
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ: ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. А. И. Сидоров^{1, 2, *}, Д. А. Кирпиченко³, У. В. Юрина³, О. А. Подсвиров³

¹Университет ИТМО, Кронверкский пр., 42, Санкт-Петербург, 197101 Россия

²Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ),
ул. проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

³Санкт-Петербургский политехнический университет,
Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступила в редакцию 20.08.2020 г.

После доработки 29.09.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Методами рамановской спектроскопии проведено исследование структурных изменений в кварцевом стекле при электронном облучении с энергией электронов 50 кэВ в интервале доз облучения 5–80 мКл/см² в интервалах частот 300–550 и 700–1500 см⁻¹. Показано, что облучение с дозами менее 5 мКл/см² приводит к уменьшению концентрации силоксановых колец в сетке стекла. Дальнейшее увеличение дозы облучения сопровождается восстановлением силоксановых колец после облучения. Для доз облучения более 40 мКл/см² происходит необратимое и полное разрушение структуры стекла и структурных единиц сетки стекла. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными результатами для кристаллического кварца.

Ключевые слова: кварцевое стекло, структура стекла, электронный луч, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665121020141

ВВЕДЕНИЕ

Сфокусированный электронный луч с относительно низкими энергиями электронов (менее 100 кэВ) является эффективным инструментом для локальной модификации оптических свойств оптических материалов, таких как стекла и кристаллы. Электронное облучение может инициировать процессы кристаллизации в стекле [1, 2]. Металлические (Ag, Au, Cu, Na, K, Li и т.д.) наночастицы могут быть локально сформированы под поверхностью металлосодержащих стекол и кристаллов при электронном облучении [3–7]. При сканировании сфокусированного электронного луча по поверхности стекол и кристаллов вблизи их поверхности могут быть записаны оптические и плазмонные волноводы [3, 8–10]. Облучение электронным лучом может приводить к усилению нелинейно-оптических свойств стекол [11] и формировать в них люминесцентные центры [6, 7]. Выбор энергии электронов позволяет локально растворять тонкие металлические пленки в стекле или, наоборот, формировать такие пленки на поверхности металлосодержащих стекол [12, 13]. Достоинством электронного луча с относительно низкой энергией электронов является то, что он может быть сфокусирован в пятно размером менее 10 нм. Это дает возможность формировать на

стеклах и кристаллах наноструктуры для интегральной оптики, нанофотоники и наноплазмоники.

Основными процессами, которые происходят при воздействии на стекла сфокусированного электронного луча с относительно низкой энергией электронов, являются следующие: появление под поверхностью стекла отрицательно заряженной области, сформированной термализованными электронами [3, 14]; полевая миграция подвижных положительных ионов металла в отрицательно заряженную область. Это приводит к пространственному перераспределению компонентов стекла и локальному изменению его химических свойств [3, 15]; разрыв химических связей сетки стекла быстрыми электронами. Результатом этого является появление структурных дефектов, изменение структуры стекла и других его характеристик. Для изучения последнего процесса в чистом виде наиболее удобным объектом является чистое кварцевое стекло, не содержащее добавок.

В работах [16–35] было исследовано влияние ионизирующих излучений (таких как рентгеновские лучи, γ -лучи, тяжелые энергичные ионы, синхротронное и УФ излучения) на структурные и иные свойства стекол. В работе [35] методами рамановской спектроскопии исследовались структурные изменения в кварцевом стекле при облучении электронами с энергией 2.5 МэВ. В то же время, существует очень мало работ, в которых обсуждается влияние на свойства стекол облучения электронами с относительно низкой энергией (1–100 кэВ). Данный интервал энергий электронов наиболее перспективен для использования в нанотехнологиях. Для дальнейших исследований важно изучение влияния электронного облучения на чистый SiO_2 , каковым является кварцевое стекло.

Цель работы – исследование методами рамановской спектроскопии влияния дозы электронного облучения, для электронов с энергией 50 кэВ, на структурные изменения в кварцевом стекле.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах были использованы полированные пластины из оптического кварцевого стекла КУ-2, имеющие размеры $15 \times 15 \text{ мм}^2$ и толщину 3 мм. Облучение электронами проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEVD-2. Энергия электронов E была равна 50 кэВ, доза облучения D варьировалась в интервале 5–80 мКл/см² при плотности электронного тока 50 мкА/см². Облучение проводили при комнатной температуре, однако расчеты показали, что в процессе электронного облучения приповерхностные слои стекла нагреваются до 150°C для $E = 50 \text{ кэВ}$ и $D = 50 \text{ мКл/см}^2$. Расчет проводили путем решения нестационарного уравнения теплопроводности с предположением, что вся энергия первичных электронов преобразуется в тепло в приповерхностном слое стекла толщиной 50 мкм. Диаметр электронного луча на поверхности стекла был равен 1.5–2 мм, для удобства оптических измерений. Для удаления поверхностного заряда, возникающего в процессе облучения, на поверхность образцов наносили слои Al толщиной 80 нм, которые после облучения удаляли травлением в водном растворе КОН.

