

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.09.060>

УДК 535.376

**И.Н. Мисюра, С.И. Кононенко,
О.В. Калантарьян, В.П. Журенко, Н.А. Азаренков**

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: Logic0905@gmail.com

Влияние потерь энергии ионизирующего излучения на люминесценцию кварцевого стекла

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н.А. Азаренковым

Исследована люминесценция кварцевого стекла, которая возбуждалась рентгеновским излучением с энергией фотонов до 60 кэВ. В измеренных спектрах зафиксировано наличие двух интенсивных полос люминесценции с максимумами 3,15 эВ (голубая полоса) и 4,35 эВ (УФ полоса), которые связаны с известными типами собственных дефектов. Положение максимума голубой полосы отличается от случая ионOLUMИнесценции такого же образца кварцевого стекла. Указано на мощное воздействие высокой удельной энергии, теряемой ионами в веществе, что приводит к модификации собственного дефекта кварца и смещению положения максимума голубой полосы с 3,15 эВ до 2,7 эВ. Экспериментальные спектры радиOLUMИнесценции хорошо фитируются двумя функциями Войда.

Ключевые слова: кварцевое стекло, радиOLUMИнесценция, ионOLUMИнесценция, дефекты.

Нетепловое свечение различных тел — хорошо знакомый механизм релаксации для диэлектриков или полупроводников, которые возбуждаются различными способами. Источником энергии возбуждения может быть свет (фотолюминесценция (ФЛ)), электроны (катодOLUMИнесценция (КЛ)), рентгеновские лучи (радиOLUMИнесценция (РЛ)) или ионный пучок (ионOLUMИнесценция (ИЛ)) [1]. Две особенности делают его подходящим инструментом для анализа твердых тел. Во-первых, спектральные методы анализа и обнаружения фотонов являются весьма эффективными, чувствительными и легкодоступными. Второе преимущество состоит в том, что каждый тип дефекта или возбужденное состояние создают свой уникальный спектр излучения. Таким образом, спектры люминесценции представляют собой “зонд” для различных дефектов, примесей, допантов, которые содержатся в образце. Эти методы настолько чувствительны, что обнаружение дефектов в диэлектриках концентрацией нескольких частей на миллион (в англоязычной литературе применяют термин ppm) не является сложной задачей. С помощью люминесцентных методов можно проводить мониторинг наличия легко идентифицируемой примеси, такой, например, как ион редкоземельного металла, так как в этом случае регистрируются характер-

© И.Н. Мисюра, С.И. Кононенко, О.В. Калантарьян, В.П. Журенко, Н.А. Азаренков, 2017

Рис. 1. Нормированный спектр кварцевого стекла, возбужденный ионами водорода с энергией 1,6 МэВ, угол наблюдения 45°.

ные спектры излучения. Наиболее существенной особенностью является то, что спектры люминесценции, полученные при высоком разрешении, весьма информативны, несмотря на возможные изменения и искажения в окрестности исследуемого участка, вызванные другими дефектами решетки [2].

В настоящее время оптические элементы из кварцевого стекла широко применяются в трактах ввода–вывода электромагнитного излучения в различных приборах и установках. В связи с этим большое значение уделяется изучению его оптических свойств. Следует отметить, что такие элементы могут подвергаться воздействию ионизирующего излучения в процессе эксплуатации их в плазменных установках (термоядерных, плазмо-химических и пр.), в космическом пространстве, при проведении различных технологических процессов, таких как имплантация, распыление и т. п. [1]. Это облучение приводит к изменению оптических свойств кварцевого стекла.

Люминесценцию кварцевого стекла вызывает облучение образца потоками частиц с энергией от единиц эВ до десятков и сотен МэВ, а также фотонами различных энергий. Ионизирующее излучение является как источником вторичного оптического излучения в материале, так и причиной возникновения в образце новых дефектов, а также модификации и отжига уже имеющихся дефектов [3, 4].

