

УДК 537.9

## РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ

А.Ф. Белянин<sup>1,2</sup>, А.С. Багдасарян<sup>1</sup>, С.А. Багдасарян<sup>1</sup>, В.В. Борисов<sup>3</sup>, Е.Р. Павлюкова<sup>4</sup><sup>1</sup> Научно-производственное предприятие «Технологии радиочастотной идентификации и связи», 127051, г. Москва, пер. Сухаревский. М., д. 9, стр. 1, этаж 2<sup>2</sup> АО ЦНИТИ «Техномаш», 121108, Москва, ул. Ивана Франко 4<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1, строение 2<sup>4</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), 141701, Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Статья поступила в редакцию 6 июня 2019 г.

**Аннотация.** Опаловые матрицы, представляющие плотнейшую 3D-упаковку шаровых частиц аморфного SiO<sub>2</sub> диаметру  $d \approx 250$  нм ( $\Delta d \approx 2\%$ ), синтезировали из раствора гидроксида аммония (NH<sub>4</sub>OH), этанола (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) и тетраэфира ортокремниевой кислоты (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>). В экспериментах использовали образцы опаловых матриц в форме пластин толщиной 1–5 мм. В работе представлены результаты по измерению энергетических спектров рентгеновского излучения, индуцированного импульсным лазерным воздействием на опаловые матрицы на длинах волн ( $\lambda$ ): 1040 нм (ИК), 510 нм совместно с 578 нм, 366 нм (УФ). По результатам спектральных исследований было установлено, что индуцированное рентгеновское излучение является мало интенсивным мягким рентгеновским излучением с энергией квантов 0,08–2,47 кэВ и с длиной волн 15,2–0,5 нм. Воздействие на опаловые матрицы лазерного излучения в УФ-области вызывает интенсивную люминесценцию опаловых матриц в диапазоне видимого света.

**Ключевые слова:** опаловые матрицы, лазерное излучение, рентгеновское излучение, энергетический спектр.

**Abstract.** Opal matrices, representing the closest 3D pack of spherical particles of amorphous SiO<sub>2</sub> with a diameter  $d \approx 250$  nm ( $\Delta d \approx 2\%$ ), were synthesized from a solution of ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH), ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) and tetraester

orthosilicic acid ( $\text{Si}(\text{OS}_2\text{H}_5)_4$ ). In the experiments, the samples of opal matrixes in the form of plates with 1–5 mm thick were used. The paper presents the results of measuring the X-ray energy spectra induced by pulsed laser impacts on opal matrixes at wavelengths ( $\lambda$ ): 1040 nm (IR), 510 nm jointly with 578 nm, 366 nm (UV). According to the results of spectral studies, it was found that the induced X-rays are low-intensity soft X-radiation with photon energy of 0.08–2.47 keV and with wavelength of 15.2–0.5 nm. The impact on the opal matrix by laser radiation in the UV range causes the intense luminescence of opal matrixes in the visible light range.

**Keywords:** opal matrix; laser radiation, X-ray radiation, energy spectrum.

## 1. Введение

Материалы с фотонными запрещенными зонами (фотонные кристаллы) являются объектом активных исследований. Для практических применений интересными являются фотонные кристаллы на основе опаловых матриц (ОМ). ОМ представляют собой правильную плотнейшую упаковку одинаковых по диаметру шаровых частиц из кремнезема (аморфного  $\text{SiO}_2$ ) [1, 2]. Диаметры шаровых частиц в зависимости от условий формирования варьируются в заданных пределах от ~200 до ~700 нм ( $\Delta d \approx 2\%$ ) [1–4]. Наибольший интерес вызывает применение ОМ для генерации рентгеновского излучения при лазерном воздействии. В работе [5] рентгеновское излучение регистрировалось рентгеновской пленкой, рассчитанной на энергию квантов 10 кэВ, что позволяло определять энергетические характеристики излучения лишь приблизительно.

Цель настоящей работы – изучение энергетических спектров рентгеновского излучения ОМ, индуцированного импульсным лазерным возбуждением, с помощью рентгеновского спектрометра.

## 2. Методика эксперимента

**Получение ОМ.** ОМ получали из эмульсии, приготовленной смешением 1 части гидроксида аммония ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (25% водный раствор), 50 частей этанола и 1,6 частей тетраэфира ортокремниевой кислоты ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). В результате реакции гидролиза образующиеся кластеры рентгеноаморфного  $\text{SiO}_2$

за счет поликонденсации превращаются в частицы в форме шара, которые, оседая, образуют плотнейшую упаковку. Правильность упаковки шаровых частиц  $\text{SiO}_2$  достигалась их самоорганизацией, при этом, диаметр шаровых частиц зависел от условий формирования. Химические вещества, используемые при получении ОМ, удалялись из образцов термообработкой при 770–970 К в вакууме ( $\sim 1$  Па). Шаровые частицы скреплялись за счет химических связей  $\text{Si-O}$  в результате гидротермального упрочнения. Состав и строение ОМ исследовали с использованием растрового и просвечивающего электронных микроскопов Carl Zeiss Leo 1430 VP и JEM 200C, а также рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific).