Спектры комбинационного рассеяния измеряли с помощью спектрометра-микроскопа inVia Raman (Renishaw) при комнатной температуре. Некоторые типы радиационных дефектов нестабильны и со временем они исчезают. Предварительные исследования показали, что сильные изменения спектров комбинационного рассеяния прекращаются примерно через 10 дней после электронного облучения. Поэтому спектральные измерения проводились после указанного интервала времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1а (кривая 1) показан спектр комбинационного рассеяния кварцевого стекла до электронного облучения. Из рисунка видно, что спектр состоит из трех основных полос: структурированная и интенсивная полоса в интервале частот $\nu = 200\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (она может быть разложена на 4 Гауссиана) и слабые полосы с максимумами на $\nu = 800$ и 1075 см^{-1} . Полоса на частотах менее 200 см^{-1} является суперпозицией высокочастотного края Бозонного пика, характерного для разупорядоченных сред [36, 37], и рэлеевского рассеяния. Согласно [38–40] полоса с максимумом на $\nu = 1075\text{ см}^{-1}$ соответствует моде растяжения связи кремний–немостиновый кислород Si–NBO (NBO – non-bridging oxygen) в структурной единице Q^3 (см. рис. 1б). Полоса с $\nu = 800\text{ см}^{-1}$ относится к симметричной моде растяжения анионной структурной единицы $(SiO_4)^{4-}$. Полоса с $\nu = 600\text{ см}^{-1}$ может быть сопоставлена с симметричными дышащими колебаниями в четырех- и трехэлементных силоксановых кольцах, состоящих из SiO_4 тетраэдров (см. рис. 1б). Полосы вблизи $\nu = 420$ и 465 см^{-1} соответствуют колебаниям связей Si–O–Si в четырех-, пяти- и шестиэлементных силоксановых кольцах. Полоса на $\nu = 330\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям в Si_2O_4 в 3D-структурах сетки стекла [41].

Для сравнения на рис. 1а показаны спектры комбинационного рассеяния натрий-содержащего силикатного стекла системы $Na_2O\text{--}SiO_2\text{--}CaO$ (кривая 2) и кристаллического α -кварца (кривая 3). Из рисунка видно, что для силикатного стекла отношение интенсивности полос на $\nu \approx 400$ и 1000 см^{-1} существенно отличается от отношения аналогичных полос для кварцевого стекла. Это указывает на значительное увеличение концентрации дефектов сетки в силикатном стекле, таких как Q^2 and Q^3 (см. рис. 1б). Спектр комбинационного рассеяния кристаллического α -кварца состоит из двух основных полос: узкой полосы на $\nu = 465\text{ см}^{-1}$ и широкой структурированной полосы в интервале частот $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Первая полоса соответствует модам растяжения и изгиба Si–O–Si в 6-элементном силоксановом кольце [42]. Вторая полоса может быть отнесена к колебательным модам в точечных дефектах кристаллического кварца, аналогичных Si–NBO.

После электронного облучения видимые изменения в облученных зонах образцов отсутствовали. На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот $300\text{--}550\text{ см}^{-1}$ до и после электронного облучения для разных доз облучения. Рисунок 3 иллюстрирует влияние дозы электронного облучения на интенсивность полос на $\nu = 465$ и 420 см^{-1} . Из рисунков видно, что для интервала доз $0\text{--}5\text{ мКл/см}^2$ происходит уменьшение интенсивности полос в максимумах. Для $D = 10\text{--}40\text{ мКл/см}^2$ происходит увеличение интенсивности полос с увеличением дозы облучения и они становятся более структурированными. Облучение с $D = 10\text{ мКл/см}^2$ приводит к появлению новой полосы на $\nu = 375\text{ см}^{-1}$. Для $D = 40\text{ мКл/см}^2$ интенсивность полос в максимуме возвращается к исходному состоянию. Для доз, превышающих 40 мКл/см^2 , интенсивность полос уменьшается при увеличении дозы облучения. Изменения интенсивности полос сопровождаются спектральным сдвигом их максимумов. Зависимости интенсивности полос от дозы облучения для $\nu = 465$ и 420 см^{-1} совпадают в пределах погрешности измерений (рис. 3).

На рис. 4 показаны спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот $700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ до и после электронного облучения для разных доз облучения. Из рисунка видно, что в данном частотном интервале присутствуют, по крайней мере, 6 полос различной интенсивности. Это указывает на наличие в кварцевом стекле нескольких типов дефектов с различными свойствами [38–40]. Варьирование