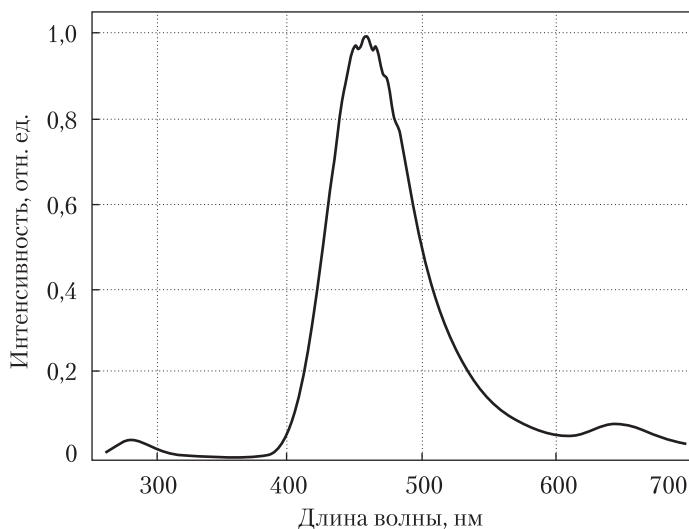
Кварц прозрачен в видимом и ближнем УФ диапазоне длин волн, и поэтому свет, который генерируется во всей области облучения, выходит из образца и может быть зарегистрирован. В оптическом диапазоне длин волн известен ряд люминесцентных полос, которым соответствует наличие в образце различных дефектов [5].

На рис. 1 приведен спектр люминесценции кварцевого стекла, индуцированной протонами с энергией 1,6 МэВ [6]. Спектр состоит из трех широких полос:

- ультрафиолетовой с максимумом около 285 нм (УФП);
- голубой с максимумом около 456 нм (ГП);
- красной с максимумом около 650 нм (КП).

Наличие вышеупомянутых полос в люминесцентных спектрах кварцевого стекла связывают с наличием собственных дефектов [3, 4, 7]. Полосы УФП и ГП чаще всего связывают с собственными дефектами кварца — E' центрами или кислородно-дефицитными центрами (КДЦ) (oxygen-deficiency centers (ODC)).

УФП связывается с КДЦ(I), а ГП — с КДЦ(II) [8]. Излучение в КП с максимумом на длине волны около 650 нм, как правило, связывают с собственным дефектом другого типа — немостиковым кислородом (НМКЦ) (non-bridging oxygen hole center (НВОНС))



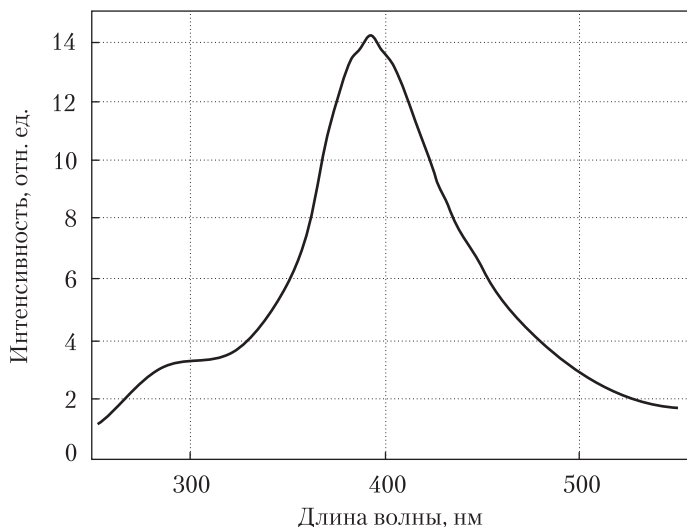


Рис. 2. Спектр люминесцентного излучения кварцевого стекла, индуцированного рентгеновскими фотонами с энергиями до 60 кэВ.

[4, 7]. Это атом кислорода с одной разорванной связью $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$.

Как для случая УФП, так и для КП положение их максимумов практически не зависит от способа возбуждения люминесценции: будь то различные частицы или фотоны [6]. Иная ситуация наблюдается для случая ГП, а именно: положение максимума интенсивности люминесценции

имеет два значения в зависимости от экспериментальных условий. При воздействии ионизирующих излучений (чаще фотонов) на кварцевые стекла в ряде исследований максимум ГП располагался не на длине волны 456 нм (2,7 эВ), как было указано выше, а около 395 нм (3,15 эВ) (см., например, [8]). В некоторых исследованиях приведены результаты, когда в начале облучения максимум соответствовал энергии 3,15 эВ и с набором дозы перемещался в положение 2,7 эВ [9]. Несмотря на большой объем накопленных экспериментальных данных, этот феномен не объяснен до настоящего времени.