Использовали не упрочненные ОМ и упрочненные при отжиге до  $\sim 1475$  К образцы (ОМ<sub>T</sub>). Из объемных ОМ формировались образцы в виде пластин толщиной 1,5–5 мм. В экспериментах использовали как незаполненные ОМ, так и ОМ, межшаровые пустоты которых были заполнены деионизованной водой (ОМ: $\text{H}_2\text{O}$ ). В ряде экспериментов образцы погружали в жидкий азот (ОМ: $\text{LN}_2$ ). Рентгеновское излучение, возникающее при воздействии лазерного излучения на ОМ, регистрировали фотопленкой и гамма-спектрометром UniSpec 503 фирмы Canberra. При регистрации излучения на фотопленке со схемой на просвет (рис. 1,а) лазерное излучение проходило через ОМ. Фотопленка (тип 42) имела светочувствительность 1000–1400 ед. ГОСТ 10691.5, предел сенсibilизации 700–730 нм. В ряде случаев лазерное излучение подавалось на ОМ, размещенную между 2-я пластинами из  $\text{LiNbO}_3$  а рентгеновское излучение регистрировалось под углом  $90^\circ$  к направлению лазерного излучения (рис. 1,б).

Параметры использованных источников лазерного излучения представлены в табл. 1, где  $\lambda$  – длина волны,  $f$  – частота,  $\tau$  – длительность импульса,  $P$  – средняя импульсная мощность,  $D$  – диаметр лазерного луча в фокусе. Для систем с гальванометрическим сканатором лазерного луча (IR<sub>1040</sub>, UV<sub>355</sub>) за один сеанс лазерного излучения на ОМ: при съемке под  $0^\circ$  на фокальной плоскости ОМ обрабатывался квадрат  $5 \times 5$  мм с линейной

штриховкой 20 линий/мм, при регистрации спектра под  $90^\circ$  – линия длиной 5 мм на грани ОМ, параллельная фокальной плоскости ОМ.

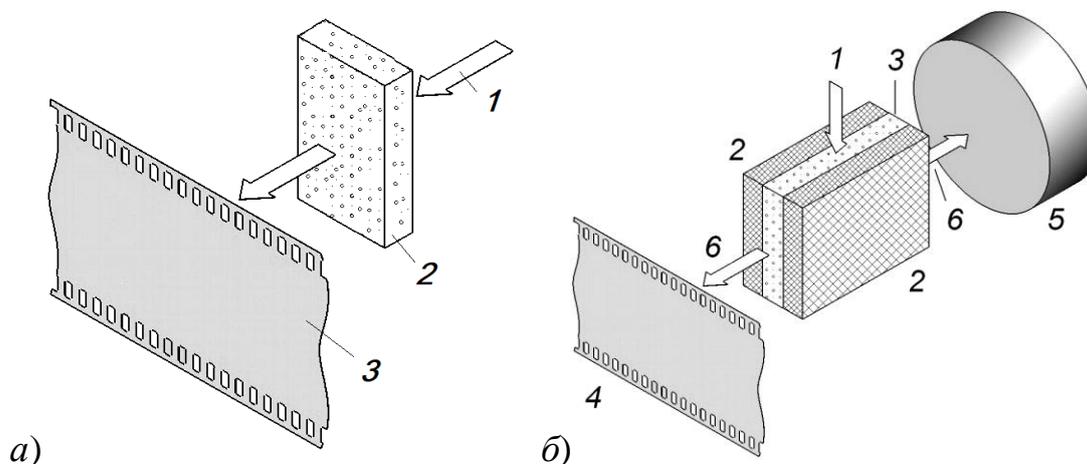


Рис. 1. Схемы регистрации рентгеновского излучения:

а) фотопленкой на просвет ( $0^\circ$ ) (1 – лазерное излучение, 2 – ОМ ( $10 \times 10 \times 1,5$  мм) с  $H_2O$ , 3 – кассета с фотопленкой);

б) гамма-спектрометром и на фотопленке ( $90^\circ$ ) (1 – лазерное излучение, 2 – пластинки из  $LiNbO_3$  ( $10 \times 10 \times 1$  мм), 3 – ОМ ( $10 \times 10 \times 3-5$  мм), 4 – кассета с фотопленкой, 5 – окно датчика спектрометра, б – рентгеновское излучение)

Таблица 1. Параметры использованных источников лазерного излучения

Источник лазерного излучения (обозначение)	$\lambda$ , нм	$f$ , кГц	$\tau$ , нс	$P$ , Вт	$D$ , мкм
ИЛИ-1-20, ИРЭ “Полнос” (IR <sub>1040</sub> )	1040	50	10	10	50
DPSS UV Pro “Шарплейз” (UV <sub>355</sub> )	355	40	20	3	37
ИЛПМ “ФИАН РАН” (И <sub>ЛПМ</sub> )	510, 578	10	15	3	20

### 3. Результаты и их обсуждение

#### Строение ОМ и кристаллизация $SiO_2$ при термической обработке.

Были изготовлены ОМ с диаметром шаровых частиц  $\sim 260$  нм ( $\Delta d \approx 2\%$ ) (рис. 2,а). Шаровые частицы упрочненных ОМ имели контактные площадки диаметром  $\approx 0,1-0,3d$  (рис. 2,б). Высокая прочность связи контактирующих шаровых частиц  $SiO_2$  видна на сколах ОМ (рис. 2,в), где прослеживается область их разрыва не по поверхности контакта, а по объему шаров (показано стрелками 1 и 2).

