точно соответствует модели электрона в потенциальной яме, это лишь грубая аппроксимация более того, структура F-центра не жесткая (стационарная), а динамическая. Т.е. соседние ионы (Li^+ и F^-) также участвуют в вибрации решетки (фононы), что в свою очередь будет приводить к сдвигу соседних ионов от их положения равновесия. Это приводит к тому, что размер «ямы», в которой захвачен электрон, изменяется.

Однако, выражение 3.6 можно скорректировать (эмпирический вывод Мольво-Айви) [131]:

$$E_F(\text{эВ}) = \frac{0,97}{a^{1,77}(\text{нм})}. \quad (3.7)$$

Если посчитать снова энергию пика поглощения F-центра, то получим около ~ 4,86 эВ. Это значение уже значительно ближе к реальному. Причем, это выражение справедливо также для других F-центров в ЩГК кристаллах.

Анализируя значения 3.6 и 3.7 можно прийти к выводу, что простая модель для F-центров приводит к хорошему результату с экспериментом.

Если продолжить аналогичные рассуждения и вычисления для агрегатных центров окраски, то можно записать соответствующие им формулы для вычисления энергии поглощения (или длины волн поглощения). Например, в [130] длины волн поглощения для F, R, M - полос имеют следующий вид (эти выражения есть эмпирические выводы выражения Мольво-Айви):

$$\text{F: } \lambda_{\text{max}} = 703 d^{1,84} \text{ \AA}, \quad (3.8)$$

$$M: \lambda_{\max} = 1400 d^{1,56} \text{ \AA}, \quad (3.9)$$

$$R_1: \lambda_{\max} = 816 d^{1,84} \text{ \AA}, \quad (3.10)$$

$$R_2: \lambda_{\max} = 884 d^{1,84} \text{ \AA}, \quad (3.11)$$

где d – межионное расстояние в ангстремах \AA .

Следует отметить, что эти формулы имеют неплохое согласие с экспериментальными данными, но также не лишены недостатков. Так, например, если посчитать по формуле 9 полосу поглощения для F_2 – центра кристалла LiF , то получим значение около ~ 416 нм, но реальное экспериментальное значение составляет ~ 450 нм, т.е. ошибка около 7-8%. Также формулы 3.7-3.11 применимы только в пределах структурного типа NaCl , для других кристаллов с другой структурой эти формулы будут иными.

Теоретическое обоснование уравнений 3.7 – 3.11 приводит к тому, что эти уравнения представляют приближение к более сложной зависимости. В действительности энергия перехода определяется различной степенью межионного расстояния от d^{-1} до d^{-7} и может в приближении иметь вид

$$E_F = C_1 d^{-1} + C_2 d^{-2}, \quad (3.12)$$

где C_1 и C_2 константы, которые имеют сложную зависимость от кинетической энергии, энергии Маделунга, межионных расстояний [97; 132].

Чтобы конкретно определить постоянные c_1 и c_2 , строят более реалистичные модели. Например, это может выражаться в записи полной энергии с учетом дополнительных вкладов в потенциальную энергию. Например, в работе [132] полная энергия электрона записывается в виде

$$E_F = E_{\text{кин}} - a_M d^{-1} + \sum A_{\text{доп}}, \quad (3.13)$$

где $a_M d^{-1}$ – энергия Маделунга, $A_{\text{доп}}$ – вклад, учитывающий влияние внешних зарядов.

Потенциальная энергия электрона, например, на поверхностном F -центре будет отличной от потенциальной энергии электрона для F -центра в объеме кристалла, потому что вклад соседних ионов в потенциал взаимодействия будет иным в силу отсутствия ионов со стороны поверхности. Соответственно, при решении уравнения Шредингера (3.1) с учетом всех вкладов в полную энергию (3.13), энергия поглощения (3.6, 3.7) будет иной. Однако, чем больше стараемся учесть вкладов, тем сложнее получается уравнение Шредингера, и порой, оно решается лишь в частных случаях.

Таким образом, мы выяснили, что энергия поглощения центров окраски имеет сложную зависимость от таких параметров системы как межионное расстояние, потенциальная и кинетическая энергия электрона и т.д.

Рассмотрим теперь от чего зависит энергия люминесценции центров окраски. Известно, что классическая люминесценция подчиняется правилу Стокса-Ломмеля. Смысл, которого заключается в том, что спектр люминесценции сдвигается (стоксов сдвиг) относительно спектра поглощения в сторону длинных волн (или убывания энергии), что объясняется частичной потерей поглощенной энергии (рис. 3.15).

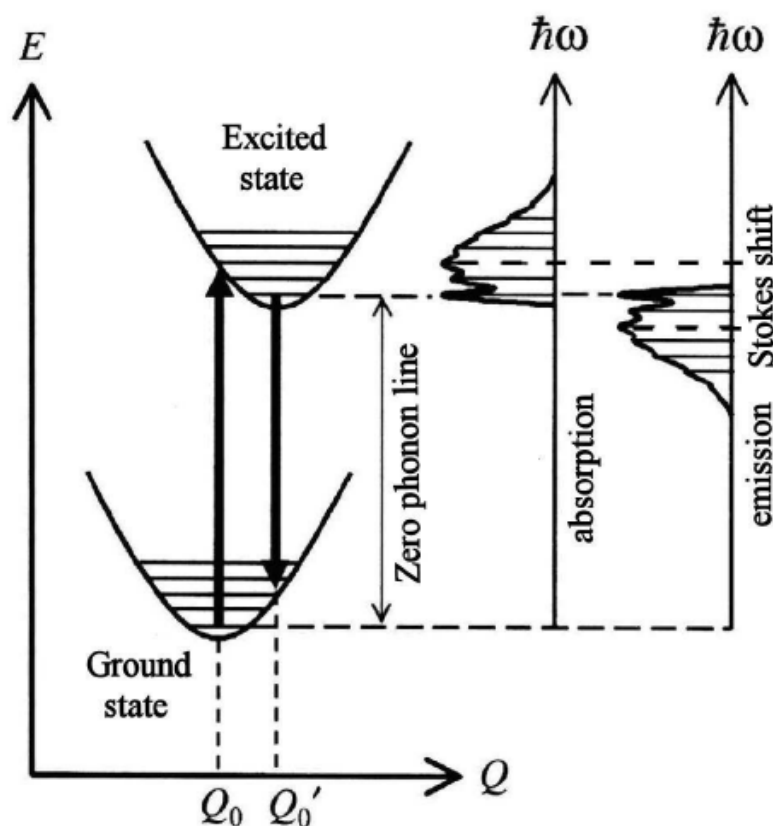


Рисунок 3.15 — Конфигурационная координатная диаграмма, иллюстрирующая переходы электронов от основного до возбужденного состояния и обратно, с соответствующими спектрами поглощения и излучения [133]

Связь энергий излучения и поглощения со стоксовым сдвигом можно записать в следующем виде:

$$E_{\text{изл}} = E_{\text{погл}} - E_{\text{сток}}. \quad (3.14)$$

Энергию стоксова сдвига можно выразить выражением [134]:

$$E_{\text{сток}} = (2S-1) \cdot E_0 \quad (3.15)$$

где S – эффективный фактор Хуанга-Риса, который является мерой электрон-фононого взаимодействия; $E_0 = \hbar\omega_0$ – минимальная термическая энергия перехода центра в возбужденное состояние (энергия положения нульфононной линии).

Рассмотрим следующую задачу о вычислении энергии излучения (люминесценции) для, например, F_3^+ - центра кристалла LiF, на основе вышеописанной приближенной модели. Параметр Хуанга-Риса для F_3^+ - центра имеет значение $S = 10$, $\omega_0 = 2 \cdot \pi \cdot 7,6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ [135]. Воспользуемся выражением 3.14 и 3.15 для вычисления пика энергии люминесценции. Тогда, получим

$$\begin{aligned} E_{\text{изл}} &= E_{\text{погл}} - E_{\text{сток}} = E_{\text{погл}} - (2S-1) \hbar\omega_0 = \\ &= 2,88 - (2 \cdot 10 - 1) \cdot 0,031 = 2,3 \text{ эВ (522 нм)} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Распределение энергии излучения в спектре будет хорошо аппроксимироваться симметричной гауссовой кривой [136]:

$$I_E = I_{E_{\text{макс}}} e^{-\alpha(E - E_{\text{макс}})^2}, \quad (3.17)$$

где $I_{E_{\text{макс}}}$ – интенсивность в максимуме; $E_{\text{макс}}$ – соответствующая энергия квантов; α – величина, зависящая от полуширины полосы.

С учетом приближенной модели, получили значение энергии излучения около 2,3 эВ (522 нм), а экспериментальное значение составляет около 2,22 эВ (540 нм). Т.е. приближенная модель также позволяет получить оценку энергии излучения, ошибка в этом примере составляет около $\sim 3 - 4 \%$.

Вернемся к поверхностным центрам окраски в ЦГК.

Выше было показано, что энергия поглощения центров окраски зависит от потенциальной энергии электронов, захваченных в анионных вакансиях, которая в свою очередь отличается для поверхностных центров окраски и центров окраски в объеме. Соответственно, энергия излучения для поверхностных центров окраски и центров окраски в объеме также будут отличаться. Следует также учитывать параметр Хуанга-Риса при вычислении энергии излучения, так как он будет отличаться для поверхностных центров окраски.

Ввиду того, что зависимость кинетической, потенциальной энергии, межионного расстояния, параметра Хуанга-Риса и других параметров между энергией поглощения и излучения центров окраски достаточно сложная, построение качественной модели поверхностных центров окраски крайне затруднительно. Однако, из этого следует, что

поверхностные центры окраски существуют, и, они имеют отличающиеся спектральные-кинетические характеристики, которые можно попытаться обнаружить.

3.3 Эксперименты и результаты исследования формирования поверхностных центров окраски в кристаллах LiF в плазме тлеющего разряда

На рисунке 3.16 показаны характерные области тлеющего разряда между электродами. Каждая область имеет свою функцию в поддержании тлеющего разряда. Среди перечисленных областей при невысоком вакууме (1-50 мм. рт. ст.), в основном, только фарадеево темное пространство и положительный столб различимы человеческим глазом, так как имеют большую длину (> 2 см). Длина зависит от давления, радиуса трубки, напряжения на электродах, от газа в трубке и т.д. При форвакуумном давлении, такие области как астоново темное пространство, астоново свечение, катодное темное пространство, катодное свечение трудно различимы при визуальном осмотре, так как их размеры крайне малы (< 2 мм) и размещение образцов для исследования в данных областях не представляется возможным.

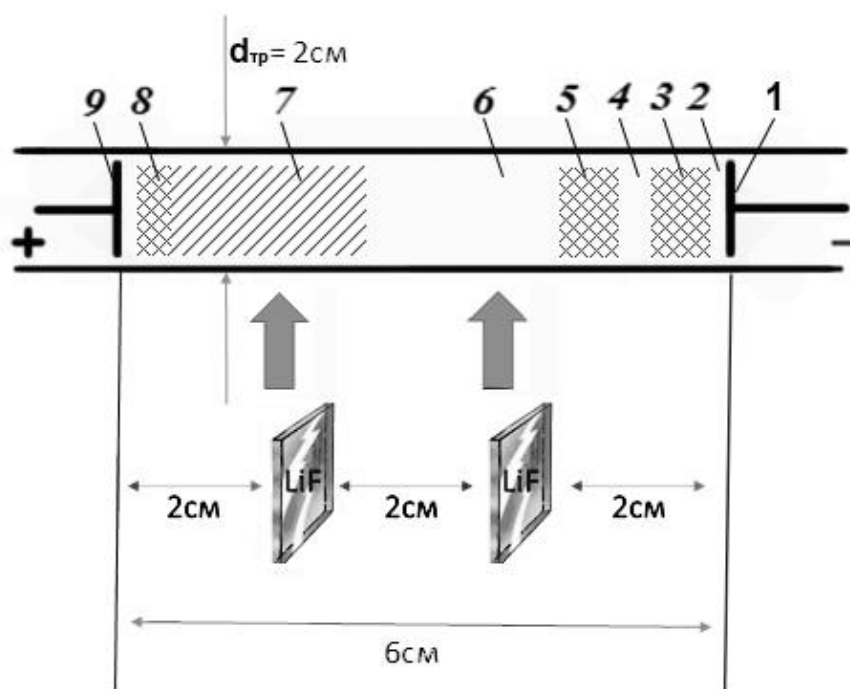


Рисунок 3.16 — Распределение тлеющего разряда и иллюстрация к эксперименту: 1 - катод; 2 - астоново темное пространство; 3 - астоново свечение (катодная пленка, катодный слой); 4 - катодное темное пространство; 5 - катодное (отрицательное, тлеющее) свечение; 6 - фарадеево темное пространство; 7 - положительный столб; 8 - анодная область; 9 - анод.

В ходе исследования было проведено несколько экспериментов, их суть заключалась в том, что мы размещали и выдерживали образцы в наиболее характерных и часто наблюдаемых областях разряда, а именно в положительном столбе и темном фарадеевом пространстве (рис. 3.16).

Так как нас интересует механизм окрашивания кристаллов, то необходимо изучить вклад электронов, ионов и УФ-излучения в дефектообразование. Уместно предположить, что если ускоренные электроны создают центры окраски на поверхности кристалла LiF, то стороны, ориентированные к катоду должны иметь интенсивности фотолюминесценции, превышающие интенсивности сторон, ориентированных к аноду, кристаллов при условии, что энергии электронов будет достаточно, чтобы создавать радиационные дефекты в кристалле. Но реальная картина отличается от предполагаемой.

Рассмотрим результаты спектрально-кинетических характеристик люминесценции индуцированных центров окраски в кристаллах LiF при размещении их в тлеющем разряде.

На рисунке 3.17 представлены 4 спектра люминесценции двух пластинок LiF (один спектр для каждой из сторон образца), подвергнутых воздействию излучения различных областей тлеющего разряда при напряжении $U_{A-K} = 1,6$ кВ и токе $I_{A-K} = 1,2$ мА. На рисунке 3.18 представлена кинетика люминесценции центров окраски стороны кристалла, ориентированной к аноду, размещенной в положительном столбе тлеющего разряда, измеренная на конфокальном люминесцентном микроскопе MicroTime 200.

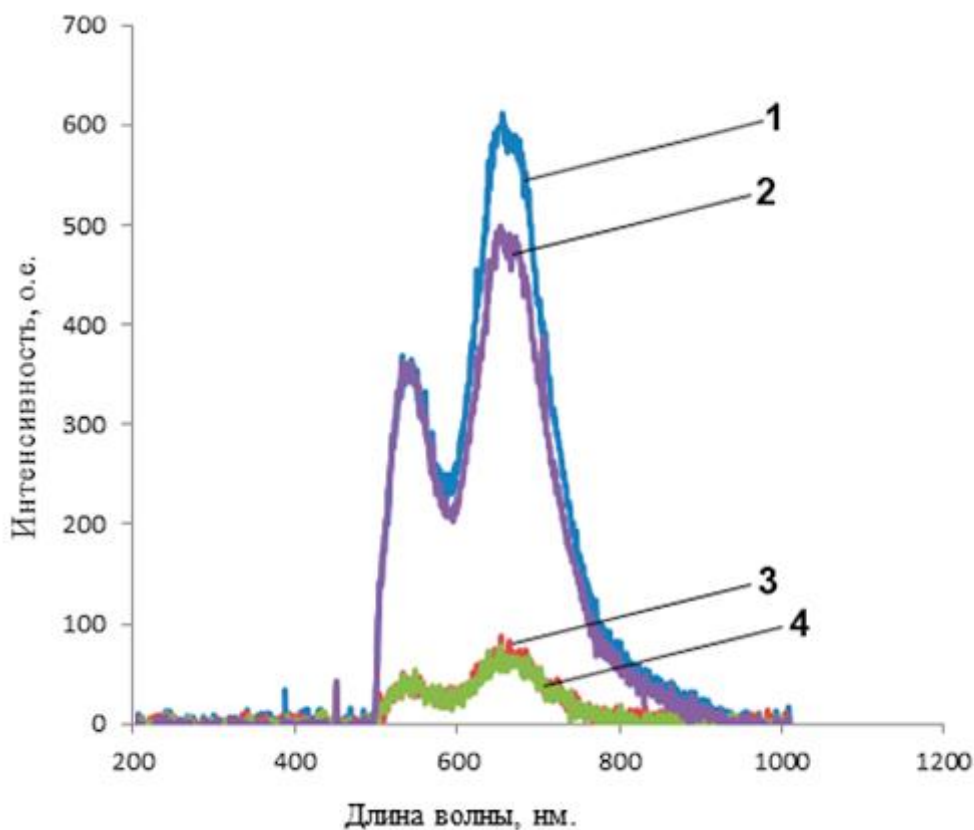


Рисунок 3.17— Спектр люминесценции кристаллов LiF с длиной волны возбуждения 470 нм в зависимости от расположения в тлеющем разряде. Фильтр 500нм.

- 1 – анодная сторона (ориентированная к аноду), расположенная в положительном столбе;
- 2 – катодная сторона, расположенная в темном фарадеевом пространстве;
- 3 – катодная сторона, расположенная в положительном столбе;
- 4 – анодная сторона, расположенная в темном фарадеевом пространстве;

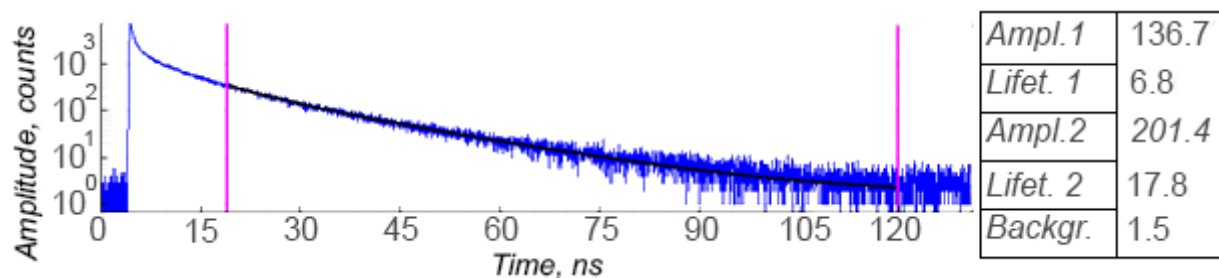


Рисунок 3.18 — Кинетика люминесценции центров окраски при пикосекундном лазерном возбуждении.

Из спектров и кинетики затухания люминесценции кристаллов, мы можем сделать следующие выводы.

В кристаллах фторида лития (LiF) образовались два основных типа люминесцирующих центров окраски, а именно F_3^+ и F_2 центры, которые имеют максимумы полос свечения 530 и 680 нм, соответственно, и постоянные времени затухания 6,8 и 17,8 нс, что в пределах погрешности измерений совпадают с известными значениями этих величин [115]. Постоянные времена затухания, для других сторон кристалла, имеют близлежащие значения около 7 и 18 нс.

Образование центров окраски в кристаллах, размещенных в тлеющем разряде, происходит за счет фотонного воздействия, а не электронного и ионного воздействия.

Энергия электронов и ионов зависит от напряженности поля между электродами и коэффициентом подвижности электронов в газе при определенном давлении. Длина свободного пробега электронов в несколько раз больше длины пробега ионизованных молекул газа, следовательно, энергия электронов в несколько раз больше энергии ионизованных молекул газа. Поэтому вкладом ионов в дефектообразование кристалла можно пренебречь.

В работах [88, 89] было показано, что различные области тлеющего разряда интенсивно излучают в УФ области. Так, например, в [89] для отрицательного (тлеющего) свечения характерны линии молекулярных ионов азота N_2^+ (так называемая первая отрицательная система) 391,44 нм, а также линия 357,69 нм, относящаяся ко второй положительной системе нейтральной молекулы азота N_2 . Для фарадеева темного пространства характерны линии второй положительной системы азота 399,84 нм и 326,81 нм. В положительном столбе наиболее яркими являются линии второй

положительной системы 357,69 нм., 380,49 нм., 399,84., а также линии первой положительной системы.

Перечисленные линии излучения для разных областей тлеющего разряда в энергетическом пересчете лежат ниже энергии, необходимой для межзонной ионизации кристалла фторида лития. Другими словами, энергии фотонов этих линий излучения недостаточно, чтобы создавать радиационные дефекты в кристалле. Энергия межзонной ионизации фторида лития LiF по данным разных источников составляет 13,6 или 14,2 эВ [115], а энергия создания экситонов 12,9 эВ [115].

В тлеющем разряде при малом давлении в воздухе (78,09 % азота и 20,95% кислорода) создаются возбужденные ионы, которые кроме того, что излучают фотоны в УФ и видимых диапазонах, также могут излучать в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ). В области собственного поглощения LiF находятся серии линии азота 99,1 - 64,4 нм и кислорода 98,8 – 78,7 нм [109]. Экситоны и электронно-дырочные пары, образующиеся при поглощении этих линий, образуют френкелевские дефекты. F-центры, представляющие собой анионные вакансии, захватившие электроны, в результате перезарядки и агрегации образуют люминесцирующие агрегатные центры окраски, которые зарегистрированы в эксперименте, а именно F₂ и F₃⁺ центры.