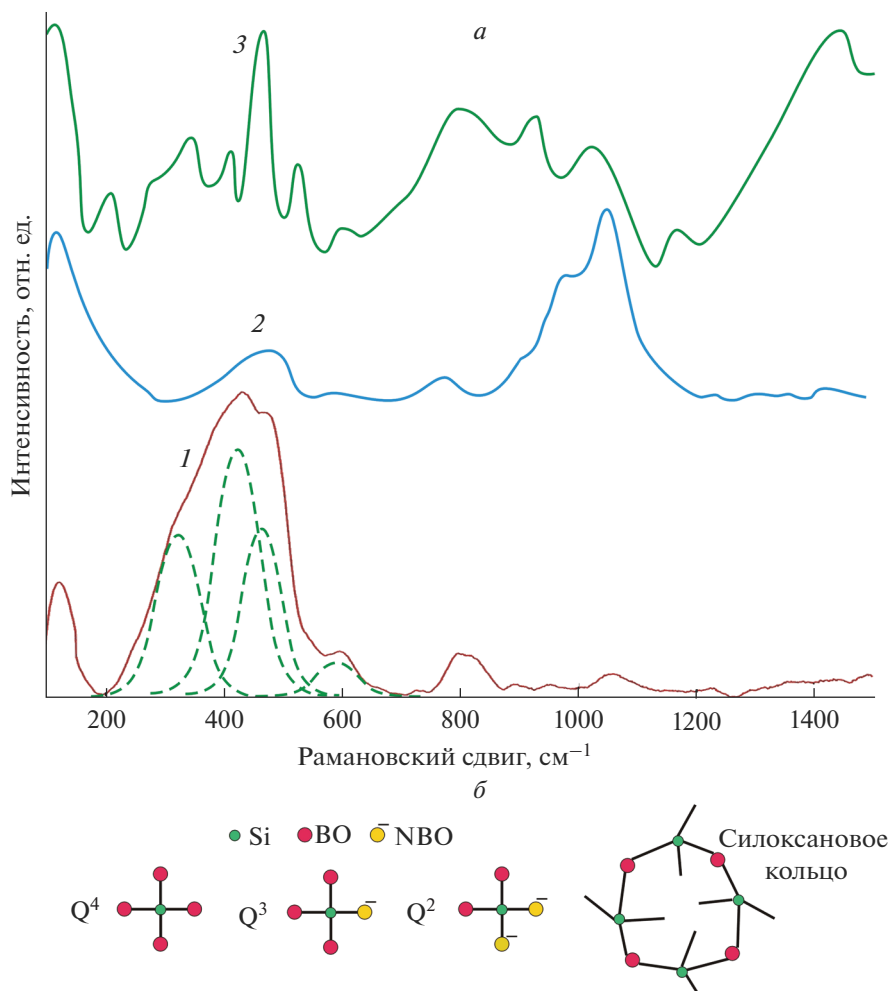


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла (1), натрий-содержащего силикатного стекла (2) и кристаллического α -кварца (3) до электронного облучения. Пунктирные линии – разложение на Гауссианы. Спектры силикатного стекла и α -кварца смещены вверх (а), некоторые структурные единицы силикатного и кварцевого стекла. BO – мостиковый кислород, NBO – немостиковый кислород. Используются обозначения (Q^n) из [38–41] (б).

дозы облучения влияет на все полосы, изменяя их интенсивность и, в ряде случаев, приводит к их спектральному сдвигу. Ниже будет обсуждаться влияние дозы электронного облучения только на три полосы, которые могут быть достоверно идентифицированы. Эти полосы имеют максимумы на $\nu = 800, 1000$ и 1075 см^{-1} . Первая полоса ($\nu = 800 \text{ см}^{-1}$) соответствует симметричной моде растяжения в анионной структурной единице $(\text{SiO}_4)^{4-}$ [39]. Вторая полоса с максимумом на $\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$ является суперпозицией двух полос: полосы, соответствующей моде растяжения связи Si–NBO в структурной единице Q^3 и полосы, соответствующей колебательным модам связи Si–BO в не