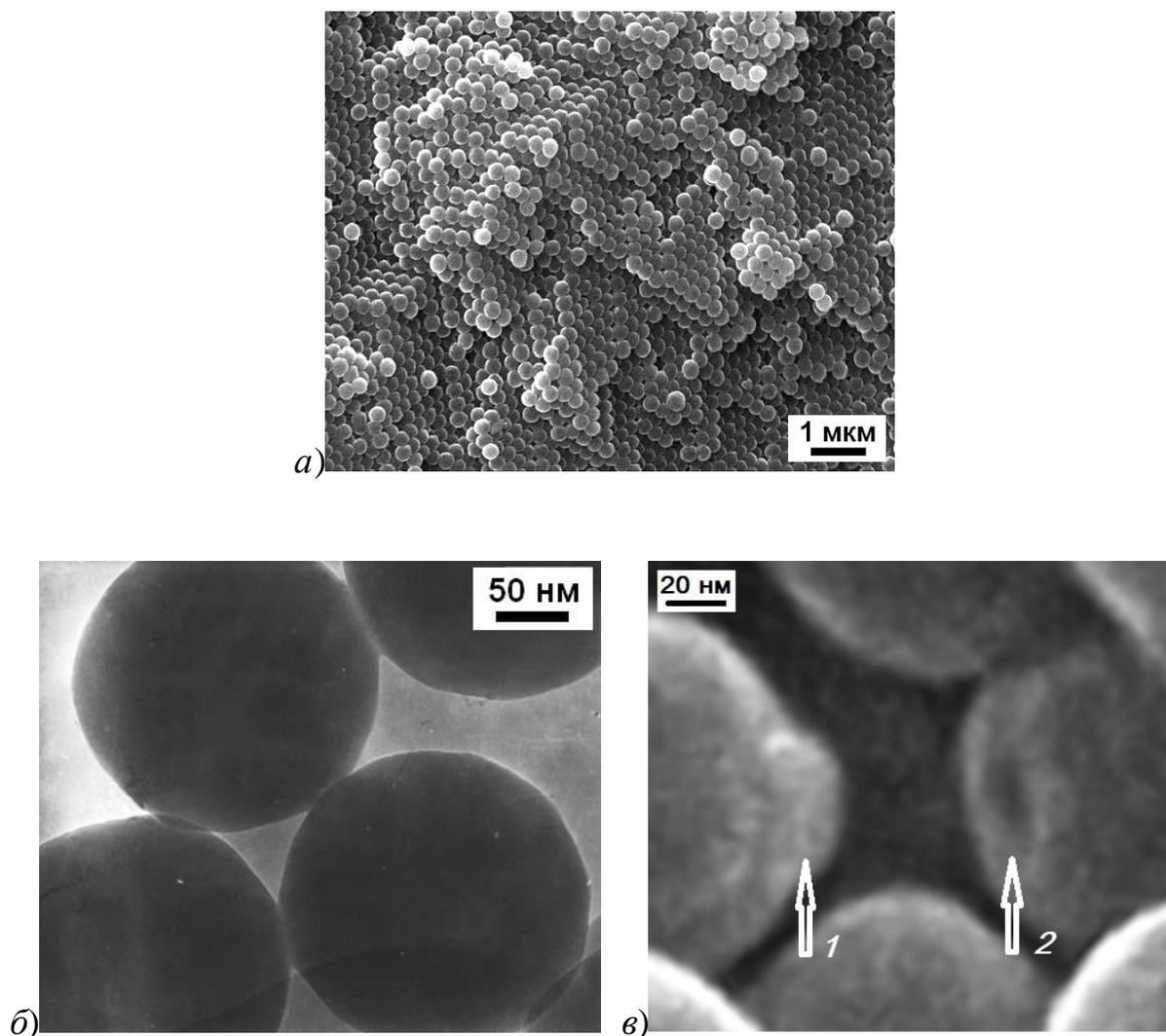


Рис. 2. Растровая электронная микроскопия поверхностей ОМ: *а)* роста; *в)* скола. *б)* Просвечивающая электронная микроскопия области контакта шаровых частиц

Упаковка шаровых частиц  $\text{SiO}_2$  образует решетку, имеющую тетраэдрические и октаэдрические пустоты в пределах тетраэдров ( $T1$ ,  $T2$ ) и октаэдров ( $Ok$ ) (рис. 3,*а,б*), которые условно состоят из сфер, вписанных в пустоты, и соединяющего их пространства [3, 5]. На вписанные в пустоты сферы приходится  $\sim 7\%$  объема ОМ. На гранях тетраэдров и октаэдров (плоскости  $\{111\}$ ) объемных моделей ОМ и ОМ, межшаровые пустоты которой полностью заполнены введенным веществом, приведены вогнутые линии сечений межшаровых пустот (рис. 3,*б* и рис. 4,*а,б*).