Исходя из всего вышесказанного, остается еще один важный вопрос, на который необходимо ответить. В каких областях тлеющего разряда генерируется вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение? Ответ на этот вопрос позволит исследователям целенаправленно изменять концентрацию центров окраски, в нашем случае, в кристаллах фторида лития. Т.е. для того, чтобы эффективно формировать радиационные дефекты в широкозонных кристаллах посредством тлеющего разряда необходимо знать аксиальное распределение интенсивности ультрафиолетового (УФ) и вакуумного ультрафиолета излучения тлеющего разряда. Однако аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда не является статичным и равномерным, потому что зависит от таких параметров как давление, расстояние между электродами, радиус разрядной трубки, мощность разряда и т.д.

В связи с этим нами было проведено исследование аксиального распределения интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда в воздухе в зависимости от напряжения и давления.

3.4 Исследование аксиального распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде

3.4.1 Обзор способов регистрации ВУФ излучения

К решению задачи получения аксиального распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде можно подойти с разных сторон. Рассмотрим некоторые из них и выберем оптимальный вариант.

Первый способ заключается в использовании вакуумного ультрафиолетового спектрометра, который последовательно измеряет спектр излучения вдоль разряда. Этот способ позволяет получить наиболее полную и точную картину распределения интенсивности ВУФ излучения, но в наших условиях технически не выполним.

Второй способ заключается в использование зондовых методов, которые позволяют получить такие параметры разряда как концентрация, температура электронов, потенциал и напряженность поля относительно катода и т.д. Одним из основных методов определения этих характеристик является метод Ленгмюра (метод вольтамперных характеристик). Суть метода заключается в том, что электрический зонд (металлический электрод) небольших размеров вводится в исследуемую часть разряда. Через источник напряжения зонд подсоединяют к опорному электроду, которым может быть, как анод, так и катод. Измерения заключаются в регистрации зондового тока в зависимости от величины приложенного напряжения т.е. определении зондовой вольтамперной характеристики (ВАХ). Анализ ВАХ позволяет определить локальные параметры разряда. На основе полученных параметров разряда можно определить вероятные зоны оптического, ультрафиолетового и вакуумного ультрафиолетового излучений. Следует отметить, что данный способ является косвенным.

Преимуществами применения метода Ленгмюра является локальность измеряемых характеристик, простота используемой аппаратуры, широкий диапазон применения метода по давлению от 10^{-5} до 10^3 Торр. Принципиальная схема измерения характеристик разряда представлена на рисунке 3.19.

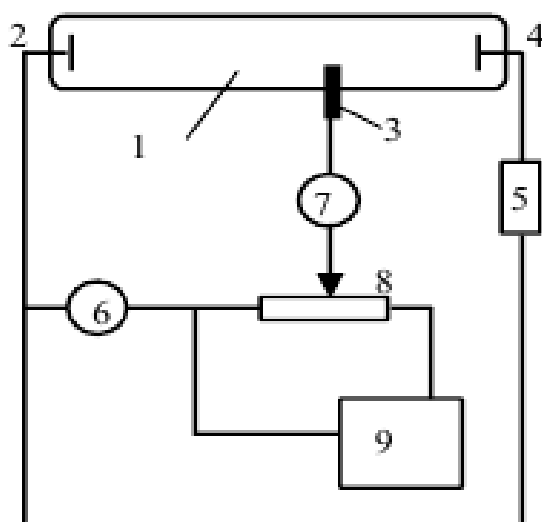


Рисунок 3.19— Электрическая схема для зондовых измерений: 1 – разрядная трубка; 2 – катод; 3 – зонд; 4 – анод; 5 – источник питания; 6 – вольтметр; 7 – измеритель тока; 8 – потенциометр; 9 – источник питания для зонда [137]

Несмотря на то, что метод Ленгмюра кажется относительно простым, на практике это далеко не так. При введении зонда в разряд он должен удовлетворять ряду достаточно жестких требований, имеет значение форма зонда (круглая, цилиндрическая, плоская), его размеры и режимы работы и т.д.

В ходе работы нами был испробован данный метод, но за счет нестационарности плазмы в определенных точках разряда получить достоверную информацию о температуре электронов, потенциале и напряженности поля относительно катода крайне затруднительно.

Третий способ заключается в использовании специальных термолуминофоров, которые запасают энергию под действием излучения и сохраняют ее в течении длительного промежутка времени, которая в свою очередь может быть высвобождена при нагревании. Преимуществом этого способа является узкий спектральный диапазон, который может быть зарегистрирован при облучении.

Для решения нашей задачи отлично подходит термолуминофор $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, который имеет пиковое значение чувствительности к излучению с длиной волны $\lambda \sim 100$ нм [109; 138]. Рассмотрению и применению термолуминофора $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ для исследования аксиального распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения тлеющего разряда посвящен следующий подраздел.

3.4.2 Регистрация вакуумного ультрафиолетового излучения тлеющего разряда с помощью термоллюминофора $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$

Тлеющий разряд формировался в воздухе при давлении 50 – 530 Па. Давление измерялось с помощью термодного преобразователя ПМТ-2 на вакууметре ВИТ-2.

Распределение интенсивности ВУФ излучения вдоль разряда измерялось термоллюминесцентным методом с помощью термоллюминофора $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, чувствительного к излучению в спектральной области менее $\lambda = 130$ нм.

Термоллюминофор $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ был синтезирован самостоятельно и был получен следующим образом.

1. Сульфат кальция (CaSO_4) тщательно смешивался с сульфатом марганца (MnSO_4) в соотношении 10:1 с добавлением небольшого количества воды: $\text{CaSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
2. Полученная консистенция выпаривалась до сухости в стеклянной таре.
3. Затем высушенный остаток растирался в порошок.
4. Порошок смешивался с водой и в виде пасты наносился на медные пластинки.
5. Затем медные пластинки с термоллюминофором выпаривались и нагревались до красного каления с помощью горелки.

Чтобы убедиться, что термоллюминофор был подготовлен корректно, т.е. при его синтезировании не было включено случайных химических компонентов, он был облучен ультрафиолетовым излучением с длиной волны около 200 нм. Правильно синтезированный термоллюминофор $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ не должен быть чувствителен к излучению с длиной волны 200 нм, что хорошо согласуется с экспериментом (рис. 3.24, кривая 3). Линейное нарастание кривой 3 связано с шумами измерительного прибора.

Медная пластинка, покрытая слоем термоллюминофора, размещалась в миниатюрной секционной диафрагмированной ячейке. Пластинка устанавливалась на внутренней стенке разрядной трубки в одной из секций ячейки на разных расстояниях между электродами. Конструкция ячейки позволяла регистрировать излучение, испускаемое преимущественно в направлении перпендикулярном направлению разряда. Термоллюминофор при воздействии ВУФ излучения запасал его энергию, которая затем высвобождалась при нагревании в пике термовысвечивания с максимумом при 100°C (рис. 3.20 и 3.21) в спектральной полосе с максимумом ~ 500 нм [109]. Распределение интенсивности, регистрируемой термоллюминесценции в этом пике при размещении

термолюминофора в разных секциях, отражает распределение интенсивности ВУФ излучения вдоль разряда.

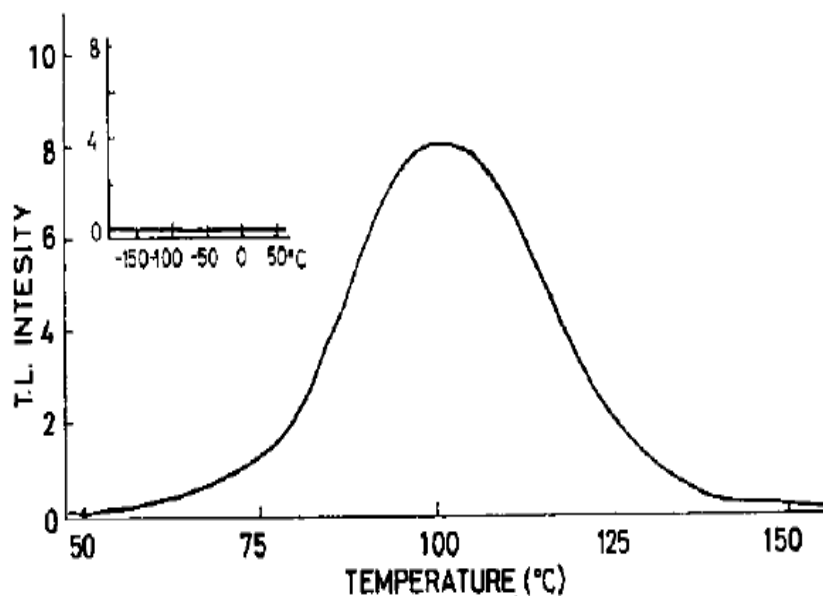


Рисунок 3.20 — Кривая термолюминесценции $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ при облучении рентгеновскими лучами [138]

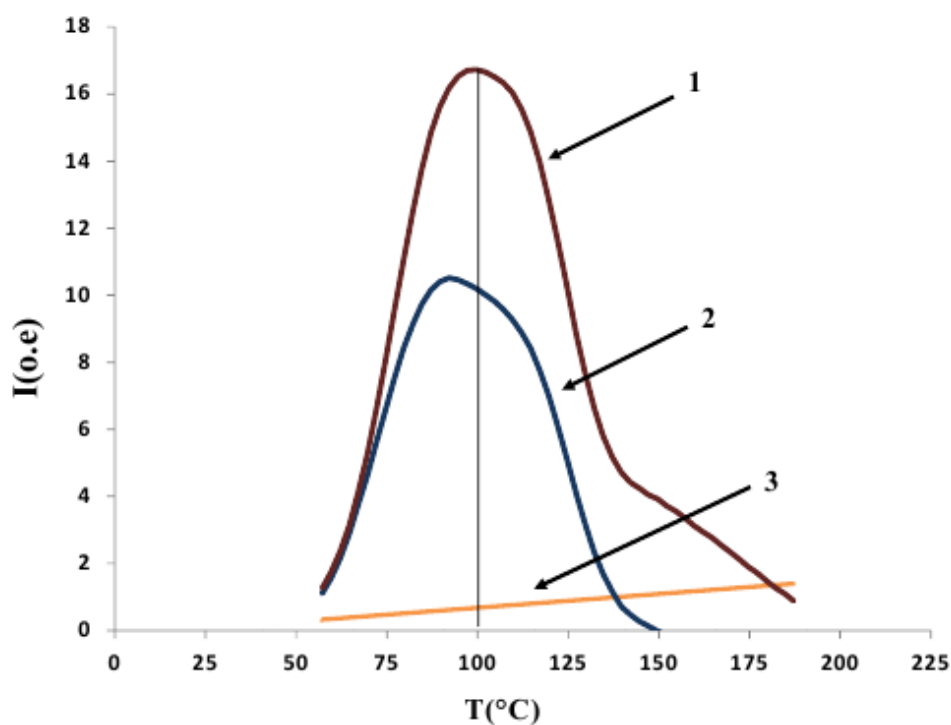


Рисунок 3.21 — Кривые термолюминесценции $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ при облучении в тлеющем разряде вблизи катода при напряжениях 2.8 и 1.6 кВ (кривые 1 и 2) и при облучении ультрафиолетом с $\lambda \sim 200$ нм (кривая 3)

На рисунке 3.22 представлено аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда в воздухе, полученное термолюминесцентным методом с

помощью термолуминофора $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. Облучение пластинок с термолуминофором проводилось при давлении 50, 200, 530 Па в диапазоне напряжений 1-3 кВ. Время облучения образцов составляло 10 минут. После облучения пластинки отжигались при температуре от 50°C до 200°C со скоростью $0,25^\circ\text{C}/\text{c}$ с непрерывной регистрацией термолуминесценции $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.

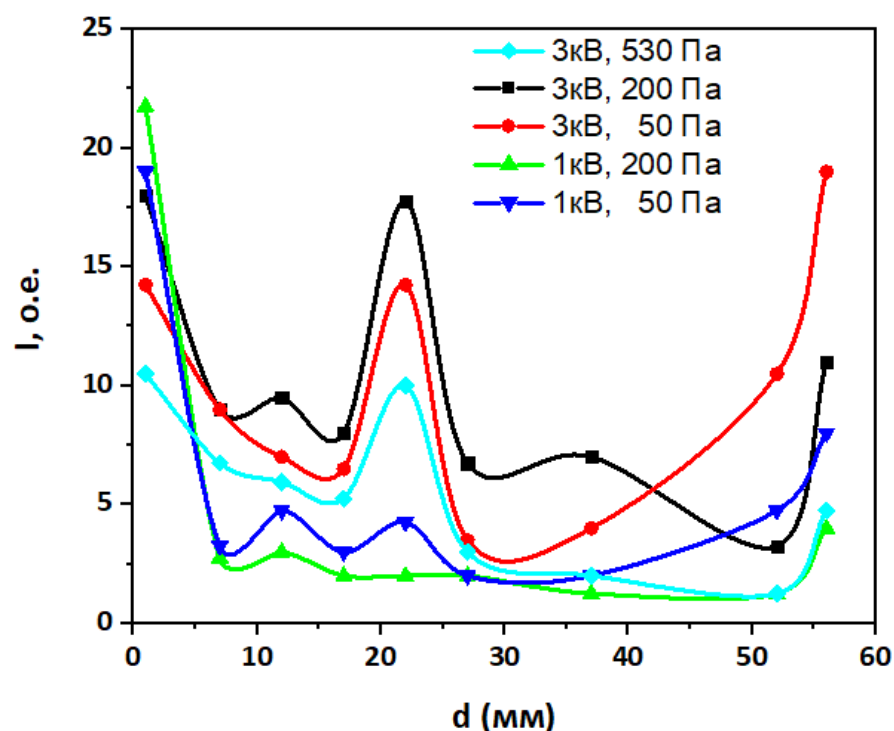


Рисунок 3.22 — Аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда при давлении 50, 200, 530 Па и напряжении 1 и 3 кВ (катод – слева, анод - справа)

Тлеющий разряд при таких давлениях характеризуется наличием стратифицированного положительного столба, темного фарадеевого пространства и приэлектродным свечением (рис. 3.23).

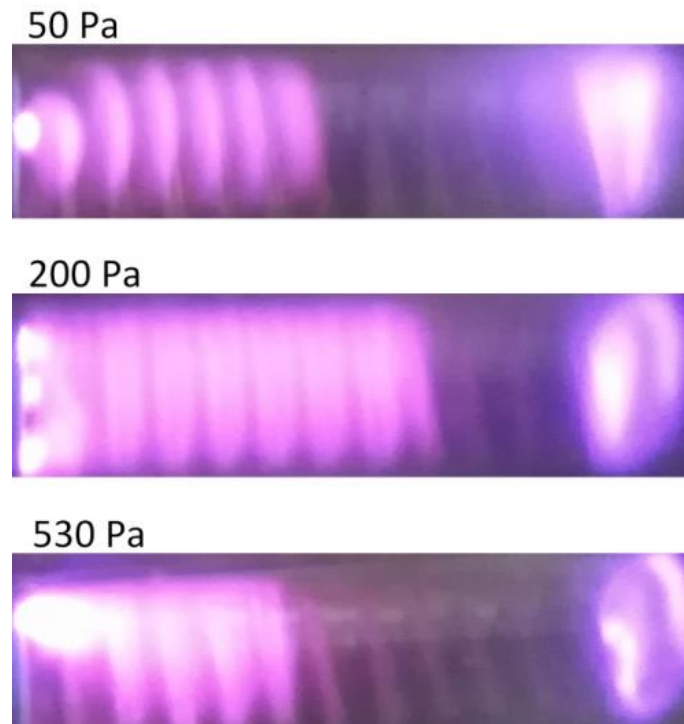


Рисунок 3.23 — Фотографии тлеющего разряда при 3 кВ с разным давлением в вакуумной камере

Из рисунка 3.22 можно заключить, что тлеющий разряд в воздухе излучает в ВУФ области практически на всей протяженности с разной интенсивностью. Наиболее интенсивными областями ВУФ излучения являются приэлектродные области разряда со слабой зависимостью от давления и напряжения. С уменьшением давления область прикатодного ВУФ излучения расширяется, что объясняется увеличением длины свободного пробега электронов примерно в 10 раз. На рисунке 3.22 также видно, что при повышении напряжения положительный столб тлеющего разряда также начинает интенсивно излучать в ВУФ области. Пики при 10-25 мм обусловлены процессами стратификации положительного столба. Продольный градиент напряжения в начале первой страты (справа) имеет большое значение, что приводит к ионизации и возбуждению нейтральных молекул, аналогично тому, как это происходит в приэлектродных областях разряда. Максимальные значения температуры электронов соответствуют началу страт, а более низкие значения - концу страт положительного столба из-за того, что потери заряженных частиц преобладают над рождением [139].

Кривые распределения интенсивности ВУФ излучения при давлениях 50 - 530 Па не сильно отличаются друг от друга в области положительного столба и темного

фарадеевого пространства, но начинают заметно отличаться в прикатодной области. Видно, что интенсивность ВУФ излучения растет с уменьшением давления в прикатодной области тлеющего разряда. Интенсивность ВУФ излучения также растет с увеличением напряжения на электродах.

Областями газового разряда, в которых генерируется ВУФ излучение, является анодная светящаяся пленка, прикатодные области разряда и страты положительного столба. Это объясняется тем, что в этих областях сформирована повышенная напряженность поля [140; 141], за счет которой электроны способны приобретать энергию, достаточную для возбуждения более высоких энергетических уровней азота и кислорода с последующим излучением в ВУФ области.

Кривая длины затухания ВУФ - и мягкого рентгеновского излучения в кристалле LiF представлена на рисунке 3.24. Для фотонов с энергией ≤ 30 эВ, длина затухания ВУФ - излучения составит менее 20 нм.

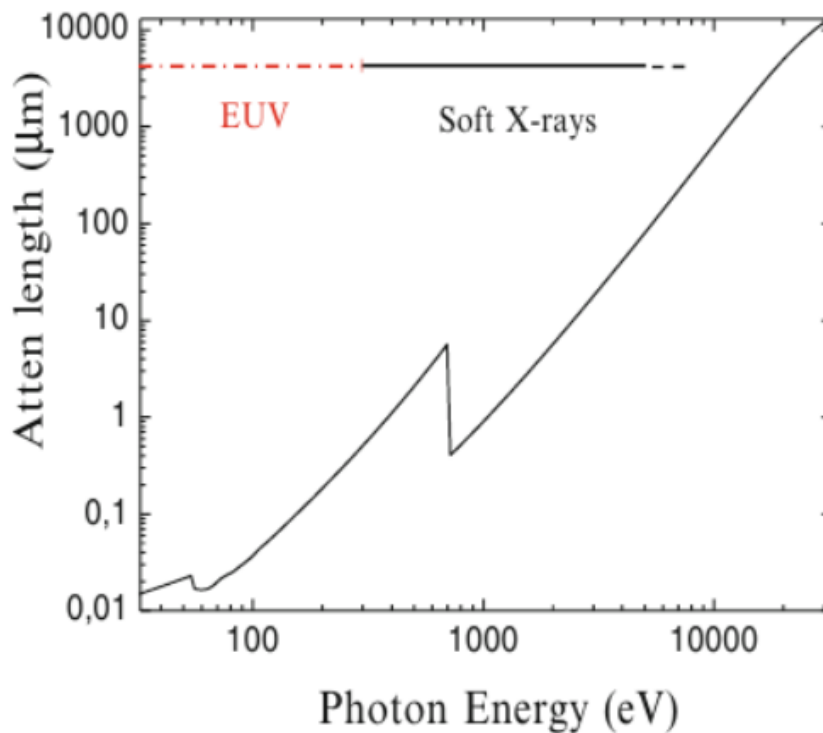


Рисунок 3.24 — Длина затухания ВУФ - и мягкого рентгеновского излучения в кристалле LiF [142]

Исходя из результатов, можно заключить, что приэлектродные области разряда имеют интенсивное ВУФ-излучение. Это объясняет результаты экспериментов при размещении кристаллов LiF в положительном столбе и темном фарадеевом пространстве тлеющего разряда. Действительно, для образца, облученного в

положительном столбе и темном фарадеевом пространстве при постоянном напряжении 1,25 кВ и токе 1 мА, наибольшая концентрация радиационных дефектов соответствует сторонам кристаллов, обращенных к ближайшему электроду, что соответствует полученному ВУФ распределению тлеющего разряда (рис. 3.25).

Соответственно, также можно заключить, что приэлектродные области разряда подходят для эффективного окрашивания широкозонных кристаллов в диапазоне давлений 50 – 530 Па.

Выводы по главе 3

Таким образом, в главе 3 были рассмотрены основные принципы и механизмы радиационного дефектообразования в ЩГК под воздействием ионизирующего излучения. Были описаны основные оптические свойства некоторых ЩГК. В ходе чего в качестве щелочно-галогидного кристалла был выбран кристалл фторида лития. Были рассмотрены спектрально-кинетические характеристики центров окраски в LiF: полосы поглощения и излучения, кинетика их люминесценции и т.д.

