УДК 538.958

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЕФЕКТОВ В АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2022 г. Е. В. Мальчукова^{1, *}, Е. И. Теруков^{1, 2}

 $^{1}\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

" Φ изико-технический институт имени $A. ar{\Phi}.$ Ио $\phi \phi$ е Российской академии наук", Санкт-Петербург, Россия

 $^2 \Phi$ едеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" имени В.И. Ульянова (Ленина)", Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г. После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Представлены предварительные результаты оптического исследования чистых алюмоборосиликатных стекол. Предложены и обсуждены спектроскопические характеристики собственных кислородно-дефицитных центров в стеклах и модели центров. Представлены новые и оригинальные результаты экспериментов по образованию радиационно-индуцированных центров окраски и разрушению кислородно-дефицитных центров в чистых и допированных ионами редкоземельных элементов алюмоборосиликатных стеклах. Результаты интерпретируются с той точки зрения, что кислородно-дефицитные центры представляют собой совокупность дефектов типа "кислородная вакансия".

DOI: 10.31857/S0367676522070201

введение

Доступная в литературе информация о структуре дефектов в стекле основывается в значительной степени на результатах спектрометрии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Следует отметить, что этот метод напрямую применим только к подклассу парамагнитных дефектов кристаллических и аморфных материалов. Более серьезная проблема – это прекурсоры собственных точечных дефектов в стеклах (pre-existing internal defects), которые не парамагнитны по своей природе. Собственные диамагнитные дефекты, достоверно установленные в кварцевом стекле, представляют собой вакансии нейтрального кислорода (=Si-Si=), двух-координированный кремний (O-Si-O) и перокси-связи (≡Si-O-O-Si≡) [1]. Примесные дефекты стекла, известные и описанные в литературе, связаны с ионами гидроксила (OH) и хлорида (Cl) [2]. Очевидно, что выделение/определение собственных дефектов в многокомпонентных стеклах представляет гораздо более сложную задачу по отношению к однокомпонентному кварцевому стеклу. Поэтому комплексная информация, полученная из анализа спектров ЭПР и поглощения и/или фотолюминесценции (ФЛ), может дать дополнительные данные как о прекурсорах (pre-existing defects),

так вызванных излучением дефектах сложной стеклянной матрицы. Зачастую дефекты могут давать сильный сигнал ЭПР, но очень слабое наведенное поглощение/пропускание, и наоборот. Компендиум корреляций спектров ЭПР и оптических спектров был представлен в литературе [3, 4] и выявил наиболее вероятное происхождение связанных с дефектами полос оптических сигналов в видимой, ультрафиолетовой (УФ) и вакуумно-ультрафиолетовой (ВУФ) области. Однако природа определенных полос поглощения/люминесценции в некоторых случаях все еще вызывает споры и активно обсуждается исследователями.

В статье представлены предварительные результаты оптических исследований необлученного и подвергнутого β -облучению (10⁹ Гр) алюмоборосиликатного стекла (АБС), допированного ионами редкоземельных (РЗ) элементов.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Синтез АБС стекла подробно описан в [5]. В настоящей работе изучались как недопированные необлученные, так и облученные допированные РЗ ионами стекла. Допированные образцы были приготовлены путем добавления к основной композиции стекла 59.77% SiO₂, 4.00% Al₂O₃,

22.41% B₂O₃, 12.12% Na₂O, 1.7% ZrO₂ (Bec. %) от 0.5 до 5 вес. % оксидов РЗ элементов (Sm₂O₃, Gd₂O₂). Полученные стекла подвергались облучению электронами (2.5 МэВ, 10 мкА, Van de Graaff ускоритель): интегрируемая доза облучения 10⁹ Гр. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на EMX Bruker спектрометре при комнатной температуре. Для измерения сигнала радиационных дефектов мощность составляла 1 мВт (чтобы избежать насыщения детектируемого сигнала). Все полученные ЭПР спектры нормировались на массу образца. Спектры излучения регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрометра ANDOR TRIAX (решетка 150 штрих/мм), связанного с Intensified CCD камерой. Для возбуждения используется импульсный лазер Nd:YAG Quanta ray INDI 40-10, способный излучать на трех длинах волн: 266, 355 и 532 нм. Ось оптического датчика, собирающего свет, излучаемый образцом, составляет угол 90° с осью лазерного луча. ССD-камера позволяет получать спектры люминесценции с временным разрешением, контролируя время задержки между лазерным импульсом и откликом образца (d), а также время, в течение которого спектрометр регистрирует свет, излучаемый образцом: ширину затвора спектрометра (*G*).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Недопированное АБС стекло при оптической ширине зоны запрещенных энергий ~5.1 эВ [6] обладает высоким пропусканием в видимой области. В УФ области (рис. 1, прерывистая линия) поглощение боросиликатной матрицы перекрывается с поглощением, наблюдаемым при 220– 240 нм. После β -облучения (рис. 1, сплошная линия) данная полоса исчезает и появляется новая при ~260 нм в УФ области, а также поглощение в видимой части спектра при ~360 и 600 нм.