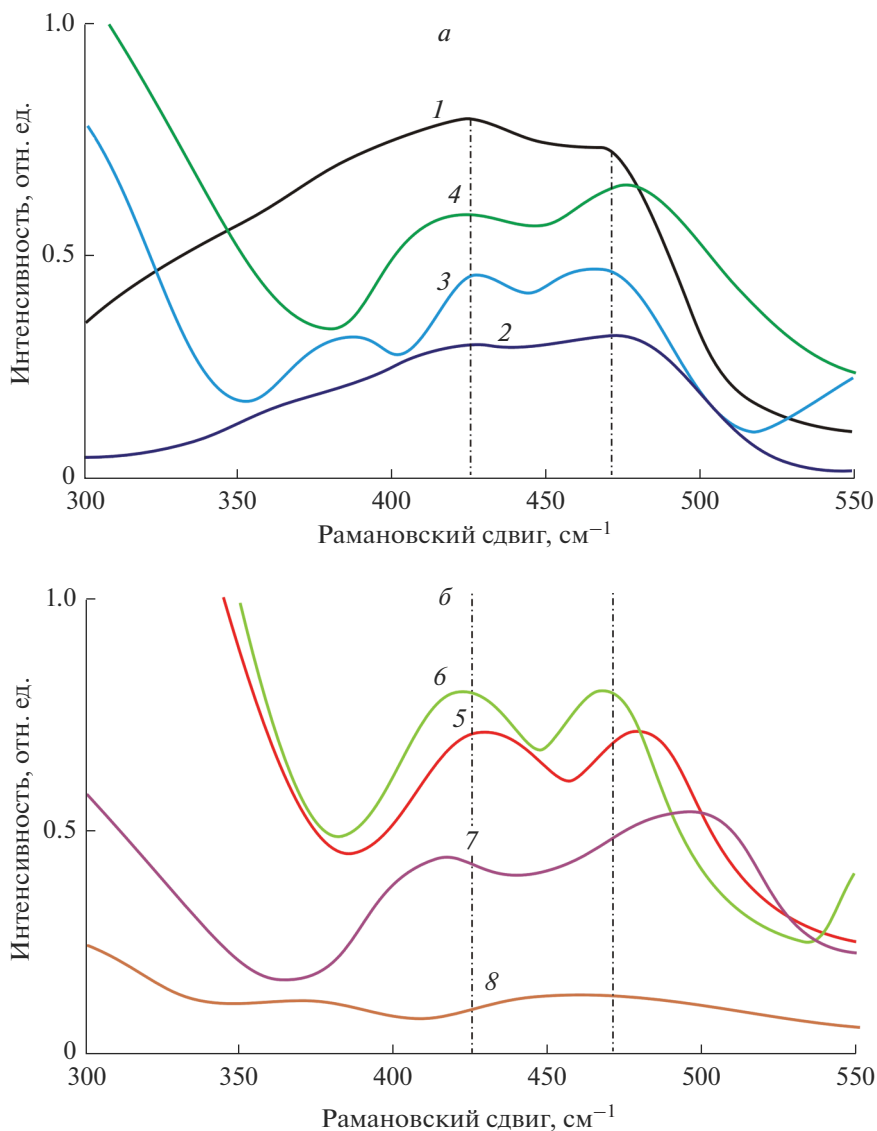


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот 300–550 см^{-1} . Дозы облучения D в $\text{мКл}/\text{см}^2$: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15 (а), дозы облучения D в $\text{мКл}/\text{см}^2$: 5 – 30, 6 – 40, 7 – 60, 8 – 80 (б). Пунктирные линии – спектральное положение полос, анализируемых ниже.

полностью полимеризованных структурных единицах Q^3 и Q^2 [38–40]. Третья полоса с максимумом на $\nu = 1075 \text{ см}^{-1}$ связана с модой растяжения связи Si–NBO в структурной единице Q^3 [39].

На рис. 5 показано влияние дозы электронного облучения на интенсивности данных полос в максимумах. Из рисунка видно, что увеличение дозы облучения от 0 до 10 $\text{мКл}/\text{см}^2$ приводит к значительному увеличению интенсивности полос. Дальней-

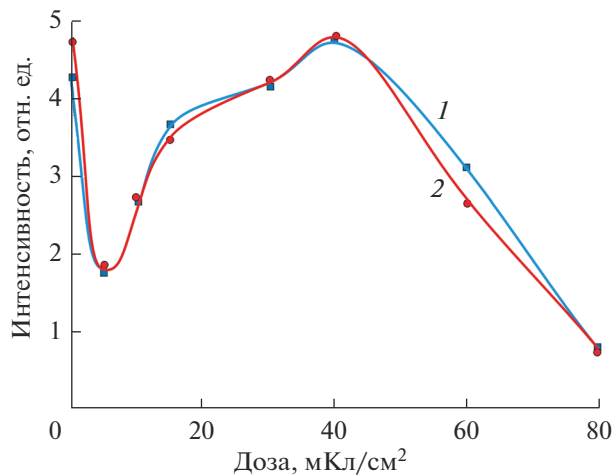


Рис. 3. Влияние дозы облучения на интенсивность полос на $\nu = 465$ (1) и 420 см^{-1} (2).

шее увеличение дозы сопровождается уменьшением интенсивности для всех трех полос. Амплитуды полос для $D = 80 \text{ мКл/см}^2$ меньше, чем амплитуды аналогичных полос в образце до электронного облучения.

Для сравнения, образец кристаллического α -кварца также был облучен электронами в таких же условиях, как и кварцевое стекло. На рис. 6 показано влияние дозы электронного облучения на интенсивность полосы на $\nu = 465 \text{ см}^{-1}$ (см. также рис. 1а, кривая 3). Из рисунка видно, что электронное облучение кристаллического кварца приводит к монотонному уменьшению интенсивности полосы при увеличении дозы облучения. Наиболее существенные изменения амплитуды полосы происходят для $D < 20 \text{ мКл/см}^2$. Влияние электронного облучения на интенсивность полос, связанных с дефектами кристаллической решетки, в интервале частот $700\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1, кривая 3) незначительно и не превышает погрешности измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить, что структурные изменения происходят в стекле не только в течение электронного облучения, но и после его завершения. Это связано с тем, что некоторые радиационные дефекты, возникшие при электронном облучении, нестабильны [43] и в стекле после электронного облучения могут продолжаться процессы с их участием. Рассмотрим основные процессы, которые могут вызывать структурные изменения при электронном облучении конкретно в кварцевом стекле. Численное моделирование показало, что максимум энергетических потерь для электронов с энергией $E = 50 \text{ кэВ}$ находится на глубине $25\text{--}30 \text{ мкм}$ под поверхностью стекла. Таким образом, основные процессы во время и после электронного облучения локализованы в приповерхностном слое стекла указанной толщины. Как было отмечено во “Введении” основными процессами, происходящими при электронном облучении в наших условиях, являются разрыв химических связей сетки стекла и полевая миграция положительных подвижных ионов в область отрицательного заряда, сформированную термализованными электронами. Компоненты кварцевого стекла, Si и O в ионном состоянии, имеют крайне низкую подвижность в стекле при комнатной температуре, поэтому вероятность их пространственного перераспределения во время электронного облучения очень мала. Таким образом, основным процессом, приводящим к измене-