Была показана актуальность использования центров окраски, сформированных как в объеме, так и на поверхности кристалла в различных бытовых и научно-технических приложениях. Особое внимание было уделено поверхностным центрам окраски. Была показана их трехмерная модель. Были описаны причины, по которым поверхностные центры окраски должны иметь отличающиеся спектрально-кинетические характеристики. Было выявлено, что полосы поглощения и излучения в силу наноразмерных факторов (разной кинетической и потенциальной энергии, межионного расстояния, параметра Хуанга-Риса и т.д.) должны иметь отличающиеся спектральные характеристики. Данные предположения были подкреплены работами, подтверждающими существование таких центров окраски.

Был исследован механизм формирования центров окраски в поверхностном слое кристалла LiF в плазме тлеющего разряда. По характеристикам спектров и кинетики люминесценции установлено, что в кристаллах, в основном, образуются два типа ЦО, а именно F_2 и F_3^+ центры. Показано, что основной вклад в образование ЦО в кристалле вносит фотонный механизм, а именно дефектообразование под действием ВУФ-излучения, а не за счет взаимодействия электронов и ионов с электронной подсистемой кристалла.

В ходе работы также было исследовано аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда в воздухе в зависимости от давления и напряжения, посредством термолюминесцентного метода используя термолуминофор $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. Полученные результаты дают картину распределения ВУФ излучения с длиной волны менее 130 нм. Интенсивность ВУФ излучения имеет максимальные значения в приэлектродных областях разряда в диапазоне давлений 50-530 Па и напряжений 1-3 кВ. Стратифицированный положительный столб тлеющего разряда также является областью интенсивного ВУФ излучения при высоком напряжении.

В работе было показано, что для образцов, облученных в положительном столбе и темном фарадеевом пространстве, наибольшая концентрация радиационных дефектов соответствует сторонам кристаллов, обращенных к ближайшему электроду, что соответствует полученному ВУФ распределению тлеющего разряда.

Соответственно, также можно заключить, что приэлектродные области разряда подходят для эффективного окрашивания широкозонных кристаллов в диапазоне давлений 50 – 530 Па.

Тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях.

Глава 4. Формирование поверхностных центров окраски в кристаллах LiF под действием низкоэнергетических электронных пучков

В данной главе проводилось исследование формирования поверхностных центров окраски в кристаллах LiF под действием низкоэнергетических электронных пучков. Мотивацией для проведения данного исследования являлась возможность регистрации поверхностных центров окраски, которые не были обнаружены при формировании в плазме тлеющего разряда. Возможная причина отсутствия их регистрации заключается в том, что на фоне большой концентрации объемных центров окраски не удается выделить люминесцентный сигнал поверхностных центров. Для этого было проведено дополнительное исследование по формированию центров окраски на поверхности кристалла LiF с помощью пучков низкоэнергетических электронов, чтобы сформировать концентрацию поверхностных центров окраски больше или равной концентрации объемных центров.

4.1 Оценка глубины проникновения электронов в кристалл LiF

Оценка глубины проникновения электронов в кристалл LiF была произведена, чтобы определить толщину окрашенного слоя кристалла, а также определить диапазон напряжений для облучения образцов.

К оценке глубины проникновения электронов в кристалл можно подойти двумя способами. Первый из них это воспользоваться формулой Канайя-Окаяма [143]. Для щелочно-галогидных кристаллов она имеет вид [144; 145]:

$$d = \frac{0,064}{\rho} E^{1,68} \quad (4.1)$$

где d – максимальная глубина проникновения электронов в мкм, ρ – плотность вещества в г/см³, E – энергия электронов в кэВ. Согласно этой формуле, при энергиях электронного пучка от 100 до 3000 эВ максимальная глубина проникновения лежит в диапазоне от 0,5 до 153 нм (см. табл. 3.7).

Однако использование формулы Канайя-Окаяма дает лишь оценку максимальной глубины проникновения, которую могут достичь электроны в кристалле и не позволяет получить их пространственное распределение в кристалле. В связи с этим, в нашей

работе решено было использовать другой способ, который заключается в непосредственном моделировании траекторий электронов в кристалле.

Для оценки глубины проникновения электронов в кристалл производилось моделирование их траекторий в кристалл методом Монте-Карло с помощью программного пакета CASINO V2 (monte Carlo SIMulation of electroN trajectory in sOlids) [146]. Суть метода, заложенного в программе, заключается в том, что применяются численные методы расчета физических параметров при моделировании случайных величин. Т.е. нахождение того или иного параметра, при расчете которого берутся случайным образом из совокупности равновероятных значений. Такими значениями (вероятностными) при моделировании траектории электронов в твердом теле являются координаты и направления движения частиц, тип столкновения (упругое и неупругое), потери энергии при неупругих столкновениях, углы рассеяния и длины свободного пробега.

С помощью программы CASINO было выполнено моделирование проникновения 10000 электронов в кристалл LiF, радиус электронного пучка составлял 10 нм. Результаты моделирования представлены на рисунке 4.1, а пространственное распределение электронов по глубине на рисунке 4.2. В таблице 4.1 приведены максимальные значения глубины проникновения электронов.

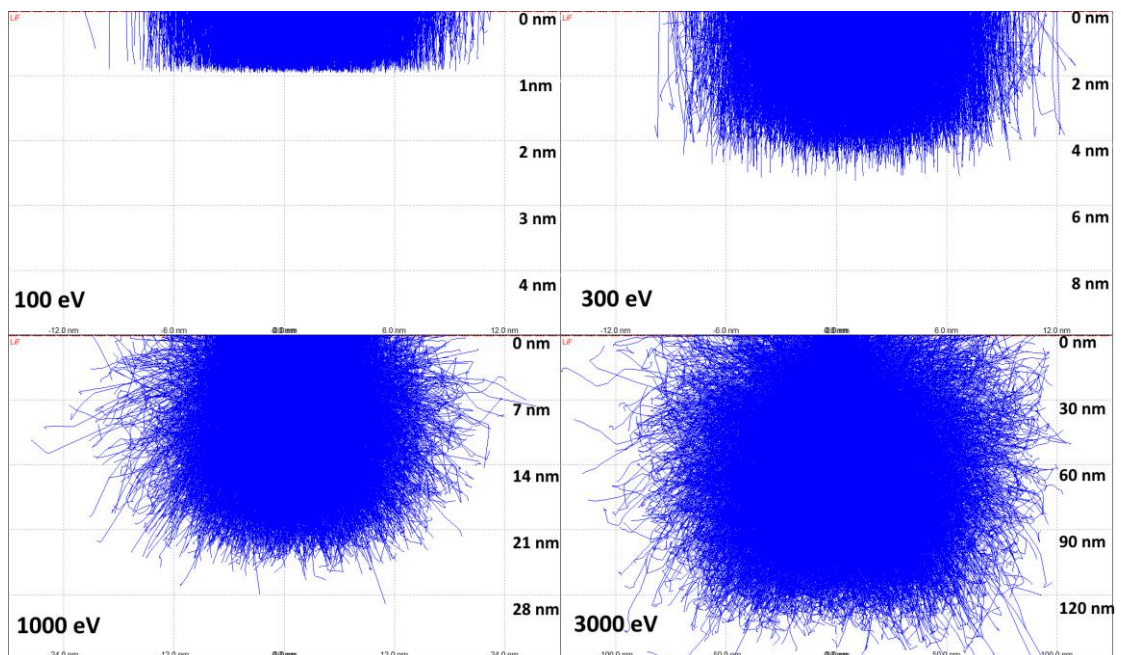


Рисунок 4.1 — Моделирование траекторий электронов в LiF при энергиях облучения 0.1, 0.3, 1 и 3 кэВ

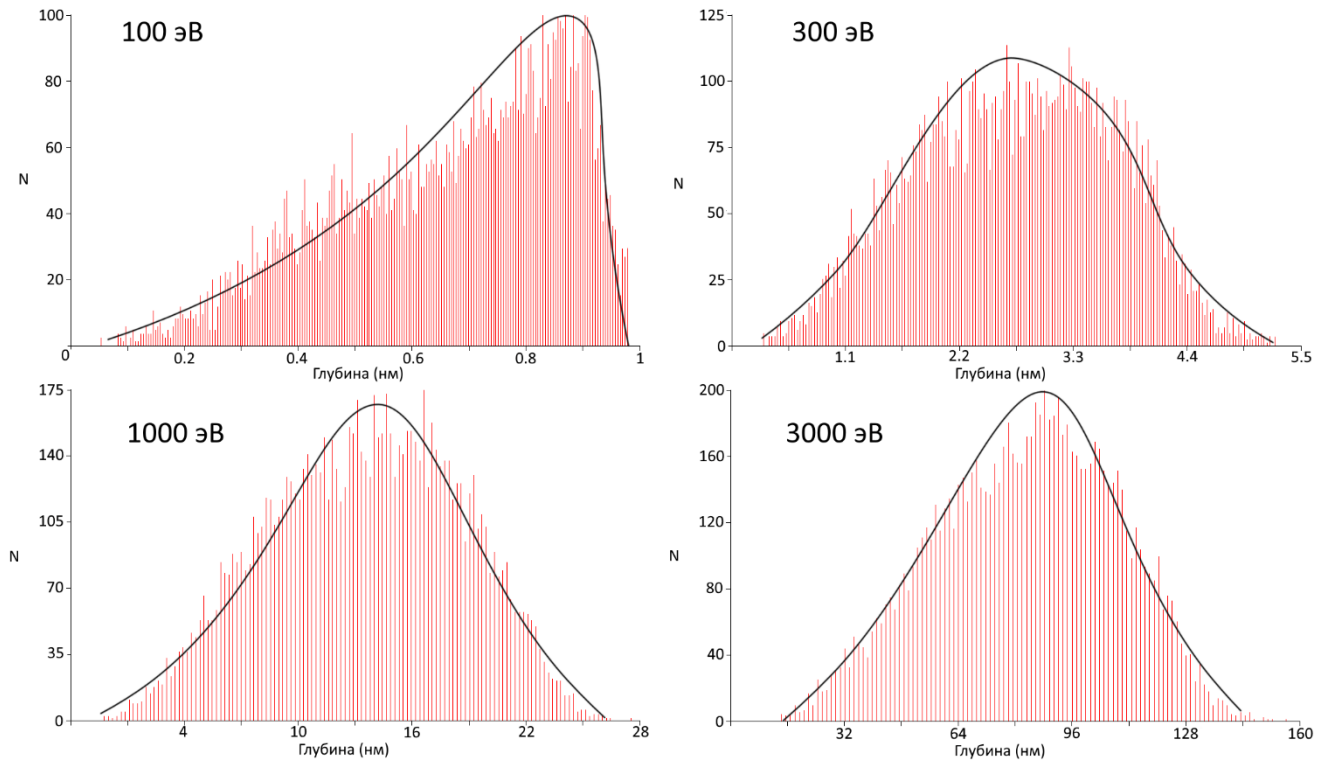


Рисунок 4.2 — Распределение проникновения электронов в LiF при энергиях облучения 0.1, 0.3, 1 и 3 кэВ

Таблица 4.1 — Максимальные глубины проникновения электронов с энергиями в диапазоне 100-3000 эВ в LiF, полученные по формуле Канайя-Окаяма и программным пакетом CASINO методом Монте-Карло

Е (эВ)	$d_{\text{Канайя-Окаяма}}$ (нм)	$d_{\text{max CASINO}}$ (нм)
100	0,5	0,98
300	3,2	5,3
1000	24,2	27,6
3000	153,5	157

Можно видеть, что при уменьшении энергии наблюдаются заметные расхождения в глубине проникновения электронов. В данном случае это различие связано с тем, что использование формулы Канайя-Окаямы для оценки глубины проникновения низкоэнергетическими электронами в кристалл не вполне корректно, поскольку формула Канайя-Окаямы дает наиболее точный расчет при энергиях электронов более 10 кВ [147; 148].

Необходимо было выбрать несколько значений напряжений, которые соответствовали бы величине глубины проникновения электронов сравнимой с

постоянной решетки кристалла LiF (4.0279 \AA), и несколько значительно превышающих ее. Таким образом, были выбраны энергии 100, 300, 1000 и 3000 эВ.

4.2 Эксперименты и используемое оборудование

Облучение образцов кристаллов LiF проводилось в ЦКП «Наноструктуры» г. Новосибирск с помощью электронного растрового микроскопа с литографической приставкой - Raith-150. Ускоряющее напряжение электронной пушки может изменяться в диапазоне 10 – 30000 В. Диаметр электронного пучка 2 нм. Давление в рабочей камере меньше $<10^{-6}$ Торр.

Исходя из оценки глубины проникновения электронов в кристалл LiF, образцы облучались пучком электронов с энергиями 100, 300, 1000 и 3000 эВ (рис. 4.1). С помощью электронного микроскопа на кристалле LiF создавались люминесцирующие зоны (фигуры) при разных параметрах облучения (дозы, тока, времени). Разные параметры облучения необходимы для сбора данных и их анализа.

В качестве примера на рисунке 4.3 представлена фотография образца, облученного при 1000 эВ, в люминесцентном свете при длине волны возбуждения $\lambda=450$ нм. Каждый квадрат имеет разную дозу облучения, что характеризуется разной яркостью свечения квадратов.

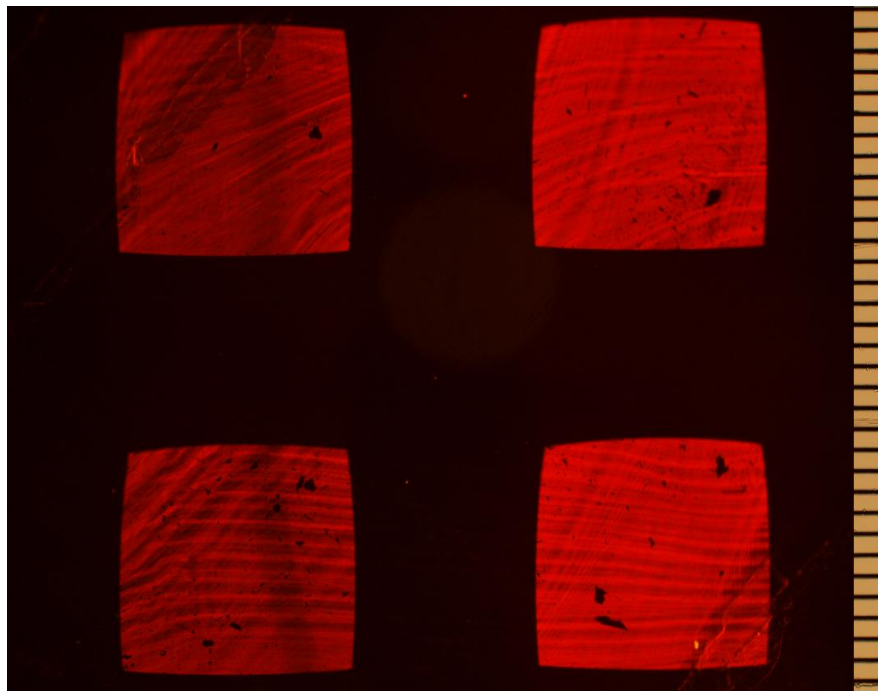


Рисунок 4.3 — Кристалл LiF, облученный электронами с энергией. Объектив 4X. Цена деления шкалы 100 мкм. Длина квадрата ~ 1100 мкм

На рисунке 4.4 представлен тот же образец, но при объективе 40X. Шаг луча составлял ~ 2,2 мкм (рис. 4.5).

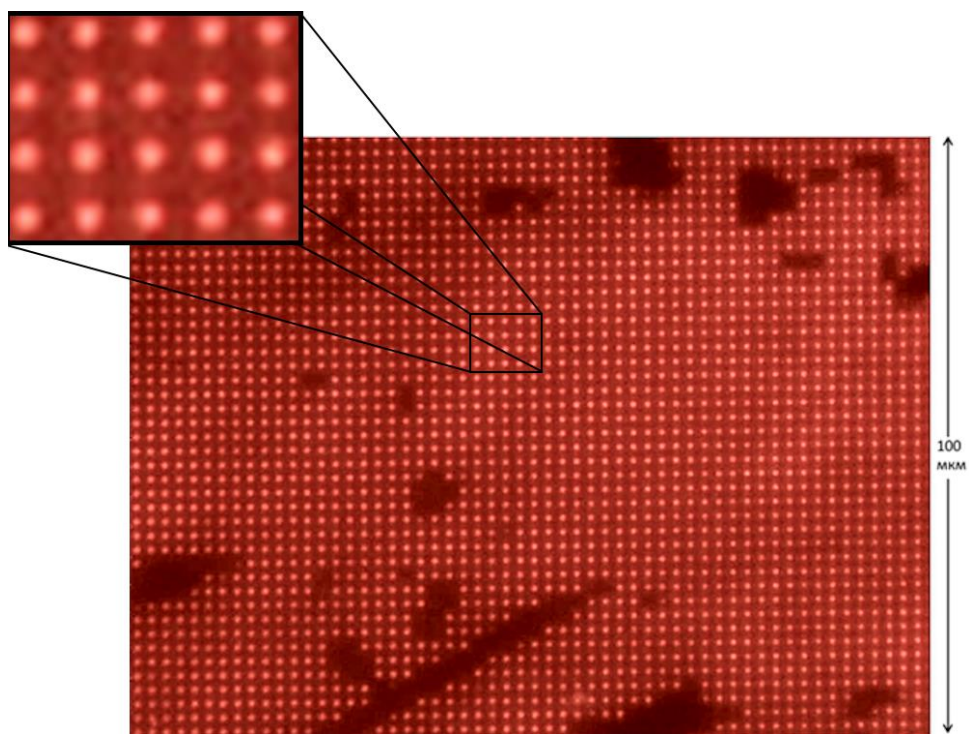


Рисунок 4.4— Кристалл LiF, облученный электронами с энергией 1000эВ. Объектив 40X

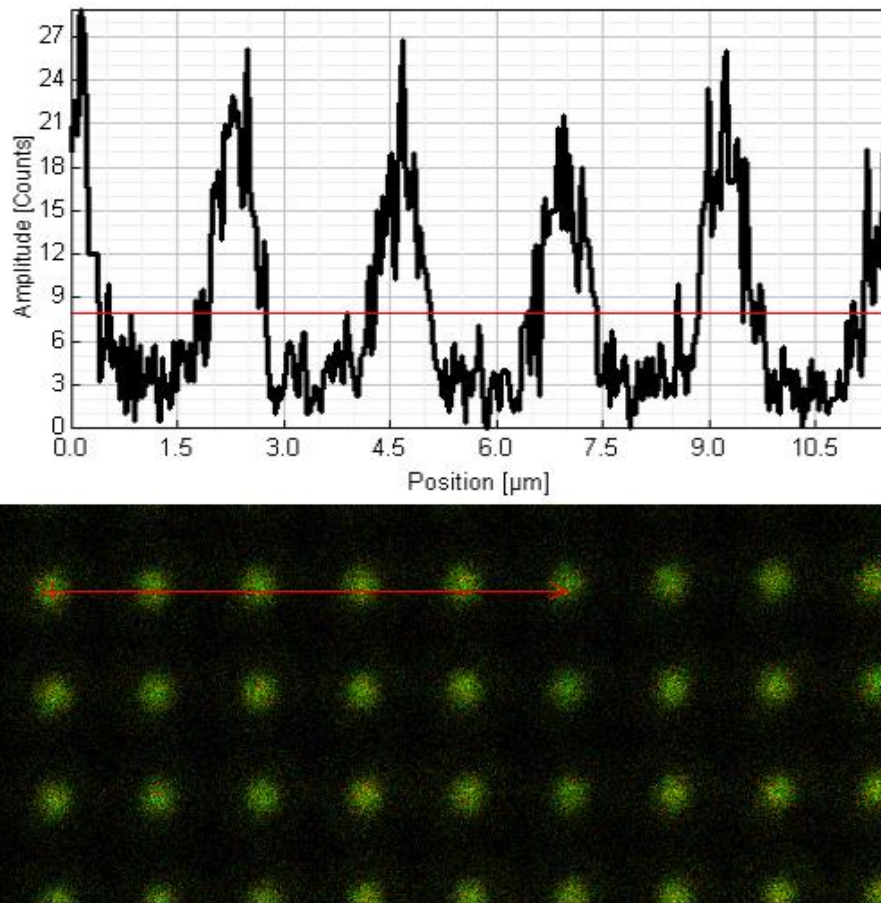


Рисунок 4.5 — Кристалл LiF, облученный электронами с энергией 1000эВ. Объектив 40X. Скан участка 20x20 мкм. Расстояние между точками ~ 2.2 мкм

4.3 Результаты облучения кристаллов LiF низкоэнергетическими пучками электронов

На рисунках 4.6 и 4.7 представлены спектры и кинетика люминесценции кристаллов LiF, облученных ускоренными электронами с энергиями 100, 1000 и 3000 эВ.