Ранее нами было проведено широкомасштабное исследование люминесценции кварцевого стекла марки КВ под воздействием различных видов легких ионов в широком диапазоне их энергий [6, 10]. В продолжение этих экспериментов мы исследовали люминесценцию кварцевого стекла КВ-1 из той же партии, что использовалась в предыдущих исследованиях, но индуцированную рентгеновским излучением с энергией до 60 кэВ.

Целью данной работы является установление причин различий в положении максимумов ГП в люминесцентных спектрах кварцевого стекла на базе экспериментов по ионолюминесценции и радиолюминесценции образцов из одной партии.

Экспериментальная установка и методика измерений. Экспериментальные работы по изучению радиолюминесценции кварцевого стекла проводились на установке, подробно описанной в [11]. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась лампа с медным анодом, рабочим напряжением 60 кВ и током — 10 мА. Анод располагался под углом 90° к электронному пучку и к бериллиевому окну.

Люминесцентное излучение образца фокусировалось кварцевым конденсором на входную щель монохроматора МДР-23. Оптический сигнал преобразовывался фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-100, выход которого подключался к входному усилителю блока АЦП, соединенного с компьютером. С помощью компьютера осуществлялось управление экспериментом, а также накопление и обработка экспериментальных данных.

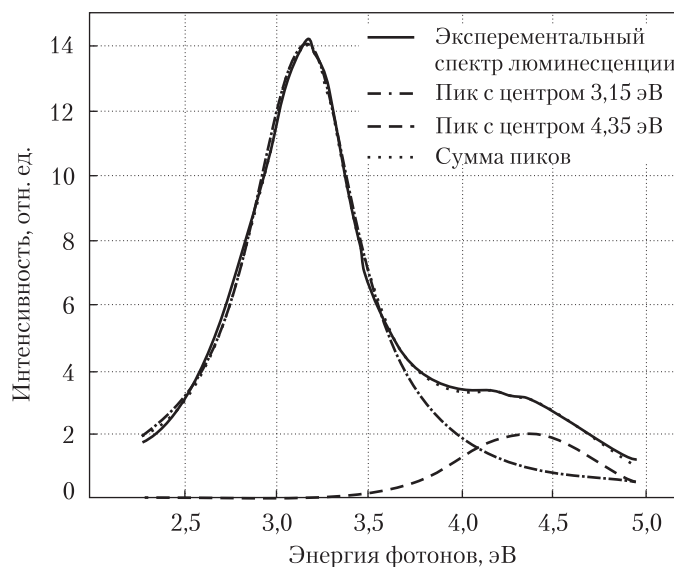
Экспериментальные образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с полированной поверхностью диаметром 21 мм и толщиной 1 мм, изготовленные из кварцевого стекла марки КВ-1.

Рис. 3. Спектр радиолюминесценции, фитированный двумя пиками с центрами в 3,15 эВ и 4,34 эВ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 2 приведен спектр люминесценции кварцевого стекла, индуцированной рентгеновским излучением. В спектре присутствует широкая полоса с максимумом в районе 395 нм (3,15 эВ) и шириной на полувысоте 85 нм. В спектре также наблюдается менее интенсивная УФП с максимумом около 290 нм.

Для анализа спектров люминесценции применялась хорошо известная процедура фитирования. Наилучший результат аппроксимации спектра радиолюминесценции кварцевого стекла достигается при использовании двух пиков, описываемых функцией Гаусса с центром в 4,2 эВ и функцией Лоренца с центром в 3,15 эВ. Полученные результаты подтверждают наличие в спектрах люминесценции УФП и ГП (рис. 3).