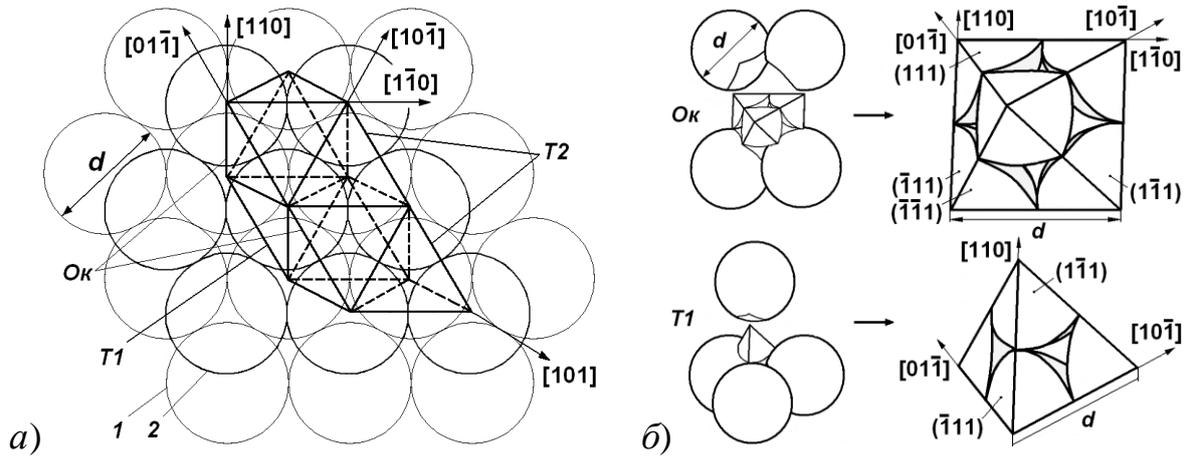


Рис. 3. а) Два (1, 2) уровня шаровых частиц SiO<sub>2</sub>, формирующих межшаровые пустоты. б) Геометрическое представление полигонных октаэдра и тетраэдра.

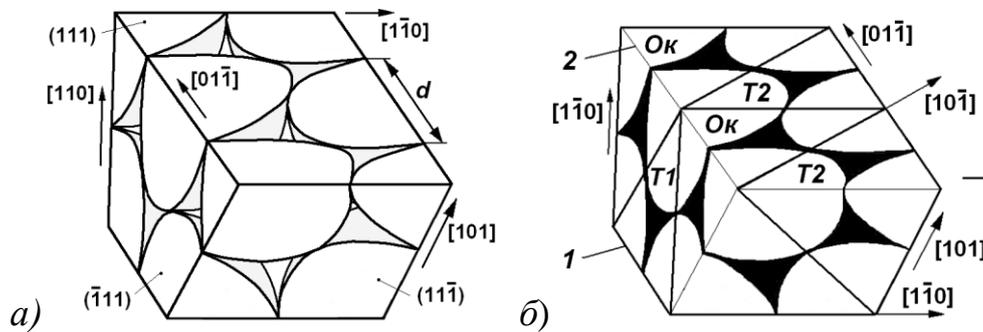


Рис. 4. Объемные фрагменты (вырез по плоскостям {111}): а) ОМ; б) нанокompозита

На рентгеновских дифрактограммах ОМ, отожженных при температурах < 1470 К, дифракционных максимумов от SiO<sub>2</sub> не обнаружили из-за малого < 1 нм размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния), что не позволяет их идентифицировать по причине размерного уширения в соответствии с уравнением Дебая-Шеррера. Рентгеновской дифрактометрией ОМ, отожженных на воздухе при 1470 К, установлено образование фазы SiO<sub>2</sub>-кристобалит (пространственная группа  $P4_12_12$ ), имеющей размер кристаллитов ~20 нм (рис. 5). Фазы SiO<sub>2</sub>, которые не удается обнаружить с использованием рентгеновской дифрактометрии, изучали спектроскопией комбинационного рассеяния света, позволяющей анализировать рентгеноаморфные вещества с размерами кристаллитов < 1 нм. Для спектров комбинационного рассеяния света ОМ, отожженных при температурах до ~1170 К, характерны слабая полоса при сдвиге  $\Delta\nu$  равном ~1060 см<sup>-1</sup>, полосы средней интенсивности вблизи

$\Delta\nu \sim 600$  и  $\sim 800$   $\text{см}^{-1}$  и полосы при  $\Delta\nu \sim 420$  и  $\sim 490$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 6,а, кривая 1). При температурах  $> 1170$  К начинается рекристаллизация рентгеноаморфного  $\text{SiO}_2$  в  $\text{SiO}_2$ -кристобалит.