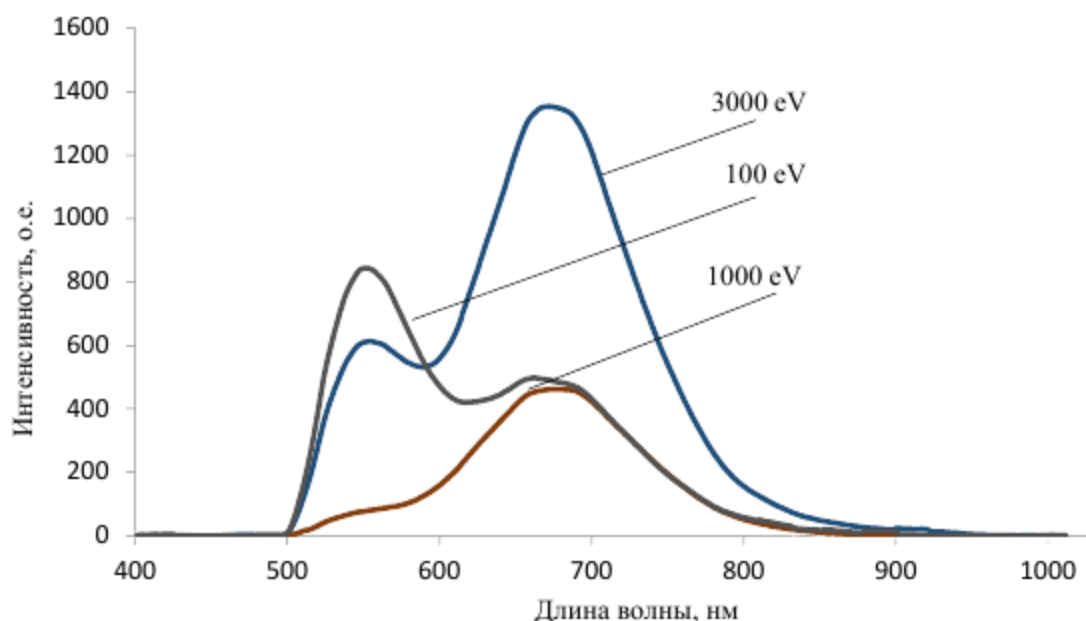


Рисунок 4.6 — Спектр люминесценции кристаллов LiF, возбуждаемой излучением с длиной волны 470 нм при энергиях электронов 3, 1 и 0.1 кэВ. Фильтр 500 нм.

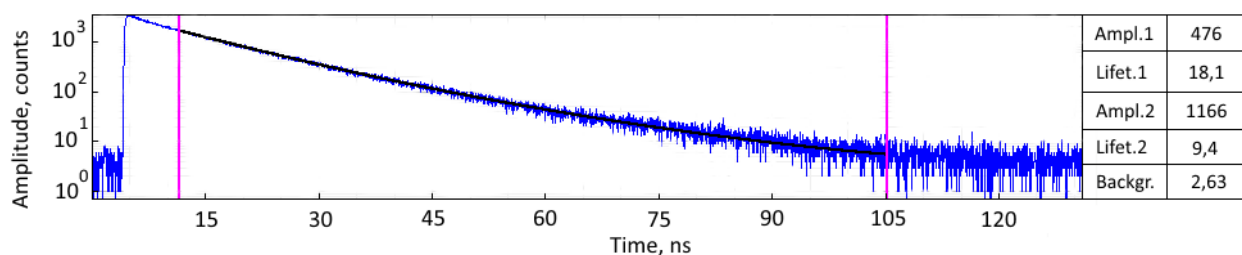


Рисунок 4.7 — Кинетика люминесценции центров окраски при пикосекундном лазерном возбуждении. Образец, облученный при 100 эВ.

Из рисунков 4.6 и 4.7 можно заключить, что наблюдаемые приповерхностные центры окраски не обладают существенными отличиями от объемных центров окраски. Их спектрально-кинетические характеристики люминесценции (F_3^+ и F_2 центры имеют максимумы полос свечения 540 и 680 нм, соответственно, и постоянные времени затухания 9,4 и 18,1 нс), в пределах погрешности измерения $\sim 10\%$ совпадают с характеристиками объемных центров. Экситоны и электронно-дырочные пары, образованные электронной бомбардировкой, образуют френкелевские дефекты. F-центры, представляющие собой анионные вакансии, захватившие электроны, в результате перезарядки и агрегации образуют люминесцирующие агрегатные центры окраски, которые зарегистрированы в эксперименте, а именно, F_2 и F_3^+ центры.

Однако на рисунке 4.6 явно показано отличие другого характера - разное соотношение интенсивности полос излучения. Для относительно высоких энергий электронов при комнатной температуре экспериментально показано, что интенсивность красной полосы, как минимум, в два раза больше зеленой полосы [142], что можно наблюдать на рисунке 4.6 при энергиях 1 и 3 кэВ. Случай же при 100 эВ больше подходит при облучении при азотной температуре [119], что объясняется ограничением скорости процессов диффузии и агрегации в кристалле при азотной температуре, но в нашем случае это наблюдается при комнатной температуре.

Следует отметить, что разное соотношение интенсивности полос наблюдается не для всех точек облучения (рис. 4.8). Из просканированных 7 точек при длине волны возбуждения 470 нм, 3 из них имеют нестандартное соотношение полос. Причем, эта зависимость наиболее ярко проявляется при высоких дозах облучения, и падает с ее уменьшением.

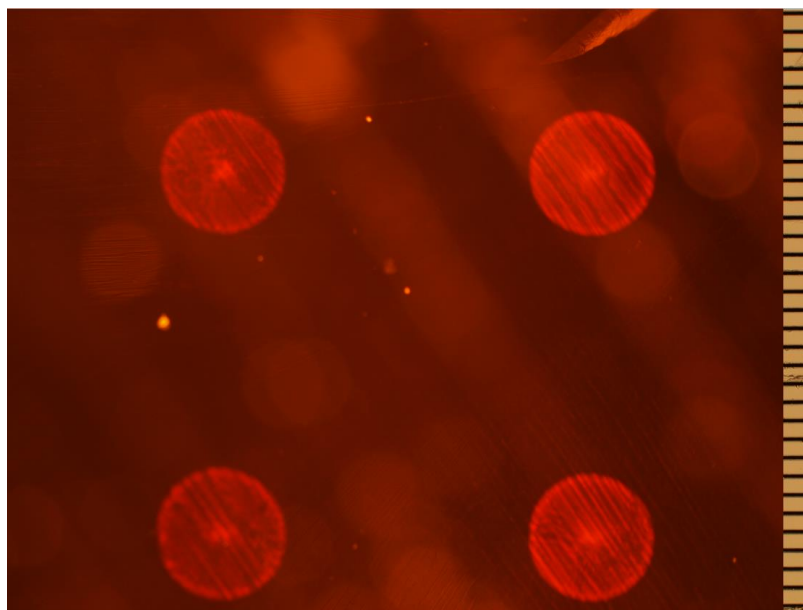


Рисунок 4.8 — Образец LiF, облучённый электронами с энергиями 100 эВ, с убывающей дозой облучения в каждой из фигур. Объектив 4X. Цена деления шкалы 100 мкм

Однако, возможно, что эти отличия связаны с временным параметром облучения. Так в [115] экспериментально показано, что при условиях, когда время облучения много меньше времени жизни анионных вакансий при комнатной температуре $\tau_{\text{обл}} \ll \tau_{\text{a}^+}$, то интенсивность зеленой полосы, как минимум, в два раза больше красной полосы, но

при времени облучения, превышающих время жизни анионных вакансий (10-300 с) красная полоса становится преобладающей, т.е. концентрация F_2 центров больше, чем F_3^+ центров. Тем не менее, это не объясняет нестандартное соотношение полос в точках образца с разной дозой облучения.

После облучения кристаллов надлежало бы так же измерить их спектры поглощения и сравнить с уже известными данными, но в силу очень малой толщины окрашенного слоя и предельно низкой оптической плотности, это не удалось осуществить.

Облучение образцов кристаллов LiF низкоэнергетическим пучком электронов с энергиями 30 – 60 эВ проводилось в другой установке по схеме, представленной на рисунке 4.9.

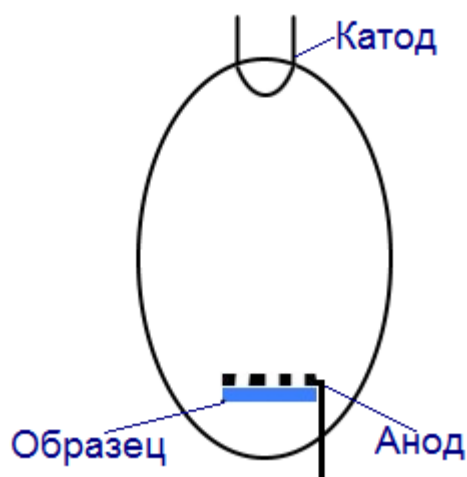


Рисунок 4.9 — Схема эксперимента при облучении электроном с энергиями 30 – 60 эВ

На рисунке 4.10 представлен спектр люминесценции кристалла LiF с длиной волны возбуждения 470 нм, облученный электроном с энергиями 30 эВ при токе 24 мкА, 60 эВ при токе 165 мкА, время облучения – 10 мин. Расстояние между электродами 2 см.

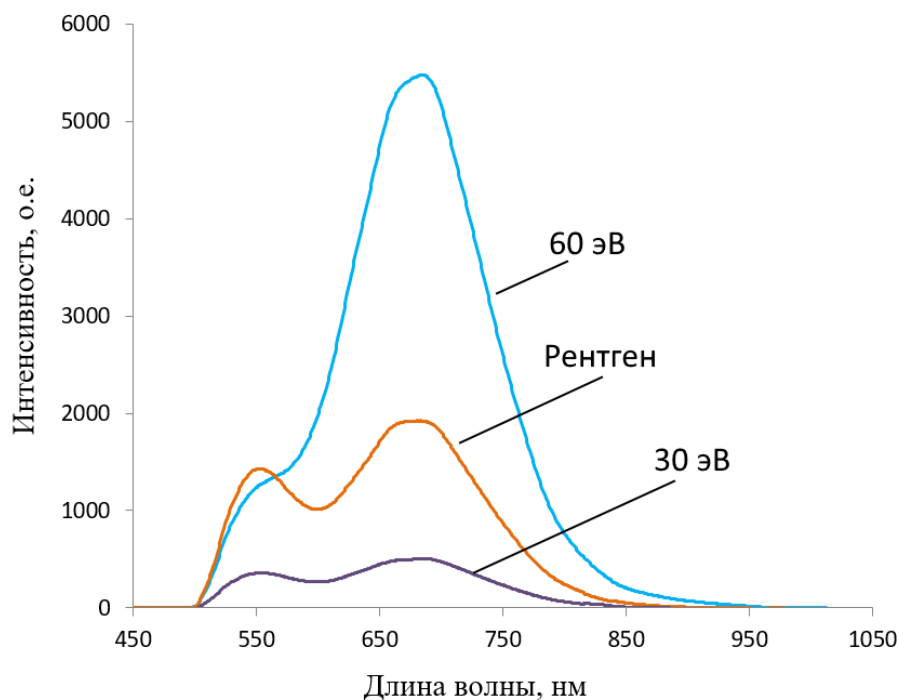


Рисунок 4.10 — Спектры люминесценции кристаллов LiF, возбуждаемой излучением с длиной волны 470 нм при энергиях электронов 30, 60 эВ и при облучении рентгеновским излучением. Фильтр 500 нм

Спектр люминесценции кристалла LiF, облученный при энергии электронов 60 эВ, имеет большую концентрацию центров окраски на поверхности, чем образец, облученный при 30 эВ, что объясняется разной дозой облучения.

Исходя из вида спектров люминесценции (рис. 4.6 и рис. 4.10) можно сделать вывод, что при облучении кристаллов LiF электронами с энергиями 30 – 3000 эВ, что соответствует глубине проникновения $\sim 0,2 - 157$ нм на основе моделирования в программном пакете CASINO, при возбуждении лазером с длиной волны $\lambda = 470$ нм в поверхностном слое кристалла LiF регистрируются классические (стандартные) центры окраски.

Эксперименты показали, что поверхностные центры окраски с спектрально-кинетическими характеристиками, отличающимися от классических объемных центров, отсутствуют. Это может быть обусловлено тушением поверхностных центров окраски молекулами воздуха при нормальных условиях.

В работе [14] с помощью облучения электронами с энергиями 200 эВ были сформированы и зарегистрированы поверхностные центры окраски с отличающимися полосами поглощения в пленках NaCl в вакууме 10^{-8} Па при температуре образца 100 К. При напуске паров воды вплоть до 10^{-5} Па происходило тушение поверхностных

центров окраски (рис. 3.11), тем самым авторы подтвердили, что на поверхности пленки NaCl образовались поверхностные центры окраски. Под тушением в данном случае понимается преобразование поверхностных центров окраски вследствие их взаимодействия с парами воды.

Однако следует отметить, что кристалл LiF, который используется в наших исследованиях, является менее гигроскопичным, чем NaCl. Например, для NaCl растворимость на 100 г воды при температуре 293 К составляет 35,9 г, а для LiF при температуре 300 К лишь 0,13 г [95], поэтому преобразование поверхностных центров окраски при взаимодействии с атмосферной влагой должно протекать менее активно.

В другой же работе [128] по созданию поверхностных центров окраски в пленке MgO низкоэнергетическим электронным пучком было показано, что концентрация поверхностных F-центров снижается в зависимости от величины напускаемого кислорода. При соответствующей величине напускаемого кислорода все поверхностные F_s центры разрушаются. Разрушение F_s -центров под действием кислорода была объяснена как перенос электрона от поверхностного F_s центра к молекуле O_2 .

Выводы по главе 4

Было проведено изучение люминесценции радиационных центров окраски в наноразмерных слоях LiF, образованных пучками низкоэнергетических электронов.

Были созданы поверхностные люминесцирующие слои в кристаллах LiF путем облучения электронами с энергиями 30, 60, 100, 300, 1000 и 3000 эВ. На основе моделирования проникновения электронов в кристалл LiF с помощью программного пакета CASINO, определена глубина проникновения, соответственно, для 100 эВ – 0,98 нм, 300 эВ – 5,3 нм, 1000 эВ – 28 нм, 3000 эВ – 157 нм. Для всех образцов, облученных электронами с указанными выше энергиями измерены спектрально-кинетические характеристики индуцированных центров окраски.

Установлено, что спектрально-кинетические характеристики люминесценции агрегатных F_2 и F_3^+ центров окраски, сформированных в приповерхностном слое кристаллов фторида лития, облучением электронами с энергиями ≤ 100 эВ, проникающими на глубину менее 1 нм, аналогичны соответствующим характеристикам тех же центров, находящихся в объеме кристалла.

Отсутствие поверхностных центров окраски с отличающимися спектрально-кинетическими характеристиками может быть обусловлено их преобразованием и/или разрушением при взаимодействии с молекулами веществ, содержащимися в атмосфере.

Глава 5. Синтез углеродных наноточек микроплазменным методом

Углеродные квантовые точки благодаря своим уникальным оптическим, химическим и электрическим свойствам широко исследуются на протяжении последних лет. В первую очередь это вызвано их высокой химической и физической стабильностью, а также, что не маловажно, они биологически совместимы с тканями живых организмов, чего нельзя сказать о металл-полупроводниковых квантовых точках. Именно благодаря своим уникальным свойствам углеродные квантовые точки находят применение в биомедицине [149], сенсорах [150–152], оптоэлектронике [153] и в других отраслях науки и техники.

В настоящий момент существует несколько способов синтеза углеродных квантовых точек, которые имеют позитивные и негативные признаки. Однако большинство из них имеют серьезные ограничения. Например, некоторые требуют использования токсичных реактивов (NaOH [154], CHCl_3 [155], $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ [156]), специальной аппаратуры, высоких температур обработки и специального допуска персонала к работе с вредными химическими веществами. В связи с этим, исследователями разрабатываются более простые эффективные и безопасные методы. Одним из таких методов является синтез углеродных наноточек с помощью микроплазменной обработки раствора углеродсодержащих веществ. Использование такого метода в сравнении с химическими методами имеет ряд преимуществ: меньшее время формирования частиц, более единообразный и контролируемый их размер [23]. Например, в работе [157] R. Wang с коллегами удалось синтезировать наночастицы золота с помощью метода микроплазменной обработки. Синтезированные в этой работе наночастицы, размер которых хорошо контролируется мощностью разряда, нашли применение для детектирования сердечного тропонина, который в свою очередь является биомаркером сердечных заболеваний. Стоит также отметить, что исследование формирования наночастиц, в том числе, углеродных наноточек посредством микроплазменной обработки в настоящий момент интенсивно изучается [20; 21].

Традиционно, квантовые точки формируются двумя способами. Top-Down методами, когда графитовые материалы служат источником углерода и Bottom-Up методами, когда органические молекулы служат источником углерода. В нашей работе мы совместили два этих подхода, т.е. в нашей экспериментальной установке

присутствует как графитовый стержень, так и органическое соединение – 40% раствор глюкозы.

Целью данной части диссертационной работы являлось формирование биосовместимых и экологичных люминесцентных углеродных наночастиц микроплазменным методом при атмосферном давлении, изучение спектрально-кинетических характеристик и выявление их механизмов фотолюминесценции.

5.1 Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 5.1. В специальную стеклянную кювету был залит 40% раствор глюкозы (10 мл). На одном из концов кюветы в раствор был погружен цилиндрический графитовый стержень длиной 50 мм и диаметром 5 мм. На другом конце кюветы был размещен острый электрод из нержавеющей стали на расстоянии 1-2 мм над поверхностью раствора. С помощью регулируемого высоковольтного источника напряжения к электродам прикладывалось высокое напряжение, в результате чего на стальном электроде формировалась микроплазма. Микроплазма формировалась при атмосферном давлении в воздухе.

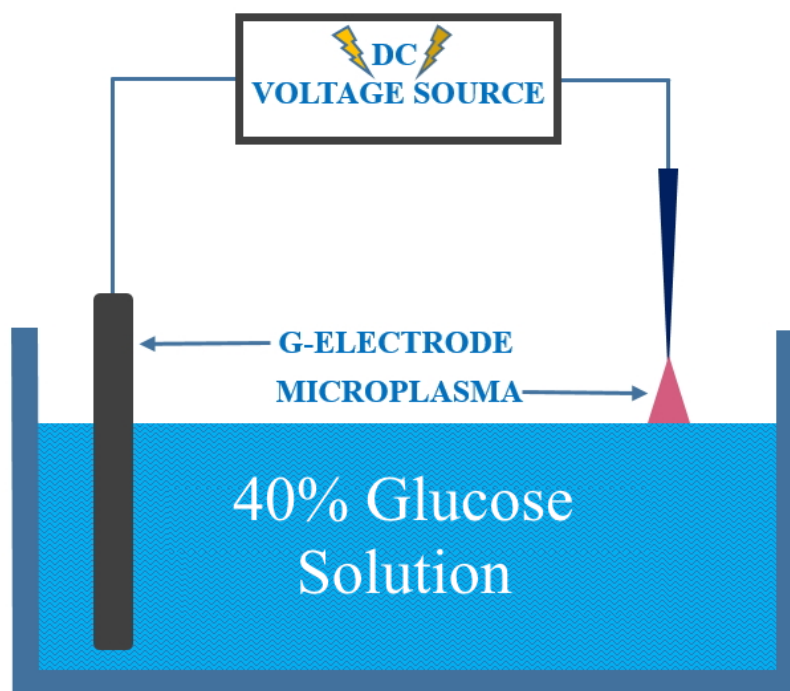


Рисунок 5.1 — Схема экспериментальной установки

После плазменной обработки, облученные образцы раствора были профильтрованы через 0,22 мкм мембранный фильтр. Затем они были исследованы с помощью конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа MicroTime 200, работающего в режиме время-коррелированного счета одиночных фотонов и оснащенного спектрометром Ocean Optics QE65000.

5.2 Спектрально-кинетические характеристики люминесценции углеродных наноточек

Интенсивность люминесценции, в первую очередь, зависит от концентрации квантовых точек, поэтому необходимо уметь контролировать ее для различных научно-технических целей. Одним из параметров для управления концентрацией квантовых точек является время плазменной обработки. На рисунках 5.2 и 5.3 представлены спектры и фотографии люминесценции растворов при возбуждении излучением с длинами волн 365 нм и 405 нм при разных промежутках времени плазменной обработки. Напряжение и ток во всех случаях были фиксированными и составляли $U = 3,3$ кВ, $I = 5$ мА.

Положения максимумов полос люминесценции составляют 480 нм при возбуждении 365 нм, и 500 нм при возбуждении 405 нм. Пик при 463 нм на рисунке 5.3 обусловлен комбинационным рассеянием воды.