В экспериментах по изучению ионолюминесценции максимум ГП отмечался в области 2,7 эВ (450 нм) [6]. Наличие полосы люминесценции с максимумом 3,15 эВ в некоторых работах связывается с присутствием в образце примесных атомов германия, которые создают центры люминесценции в этой области длин волн [4]. Однако результаты исследований по фотолюминесценции кварцевых образцов двух типов — допированных германием до 2 % и беспримесных, показали, что спектры люминесценции в обоих случаях практически не отличаются друг от друга [8]. Другие исследователи объясняют наличие данного пика дефектами, связанными с примесью $Al^{-}M^{+}$ [12]. Однако, как и в случае с германием, непонятен механизм перехода полосы из 3,15 в 2,7 эВ под действием облучения ионами, электронами. Полосу 2,7 эВ большинство исследователей ассоциируют с собственным дефектом кварца типа КДЦ(II). Если предположить, что полоса 3,15 эВ связана с примесными дефектами (даже не уточняя какого именно элемента), непонятна зависимость интенсивности обеих полос от поглощенной дозы. В экспериментах, в которых наблюдаются одновременно оба пика, в начале облучения зачастую отмечается только пик 3,15 эВ, потом его интенсивность уменьшается со временем (дозой), а с пиком 2,7 эВ происходит обратное [12]. Более того, в литературе не описаны случаи с обратным поведением спектров — переход от полосы 2,7 эВ к полосе 3,15 эВ, или одновременного существования их обеих без затухания полосы 3,15 эВ под действием частиц с высокими удельными потерями. Такое коррелированное поведение скорее свидетельствует о том, что обе полосы связаны с каким-то внутренним дефектом, который может модифицироваться при достаточно интенсивном воздействии на структуру кварца. Интенсивное воздействие заряженных частиц приводит к модификации этого центра и, соответственно, к изменению положения максимума энергии для эмитированных фотонов до 2,7 эВ. Существенны отличия в прохождении через



вещество заряженных частиц и фотонов заключаются в значительной разнице плотности поглощенной веществом (потерянной частицей) энергии. Расчеты, проведенные в программном пакете SRIM показывают, что 1,6 МэВ-ные ионы (спектр люминесценции приведен на рис. 1) полностью отдают всю свою энергию в слое толщиной 30,61 мкм с начальными удельными потерями на входе в вещество 3,349 эВ/Å [13]. Как показывают оценки, примерно 10 % рентгеновского излучения с энергией 40–60 кэВ проходит образец насквозь. Остальные фотоны поглощаются во всем облучаемом объеме образца. Таким образом, даже если поверхностная (входная) плотность энергии различных типов излучений и близка, то объемная плотность поглощенной энергии в области взаимодействия может отличаться на 3–5 порядков.

Следует заметить, что существует ряд гипотез для объяснения существования полосы в 3,15 эВ: кислородная связь $—O—O—$, молекулярный ион O_2^- [14] и уже упоминаемый ранее КДЦ(II) [9]. Гипотеза о молекулярном ионе не подтверждается измерениями методом электронного спинового резонанса, который чувствителен к таким дефектам [15]. Если это кислородная связь, то непонятен механизм корреляции интенсивностей полос 3,15 и 2,7 эВ (максимум сдвигается от 3,15 эВ к 2,7 эВ, но не наоборот). А в случае КДЦ дефекта необходимо выяснить, каков механизм изменения положения полосы люминесценции под действием излучения с высокой плотностью потерь. Тот факт, что даже при облучении электронами с энергией 5 кэВ происходят такие изменения, говорит о том, что данный эффект может быть связан только с электронной структурой кварца. Кроме того, многие исследователи связывают УФП полосу с КДЦ(II), и если полосы 3,15 и 2,7 эВ также связаны с ней, то должна существовать корреляция трех этих пиков. Однако этого не наблюдается в экспериментах по изучению дозовой зависимости люминесценции кварцевого стекла (см., например, [12]).

В заключение следует отметить, что полоса люминесценции 3,15 эВ не может быть объяснена только наличием вышеуказанных примесей. Это подтверждено в ряде экспериментов, в которых образцы из плавленного кварца и не самые чистые синтетические образцы не имели в спектре полосы 3,15 эВ (а только 2,7 эВ), в то время как для образцов с суммарным количеством примесей менее 1 ppm характерным было обратное поведение (см., например, [15]). Отсутствие корреляции между количеством примесей и структурой ГП ставит под сомнение эту “примесную” гипотезу.

Таким образом, для образцов кварцевого стекла из одной партии проведено сравнение люминесцентных спектров при их возбуждении квантами электромагнитного излучения и быстрыми легкими ионами. Установлено, что максимум ГП для рентгеновского излучения располагался на длине волны около 395 нм (3,15 эВ), в то время как для ионов — около 450 нм (2,7 эВ). Рассмотрены различные гипотезы, объясняющие источник полосы 3,15 эВ. “Примесная” гипотеза не нашла подтверждения в ходе анализа спектров люминесценции, полученных нами, а также другими исследовательскими группами. Наиболее перспективной представляется гипотеза о связи полос люминесценции 2,7 и 3,15 эВ с собственным дефектом КДЦ(II). Однако и у этой гипотезы есть недостаток в объяснении отсутствия изменений для полосы УФП, которую также связывают с этим дефектом, и отсутствия корреляции интенсивности всех трех полос. Сдвиг положения максимума ГП можно объяснить тем, что воздействие на кислородно-дефицитный центр излучения с большой плотностью