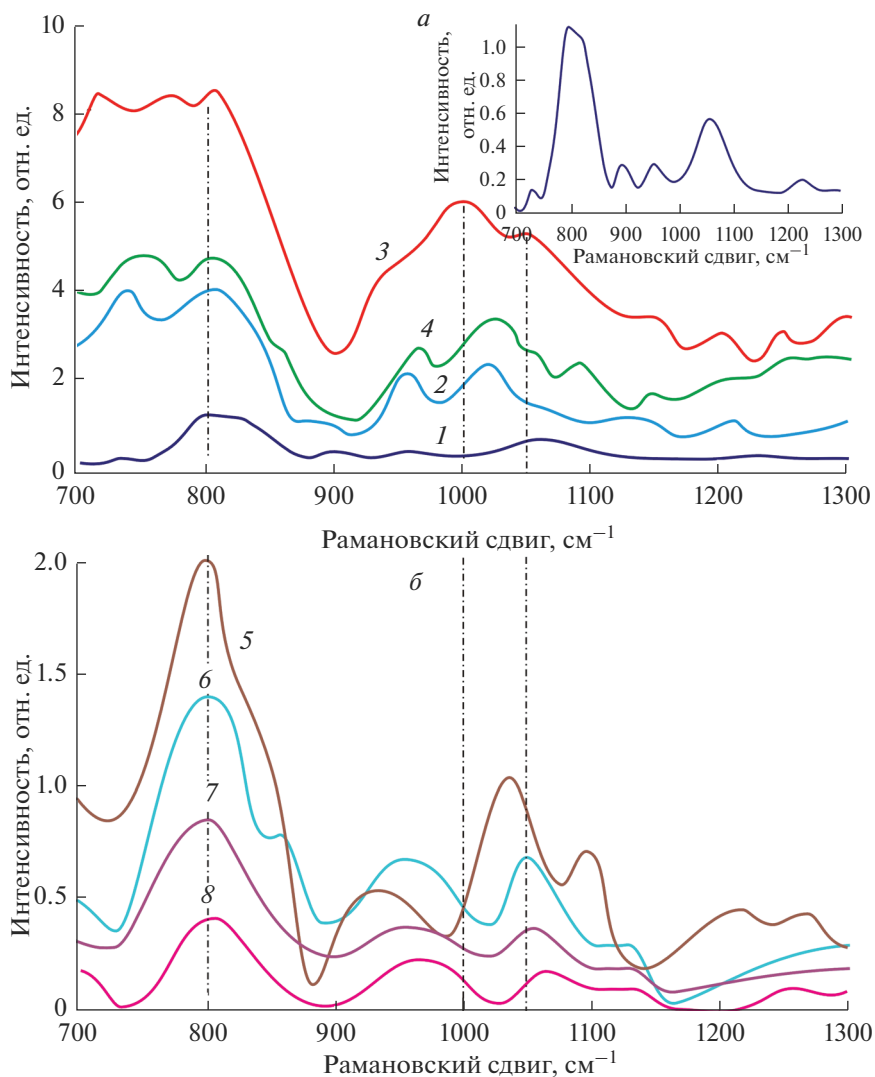


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла в интервале частот 700–1300 см^{-1} . Дозы облучения D в $\text{мКл}/\text{см}^2$: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15. На вставке – кривая 1 (а). Дозы облучения D в $\text{мКл}/\text{см}^2$: 5 – 30, 6 – 40, 7 – 60, 8 – 80 (б). Пунктирные линии – спектральное положение полос, анализируемых ниже.

нию структуры стекла при электронном облучении, является разрыв химических связей сетки стекла электронами. Известно, что энергия связи Si–O примерно равна 8 эВ. Поэтому электроны с такой или большей энергией могут разрывать химические связи в силоксановых кольцах, тем самым уменьшая их концентрацию. Это подтверждается уменьшением при $D \leq 5 \text{ мКл}/\text{см}^2$ интенсивности полос на $\nu = 420$ и 465 см^{-1} , которые связаны с колебаниями связи Si–O–Si в силоксановых кольцах (см. рис. 3). В то же время, для $D \leq 10 \text{ мКл}/\text{см}^2$ концентрация дефектов сетки стекла, таких как Q^2 , Q^3 и $(\text{SiO}_4)^{4-}$, увеличивается (см. рис. 5).

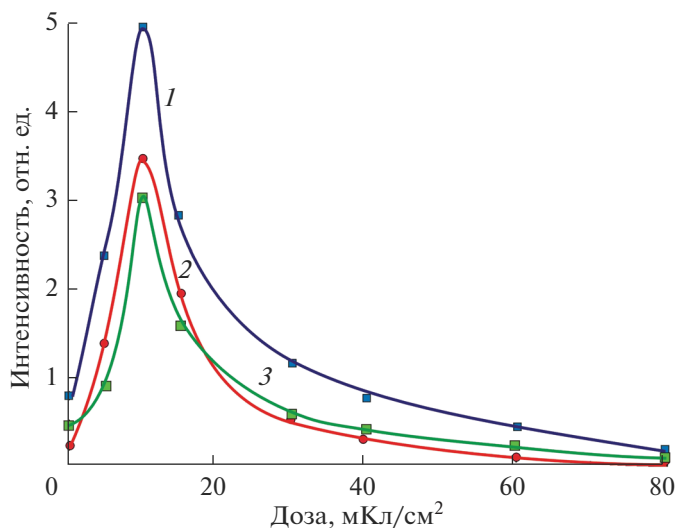


Рис. 5. Влияние дозы облучения на интенсивность полос на $\nu = 800$ (1), 1000 (2) и 1075 см^{-1} (3).