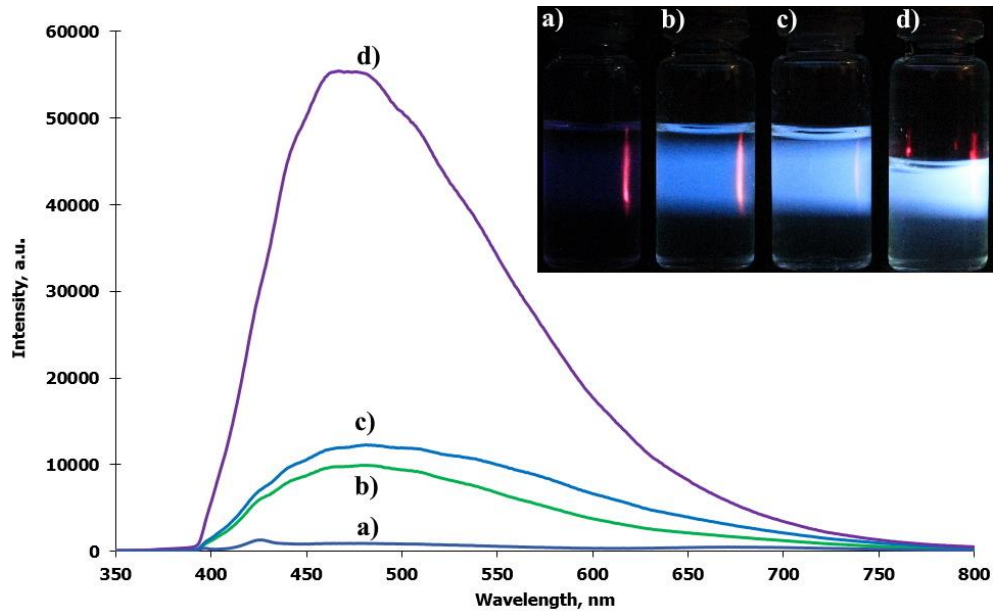


Рисунок 5.2 — Спектры и фотографии люминесценции растворов при возбуждении излучением светодиода с длиной волны 365 нм одной и той же интенсивности с разным временем плазменной обработки: а) необработанный раствор, б) 30 мин, в) 60 мин, г) 120 мин

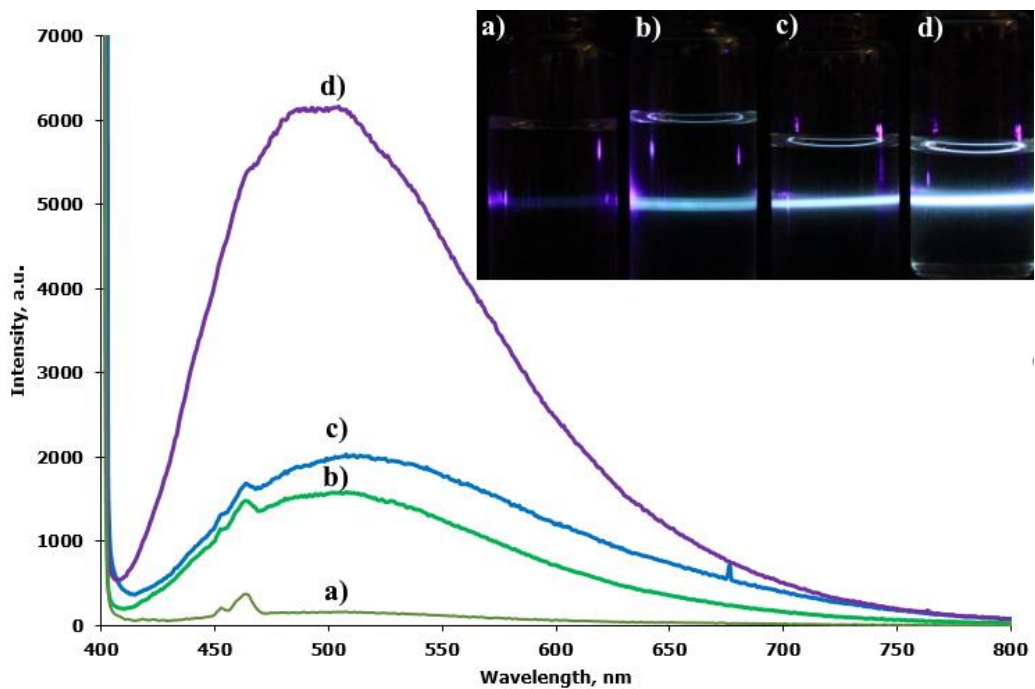


Рисунок 5.3 — Спектры и фотографии люминесценции растворов, полученные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405 нм одной и той же интенсивности с разным временем плазменной обработки: а) исходный необработанный раствор, б) 30 мин, в) 60 мин, г) 120 мин.

На рисунке 5.4а представлены 4 спектра раствора углеродных частиц, при возбуждении пикосекундными лазерными импульсами с длиной волны 375, 405, 470, 532 нм. Раствор с углеродными точками был сформирован плазменной обработкой в течении 2 часов при напряжении 3,3 кВ и токе 5 мА. Как следует из вида спектров люминесценции, в ходе облучения сформировались частицы, максимумы спектров люминесценции которых смещаются с изменением длины волны возбуждающего излучения. При указанных выше длинах волн возбуждающего излучения наблюдаются неэлементарные полосы свечения с максимумами при 476, 500, 547, 580 нм, соответственно. При сопоставлении этих полос свечения с полосами люминесценции наночастиц природного алмаза (рис. 5.4b), полученных методом лазерной абляции [158], мы обнаружили большое сходство между ними. В обоих случаях смещения спектральных полос и положения их максимумов практически совпадали. Отсюда мы делаем заключение, что синтезированные нами частицы являются углеродными частицами точками. Также полученные данные имеют хорошее согласие с другими работами [159; 160], в которых в качестве исходного продукта (прекурсор) используются только глюкоза без дополнительных реагентов. Наличие дополнительных реагентов при синтезировании может значительно изменять люминесцентные свойства углеродных частиц.

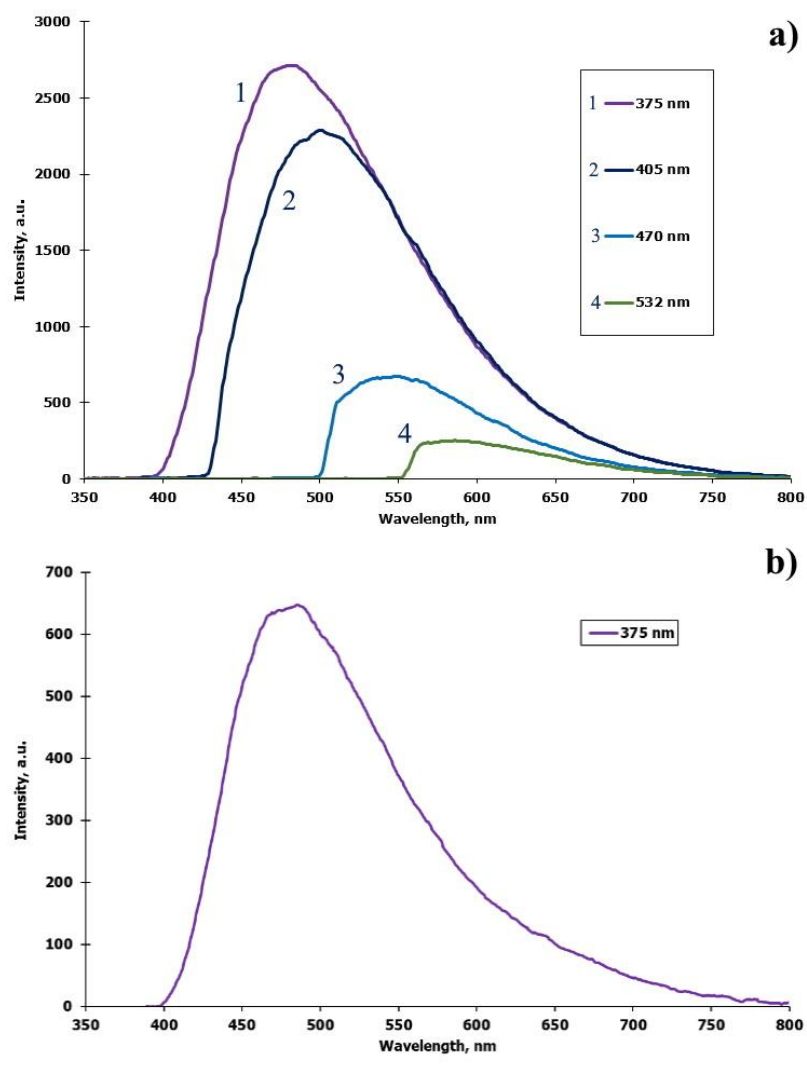


Рисунок 5.4 — Спектры люминесценции наночастиц, синтезированных плазменным методом (а) и методом лазерной абляции (б) [158]. Возбуждение пикосекундными лазерными импульсами с длинами волн 375, 405, 470, 532 нм. Использовались светофильтры с L-образной характеристикой пропускания с границей пропускания при 400, 430, 500, 550 нм, соответственно.

Кинетику люминесценции углеродных частиц также измеряли с помощью конфокального микроскопа MicroTime 200 (рис. 5.5). Используя программную декомпозицию (SymPhoTime, TimeHarp 200), мы обнаружили, что люминесценция углеродных частиц при возбуждении лазерами с длинами волн 375, 405, 470, 532 нм имеет три экспоненциальных временных компонента. Константы времени затухания этих компонентов приведены в таблице 5.1. Их значения равны 0,65, 2,2 и 6,2 нс, погрешность измерения $\sim 10\%$. Сравнительно высокое значение погрешности при этих

измерениях обусловлено сложностью кинетики люминесценции и необходимостью декомпозиции люминесценции на составные компоненты.

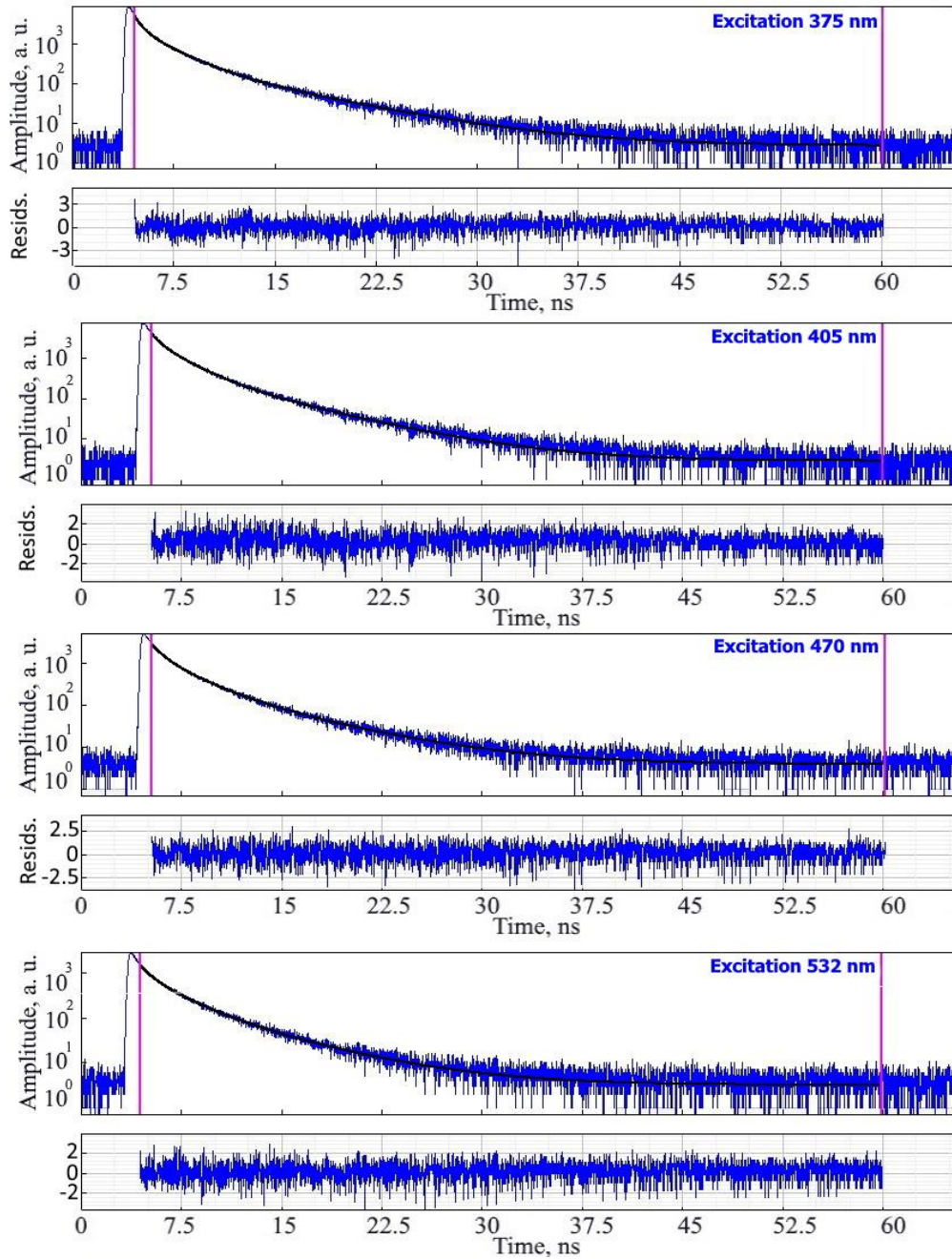


Рисунок 5.5 — Кинетика роста и затухания интенсивности люминесценции УНТ при разном пикосекундном возбуждении. Графики, размещенные под кинетическими кривыми, показывают степень корректности разделения люминесценции на три временных компонента, постоянные затухания которых представлены в таблице 5.1. Разделение на три таких компонента корректно, поскольку значения этих графиков на всем их протяжении равны нулю. Остатков нет

Таблица 5.1 — Процентное соотношение интегральных во времени интенсивностей компонентов люминесценции (A) и постоянные времени их затухания (τ) УНТ при лазерном возбуждении на разных длинах волн

$\lambda_{\text{лехс}}, \text{нм}$ τ (нс) и A (%)	375	405	470	532
$\tau_1, \text{нс}$	0.5	0.6	0.7	0.8
$A_1(\%)$	53	38	43	40
$\tau_2, \text{нс}$	2.1	2.0	2.2	2.4
$A_2(\%)$	40	52	47	47
$\tau_3, \text{нс}$	6.5	5.8	6.2	6.0
$A_3(\%)$	7	10	10	13

5.3 Механизм люминесценции углеродных наноточек

На текущий момент известно, что фотолюминесценция углеродных наноточек может быть объяснена:

- межзонной люминесценцией;
- дефектными центрами люминесценции;
- поверхностными центрами люминесценции (поверхностное окисление, поверхностные функциональные группы).

Если обобщить эти механизмы люминесценции наноточек до двух моделей, то можно выделить люминесценцию, которая зависит от размера частиц (квантово-размерный эффект) и которая не зависит от размера частиц (дефектные и поверхностные центры люминесценции).

Смещение максимума спектра люминесценции при изменении длины волны возбуждающего излучения на рисунке 5.4а для частиц можно было бы объяснить одной из двух моделей. Во-первых, это может быть следствием квантово-размерного эффекта. Подобный эффект наблюдался, например, в работе Donega и Koole [161]. В этой работе теоретически и экспериментально показано, что при увеличении размера наноточки уменьшается ширина запрещенной зоны, что приводит к уменьшению энергии квантов

излучаемой люминесценции. Поэтому спектр люминесценции при увеличении размеров частиц смещается в длинноволновую область. Следовательно, в рамках первой модели необходимо принять, что коротковолновая часть спектра свечения обусловлена частицами малого размера, а длинноволновая часть – частицами более крупного размера. Данную интерпретацию необходимо было протестировать экспериментально. Для этого мы провели следующий эксперимент. Прежде всего, мы приняли во внимание, что частицы с коротковолновым спектром по данным [161] должны иметь люминесценцию малой длительности, а более крупные частицы, соответственно, большей длительности. Поэтому в тестовом эксперименте исследовалось соотношение интенсивностей временных компонентов с различной длительностью при спектральном смещении области регистрации люминесценции с помощью обрезających светофильтров. Полученные результаты показаны на рисунке 5.6 и в таблицах 5.2 и 5.3. Как следует из данных таблицы 5.3, соотношения интенсивностей трех временных компонентов при смещении спектральной области регистрации свечения не меняются в пределах погрешности ($\sim 15\%$). Это противоречит объяснению представленных экспериментальных фактов на основе модели [161]. Это значит, что происхождение трех фиксированных временных компонентов слабо связано с размерным эффектом.

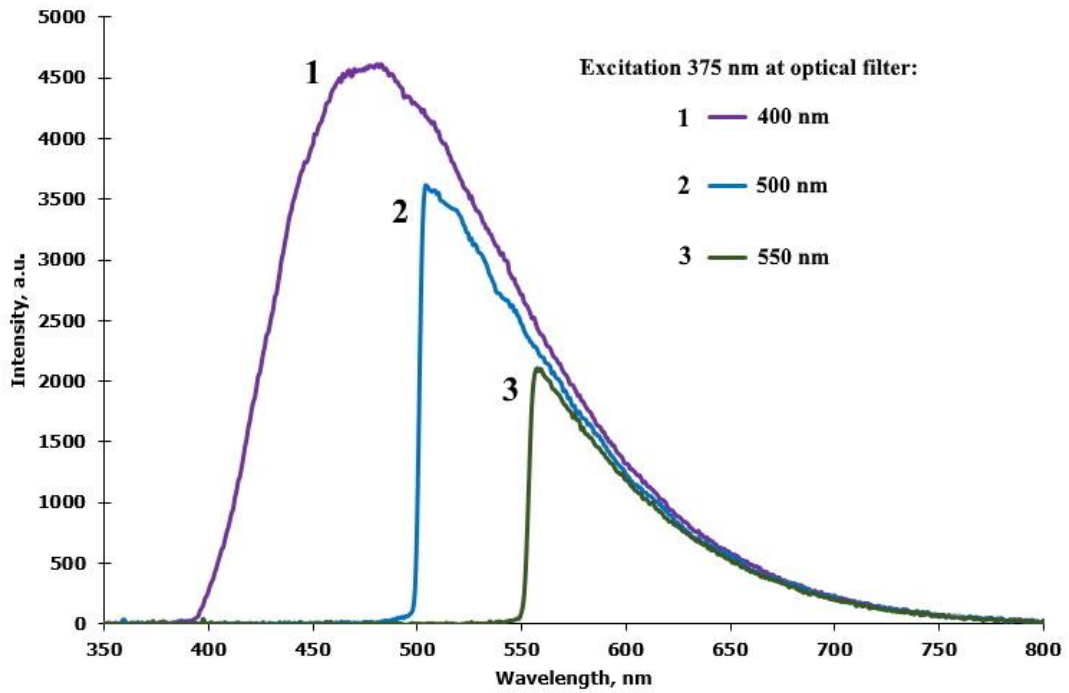


Рисунок 5.6 — Спектры люминесценции раствора с УНТ при возбуждении лазерным излучением на длине волны 375 нм с обрезаящими фильтрами: 1 – 400 нм, 2 – 500 нм, 3 – 550 нм

Таблица 5.2 — Интенсивности и постоянные времена затухания трех временных компонентов люминесценции при возбуждении лазером с длиной волны 375 нм при регистрации люминесценции через обрезаящие фильтры

Компоненты \ $\lambda_{\text{фильтр}}$, нм		$\lambda_{\text{фильтр}}$, нм		
		400	500	550
1	J_1 , о.е.	2600	1640	840
	τ_1 , нс	0.5	0.6	0.6
2	J_2 , о.е.	2000	1240	670
	τ_2 , нс	2.1	2.1	2.2
3	J_3 , о.е.	340	200	116
	τ_3 , нс	6.5	6.7	6.5

Таблица 5.3 — Процентное соотношение интенсивностей для трех временных компонент люминесценции при возбуждении лазером с длиной волны 375 нм при регистрации люминесценции через обрезавшие фильтры

$\lambda_{\text{фильтр}}, \text{нм}$	400	500	550
Интенсивность, %			
J_1	53	53	52
J_2	40	40	41
J_3	7	7	7

Известны несколько методов определения размеров наночастиц. К основным методам стоит отнести просвечивающую электронную микроскопию (TEM), динамическое рассеяние света (DLS), рентгеновское рассеяние (SAXS), аналитическое ультрацентрифугирование (AUC). Каждый из этих методов имеет свои позитивные и негативные признаки. В нашей работе для определения размера синтезированных частиц мы использовали альтернативные методы.

Для того, чтобы определить ширину запрещенной зоны, синтезированных УНТ мы использовали уравнение Тауса:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g^{\text{bulk}})^n \quad (5.1),$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотонов, E_g^{bulk} – ширина запрещенной зоны материала, n имеет значение 1/2 для прямозонных и 2 для непрямозонных переходов. Известно, что аморфный углерод и графит имеют нулевую ширину запрещенной зоны. Однако, в работах [162–164] было оценено и апробировано значение ширины запрещенной зоны материала для УНТ, которое составляет $\sim 1,9$ eV. Также, в нашей работе для УНТ использовалось значение $n=1/2$, потому что это значение имеет хорошее согласие с экспериментом [162; 165; 166].

Используя спектр поглощения синтезированных углеродных частиц и уравнение Тауса, мы получили ширину запрещенной зоны углеродных частиц, которая составляет $\sim 5,5$ эВ (рис. 5.7).