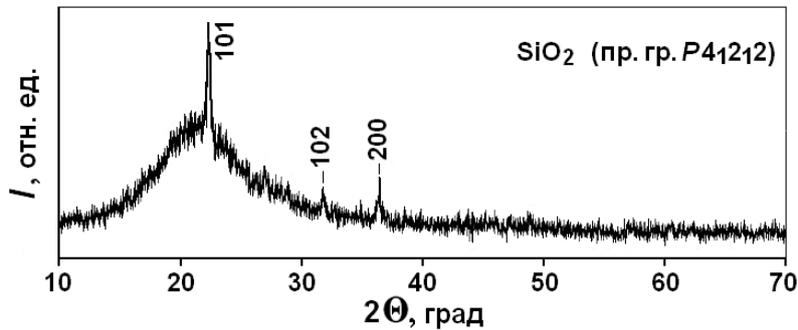


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма ОМ, отожженной на воздухе при 1470 К (продолжительность отжига 4 ч)

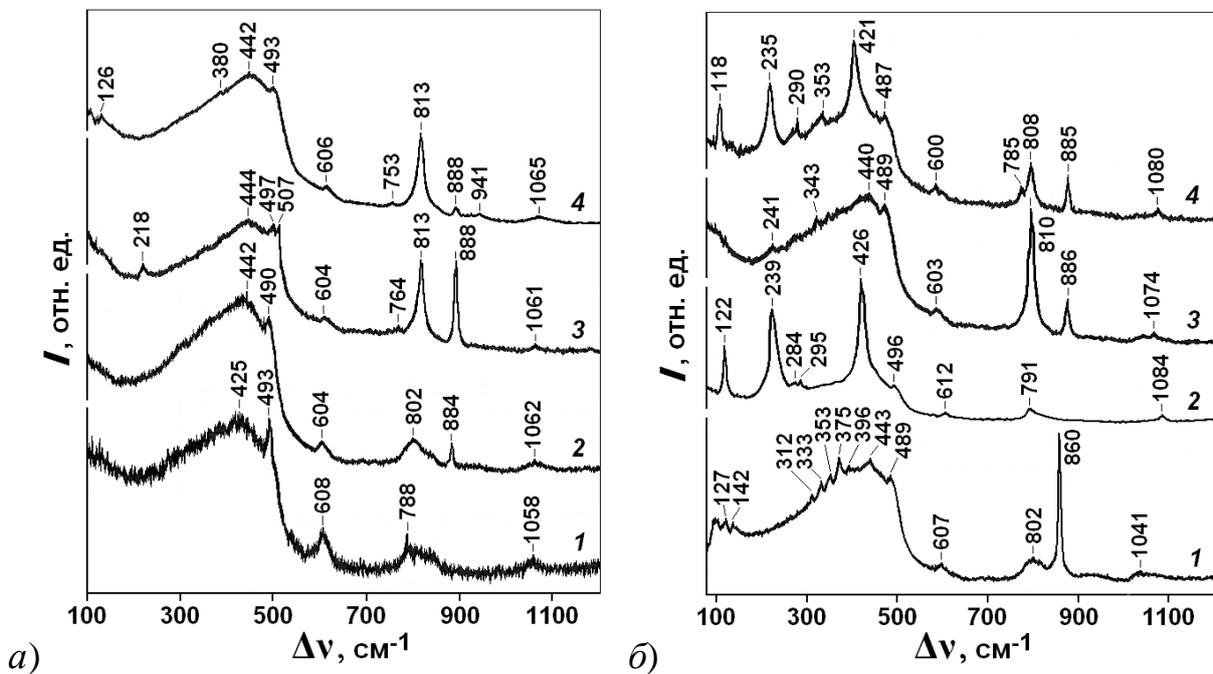


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света ОМ, отожженных при температурах:

а) 1 – 1170 К (4 ч); 2 – 1270 К (4 ч); 3, 4 – 1320 К (3 – 12 ч; 4 – 24 ч);

б) 1 – 1370 К (4 ч); 2 – 1420 К (12 ч); 3, 4 – 1470 К (3 – 3 ч; 4 – 8 ч).

На спектрах комбинационного рассеяния света ОМ, отожженных при 1270 К присутствует слабая полоса при  $\Delta\nu 884$   $\text{см}^{-1}$ , которая относится к фазе  $\text{SiO}_2$ -кварц (пр. гр.  $P3_221$ ) и интенсивность которой сохраняется на спектрах комбинационного рассеяния света ОМ, отожженных при 1370 (полоса при  $\Delta\nu 860$   $\text{см}^{-1}$ ) и 1470 К. Также  $\text{SiO}_2$ -кварцу соответствуют полосы при  $\Delta\nu 802$ – $813$   $\text{см}^{-1}$ . При 1470 К кристаллическая фаза  $\text{SiO}_2$ -кварц переходит в  $\text{SiO}_2$ -

кристаболит (полосы при  $\Delta\nu$  118, 235, 290, 421, 785 и 1074–1080  $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 6,б). Следует отметить зависимость образования кристаллических фаз  $\text{SiO}_2$  при отжиге от условий формирования ОМ (рис. 6,б–3, 4).