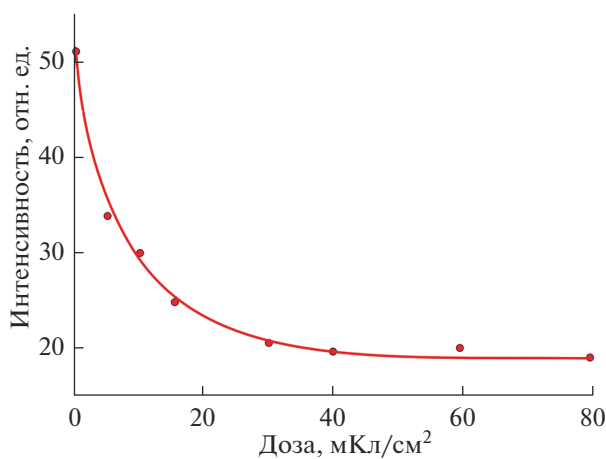


Рис. 6. Влияние дозы облучения на интенсивность полосы на $\nu = 465 \text{ см}^{-1}$ для кристаллического α -кварца.

Для малых доз облучения концентрация образующихся радиационных дефектов мала и они расположены далеко друг от друга. Восстановление разрушенных силоксановых колец маловероятно. Из рис. 3 и 5 следует, что при увеличении дозы облучения концентрация силоксановых колец начинает расти, а концентрация дефектов уменьшается. Чем больше доза облучения, тем выше концентрация радиационных дефектов. Это упрощает восстановление силоксановых колец после электронного облучения, тем самым восстанавливая сетку стекла. Когда доза облучения превышает 40 мКл/см² наблюдается уменьшение интенсивности полос на 420 и 465 см^{-1} . Это можно объяснить разрушением структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 , что делает восстановление силоксановых колец невозможным.

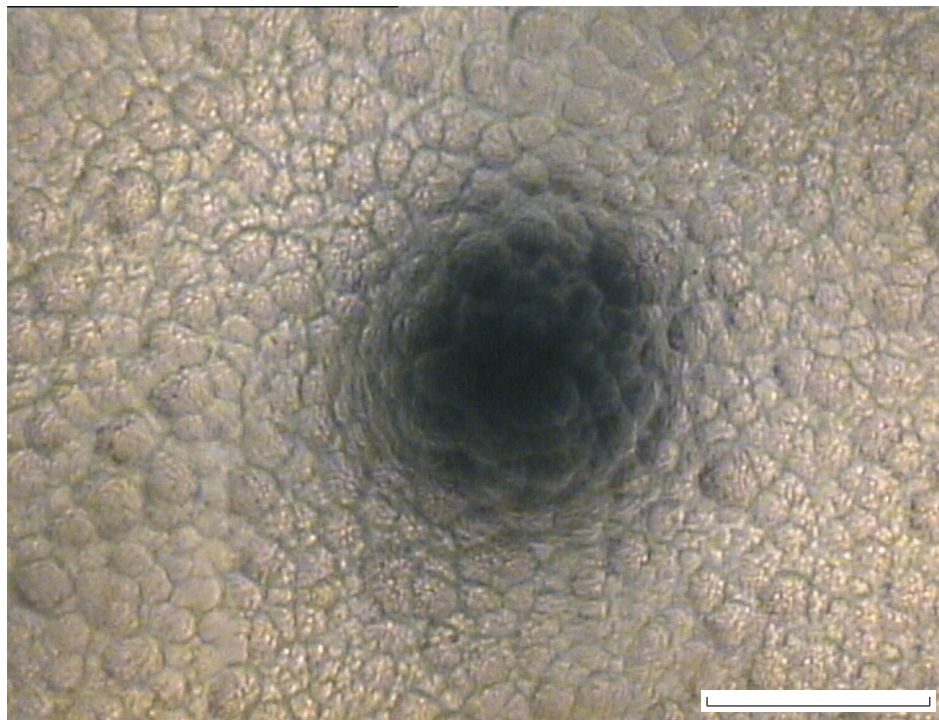


Рис. 7. Фотография поверхности кварцевого стекла вблизи облученной зоны после химического травления. Масштаб – 1 мм.

Сильные структурные изменения в кварцевом стекле при больших дозах электронного облучения подтверждаются изменением скорости химического травления стекла в облученной зоне. На рис. 7 показана фотография поверхности кварцевого стекла вблизи облученной зоны, сделанная с помощью оптического микроскопа. Доза электронного облучения, в данном случае, была равна $D = 80$ мКл/см², химическое травление проводили в водном растворе HF (10%) в течение 3 ч. Из рисунка видно, что после травления в облученной зоне формируется ямка. Скорость травления в облученной зоне увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с необлученным стеклом.

Как видно из рис. 2 и 4, электронное облучение сопровождается сдвигом некоторых полос в спектрах комбинационного рассеяния, как в спектральной области колебаний силоксановых колец, так и в спектральной области колебаний связей в дефектах сетки стекла. В первом случае причиной этого могут быть изменения числа элементов в силоксановых кольцах, которые восстановились после электронного облучения, в сравнении с исходным стеклом. А изменение размера силоксанового кольца приводит к изменению длины связи Si–O. Другой причиной может быть образование в восстановленных силоксановых кольцах структурных единиц вида Si–O–O–Si, которые могут быть результатом соединения двух NBO. Во втором случае, при высокой концентрации радиационных дефектов может иметь место взаимодействие между ними. Это может влиять на длину химической связи в дефектах стекла, таких как Q² и Q³.