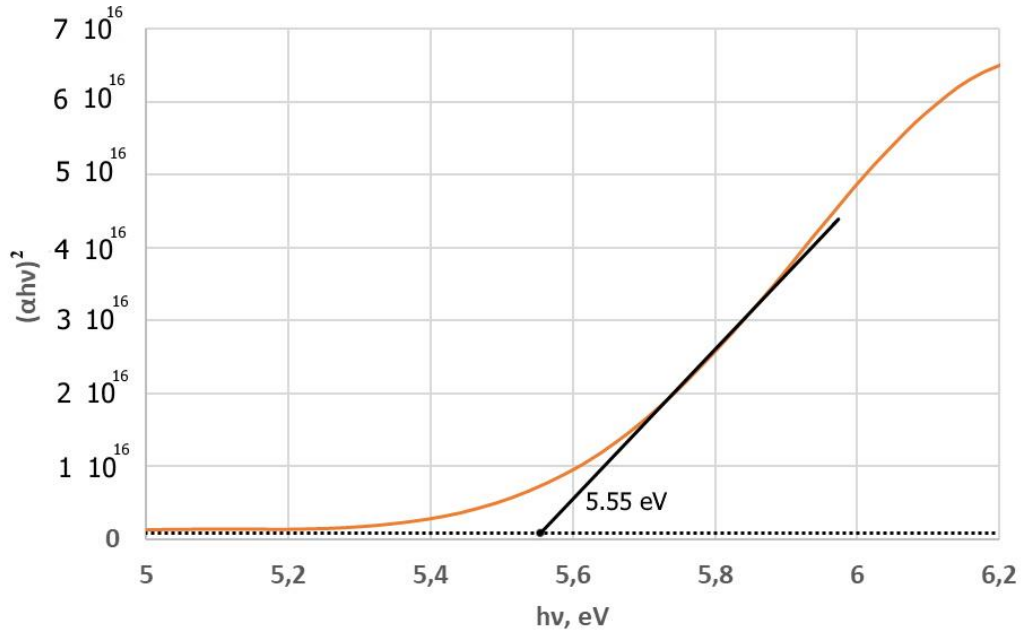


Рисунок 5.7 — Метод определения ширины запрещенной зоны кривой Тауса

Средний размер синтезированных частиц может быть оценен из уравнения Брюса, основанного на модели эффективной массы [68]:

$$E^* \cong E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (5.2)$$

где E^* - ширина запрещенной зоны, E_g^{bulk} – ширина запрещенной зоны материала, r – радиус частицы, m_e and m_h – эффективные массы электрона и дырок, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – постоянная диэлектрической проницаемости.

Используя среднюю ширину запрещенной зоны УНТ, полученное из уравнения Тауса, и уравнение (5.2), мы вычислили средний размер углеродных частиц предполагая, что $E_g^{bulk} = 1,9$ эВ, $m_e = m_h = 0.035m$ [162]. Средний размер (диаметр) синтезированных углеродных наноточек составляет $\sim 4,7$ нм.

Сравнение с экспериментальными результатами показало, что модель Брюса дает более корректные результаты, чем другие модели (гиперболическая зонная модель (НВМ), формула Henglein, формула Yu) [167].

Другим альтернативным методом определения размера синтезированных частиц является анализ неоднородного уширения, наблюдаемого в спектре оптического поглощения наночастиц. Этот метод был предложен Pesika и др. [168; 169] и апробирован многими другими исследователями [170; 171]. Pesika и др. утверждают, что

распределение частиц по размеру можно получить предполагая, что поглощение A при любой длине волны относится ко всему объему частиц с радиусом больше или равном размеру, соответствующему краю поглощения. Тогда распределение частиц по размеру будет описываться следующим уравнением [168]:

$$n(r) \cong -\frac{dA/dr}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (5.3)$$

На рисунке 5.8 показано нормализованное распределение частиц по размеру, полученное с использованием уравнений (5.2) и (5.3) из спектров поглощения синтезированных УНТ для образцов с разным временем микроплазменной обработки (30, 60, 120 мин, соответственно).

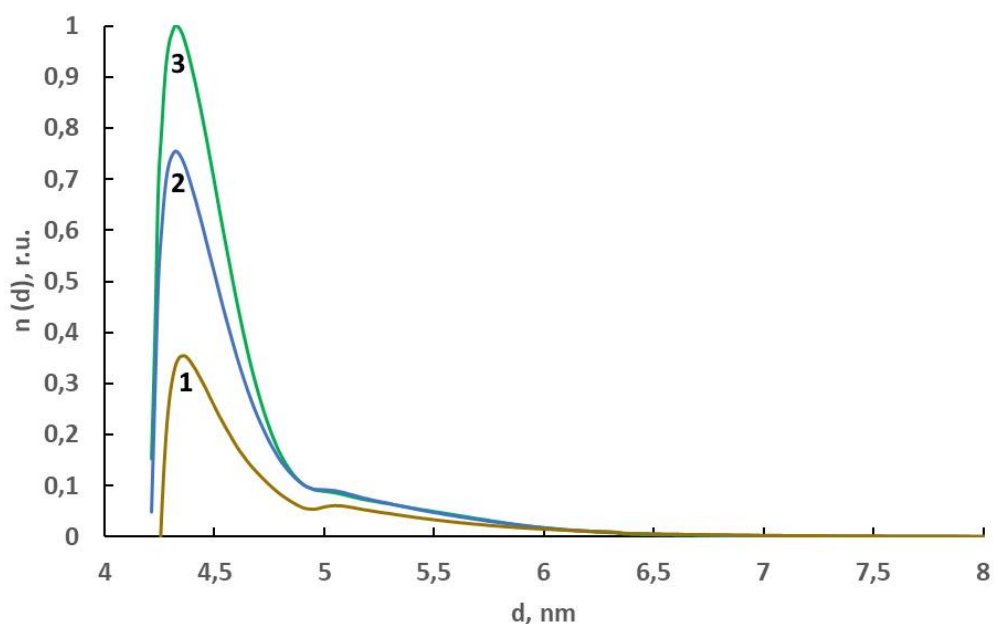


Рисунок 5.8 — Нормализованное распределение частиц по размеру при разном времени облучении : 1 – 30 мин, 2 – 60 мин, 3 – 120 мин

Исходя из рисунка 5.8, мы можем заключить, что при микроплазменной обработке 40% раствора глюкозы преимущественно сформировались УНТ размером ~ 4.4 нм (4.2-4.6 нм). На рисунке также видно широкое распределение частиц размером 5-6.5 нм, но с более меньшей концентрацией. Следует также отметить, что концентрация УНТ увеличивается с увеличением времени микроплазменной обработки. Однако наибольший прирост углеродных частиц наблюдается для частиц размером ~ 4.4 нм.

Из рисунка 5.8 можно предположить, что медленный компонент τ_3 люминесценции относится к частицам с размерами $\sim 5 - 6.5$ нм, но, если рассмотреть зависимость интенсивности люминесценции трех временных компонент от времени

микроплазменной обработки (рис. 5.9), то мы увидим, что интенсивность люминесценции I_3 для медленной компоненты τ_3 постоянно растет с увеличением длительности микроплазменной обработки. Однако из распределения частиц по размеру (рис. 5.8) концентрация частиц размером $\sim 5 - 6,5$ нм практически одинакова (кривые 2 и 3 рисунка 5.8). Поэтому можно заключить, что медленная компонента τ_3 относится к частицам с размерами $\sim 4.2- 4.6$ нм,

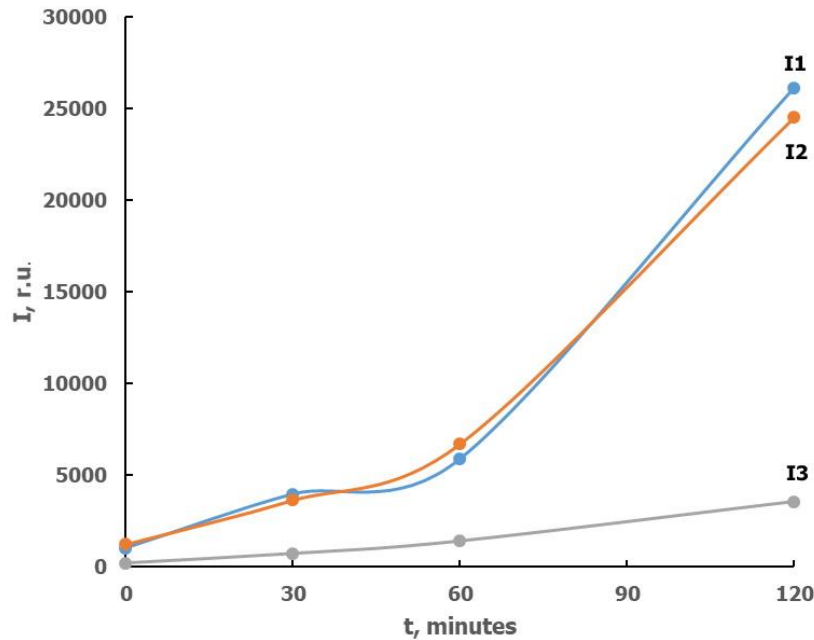


Рисунок 5.9 – Зависимость интенсивности люминесценции от времени плазменной обработки для каждой временной компоненты при возбуждении $\lambda = 375$ нм

Мы утверждаем, что синтезированные УНТ преимущественно имеют размер 4.4 ± 0.2 нм и излучают в широком диапазоне спектра по модели представленной на рис. 5.10. При возбуждении УНТ фиксированной длиной волны излучения происходит люминесценция в широком диапазоне излучений обусловленная тремя квантовыми переходами с тремя постоянными времени затухания люминесценции τ_1 , τ_2 , τ_3 , соответственно. Мы полагаем, что наличие трех фиксированных временных компонентов люминесценции обусловлено образованием в углеродных наноточках трех различных типов центров люминесценции с разными вероятностями квантовых переходов.

Подтверждением этой модели может служить эксперимент с отрезающими фильтрами, проведенный выше (рис. 5.6), в котором показано, что соотношения

интенсивностей трех временных компонентов (табл. 5.3) при смещении спектральной области регистрации свечения не меняются. В случае же, когда у нас сформировались частицы, например, с 3-мя разными размерами, то соотношения интенсивностей значительно отличались бы друг от друга.

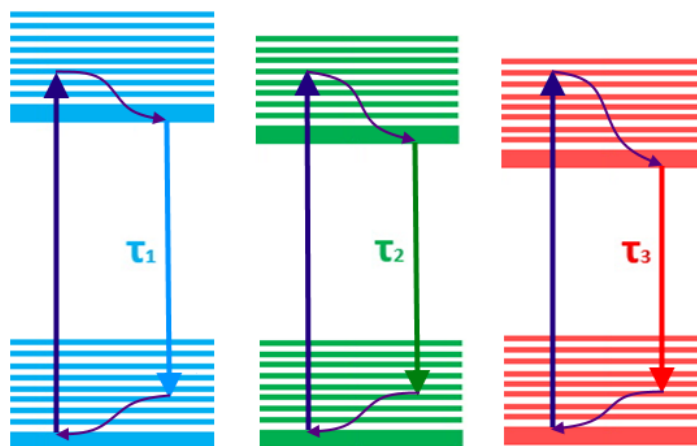


Рисунок 5.10 – Модель люминесценции УНТ, содержащие различные функциональные группы

Объяснить полученные результаты синтезированных квантовых точек только квантово-размерным эффектом невозможно. В силу того, что для синтеза УНТ мы использовали плазменный метод, в процессе облучения которой создаются различные ионы (O_2^+ , N_2^+), радикалы (NO , NO_2) и молекулы, которые могут взаимодействовать с раствором, что может приводить к формированию углеродных частиц с поверхностными состояниями. Поэтому полученные результаты следует рассматривать как аддитивный эффект квантово-размерного эффекта и присутствия поверхностных состояний, например, кислородно-функциональных групп ($C=O$, $C-O-C$, $-OH$, $COOH$).

Известно, что УНТ в большинстве случаев функционализированы кислородсодержащими группами ($C=O$, $C-O$, $COOH$, OH и т.д.) [172], которые играют важную роль в процессах люминесценции, по сути являясь поверхностными центрами свечения. Используя программную декомпозицию (SymPhoTime, TimeHarp 200), мы обнаружили, что люминесценция УНТ при возбуждении лазерами с длинами волн 375, 405, 470, 532 нм имеет три экспоненциальных временных компонента, что может

говорить о присутствии нескольких центров люминесценции. Такие центры люминесценции могут быть сформированы за счет кислородсодержащих групп на поверхности УНТ.

Одной из важных задач исследования свойств и механизмов люминесценции УНТ является идентификация и сопоставление центров люминесценции и временных параметров затухания люминесценции УНТ. Это задача нетривиальная. Так, например, в работах [173; 174] предприняты попытки такого сопоставления. Однако, результаты этих работ в настоящий момент не позволяют с хорошей точностью провести идентификацию центров люминесценции по временному параметру.

Предположение о том, что синтезированные углеродные наноточки содержат кислородсодержащие группы на поверхности частиц, необходимо было проверить. Для этого было решено добавить химический реагент, позволяющий удалить или преобразовать ту или иную функциональные группы и провести спектрально-кинетические измерения.

Таким образом был проведен следующий эксперимент.

В раствор с УНТ был добавлен борогидрид натрия (NaBH_4), который избирательно преобразовывает карбонильную группу в гидроксильную на поверхности УНТ без преобразования других функциональных групп ($\text{C}=\text{C}$, COOH) [175; 176]. Результаты измерения кинетики затухания люминесценции УНТ с борогидридом натрия представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 — Соотношение интегральных интенсивностей (A) отдельных временных компонентов люминесценции для раствора (УНТ) и раствора с добавлением борогидрида натрия (УНТ+ NaBH_4) при лазерном возбуждении 375 нм.

Образец	A_1 (о.е.)	A_2 (о.е.)	A_3 (о.е.)
УНТ	834	811	133
УНТ+ NaBH_4	458	810	204

Из таблицы 5.4 видно, что добавление борогидрида натрия в раствор с УНТ приводит к избирательному снижению вклада интенсивности A_1 именно первого

компонента люминесценции (τ_1), а также к небольшому увеличению вклада интенсивности люминесценции для длительного компонента (τ_3). Отсюда следует, что кратковременный компонент люминесценции (τ_1) относится к C=O функциональной группе на поверхности УНТ. Далее можно предположить, что длительный компонент (τ_3) относится к гидроксильной группе (ОН), но пока это утверждение остается дискуссионным.

Данный эксперимент с добавлением борогидрида натрия в раствор с УНТ был проведен несколько раз и во всех случаях было обнаружено значительное снижение вклада интенсивности A_1 первого компонента люминесценции (τ_1).

Выводы по главе 5

Было проведено исследование синтеза экологических и биосовместимых углеродных наноточек микроплазменным методом из раствора глюкозы. Углеродные точки, образованные методом микроплазменной обработки раствора глюкозы, имеют широкий спектр люминесценции.

Из полученного распределения частиц по размеру найдено, что при микроплазменной обработке раствора глюкозы преимущественно сформировались УНТ размером ~ 4.4 нм (4.2- 4.6 нм).

Люминесценция содержит три временных компонента с постоянными времени её затухания 0,65; 2,2 и 6,2 нс при погрешности измерения $\sim 15\%$. Наличие этих компонентов обусловлено образованием в углеродных наноточках трех различных типов центров люминесценции с разными вероятностями квантовых переходов. Показано, что это связано с активацией наноточек поверхностными состояниями, образующими центры люминесценции. В частности, экспериментальным путем продемонстрировано, что кратковременная компонента люминесценции относится к C=O функциональной группе на поверхности УНТ.

Концентрация углеродных наноточек плавно контролируется величиной времени микроплазменной обработки. Метод может быть успешно использован для синтеза люминесцентных углеродных наноточек для научных и технических приложений.

Заключение

Впервые показано, что центры окраски на поверхности кристаллов фторида лития, помещенных в плазму тлеющего разряда в воздухе низкого давления, генерируются под действием ВУФ излучения тлеющего разряда, а не за счет взаимодействия ускоренных электронов и ионов с электронной подсистемой кристалла.

Впервые разработан термолюминесцентный способ исследования пространственного распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде и определены оптимальные области размещения исследуемых кристаллов фторида лития с целью образования в них центров окраски. Показано, что тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях.

Установлен экспериментальный факт, состоящий в том, что агрегатные центры окраски, образованные при облучении кристаллов LiF низкоэнергетическими электронами с энергиями ≤ 100 эВ, проникающими на глубину менее 1 нм, имеют спектрально-кинетические характеристики, аналогичные соответствующим характеристикам объемных центров. Это объясняется преобразованием поверхностных центров окраски при их взаимодействии с молекулами атмосферного воздуха.

Впервые проведен синтез углеродных наноточек на основе глюкозы микроплазменным методом при атмосферном давлении. Данный способ синтеза экологичных и биосовместимых углеродных наночастиц может быть использован в бионанотехнологиях, а также в других оптических приложениях.

В ходе исследования мультиэкспоненциальной кинетики затухания люминесценции углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом, было впервые показано, что кратковременный компонент люминесценции с постоянной времени затухания менее 1 нс относится к кислородсодержащим функциональным группами, в частности к карбонильной функциональной группе C=O на поверхности углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом из раствора глюкозы.

Список сокращений и условных обозначений

ЦО центры окраски

ПЦО поверхностные центры окраски

LiF фторид лития

ШГК щелочно-галоидные кристаллы

УНТ углеродные наноточки

УФ ультрафиолет

ВУФ вакуумный ультрафиолет

Список публикаций автора по теме исследования

1. Тютрин А.А. Формирование тонкого люминесцирующего слоя в кристаллах LiF под действием излучения тлеющего разряда / А.А. Тютрин, Д.С. Глазунов, А.Л. Ракевич, Е.Ф. Мартынович. Письма в ЖТФ. – 2018. – Т.44. – В. 15. –С.12-19.

Переиздание на английском: Tyutrin, A.A. Formation of a Thin Luminescent Layer in LiF Crystals under Glow Discharge Radiation / A.A. Tyutrin, D.S. Glazunov, A.L. Rakevich, E.F. Martynovich // Technical Physics Letters. – 2018. – Vol. 44. – № 8. – P. 659-662.
<https://doi.org/10.1134/s1063785018080138>

2. Martynovich, E.F. Creating of luminescent defects in crystalline media by a scanning laser beam / E.F. Martynovich, V.P. Dresvyansky, A.L. Rakevich, N.L. Lazareva, M.A. Arsentieva, A.A. Tyutrin, O. Bukhtsoozh, S. Enkhat, P.V. Kostyukov, B.E. Perminov, A.V. Konyashchenko // Applied Physics Letters. – 2019. – Т. 114. – № 12. – С. 121901.
<https://doi.org/10.1063/1.5087688>

3. Tyutrin, A.A. The axial VUV radiation intensity distribution of a glow discharge and its application for creation luminescence centers in crystalline media. Т. 2069 / А.А. Тютрин, Д. Глазунов, А. Ракевич, Е. Мартынович // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 020003 с.
<https://doi.org/10.1063/1.5089831>

4. Tyutrin, A.A. Fluorescent carbon quantum dots formed from glucose solution by microplasma treatment / А.А. Тютрин, R. Wang, E.F. Martynovich // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Т. 2392. – № 1. – С. 040006.

<https://doi.org/10.1063/5.0061798>

5. Tyutrin, A.A. Luminescent properties of carbon quantum dots synthesized by microplasma method / А.А. Тютрин, R. Wang, E.F. Martynovich // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 246. – P. 118806.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118806>

6. Тютрин, А.А. Фотостабильность люминесценции углеродных наноточек, синтезированных плазменным методом из раствора глюкозы, под воздействием УФ-излучения / А.А. Тютрин, А.Л. Ракевич, Е.Ф. Мартынович // Письма в журнал технической физики. – 2023. – Т. 49. – № 6. – С. 3.