**Генерация импульсного рентгеновского излучения.** При изучении генерации импульсного рентгеновского излучения, для получения достоверных данных из абсолютных числовых данных спектра рентгеновского излучения (Абс.) вычитали фоновые значения спектра, зарегистрированные при перекрытом излучении лазерного источника, и получали скорректированный спектр (Отн.). Условия эксперимента, параметры полученного рентгеновского излучения сведены в табл. 2, где ЛИ – обозначение источника;  $V$  – скорость сканирования. Для систем без гальванометрического сканатора (И<sub>ЛПМ</sub>) лазерный луч неподвижен ( $V = 0$ ). Схемы – регистрация рентгеновского излучения:  $0^\circ$  (на просвет),  $90^\circ$  (под прямым углом);  $h_1$ ,  $h_2$  – расстояния от ОМ до кассеты с фотопленкой, и – до окна спектрометра, соответственно;  $C_{\text{ОМ}}$  – состав образца;  $T_{\text{ОМ}}$  – толщина пластины ОМ;  $S_{\text{T}}$  – тип спектра (Абс., Отн.);  $t$  – длительность одного сеанса лазерного излучения;  $E_{\text{РИ}}$  – энергия квантов рентгеновского излучения, соответствующая пику на спектре с максимальной интенсивностью;  $\lambda_{\text{РИ}}$  – длина волны рентгеновского излучения, соответствующая  $E_{\text{РИ}}$ .

Таблица 2. Условия эксперимента и параметры полученного рентгеновского излучения

№	ЛИ	$V$ , м/с	Схемы	$h_1$ , мм	$h_2$ , мм	$C_{\text{ОМ}}$	$T_{\text{ОМ}}$ , мм	$S_{\text{T}}$	$t$ , с	$E_{\text{РИ}}$ , кэВ	$\lambda_{\text{РИ}}$ , нм
1	IR <sub>1040</sub>	0,8	$90^\circ$	2,5	2,5	ОМ:H <sub>2</sub> O	1,5	Абс.	60	0,08	15,2
2	UV <sub>355</sub>	1	$90^\circ$	2,5	2,5	ОМ:H <sub>2</sub> O	1,5	Абс.	60	1,04	1,2
3	И <sub>ЛПМ</sub>	0	$90^\circ$	70	80	ОМ:L <sub>N2</sub>	5	Отн.	220	1,04	1,2
4	И <sub>ЛПМ</sub>	0	$0^\circ$	70	80	ОМ <sub>T</sub> :H <sub>2</sub> О	1,5	Отн.	698	2,47	0,5

Отличия воздействия лазерного излучения на различных длинах волн на фотопленку состояли в том, что при  $\lambda = 1040$  нм индуцированное рентгеновское излучение сильнее рассеивается, чем при  $\lambda = 355$  нм (рис. 7 и 8). Кроме того, при воздействии лазерного излучения в УФ-области на образец

ОМ<sub>Г</sub>, в отличие от ИК-области, в ОМ наблюдалась интенсивная люминесценция в диапазоне видимого света. На снимках для UV<sub>355</sub> и И<sub>ЛПМ</sub> в отличие от ИР<sub>1040</sub> проявлялась доменная структура, характерная для ОМ.