Влияние дозы электронного облучения на интенсивность полосы комбинационного рассеяния на $\nu = 465$ см⁻¹ для кристаллического кварца существенно отличается от аналогичной зависимости, полученной для кварцевого стекла: интенсивность полосы

монотонно уменьшается при увеличении дозы электронного облучения (см. рис. 6). Это может быть связано с тем, что кристаллический кварц является более статичной системой, чем кварцевое стекло, и динамические процессы, включая восстановление силоксановых колец, после электронного облучения происходят при комнатной температуре очень медленно. Слабое влияние электронного облучения на рамановские полосы, связанные с дефектами в кварце, вызвано различием типов радиационных дефектов, в сравнении с кварцевым стеклом.

Полученные результаты можно сравнить с результатами, описанными в [35], где кварцевое стекло облучали электронами с энергией 2.5 МэВ, после чего проводили исследование стекла методами рамановской спектроскопии. В этой работе наблюдались очень слабые структурные изменения в стекле после электронного облучения. По-видимому, электроны высоких энергий слабо взаимодействуют со стеклом и проходят сквозь него с малыми энергетическими потерями. В то же время, электроны с энергией 50 кэВ теряют всю свою энергию в слое стекла толщиной 25–30 мкм, и большая часть этой энергии расходуется на разрыв химических связей. Электронный луч с относительно малой энергией электронов является перспективным для локальной модификации свойств оптических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты показали, что для энергии электронов $E = 50$ кэВ имеют место три характерных интервала доз облучения, которые приводят к различным структурным изменениям в кварцевом стекле. В первом интервале, для доз облучения менее 10 мКл/см², происходит необратимое разрушение силоксановых колец, образующих сетку стекла. Во втором интервале, для доз 10–40 мКл/см², происходит восстановление силоксановых колец после электронного облучения, вызванное высокой концентрацией радиационных дефектов, таких как Q^2 и Q^3 . В третьем интервале, для доз больших 40 мКл/см², восстановления силоксановых колец не наблюдается. Это связано с разрушением электронами структурных единиц Q^2 , Q^3 и Q^4 , которые являются основой для построения силоксановых колец. Влияние дозы электронного облучения на структуру кристаллического кварца существенно отличается от влияния дозы облучения на структуру кварцевого стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00559).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jianga N., Qui J., Spence J.C.H. Precipitation of Ge nanoparticles from GeO₂ glasses in transmission electron microscope // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 143112.
2. Jianga N., Wu B., Qiu J., Spence J.C.H. Precipitation of nanocrystals in glasses by electron irradiation: an alternative path to form glass ceramics? // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 161909.
3. Иенатъев А.А., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А. Формирование наночастиц серебра в фототерморелаксационных стеклах при электронном облучении // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 5. С. 75–80.
4. Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1776–1779.
5. Bochkareva E.S., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Proshnikov M.A., Sidorov A.I. The formation of sodium nanoparticles in alkali-silicate glass under the action of the electron beam and thermal treatments // Plasmonics. 2016. V. 11. P. 241–246.
6. Bochkareva E.S., Sidorov A.I., Yurina U.V., Podsvirov O.A. Formation of metal nanoparticles in MgF₂, CaF₂ and BaF₂ crystals under the electron beam irradiation // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2017. V. 403. P. 1–6.
7. Илина Е.А., Сидоров А.И., Юрина У.В., Подсви́ров О.А. Effect of electron beam irradiation dose on luminescence and optical absorption of LiF crystals // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2017. V. 412. P. 28–33.