<https://doi.org/10.21883/pjtf.2023.06.54807.19427>

Список использованной литературы

1. Kaushik, N.K. Plasma and Nanomaterials: Fabrication and Biomedical Applications / N.K. Kaushik, N. Kaushik, N.N. Linh et al // Nanomaterials. – 2019. – Т. 9. – № 1. – С. 98. DOI: 10.3390/nano9010098.
2. Jang, H.J. A Review of Plasma Synthesis Methods for Polymer Films and Nanoparticles under Atmospheric Pressure Conditions / H.J. Jang, E.Y. Jung, T. Parsons et al. // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – № 14. – P. 2267. DOI: 10.3390/polym13142267.
3. Iyer, S.N. Toward Bioluminescent Materials by Plasma Treatment of Microfibrous Nonwovens, Followed by Immobilization of One or Both Enzyme(s) (Luciferase and FMN Reductase) Involved in Luminescent Bacteria / S.N. Iyer, N. Behary, J. Guan, V. Nierstrasz // ACS Applied Bio Materials. – 2020. – Т. 3. – № 5. – С. 3401-3412. DOI: 10.1021/acsabm.0c00329.
4. Beaudette, C.A. Nanocrystal-based inorganic nanocomposites: A new paradigm for plasma-produced optoelectronic thin films / C.A. Beaudette, X. Wang, U.R. Kortshagen // Plasma Processes and Polymers. – 2020. – Vol. 17. – № 5. – P. 2000002. DOI: 10.1002/ppap.202000002.
5. Zafar, M.A. Plasma-based synthesis of graphene and applications: a focused review / M.A. Zafar, M.V. Jacob // Reviews of Modern Plasma Physics. – 2022. – Vol. 6. – № 1. – P. 37. DOI: 10.1007/s41614-022-00102-3.
6. Laroussi, M. Cold Gas Plasma Sources and the Science behind their Applications in Biology and Medicine / M. Laroussi arXiv:2106.01366 [physics]. – arXiv, 2021. – Режим доступа: <http://arxiv.org/abs/2106.01366> (дата обращения: 15.03.2023). – [Электронный ресурс].
7. Aharonovich, I. Formation of color centers in nanodiamonds by plasma assisted diffusion of impurities from the growth substrate / I. Aharonovich, C. Zhou, A. Stacey et al // Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 93. – № 24. – С. 243112. DOI: 10.1063/1.3049606.
8. Hunter, K. Nonthermal plasma synthesized silicon-silicon nitride core-shell nanocrystals with enhanced photoluminescence / K. Hunter, H. Andaraarachchi, U. Kortshagen // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Т. 54. DOI: 10.1088/1361-6463/ac2695.
9. Chokradjaroen, C. Fundamentals of solution plasma for advanced materials synthesis / C. Chokradjaroen, X. Wang, J. Niu et al. // Materials Today Advances. – 2022. – Vol. 14. – P. 100244. DOI: 10.1016/j.mtadv.2022.100244.
10. Zhang, S. Enhanced conversion efficiency of vacancy-related color centers in diamonds grown on a patterned metal surface by chemical vapor deposition / S. Zhang, B. Liu, J. Zhao et al. // Carbon. – 2022. – Vol. 198. – P. 392-400. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.07.044.
11. Novikov, A.N. Luminescence and electron-phonon interaction characteristics of radiation-induced point defects in magnesium fluoride nanocrystals / A.N. Novikov, V.S.

Kalinov, E.I. Pavalanski et al. // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 209. – P. 244-250. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.01.037.

12. Voitovich, A.P. The aggregation and characteristics of radiation-induced defects in lithium fluoride nanocrystals / A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, M.V. Korzhik et al // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2013. – T. 168. – C. 130-136. DOI: 10.1080/10420150.2012.738210.

13. Voitovich, A.P. Near-surface layer radiation color centers in lithium fluoride nanocrystals: Luminescence and composition / A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, A.P. Stupak et al. // *Journal of Luminescence*. – 2015. – Vol. 157. – P. 28-34. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.08.012.

14. Zielasek, V. Surface color centers on epitaxial NaCl films / V. Zielasek, T. Hildebrandt, M. Henzler // *Physical Review B*. – 2000. – T. 62. – № 4. – C. 2912-2919. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.2912.

15. Sahoo, S. Hybrid quantum nanophotonic devices with color centers in nanodiamonds / S. Sahoo, V. Davydov, V. Agafonov, S. Bogdanov // *Optical Materials Express*. – 2022. – T. 13. – P. 191-217. DOI: 10.1364/OME.471376.

16. Mordini, D. Luminescent Gold Nanoclusters for Bioimaging: Increasing the Ligand Complexity / D. Mordini, A. Mavridi-Printezi, A. Menichetti et al. // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – № 4. – P. 648. DOI: 10.3390/nano13040648.

17. Krishnapriya, T.K. Chapter 6 - Luminescent nanoparticles for bio-imaging application / T.K. Krishnapriya, M.K. Jayaraj, A.S. Asha. // *Nanomaterials for Sensing and Optoelectronic Applications : Micro and Nano Technologies* / M.K. Jayaraj et al. eds. . – Elsevier, 2022. – P. 107-128. DOI: 10.1016/B978-0-12-824008-3.00006-0.

18. Campora, S. Recent developments and applications of smart nanoparticles in biomedicine / S. Campora, G. Ghersi // *Nanotechnology Reviews*. – 2022. – Vol. 11. – № 1. – P. 2595-2631. DOI: 10.1515/ntrev-2022-0148.

19. Azam, N. Carbon Quantum Dots for Biomedical Applications: Review and Analysis / N. Azam, M. Najabat Ali, T. Javaid Khan // *Frontiers in Materials*. – 2021. – T. 8. –P.700403 DOI: 10.3389/fmats.2021.700403

20. Ma, X. Synthesis of luminescent carbon quantum dots by microplasma process / X. Ma, S. Li, V. Hessel et al. // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2019. – Vol. 140. – P. 29-35. DOI: 10.1016/j.cep.2019.04.017.

21. Joffrion, J.B. Tunable excitation-independent emissions from graphene quantum dots through microplasma-assisted electrochemical synthesis / J.B. Joffrion, W. Clower, C.G. Wilson // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2019. – Vol. 19. – P. 100341. DOI: 10.1016/j.nanoso.2019.100341.

22. Park, S.Y. Advanced carbon dots via plasma-induced surface functionalization for fluorescent and bio-medical applications / S.Y. Park, C.Y. Lee, H.-R. An et al. // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9. – № 26. – P. 9210-9217. DOI: 10.1039/C7NR03026F.

23. Huang, X. Fast Microplasma Synthesis of Blue Luminescent Carbon Quantum Dots at Ambient Conditions / X. Huang, Y. Li, X. Zhong et al. // *Plasma Processes and Polymers*. – 2015. – Vol. 12. – № 1. – P. 59-65. DOI: 10.1002/ppap.201400133.
24. Tonks, L. Oscillations in Ionized Gases / L. Tonks, I. Langmuir // *Physical Review*. – 1929. – Т. 33. – № 2. – С. 195-210. DOI: 10.1103/PhysRev.33.195.
25. Райзер Ю. П. Физика газового разряда: Учеб. руководство.—М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987.—592 с., ил.
26. Wong, C. Elements of Plasma Technology / C. Wong, R. Mongkolnavin. – 2016. – P.123.
27. Scholtz, V. Nonthermal plasma — A tool for decontamination and disinfection/ V. Scholtz, J. Pazlarova, H. Souskova et al. // *Biotechnology Advances*. – 2015. – Vol. 33. – № 6, Part 2. – P. 1108-1119. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2015.01.002.
28. Weltmann, K.-D. Plasma medicine—current state of research and medical application / K.-D. Weltmann, T. von Woedtke // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. – 2016. – Vol. 59. – № 1. – P. 014031. DOI: 10.1088/0741-3335/59/1/014031.
29. Ebnesajjad, S. Chapter 9 - Plasma Treatment of Polymeric Materials / S. Ebnesajjad // *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition)* / S. Ebnesajjad ed. . – Oxford : William Andrew Publishing, 2014. – P. 227-269.
30. Radmilovic-Radjenovic, M. The breakdown mechanisms in electrical discharges: The role of the field emission effect in direct current discharges in microgaps / M. Radmilovic-Radjenovic, B. Radjenovic, M. Klas et al. // *Acta Physica Slovaca*. – 2013. – Т. 63. – С. 105-205. DOI: 10.2478/apsrt-2013-0003.
31. Julák, J. Comparison of fungicidal properties of non-thermal plasma produced by corona discharge and dielectric barrier discharge / J. Julák, H. Soušková, V. Scholtz et al. // *Folia Microbiologica*. – 2018. – Vol. 63. – № 1. – P. 63-68. DOI: 10.1007/s12223-017-0535-6.
32. Zenkiewicz, M. Corona discharge in an air as a method of modification of polymeric materials' surface layers / M. Zenkiewicz // *Polimery/Polymers*. – 2008. – Т. 53. – С. 1-13.
33. Ramazanov, M.A. Effect of corona discharge on the structure and photoluminescence properties of nanocomposites based on polypropylene (PP) and zirconium dioxide (ZrO₂) nanoparticles / M.A. Ramazanov, F.V. Hajiyeva, A.M. Maharramov, U.A. Hasanova // *Ferroelectrics*. – 2017. – Т. 507. – № 1. – С. 121-126. DOI: 10.1080/00150193.2017.1283558.
34. Kutlu-Narin, E. Investigation of Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Grown on Different Substrates by Mist-CVD Enhanced with Ozone Gas Produced by Corona Discharge Plasma / E. Kutlu-Narin, P. Narin, S.B. Lisesivdin, B. Sarikavak-Lisesivdin // *Advances in Condensed Matter Physics*. – 2021. – Vol. 2021. – P. e1130829. DOI: 10.1155/2021/1130829.
35. Roth, J. Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing. *Industrial Plasma Engineering* / J. Roth. – 2017. –P.658.

- P36. Khaledian, H. Modification of Immobilized Titanium Dioxide Nanostructures by Argon Plasma for Photocatalytic Removal of Organic Dyes / H. Khaledian, P. Zolfaghari, V. Elhami et al // *Molecules*. – 2019. – Т. 24. – С. 383. DOI: 10.3390/molecules24030383.
37. Dalei, G. Surface modification of cellulose/polyvinyl alcohol biocomposites by non-thermal argon plasma: applications towards biological relevance / G. Dalei, S. Das, S. Jena et al // *Cellulose*. – 2019. – Т. 26. – P. 2437–2451. DOI: 10.1007/s10570-019-02243-0.
38. Lin, Z. Highly Luminescent and Stable Si-Based CsPbBr₃ Quantum Dot Thin Films Prepared by Glow Discharge Plasma with Real-Time and In Situ Diagnosis / Z. Lin, R. Huang, W. Zhang et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – № 50. – P. 1805214. DOI: 10.1002/adfm.201805214.
39. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Т. 354. – С. 56-58. DOI: 10.1038/354056a0.
40. Su, Y. Facile synthesis and photoelectric properties of carbon dots with upconversion fluorescence using arc-synthesized carbon by-products / Y. Su, M. Xie, X. Lu et al. // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – № 10. – P. 4839-4842. DOI: 10.1039/C3RA45453C.
41. Dey, S. Luminescence properties of boron and nitrogen doped graphene quantum dots prepared from arc-discharge-generated doped graphene samples / S. Dey, A. Govindaraj, K. Biswas, C.N.R. Rao // *Chemical Physics Letters*. – 2014. – Vols. 595-596. – P. 203-208. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.02.012.
42. Biazar, N. Optical and structural properties of carbon dots/TiO₂ nanostructures prepared via DC arc discharge in liquid / N. Biazar, R. Poursalehi, H. Delavari // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – Т. 1920. – № 1. – С. 020033. DOI: 10.1063/1.5018965.
43. Xu, J. Carbon Nanoparticles as Chromophores for Photon Harvesting and Photoconversion / J. Xu, S. Sahu, L. Cao et al. // *ChemPhysChem*. – 2011. – Vol. 12. – № 18. – P. 3604-3608. DOI: 10.1002/cphc.201100640.
44. Райзер Ю. П. Высокочастотный ёмкостный разряд: Физика. Техника Эксперимента. Приложения: учеб. пособие / Ю. П. Райзер, М. Н. Шнейдер, Н. А. Яценко. – М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та; Наука-Физматлит, 1995. – 320 с.
45. Hopwood, J. Review of inductively coupled plasmas for plasma processing / J. Hopwood // *Plasma Sources Science and Technology*. – 1992. – Vol. 1. – № 2. – P. 109. DOI: 10.1088/0963-0252/1/2/006.
46. Chabert, P. Foundations of capacitive and inductive radio-frequency discharges / P. Chabert, T.V. Tsankov, U. Czarnetzki // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2021. – Vol. 30. – № 2. – P. 024001. DOI: 10.1088/1361-6595/abc814.
47. Ali, A.M. Improved luminescence properties of nanocrystalline silicon films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition technique at low temperature / A.M. Ali, A. Al-Hajry, M. S. Al-Assiri // *International Journal of Nano and Biomaterials*. – 2009. – Т. 2. – № 1-5. – С. 110-117. DOI: 10.1504/IJNBM.2009.027703.

48. Vasin, A.V. The effect of deposition processing on structural and luminescent properties of a-SiOC:H thin films fabricated by RF-magnetron sputtering / A.V. Vasin, A.V. Rusavsky, D.V. Kysil et al. // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 191. – P. 102-106. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.10.029.
49. Lebedev, Y.A. Microwave discharges: generation and diagnostics / Y.A. Lebedev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – Vol. 257. – Microwave discharges. – № 1. – P. 012016. DOI: 10.1088/1742-6596/257/1/012016.
50. Kogelschatz, U. Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications / U. Kogelschatz // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2003. – Vol. 23. – Dielectric-Barrier Discharges. – № 1. – P. 1-46. DOI: 10.1023/A:1022470901385.
51. Милютинa, Е.В. Образование центров окраски в тонком слое кристаллов LiF под действием ВУФ-излучения барьерного разряда / Е.В. Милютинa, А.Ф. Петровский, А.Л. Ракевич, Е.Ф. Мартынович // *Письма в ЖТФ*. – 2014. – Т 40. – В. 9. – С 64.
52. Yang, W. A novel method to synthesize luminescent silicon carbide nanoparticles based on dielectric barrier discharge plasma / W. Yang, M. Sun, H. Song et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – № 47. – P. 16949-16956. DOI: 10.1039/D0TC04658B.
53. Walton, S.G. Electron Beam Generated Plasmas for Ultra Low Te Processing / S.G. Walton, D.R. Boris, S.C. Hernández et al. // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2015. – Vol. 4. – № 6. – P. N5033. DOI: 10.1149/2.0071506jss.
54. Yushkov, Y.G. Electron-Beam Synthesis of Dielectric Coatings Using Forevacuum Plasma Electron Sources (Review) / Y.G. Yushkov, E.M. Oks, A.V. Tyunkov, D.B. Zolotukhin // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 82. DOI: 10.3390/coatings12010082.
55. Leonhardt, D. Applications of electron-beam generated plasmas to materials processing / D. Leonhardt, C. Muratore, S.G. Walton // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2005. – Т. 33. – № 2. – С. 783-790. DOI: 10.1109/TPS.2005.844609.
56. Chaudhary, K. Laser-Induced Plasma and its Applications / K. Chaudhary, S.Z.H. Rizvi, J. Ali // T. Mieno ed. Book Title: *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions* – InTech, 2016. DOI: 10.5772/61784.
57. Versolato, O.O. Physics of laser-driven tin plasma sources of EUV radiation for nanolithography / O.O. Versolato // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2019. – Vol. 28. – № 8. – P. 083001. DOI: 10.1088/1361-6595/ab3302.
58. Filippov, E.D. Enhanced X-ray emission arising from laser-plasma confinement by a strong transverse magnetic field / E.D. Filippov, S.S. Makarov, K.F. Burdonov et al. // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 8180. DOI: 10.1038/s41598-021-87651-8.
59. Mirov, S.B. Generation of the highest possible concentrations of the F_2 color centers in lithium fluoride crystals by a laser-plasma source of soft x-ray radiation / S.B. Mirov, P.P. Pashinin, V.S. Sidorin, E.I. Shklovskii // *Soviet Journal of Quantum Electronics*. – 1989. – Т. 19. – № 8. – С. 1060-1062. DOI: 10.1070/QE1989v019n08ABEH008685.

60. Hong, Y.C. Air plasma jet with hollow electrodes at atmospheric pressure / Y.C. Hong, H.S. Uhm // *Physics of Plasmas*. – 2007. – T. 14. – № 5. – C. 053503. DOI: 10.1063/1.2736945.
61. Pei, X. Discharge modes of atmospheric pressure DC plasma jets operated with air or nitrogen / X. Pei, J. Kredl, X. Lu, J.F. Kolb // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2018. – Vol. 51. – № 38. – P. 384001. DOI: 10.1088/1361-6463/aad4e9.
62. Giulietti, D. X-ray emission from laser-produced plasmas / D. Giulietti, L. Gizzi // *La Rivista del Nuovo Cimento*. – 1998. – T. 21. DOI: 10.1007/BF02874624.
63. Müller, M. Emission properties of ns and ps laser-induced soft x-ray sources using pulsed gas jets / M. Müller, F.-C. Köhl, P. Großmann et al // *Optics Express*. – 2013. – T. 21. – № 10. – C. 12831-12842. DOI: 10.1364/OE.21.012831.
64. Khaleeq ur Rahman, M. Investigations on hard X-rays from laser induced plasmas / M. Khaleeq ur Rahman, A. Latif, K.A. Bhatti et al. // *Vacuum*. – 2010. – Vol. 85. – № 2. – P. 312-316. DOI: 10.1016/j.vacuum.2010.07.002.
65. Bakeev, I.Yu. A Fore-Vacuum Plasma Electron Source of a Focused Electron Beam / I.Yu. Bakeev, A.S. Klimov, E.M. Oks, A.A. Zenin // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2019. – Vol. 83. – № 11. – P. 1402-1406. DOI: 10.3103/S1062873819110042.
66. Brus, L. Quantum crystallites and nonlinear optics / L. Brus // *Applied Physics A*. – 1991. – Vol. 53. – № 6. – P. 465-474. DOI: 10.1007/BF00331535.
67. R. Koole, E. Groeneveld, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink and C. D. M. Donegá, Chapter 2: Size Effects on Semiconductor Nanoparticles, in: *Nanoparticles- Workhorses of Nanoscience*. – 2014. – P. 299. DOI:10.1007/978-3- 662-44823-6.
68. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L. Brus // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – Vol. 90. – Electronic wave functions in semiconductor clusters. – № 12. – P. 2555-2560. DOI: 10.1021/j100403a003.
69. Dabbousi, B.O. (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites / B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – T. 101. – № 46. – C. 9463-9475. DOI: 10.1021/jp971091y.
70. Saleh, T.A. Chapter 6 - Large-scale production of nanomaterials and adsorbents / T.A. Saleh. // *Interface Science and Technology: Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents* / T.A. Saleh ed. – Elsevier, 2022. – Vol. 34. – P. 167-197.
71. Анисимов, М.П. Нуклеация: теория и эксперимент / М.П. Анисимов // *Успехи Химии*. – 2003. – Т. 72. – № 7. С. 664–705. DOI: 10.1070/RC2003v072n07ABEH000761.
72. Permyakova, E. Plasma Surface Polymerized and Biomarker Conjugated Boron Nitride Nanoparticles for Cancer-Specific Therapy: Experimental and Theoretical Study / E.

Permyakova, L. Antipina, P. Kiryukhantsev-Korneev et.al // *Nanomaterials*. – 2019. – Т. 9. – С. 1658. DOI: 10.3390/nano9121658.

73. Yan, F. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review / F. Yan, Z. Sun, H. Zhang et al. // *Microchimica Acta*. – 2019. – Vol. 186. – № 8. – P. 583. DOI: 10.1007/s00604-019-3688-y.

74. Jurbergs, D. Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60% / D. Jurbergs, E. Rogojina, L. Mangolini, U. Kortshagen // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Т. 88. – № 23. – С. 233116. DOI: 10.1063/1.2210788.

75. Angi, A. The influence of surface functionalization methods on the performance of silicon nanocrystal LEDs / A. Angi, M. Loch, R. Sinelnikov et al. // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – № 22. – P. 10337-10342. DOI: 10.1039/C7NR09525B.

76. Erwin, S.C. Doping semiconductor nanocrystals / S.C. Erwin, L. Zu, M.I. Haftel et al. // *Nature*. – 2005. – Vol. 436. – № 7047. – P. 91-94. DOI: 10.1038/nature03832.

77. Limpens, R. Nonthermal Plasma-Synthesized Phosphorus–Boron co-Doped Si Nanocrystals: A New Approach to Nontoxic NIR-Emitters / R. Limpens, G.F. Pach, N.R. Neale // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Т. 31. – № 12. – С. 4426-4435. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00810.

78. Xu, Q. Heteroatom-doped carbon dots: synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications / Q. Xu, T. Kuang, Y. Liu et al. // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2016. – Vol. 4. – № 45. – P. 7204-7219. DOI: 10.1039/C6TB02131J.

79. Tarasenko, N. Photoluminescent neodymium-doped ZnO nanocrystals prepared by laser ablation in solution for NIR-II fluorescence bioimaging / N. Tarasenko, V. Kornev, A. Ramanenko et al. // *Heliyon*. – 2022. – Vol. 8. – № 6. – P. e09554. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e09554.

80. Ju, Z. Preparations and applications of single color centers in diamond / Z. Ju, J. Lin, S. Shen et.al // *Advances in Physics: X*. – 2021. – Т. 6. – № 1. – С. 1858721. DOI: 10.1080/23746149.2020.1858721.

81. Guo, Y. The Surface Effect on the Growth of Related Color Centers in Diamond / Y. Guo, Z. Li, Y. Wang, Z. He // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 452. – № 2. – P. 022129. DOI: 10.1088/1757-899X/452/2/022129.

82. Voitovich, A.P. Luminescence Properties of Surface Radiation-Induced Defects in Lithium Fluoride / A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, E.F. Martynovich et al. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 80. – № 5. – P. 731-736. DOI: 10.1007/s10812-013-9834-0.

83. Федоров, А.В. Специальные методы измерения физических величин. Учебное пособие. / А.В. Федоров, А.В. Баранов, А.П. Литвин, С.А. Черевков. – СПб: НИУ ИТМО. – 2014. – 127 с.