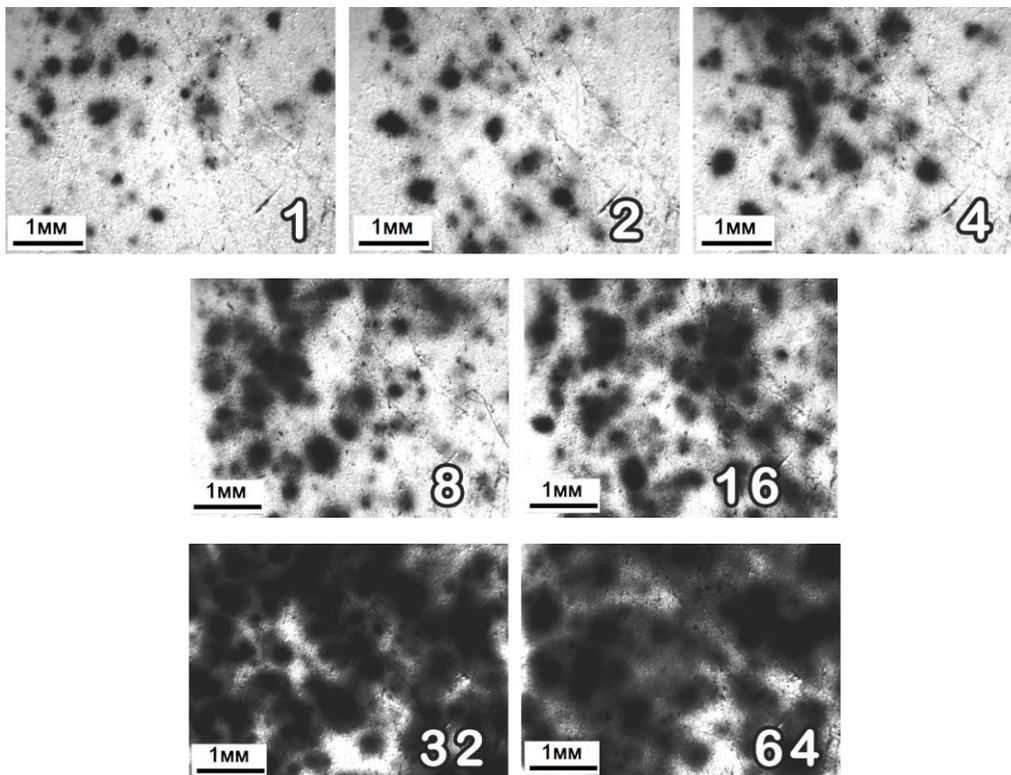


Рис. 7. Снимки от воздействия рентгеновского излучения, индуцированного UV<sub>355</sub> ( $\lambda = 355$  нм) на фотопленку: схема – 0°,  $V = 1$  м/с,  $h_1 = 2,5$  мм (Числа на снимках – количество повторов сеанса лазерного излучения)

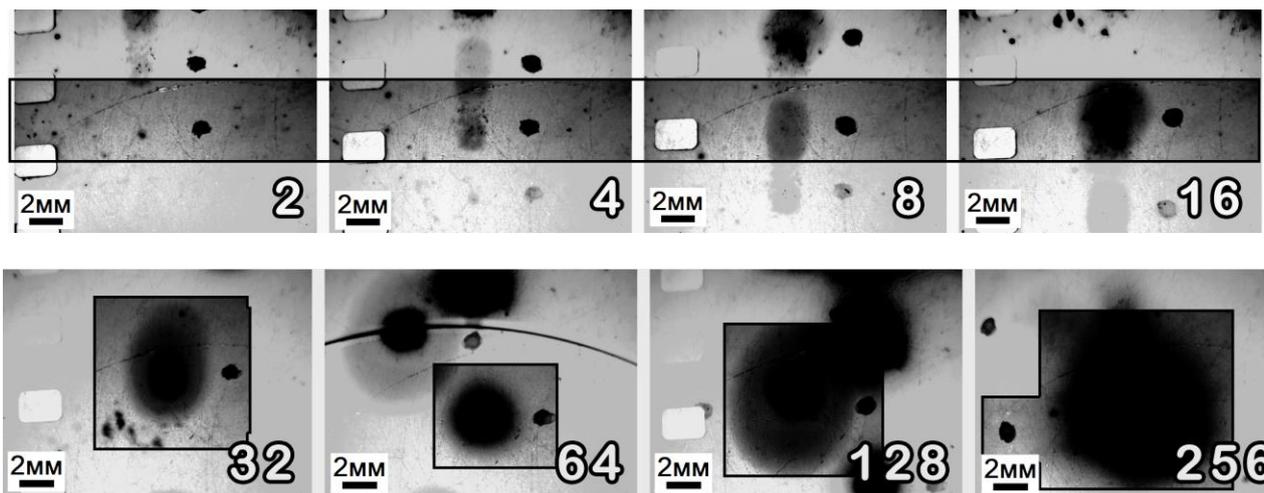


Рис. 8. Снимки от воздействия рентгеновского излучения, индуцированного ИР<sub>1040</sub> ( $\lambda = 1040$  нм) на фотопленку: схема – 0°,  $V = 0,8$  м/с,  $h_1 = 2,5$  мм (Числа на снимках – количество повторов сеанса лазерного излучения. Воздействие от рентгеновского излучения выделено рамкой, рядом с воздействием поставлена точка)

Спектральные данные показали (табл. 2 и рис. 9,а), что рентгеновское излучение является мало интенсивным мягким рентгеновским излучением. Оно по диапазонам длин волн пересекается с вакуумным УФ-излучением, которое хорошо поглощается на воздухе. Спектр рентгеновского излучения на длине волны лазерного излучения  $\lambda = 355$  нм, показал наличие дополнительного (по сравнению с лазерным излучением,  $\lambda = 1040$  нм), более коротковолнового пика  $\lambda_{\text{РИ}} = 1,2$  нм (табл. 2, № 2). Еще более коротковолновый пик ( $\lambda_{\text{РИ}} = 0,5$  нм) наблюдался для источника  $I_{\text{ЛПМ}}$  с совмещенными модами  $\lambda = 510, 578$  (табл. 2, № 4 и рис. 9,а). Снимок фотопленки после воздействия рентгеновского излучения, соответствующий спектру (рис. 9,а), представлен на рис. 9,б. Снимок сделан при  $h_1 = 70$  мм и  $t = 2$  с.