поглощенной энергией (ионо- и катодолюминесценция) приводит к модификации дефекта КДЦ(II), однако данный механизм требует дальнейшего исследования.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ion implantation. Goorsky M. (Ed.). Rijeka: InTech, 2012. 448 p.
2. Townsend P.D., Crespillo M.L. An ideal system for analysis and interpretation of ion beam induced luminescence. *Phys. Procedia*. 2015. **66**. P. 345–351.
3. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. **239**. P. 16–48.
4. Griscom D.L.A. A minireview of the natures of radiation-induced point defects in pure and doped silica glasses and their visible/near-ir absorption bands, with emphasis on self-trapped holes and how they can be controlled. *Phys. Res. Int.* 2013. **2**. P. 1–14.
5. Salh R. Silicon nanocluster in silicon dioxide: cathodoluminescence, energy dispersive X-ray analysis and infrared spectroscopy studies. *Crystalline silicon – properties and uses*. Rijeka: InTech, 2011. P. 173–218.
6. Kononenko S.I., Kalantaryan O.V., Muratov V.I. Quartz investigation under fast proton irradiation by luminescence method. *Funct. Mater.* 2003. **10**. P. 1–5.
7. Trukhin A.N. Self-trapped exciton luminescence in α -quartz. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 1994. **91**. P. 334–337.
8. Corazza A., Crivelli B., Martini M., Spinolo G. The double nature of the 3.1 eV emission in silica and in Ge-doped silica. *J. Phys. Condens. Matter*. 1995. **7**. P. 6739–6745.
9. Nagata S., Yamamoto S., Toh K., Tsuchiya B. Luminescence in SiO₂ induced by MeV energy proton irradiation. *J. Nucl. Mater.* 2004. **329**. P. 1507–1510.
10. Kononenko S.I., Kalantaryan O.V., Muratov V.I., Zhurenko V.P. Silica luminescence induced by fast light ions. *Radiat. Meas.* 2007. **42**. P. 751–754.
11. Mysiura I., Kalantaryan O., Kononenko S., Zhurenko V., Grigorenko D., Chishkala V., Azarenkov N., Avotin S., Rohmanov N. Photo- and radioluminescence of poleskiy amber. *Funct. Mater.* 2016. **23**. P. 582–586.
12. Stevens-Kalceff M.A. Cathodoluminescence microanalysis of silica and amorphized quartz. *Mineral. Petrol.* 2013. **107**. P. 455–469.
13. Guzzi M., Martini M., Mattaini M., Pio F., Spinolo G. Luminescence of fused silica: Observation of the O₂⁻ emission band. *Phys. Rev. B*. 1987. **35**. P. 9406–9409.
14. Skuja L.N., Trukhin A.N. Comment on “Luminescence of fused silica: Observation of the O₂⁻ emission band”. *Phys. Rev. B*. 1989. **39**. P. 3909–3911.
15. Nishikawa H., Shiroyama T., Nakamura R., Ohki Y., Nagasawa K., Hama Y. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation. *Phys. Rev. B*. 1992. **45**. P. 586–591.

Поступило в редакцию 25.05.2017

REFERENCES

1. Goorsky, M. (Ed.). (2012). Ion implantation. Rijeka: InTech.
2. Townsend, P. D. & Crespillo, M. L. (2015). An ideal system for analysis and interpretation of ion beam induced luminescence. *Phys. Procedia*, 66, pp. 345-351.
3. Skuja, L. (1998). Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, 239, pp. 16-48.
4. Griscom, D. L. A. (2013). A minireview of the natures of radiation-induced point defects in pure and doped silica glasses and their visible/near-ir absorption bands, with emphasis on self-trapped holes and how they can be controlled. *Phys. Res. Int.*, 2, pp. 1-14.
5. Salh, R. (2011). Silicon nanocluster in silicon dioxide: cathodoluminescence, energy dispersive X-ray analysis and infrared spectroscopy studies. In *Crystalline silicon – properties and uses* (pp. 173-218). Rijeka: InTech.
6. Kononenko, S. I., Kalantaryan, O. V. & Muratov, V. I. (2003). Quartz investigation under fast proton irradiation by luminescence method. *Funct. Mater.*, 10, pp. 1-5.
7. Trukhin, A. N. (1994). Self-trapped exciton luminescence in α -quartz. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 91, pp. 334-337.