На рис. 2а представлены спектры ЭПР необлученного и облученного АБС стекла. Спектры отличаются между собой интенсивностью поглощения парамагнитного иона трехвалентного железа (1650 Гс) и появлением нового интенсивного поглощения в области 3500 Гс для облученного АБС стекла. На рис. 26 эта область показана в увеличенном масштабе для недопированного и РЗ-допированного, необлученного и облученного АБС стекол. Из рисунка видно, что до облучения в исследованных образцах не регистрируется никакой парамагнитной активности (линия 1 на рис. 2δ), а допирование существенно не влияет на природу образующихся радиационных дефектов: внедрение примесей сказывается только на соотношении между дырочными (бор-кислородными



Рис. 1. Спектры поглощения необлученного (1, прерывистая линия) и облученного (2, сплошная линия) АБС стекла (10^9 Гр).

дырочными центрами, БКДЦ) и электронными (Е') радиационными дефектами (рис. 26).

Измерения люминесценции с временным разрешением, проведенные при лазерном возбуждением с 266 нм, обнаружили появление различных полос излучения в зависимости от условий регистрации спектров ФЛ (рис. 3a, 3b). Так, для необлученных АБС стекол в зависимости от условий регистрации спектров ФЛ обнаруживаются полосы излучения с 335, 440 и 500 нм (рис. 3a и 3b, прерывистая линия). После β -облучения эти полосы исчезают, но детектируется новые — с 500 и 540 нм, соответственно (рис. 3a и 3b, сплошная линия).

На рис. 4а представлены спектры стационарной ФЛ недопированного и РЗ-допированного (P3 = Sm, Gd), необлученного (рис. 4*a*, прерывистые линии) и облученного (рис. 4а, сплошные линии) АБС стекла при возбуждении лазером с 266 нм. Широкая полоса излучения, детектируемая при 500 нм, регистрируется для всех исследованных образцов с той лишь разницей, что для недопированных АБС стекол эта полоса имеет неярко выраженную структуру, а для облученного образца наблюдается сдвиг в коротковолновую область (рис. 4а). Регистрируемое при 500 нм излучение возбуждается также третьей гармоникой Nd:YAG-лазера 355 нм (рис. 46). Для недопированного стекла наблюдаемая полоса сдвинута в длинноволновую область по отношению к Gd-допированному: и в том, и в другом случае полосы излучения структурированы (рис. 46, прерывистая линия). β-облучение, в свою очередь, лишь снижает интенсивность полосы ФЛ, наблюдаемой при 500 нм (рис. 4б). В случае Gd-допирования снижение



Рис. 2. Спектры ЭПР необлученного (1, прерывистая линия) и облученного (2, сплошная линия) АБС стекла (10⁹ Гр) (*a*); области дефектов 0.1 мол. % РЗ-допированных облученных АБС стекол (3 – Eu₂O₃, 4 – Sm₂O₃, 5 – Nd₂O₃, 6 – CeO₂, 7 – Gd₂O₃); линии 1 – необлученного стекла, 2 – облученного недопированного стекло (*b*).



Рис. 3. Время-разрешенные спектры ФЛ необлученного (1, прерывистая линия) и облученного (2, сплошная линия) АБС стекла (10⁹ Гр) при различных условиях регистрации: d = 100 нс, G = 50 нс ($\lambda_{BO3} = 266$ нм) (a); d = 25 мкс, G = 9 мс ($\lambda_{BO3} = 266$ нм) (d).