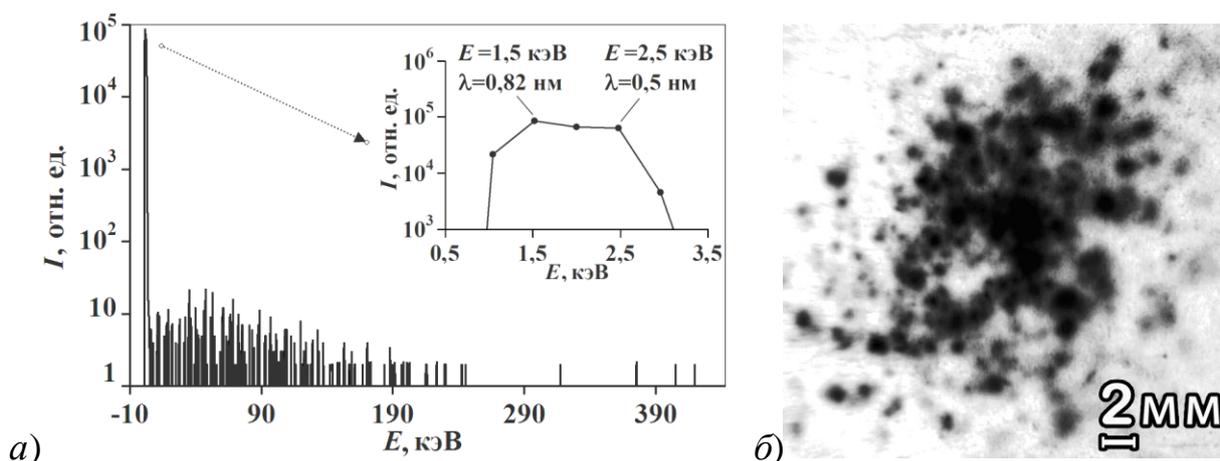


Рис. 9. а) Относительный спектр рентгеновского излучения, индуцированный  $I_{\text{ЛПМ}}$  для  $OM_T$  (логарифмический масштаб по интенсивности  $I$ ). На врезке показан пик спектра с максимальной интенсивностью.  $OM_T$  заполнена  $H_2O$ ,  $T_{OM} = 1,5$  мм, схема –  $0^\circ$ ,  $h_2 = 80$  мм,  $E_{\text{РИ}} = 2,5$  кэВ,  $t = 698$  с,  $\lambda_{\text{РИ}} = 0,5$  нм;  
 б) Снимок от воздействия рентгеновского излучения, индуцированного  $I_{\text{ЛПМ}}$  (совместные моды  $\lambda = 510, \lambda = 578$  нм) на фотопленку ( $h_1 = 70$  мм, схема –  $0^\circ$ ,  $OM_T$  заполнена  $H_2O$ ,  $T_{OM} = 1,5$  мм)

### Заключение

Представлены данные по энергетическим спектрам рентгеновского излучения, индуцированного воздействием импульсного лазерного возбуждения на длинах волн: 1040 нм (ИК), 510 нм совместно с 578 нм, 366 нм (УФ) на  $OM$ . На основании спектральных данных сделан вывод о том, что

индуцированное излучение является мало интенсивным мягким рентгеновским излучением с энергией квантов 0,08–2,47 кэВ и с длиной волн 15,2–0,5 нм. Ввод лазерного излучения в оптическое волокно широко используется для решения большого числа практических задач: в медицине при эндоскопических исследованиях, пирометрии, спектроскопии и других. Размещение ОМ на выходе оптического волокна с лазерным излучением делает возможным доставку рентгеновского излучения непосредственно к облучаемому объекту [6]. При добавлении волокна для передачи данных к спектрометру комбинационного рассеяния света можно контролировать эффективность локального рентгеновского воздействия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-29-02076 мк).

### Литература

1. Armstronga E., O'Dwyer C. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol. 3. No. 24. P. 6109–6143.
2. Rinkevich A.B., Burkhanov A.M., Samoilovich M.I., Belyanin A.F., Kleshcheva S.M., Kuznetsov E.A. Three-dimensional nanocomposite metal dielectric materials on the basis of opal matrices. *Russian Journal of General Chemistry*. 2013. Vol. 83. No. 11. P. 2148–2158.
3. Samoilovich M.I., Rinkevich A.B., Bovtun V., Belyanin A.F., Kempa M., Nuzhnyy D., Tsvetkov M.Yu. Optical, magnetic, and dielectric properties of opal matrices with intersphere nanocavities filled with crystalline multiferroic, piezoelectric, and segnetoelectric materials. *Russian Journal of General Chemistry*. 2013. Vol. 83. No. 11. P. 2132–2147.
4. Belyanin A., Bagdasarian A., Bagdasarian S., Luchnikov P., Katakova N. Magnetic nanocomposites based on opal matrices. *Key Engineering Materials*. 2018. Vol. 781. P. 149–154.
5. Чернега Н. В., Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Кудрявцева А. Д., Клещева С. М. Генерация электромагнитного и акустического излучений в

наноструктурированных системах. *Нано- и микросистемная техника*. 2011. №. 4. С. 21–31.

6. Багдасарян А.С., Беянин А.Ф., Багдасарян С.А. Эндоскоп направленного импульсного рентгеновского излучения. *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. 2018. т.18. №3. С.646-649

**Для цитирования:**

А. Ф. Беянин, А. С. Багдасарян, С. А. Багдасарян, В. В. Борисов, Е. Р. Павлюкова. Рентгеновское излучение при лазерном воздействии на опаловые матрицы. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. № 6. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/jun19/12/text.pdf>  
DOI 10.30898/1684-1719.2019.6.12