8. Corazza, A., Crivelli, B., Martini, M. & Spinolo, G. (1995). The double nature of the 3.1 eV emission in silica and in Ge-doped silica. *J. Phys. Condens. Matter.*, 7, pp. 6739-6745.
9. Nagata, S., Yamamoto, S., Toh, K. & Tsuchiya, B. (2004). Luminescence in SiO₂ induced by MeV energy proton irradiation. *J. Nucl. Mater.*, 329, pp. 1507-1510.
10. Kononenko, S. I., Kalantaryan, O. V., Muratov, V. I. & Zhurenko, V. P. (2007). Silica luminescence induced by fast light ions. *Radiat. Meas.*, 42, pp. 751-754.
11. Mysiura, I., Kalantaryan, O., Kononenko, S., Zhurenko, V., Grigorenko, D., Chishkala, V., Azarenkov, N., Avotin, S. & Rohmanov, N. (2016). Photo- and radioluminescence of poleskiy amber. *Funct. Mater.*, 23, pp. 582-586.
12. Stevens-Kalceff, M. A. (2013). Cathodoluminescence microanalysis of silica and amorphized quartz. *Mineral. Petrol.*, 107, pp. 455-469.
13. Guzzi, M., Martini, M., Mattaini, M., Pio, F. & Spinolo, G. (1987). Luminescence of fused silica: Observation of the O₂⁻ emission band. *Phys. Rev. B*, 35, pp. 9406-9409.
14. Skuja, L. N. & Trukhin, A. N. (1989). Comment on "Luminescence of fused silica: Observation of the O₂⁻ emission band". *Phys. Rev. B*, 39, pp. 3909-3911.
15. Nishikawa, H., Shiroyama, T., Nakamura, R., Ohki, Y., Nagasawa, K. & Hama, Y. (1992). Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation. *Phys. Rev. B*, 45, pp. 586-591.

Received 25.05.2017

І.М. Мисюра, С.І. Кононенко, О.В. Калантарьян, В.П. Журенко, М.О. Азаренков

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
E-mail: Logic0905@gmail.com

ВПЛИВ ВТРАТ ЕНЕРГІЇ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ КВАРЦОВОГО СКЛА

Досліджено люмінесценцію кварцового скла, яка збуджувалася рентгенівським випромінюванням з енергією фотонів до 60 кеВ. У вимірних спектрах зафіксовано наявність двох інтенсивних смуг люмінесценції з максимумами 3,15 еВ (блакитна смуга) та 4,3 еВ (УФ смуга), які пов'язані з відомими типами власних дефектів. Положення максимуму блакитної смуги відрізняється від випадку іоніолюмінесценції такого ж самого зразка кварцового скла. Вказано на потужний вплив високої питомої енергії, яку іони втрачають у речовині, що і призводить до модифікації власного дефекту кварцу і зміщення максимуму блакитної смуги з 3,15 еВ до 2,7 еВ. Експериментальні спектри радіолюмінесценції добре фітуються двома функціями Войда.

Ключові слова: кварцове скло, радіолюмінесценція, іоніолюмінесценція, дефекти.

I.M. Mysiura, S.I. Kononenko, O.V. Kalantaryan, V.P. Zhurenko, M.A. Azarenkov

V.N. Karazin Kharkiv National University
E-mail: Logic0905@gmail.com

INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ENERGY LOSS ON SILICA LUMINESCENCE

The paper deals with silica luminescence excited by X-rays with photon energies up to 60 keV. The spectra measured consisted of two intense luminescence bands with maxima at 3.15 eV (blue-band) and 4.3 eV (UV-band), associated with known types of intrinsic defects. Position of the blue band maximum was different from the case of ionoluminescence measured for the same silica sample. We have analyzed the role of a high specific energy loss of ions in a substance, which leads to a modification of silica intrinsic defects and a shift of the blue band maximum position from 3.15 eV to 2.7 eV. The experimental radioluminescence spectra were fitted by two Voigt function peaks with good accuracy.

Keywords: silica, radioluminescence, ionoluminescence, defects.