84. PicoQuant - It's about time [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.picoquant.com/dl_datasheets/MicroTime200_Brochure.pdf.
85. Basiev, T.T. Two-step photoionization of F₂ color centers in LiF laser crystals / T.T. Basiev, S.B. Mirov, V.V. TerMikirtychev. // Conference on Lasers and Electro-Optics, – Optica Publishing Group, 1992. – С. CWG41.
86. Лущик, Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. – М.: Наука, 1989. 263 с.
87. Френкель, Я.И. Собрание избранных трудов. Т. 1. / Я. И. Френкель. – М.: Изд-во АН СССР. – 1958. – 600с.
88. Ландау, Л.Д. О движении электронов в кристаллической решетке / Л.Д. Ландау // АН СССР. — [Т.] 1 / Под ред. Е. М. Лифшица. — М. : Наука, 1969. — 512 с.
89. Markham, J.J. The Binding Energy for a Self-Trapped Electron in NaCl / J.J. Markham, F. Seitz // Physical Review. – 1948. – Т. 74. – № 9. – С. 1014-1024. DOI: 10.1103/PhysRev.74.1014.
90. Мотт, Н. Электронные процессы в ионных диэлектриках / Н. Мотт , Р. Герни. – М.: ИЛ. – 1950. – 304с.
91. Пекар, С.И. Исследования по электронной теории кристаллов / С. И. Пекар. – М.: Гостехиздат. –1951. – 258с.
92. Кац, М.Л. Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галогидных соединений / М. Л. Кац. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. – 1960. – 208с.
93. Spinolo, G. Optical Absorption and Photoconductivity in the K Band of Some Colored Alkali Halides / G. Spinolo, D.Y. Smith // Physical Review. – 1965. – Т. 140. – № 6A. – С. A2117-A2120. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A2117.
94. Tilley, J. D. Defects in Solids / J. D. Tilley. – John Wiley & Sons. – 2008. – P.529.
95. Воробьев, А.А. Центры окраски в ЩГК / А.А. Воробьев. –Изд-во ТГУ, Томск. – 1968. –387 с.
96. Baldacchini, G. Colored LiF: an optical material for all seasons / G. Baldacchini // Journal of Luminescence. – 2002. – Vol. 100. – № 1. – P. 333-343. DOI: 10.1016/S0022-2313(02)00460-X.
97. Марфунин, А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин. – Изд: «Недра». –1975. – 327с.
98. Hirai, M. Color Center Formation and Bleaching in KCl and NaCl by Electron Pulse at 15°K / M. Hirai, Y. Kondo, T. Yoshinari, M. Ueta // Journal of the Physical Society of Japan. – 1971. – Т. 30. – С. 440-448. DOI: 10.1143/JPSJ.30.440.

99. Tsuji, T. Color Center in NaCl / T. Tsuji, H. Iwasaki, J. Kawai // *Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan.* – 2014. – Т. 45. – С. 233-240.
100. Orlando, S. Generation of color centers in alkali halide single crystals using ultrafast laser pulses / S. Orlando, S.C. Langford, D. Tom // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2010. – Т. 12. – С. 707-710.
101. Pierce, C.B. F-Aggregate Centers in NaCl: Vibronic Structure and Symmetry Properties / C.B. Pierce // *Physical Review.* – 1966. – Т. 148. – № 2. – С. 797-810. DOI: 10.1103/PhysRev.148.797.
102. Френкель, Я.И. Собрание избранных трудов. Т. 2. / Я. И. Френкель. – М.: Изд-во АН СССР. – 1958. – 600с.
103. Френкель, Я. И. О поглощении света и прилипании электронов и положительных дырок в кристаллических диэлектриках / Я. И. Френкель // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 1936. – Т. 6. – С. 647.
104. Сейсян, Р.П. Экситон – гигантский атом водорода в решетке кристалла / Р.П. Сейсян // *Окно в Микро Мир.* – 2001. – С. 6-12.
105. Лущик, Ч.Б. Люминесценция, автолокализация и распад экситонов в ионных кристаллах / Ч.Б. Лущик, И.Л. Куусманн // *УФН.* – 1976. – Т. 120 (3), – С. 504-505.
106. Еловик, С.С. Разрушение поверхности твердого тела медленными электронами / С. С. Еловик // *Соросовский образовательный журнал.* – 1999. – №10. – С.100-107.
107. Song, K.S. Self-Trapped Excitons / K.S. Song, R.T. Williams, Springer, Berlin, 1996, p. 270.
108. Verstraete, M. First-principles calculation of the electronic, dielectric, and dynamical properties of CaF₂ / M. Verstraete, X. Gonze // *Physical Review B.* – 2003. – Т. 68. – № 19. – С. 195123. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.195123.
109. Зайдель, А.Н. Спектроскопия вакуумного ультрафиолета. / А.Н. Зайдель, Е.Я. Шрейдер. – М., «Наука». – 1967, – 246с.
110. Kurobori, T. Simultaneous fabrication of laser-active colour centres and permanent microgratings in lithium fluoride by a single femtosecond pulse / T. Kurobori, K. Kawamura, M. Hirano, H. Hosono // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2003. – Vol. 15. – № 25. – P. L399. DOI: 10.1088/0953-8984/15/25/101.
111. Basiev, T.T. Room-temperature color center lasers / T.T. Basiev, S.B. Mirov, V.V. Osiko // *IEEE Journal of Quantum Electronics.* – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 1052-1069. DOI: 10.1109/3.229.
112. Belarouci, A. Spontaneous emission properties of color centers based optical microcavities / A. Belarouci, F. Menchini, H. Rigneault et al. // *Optics Communications.* – 2001. – Vol. 189. – № 4. – P. 281-287. DOI: 10.1016/S0030-4018(01)01034-3.

113. Davidson, A.T. Defect clusters and thermoluminescence in LiF crystals / A.T. Davidson, A.G. Kozakiewicz, D.J. Wilkinson, J.D. Comins // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Т. 86. – С. 1410-1414. DOI: 10.1063/1.370903.
114. Maria Montereali, R. Active stripe waveguides produced by electron beam lithography in LiF single crystals / R. Maria Montereali, A. Mancini, G.C. Righini, S. Pelli // *Optics Communications*. – 1998. – Vol. 153. – № 4. – P. 223-225. DOI: 10.1016/S0030-4018(98)00299-5.
115. Мартынович, Е.Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах. / Мартынович Е.Ф. – Иркутск: Изд-во ИГУ. – 2004. – 227 с.
116. Алукер, Э.Д. Электронные возбуждения и радиolumинесценция щелочно-галогидных кристаллов / Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. – Рига: Зинатне. – 1979. – 252с.
117. Панов, В.А. Справочник конструктора оптико-механических приборов / В.А. Панов, М.Я. Кругер, В.В. Кулагин и др. –Л.: Машиностроение, Ленинградское отделение. – 1980. – 742с.
118. Aleksandrov, Yu.M. VUV optical parameters of LiF and color-center formation mechanisms / Yu.M. Aleksandrov, K.V. Glagolev, V.N. Makhov et al. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1984. – Vol. 40. – № 2. – P. 179-182. DOI: 10.1007/BF00660256.
119. Nahum, J. Optical Properties and Mechanism of Formation of Some F-Aggregate Centers in LiF / J. Nahum // *Physical Review*. – 1967. – Т. 158. – № 3. – С. 814-825. DOI: 10.1103/PhysRev.158.814.
120. Осико, В. Твердотельные лазеры / В. Осико // *Фотоника*. – 2013. – №3/39. – С. 14-33.
121. Montereali, R.M. Chapter 7 - Point defects in thin insulating films of lithium fluoride for optical microsystems / R.M. Montereali. // *Handbook of Thin Films* / H. Singh Nalwa ed. – Burlington : Academic Press, 2002. – P. 399-431. DOI: 10.1016/B978-012512908-4/50043-6
122. Hughes, E. The growth of colloids in irradiated NaCl: A comparison of theory and experiment / E. Hughes, A. B. Lidiard // *Atomic Research Establishment*. – 1989. – P.5604.
123. Baldacchini, G. Defects in Insulating Materials edited by O. Kanert and J. M. Spaeth / G. Baldacchini, M. Cremona, U. M. Grassano and R. M. Montereali. –World Scientific, Singapore. – 1993. – P. 1103.
124. Ter-Mikirtychev, V.V. Stable room-temperature tunable color center lasers and passive Q-switchers / V.V. Ter-Mikirtychev, T. Tsuboi // *Progress in Quantum Electronics*. – 1996. – Vol. 20. – № 3. – P. 219-268. DOI: 10.1016/0079-6727(96)00001-8.
125. Perez, A. Ionisation induced defects in alkali halide single crystals / A. Perez, J. Davenas, C.H.S. Dupuy // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1976. – Т. 132. – С. 219-227. DOI: 10.1016/0029-554X(76)90738-2.

126. Montereali, R.M. Optical spectroscopy and microscopy of radiation-induced light-emitting point defects in lithium fluoride crystals and films / R.M. Montereali, F. Bonfigli, F. Menchini, M.A. Vincenti // *Low Temperature Physics*. – 2012. – Т. 38. – № 8. – С. 779-785. DOI: 10.1063/1.4740241.
127. Пшибрам, К. Окраска и люминесценция минералов / К. Пшибрам. – М.: ИЛ. – 1959. – 458с.
128. Kramer, J. Formation of surface color centers at differently coordinated sites: MgO/Ag(1,1,19) / J. Kramer, C. Tegenkamp, H. Pfnür // *Physical Review B*. – 2003. – Т. 67. – № 23. – С. 235401. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.235401.
129. Smart, R.S.C. Particle size effects on the energies of bulk and surface F-centres / R.S.C. Smart, P.J. Jennings // *Transactions of the Faraday Society*. – 1971. – Vol. 67. – P. 1193-1199. DOI: 10.1039/TF9716701193.
130. Henderson, B. Colour, symmetry and imperfect crystals / B. Henderson // *Contemporary Physics*. – 1978. – Т. 19. – № 3. – С. 225-267. DOI: 10.1080/00107517808210883.
131. Ivey, H.F. Spectral Location of the Absorption Due to Color Centers in Alkali Halide Crystals / H.F. Ivey // *Physical Review*. – 1947. – Т. 72. – № 4. – С. 341-343. DOI: 10.1103/PhysRev.72.341.
132. Wood, R.F. Theory of the Absorption and Emission of the F Center in Alkali-Halide Crystals / R.F. Wood, H.W. Joy // *Physical Review*. – 1964. – Т. 136. – № 2A. – С. A451-A463. DOI: 10.1103/PhysRev.136.A451.
133. Fox, M. Optical Properties of Solids / M. Fox, G.F. Bertsch. // *American Journal of Physics*. – 2002. – Vol. 70. – P. 1269-1270.
134. Jong, M. de. Resolving the ambiguity in the relation between Stokes shift and Huang-Rhys parameter / M. de Jong, L. Seijo, A. Meijerink, F.T. Rabouw // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 26. – P. 16959-16969. DOI: 10.1039/C5CP02093J.
135. Непомнящих, А.И. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. / А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов, А.В. Егранов. – Новосибирск., Наука. – 1984. – 113 с.
136. Гурвич, А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич. – М.: Высш. школа. – 1971. – 336с.
137. Ершов, А. П. Метод электрических зондов Ленгмюра. Описание задачи спецпрактикума / А.П. Ершов. – М.: Физический факультет МГУ. – 2007. – 26 с.
138. Nakajima, T. Characteristics of CaSO₄(Mn) Film Phosphors for Use as Thermoluminescent Dosimeter / T. Nakajima // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1968. – Т. 5. – № 7. – С. 360-364. DOI: 10.1080/18811248.1968.9732471.

139. Деревянко, В.А., Структура и свойства разряда постоянного тока в длинных трубках: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук 01.04.08 / В.А. Деревянко –Харьков. –2015. – 200 с.
140. Лисовский, В.А. Влияние диаметра плоских электродов на зажигание и горение разряда постоянного тока / В.А. Лисовский, В.В. Малиновский, В.А. Деревянко // Вестник Харьковского университета. – 2013. – №. 1059. – В. 3(59). – Р. 65-74.
141. Lisovskiy, V. Axial structure of DC glow discharge negative glow in nitrogen / V. Lisovskiy, V. Koval, E. Kravchenko, V. Yegorenkov // Problems of atomic science and technology. – 2012. – С. 199-201.
142. Montekali, R.M. Nanostructures and Nanocrystals with Radiation Induced Color Centers: Optical Properties and Applications / R.M. Montekali, A.P. Voitovich // Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications : NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics / B. Di Bartolo et al. eds. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2017. – P. 149-171.
143. Kanaya, K. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets / K. Kanaya, S. Okayama // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1972. – Vol. 5. – № 1. – P. 43. DOI: 10.1088/0022-3727/5/1/308.
144. Ortiz, C. Thin-film aggregate color centers as media for frequency domain optical storage / C. Ortiz, R.M. Macfarlane, R.M. Shelby et al. // Applied physics. – 1981. – Vol. 25. – № 2. – P. 87-90. DOI: 10.1007/BF00901277.
145. Andersen, C.A. The Electron Microprobe. / Andersen C.A. – Jonh Wiley, New York. – 1964.
146. Drouin, D. CASINO V2.42 - A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users / D Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin // Scanning. –2007. – V. 29. – P. 92-101.
147. Hovington, P. Parametrization of The Range of Electron At Low Energy ($E_0 < 10$ KeV) Using The Casino Monte Carlo Program / P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin, D.C. Joy // Microscopy and Microanalysis. – 1997. – Vol. 3. – № S2. – P. 885-886. DOI: 10.1017/S1431927600011314.
148. Kurniawan, O. Investigation of Range-energy Relationships for Low-energy Electron Beams in Silicon and Gallium Nitride / O. Kurniawan, V.K.S. Ong // Scanning. – 2007. – Vol. 29. – № 6. – P. 280-286. DOI: 10.1002/sca.20070.
149. Molaei, M.J. Carbon quantum dots and their biomedical and therapeutic applications: a review / M.J. Molaei // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – № 12. – P. 6460-6481. DOI: 10.1039/C8RA08088G.
150. Xu, M. Hydrophilic and blue fluorescent N-doped carbon dots from tartaric acid and various alkylol amines under microwave irradiation / M. Xu, S. Xu, Z. Yang et al. // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7. – № 38. – P. 15915-15923. DOI: 10.1039/C5NR04209G.

151. Liu, X. Carbon Dots Based Dual-Emission Silica Nanoparticles as a Ratiometric Nanosensor for Cu²⁺ / X. Liu, N. Zhang, T. Bing, D. Shangguan // *Analytical Chemistry*. – 2014. – T. 86. – № 5. – C. 2289-2296. DOI: 10.1021/ac404236y.
152. Gupta, A. Nitrogen-doped, thiol-functionalized carbon dots for ultrasensitive Hg(II) detection / A. Gupta, A. Chaudhary, P. Mehta et al. // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – № 53. – P. 10750-10753. DOI: 10.1039/C5CC03019F.
153. Mao, L.-H. Facile Access to White Fluorescent Carbon Dots toward Light-Emitting Devices / L.-H. Mao, W.-Q. Tang, Z.-Y. Deng et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – T. 53. – № 15. – C. 6417-6425. DOI: 10.1021/ie500602n.
154. Li, H. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design / H. Li, X. He, Z. Kang et al // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – T. 49. – № 26. – C. 4430-4434. DOI: 10.1002/anie.200906154.
155. Nie, H. Carbon Dots with Continuously Tunable Full-Color Emission and Their Application in Ratiometric pH Sensing / H. Nie, M. Li, Q. Li et al. // *Chemistry of Materials*. – 2014. – Vol. 26. – № 10. – P. 3104-3112. DOI: 10.1021/cm5003669.
156. Wang, Z. Microplasma-assisted rapid synthesis of luminescent nitrogen-doped carbon dots and their application in pH sensing and uranium detection / Z. Wang, Y. Lu, H. Yuan et al. // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – № 48. – P. 20743-20748. DOI: 10.1039/C5NR05804J.
157. Wang, R. Microplasma-Assisted Synthesis of Colloidal Gold Nanoparticles and Their Use in the Detection of Cardiac Troponin I (cTn-I): Microplasma-Assisted Synthesis of Colloidal Gold / R. Wang, S. Zuo, D. Wu et al. // *Plasma Processes and Polymers*. – 2015. – Vol. 12. – № 4. – P. 380-391. DOI: 10.1002/ppap.201400127.
158. Martynovich, E.F. Luminescent properties of nanoparticles created by laser ablation of natural diamond single crystals / E.F. Martynovich, E.A. Ludina, N.L. Lazareva et al // *AIP Conference Proceedings*. – 2021. – T. 2392. – № 1. – C. 020006. DOI: 10.1063/5.0061957.
159. Cailotto, S. Carbon Dots from Sugars and Ascorbic Acid: Role of the Precursors on Morphology, Properties, Toxicity, and Drug Uptake / S. Cailotto, E. Amadio, M. Facchin et al. // *ACS Medicinal Chemistry Letters*. – 2018. – Vol. 9. – № 8. – P. 832-837. DOI: 10.1021/acsmchemlett.8b00240.
160. Seven, E.S. Close-Packed Langmuir Monolayers of Saccharide-Based Carbon Dots at the Air–Subphase Interface / E.S. Seven, S.K. Sharma, D. Meziane et al. // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35. – № 20. – P. 6708-6718. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00920.
161. Mello Donegá, C. de. Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots / C. de Mello Donegá, R. Koole // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – № 16. – P. 6511-6520. DOI: 10.1021/jp811329r.
162. Sarswat, P.K. Light emitting diodes based on carbon dots derived from food, beverage, and combustion wastes / P.K. Sarswat, M.L. Free // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 41. – P. 27642-27652. DOI: 10.1039/C5CP04782J.

163. Liang, C. Electronic structures of linear C₄, C₆, C₈, and C₁₀ carbon clusters and a symmetry breaking phenomenon / C. Liang, H.F. Schaefer // *Chemical Physics Letters*. – 1990. – Vol. 169. – № 1. – P. 150-160. DOI: 10.1016/0009-2614(90)85180-K.
164. Saito, S. Common electronic structure and pentagon pairing in extractable fullerenes / S. Saito, S. Okada, S. Sawada, N. Hamada // *Physical Review Letters*. – 1995. – T. 75. – № 4. – P. 685-688. DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.685.
165. He, S. Band structures of blue luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots by synchrotron-based XPS / S. He, M.J. Turnbull, Y. Nie et al. // *Surface Science*. – 2018. – Vol. 676. – P. 51-55. DOI: 10.1016/j.susc.2018.01.013.
166. Gomes, M.F. Design of carbon quantum dots via hydrothermal carbonization synthesis from renewable precursors / M.F. Gomes, Y.F. Gomes, A. Lopes-Moriyama et al. // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 689-694. DOI: 10.1007/s13399-019-00387-4.
167. Rodríguez-Mas, F. A Comparative Study of Theoretical Methods to Estimate Semiconductor Nanoparticles' Size / F. Rodríguez-Mas, J. Ferrer, J. Alonso et al. // *Crystals*. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 226. DOI: 10.3390/cryst10030226.
168. Pesika, N.S. Relationship between Absorbance Spectra and Particle Size Distributions for Quantum-Sized Nanocrystals / N.S. Pesika, K.J. Stebe, P.C. Searson // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – № 38. – P. 10412-10415. DOI: 10.1021/jp0303218.
169. Pesika, N.S. Determination of the Particle Size Distribution of Quantum Nanocrystals from Absorbance Spectra / N.S. Pesika, K.J. Stebe, P.C. Searson // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15. – № 15. – P. 1289-1291. DOI: 10.1002/adma.200304904.
170. Lesnichaya, M. Relation between excitation dependent luminescence and particle size distributions for the selenium nanoparticles in κ -carrageenan shell / M. Lesnichaya, R. Shendrik, B. Sukhov // *Journal of Luminescence*. – 2019. – T. 211. – P.305-313 DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.03.056.
171. Ferreira, D.L. Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals / D.L. Ferreira, J.C.L. Sousa, R.N. Maronesi et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 147. – № 15. – P. 154102. DOI: 10.1063/1.4999093.
172. El-Shafey, A.M. Carbon dots: Discovery, structure, fluorescent properties, and applications / A.M. El-Shafey // *Green Processing and Synthesis*. – 2021. – Vol. 10. – Carbon dots. – № 1. – P. 134-156. DOI: 10.1515/gps-2021-0006.
173. Tang, L. Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots / L. Tang, R. Ji, X. Cao et al. // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – № 6. – P. 5102-5110. DOI: 10.1021/nn300760g.
174. Stachurski, C.D. Optical and electrochemical tuning of hydrothermally synthesized nitrogen-doped carbon dots / C.D. Stachurski, S.M. Click, K.D. Wolfe et al. // *Nanoscale Advances*. – 2020. – Vol. 2. – № 8. – P. 3375-3383. DOI: 10.1039/D0NA00264J.

175. Zheng, H. Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway / H. Zheng, Q. Wang, Y. Long et al. // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – № 38. – P. 10650. DOI: 10.1039/c1cc14741b.
176. McMurry, J.E. *Fundamentals of Organic Chemistry* / J.E. McMurry. – Thomson Brooks Cole. – 2007. – P. 677.