8. Ogorodnikov I.N., Pustovarov V.A., Omelkov S.I., Kirm M. Effect of an electron beam irradiation on optical and luminescence properties of LiBaAlF₆ single crystals // Opt. Mater. 2017. V. 69. P. 344–351.
9. Volk T.R., Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V., Bodnarchuk Y.V., Shandarov S.M., Borodin M.V., Lavrov S.D., Liu H., Chen F. Microdomain patterns recorded by an electron beam in He-implanted optical waveguides on X-cut LiNbO₃ crystals // J. Lightwave Techn. 2015. V. 33. P. 4761–4766.
10. Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. Особенности формирования оптических волноводов в силикатном стекле при высокой энергии и дозе электронного облучения // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 11. С. 96–100.
11. Kazansky P.G., Kamal A., Russell P.S.J. High second-order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron-beam irradiation // Opt. Lett. 1993. V. 18. P. 693–695.
12. Брунов В.С., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. Формирование тонких пленок и наночастиц серебра под и на поверхности серебродержащих стекол при электронном облучении // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 8. С. 112–117.
13. Komissarenko F.E., Mukhin I.S., Golubok A.O., Nikonov N.V., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. Effect of electron beam irradiation on thin metal films on glass surfaces in a submicrometer scale // J. Micro/Nanolith. 2016. V. 15. P. 013502.
14. Touzin M., Goeriot D., Guerret-Piécourt C., Juvé D., Tréheux D., Fitting H.-J. Electron beam charging of insulators with surface layer and leakage currents // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 114110.
15. Gedeon O., Zemek J., Jurek K. Changes in alkali-silicate glasses induced with electron irradiation // J. Non-Cryst. Sol. 2008. V. 354. P. 1169–1171.
16. Fuhrmann S., Schumacher D., Herbst J., Wondraczek L. Irradiation induced particle formation in Ag-doped sulfophosphate glass // J. Non-Cryst. Sol. 2014. V. 401. P. 82–86.
17. Eichelbaum M., Rademann K., Hoell A., Tatchev D.M., Weigel W., Stofer R., Pacchioni G. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 135701.
18. Murashov A.A., Sidorov A.I., Stolyarchuk M.V., Boiko M.E. Effect of X-ray irradiation and thermal treatment on luminescent properties of barium-phosphate glasses, doped with silver and copper // J. Non-Cryst. Sol. 2017. V. 477. P. 1–6.
19. Zheng W., Kurobori T. Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 36–40.
20. De Lamaestre R.E., Béa H., Bernas H., Belloni J., Marignier J.L. Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 205431.
21. Schreurs J.W. Study of some trapped hole centers in X-irradiated alkali silicate glasses // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 818–830.
22. Sheng J., Kadono K., Yazawa T. Easily recyclable coloured glass by x-ray irradiation induced coloration // Phys. and Chem. of Glasses – Europ. J. Glass Sci. and Technol. B. 2002. V. 43. P. 2594–2601.
23. Sheng J., Kadono K., Yazawa T. X-ray irradiation on the soda-lime container glass // Appl. Radiation and Isotopes. 2002. V. 56. P. 621–625.
24. Mackey J.H., Smith H.L., Halperin A. Optical studies in X-irradiated high purity sodium silicate glasses // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 1759–1772.
25. Wu Y.J., Yang X., Zhang J. UV-laser irradiation on the soda-lime silicate glass // Intern. J. Hydrogen Energ. 2009. V. 34. P. 1123–1125.
26. Suszynska M., Macalik B. Optical studies in gamma-irradiated commercial soda–lime silicate glasses // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2001. V. 179. P. 383–388.
27. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // J. Non-Cryst. Sol. 1998. V. 239. P. 16–48.
28. Tsai H.-S., Chao D.-S., Wu Y.-H., He Y.-T., Chueh Y.-L., Liang J.H. Spectroscopic investigation of gamma radiation-induced coloration in silicate glass for nuclear applications // J. Nucl. Mater. 2014. V. 453. P. 233–238.
29. Xinjie F., Lixin S., Jiacheng L. Radiation induced color centers in cerium-doped and cerium-free multicomponent silicate glasses // J. Rare Earths. 2014. V. 32. P. 1037–1042.
30. Dmitryuk A.V., Paramzina S.E., Perminov A.S., Solov'eva N.D., Timofeeva N.T. The influence of glass composition on the properties of silver-doped radiophotoluminescent phosphate glasses // J. Non-Cryst. Sol. 1996. V. 202. P. 173–177.
31. Hirao K., Qio J., Shimizugawa Y. Photostimulable luminescence glasses as a novel material for optical memory // Jap. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 2259–2264.
32. Poirier G., Nalin M., Cescaio L., Messaddeq Y., Ribeiro S. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material? // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 161101.
33. Сидоров А.И., Игнатъев А.И., Дубровин В.Д., Никонов Н.В. Влияние рентгеновского и УФ лазерного облучения на оптические свойства щелочносиликатных стекол // Опт. Спектроск. 2019. Т. 127. С. 454–459.

34. *Sidorov A.I., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I., Nemilov S.V.* The effect of UV irradiation and thermal treatments on structural properties of silver-containing photo-thermo-refractive glasses: studies by Raman spectroscopy // *Opt. Mater.* 2019. V. 98. P. 109422.
35. *Boizot B., Agnello S., Reynard B., Boscaino R., Petite G.* Raman spectroscopy study of β -irradiated silica glass // *J. Non-Cryst. Sol.* 2003. V. 325. P. 22–28.
36. *Mc Intosh C., Toulouse J., Tick P.* The Boson peak in alkali silicate glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 1997. V. 222. P. 335–341.
37. *Hehlen B., Courtens E., Vacher R., Yamanaka A., Kataoka M., Inoue K.* Hyper-Raman scattering observation of the Boson peak in vitreous silica // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 5355–5358.
38. *Pacchioni G., Skuja L., Griscom D.L.* Defects in SiO₂ and related dielectrics: science and technology. NATO Science Series II. V. 2. Dordrecht: Kluwer, 2000. 624 p.
39. *Quaranta A., Rahman A., Mariotto G., Maurizio C., Trave E., Gonella F., Cattaruzza E., Gibaudo E., Broquin J.E.* Spectroscopic investigation of structural rearrangements in silver ion-exchanged silicate glasses // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 3757–3764.
40. *Osipov A., Osipova L., Zainullina R.* Raman spectroscopy and statistical analysis of the silicate species and group connectivity in cesium silicate glass forming system // *Int. J. Spectrosc.* 2015. V. 2015. P. 572840.
41. *Furukawa T., Fox K.E., White W.B.* Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. P. 3226–3237.
42. *Kingma K.J., Hemley R.J.* Raman spectroscopic studies of microcrystalline silica // *Amer. Mineralogist.* 1994. V. 79. P. 269–273.
43. *De Lamaestre R. E., Béa H., Bernas H., Belloni J., Marignier J.L.* Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 205431.