интенсивности свечения значительнее. В АБС стеклах, содержащих примеси самария, никакого дополнительного излучения в области 500 нм не обнаруживается.

ОБСУЖДЕНИЕ

Недопированное необлученное АБС стекло обладает высоким пропусканием ультрафиолета.

Как видно (рис. 1, прерывистая линия), до облучения в образце не наблюдается выраженного поглощения – только небольшие потери пропускания в УФ при 220–240 нм (рис. 1, прерывистая линия), которые могут быть приписаны кислородно-дефицитным центрам, образованным на основе кремния [7]. Кислородно-дефицитные центры (КДЦ, "кислородные вакансии") являются естественным типом собственных дефектов



Рис. 4. Спектры стационарной ФЛ необлученных (*1*, *2*, *3*, прерывистые линии) и облученных (*1*, *2*', *3*', сплошные линии) недопированных (*1*, *1*') и Sm/Gd-допированных (*2*, *2*', *3*, *3*') АБС стекол при возбуждении с $\lambda_{ex} = 266$ нм (*a*), $\lambda_{ex} = 355$ нм (δ).

в нестехиометрическом диоксиде кремния [4]. Считается, что вакансии мостиковых атомов кислорода являются предшественниками радиационных Е'-центров [4, 8]. Поэтому, КДЦ играют ключевую роль в образовании Е'-центров и их концентрации в стекле. Однако, в спектре поглощения облученного АБС стекла полоса в УФ области при 260 нм (рис. 1, сплошная линия) связана, скорее всего, не с электронными Е'-дефектами (которые поглощают при 218-220 нм [9], а с дырочными кислородными центрами, сформированными там, где образовалась ловушка на несвязанных р-орбиталях кислорода (НБКДЦ) [3]. Дополнительное поглощение в видимой области при 360 и 600 нм (рис. 1, сплошная линия) приписываются бор-кислород-дырочным дефектам (БКДЦ) в боросиликатном стекле [3].

Известно, что исследования, проведенные с помощью ЭПР спектроскопии, являются способом получения информации о структуре материалов. Однако доступными объектами изучения являются парамагнитные структурные единицы. Проведенный анализ спектров ЭПР необлученных и облученных АБС стекол показал, что до облучения не обнаруживается парамагнитной активности, за исключением сигнала с g = 4.3 (1650 Гс), что связывается с присутствием неконтролируемой примеси Fe^{3+} в боросиликатном стекле (рис. 2*a*, прерывистая линия). После облучения в АБС поглощение ионов Fe³⁺ заметно снижается вследствие их восстановления под действием ионизирующего облучения, а также фиксируется интенсивный сигнал около 3600 Гс (рис. 2*a*, сплошная линия), который, как достоверно установлено [10], принадлежит собственным радиационным дефектам стеклянной матрицы, большинство из которых представлены дырочными дефектами, связанными с бором (БКДЦ) (рис. 26). Из рисунка видно, что форма ЭПР сигнала дефектов не меняется от допанта к допанту, изменяется только соотношение между электронными (Е') и (БКДЦ) дефектами матрицы. Но для всех изученных композиций АБС стекла количество электронных радиационных центров (Е') всегда остается меньшим, по сравнению с количеством дырочных (БКДЦ), что может быть связано как с малой концентрацией прекурсоров Е' дефектов (т.е. КДЦ) в стекле до облучения, так и с наличием других механизмов захвата электронов.

Анализ спектров ФЛ с временным разрешением, полученных при возбуждении с 266 нм (четвертая гармоника Nd:YAG-лазера), выявил многообразие прекурсоров точечных дефектов в необлученном АБС стекле (рис. 3а, прерывистая линия). Большинство из них, на наш взгляд, не идентифицировано и не описано в литературе. За одним исключением: полоса излучения при 440 нм (d = 100 нс, G = 50 нс) (рис. 3*a*, прерывистая линия) может быть соотнесена с КДЦ согласно [7]. β-облучение приводит к исчезновению сигнала ФЛ при 440 нм, а также полосы ФЛ при 335 нм; в облученном АБС стекле при тех же условиях регистрации (d = 100 нс, G = 50 нс) заметно лишь слабое излучение при ~500 нм (рис. 3а, сплошная линия). Широкая структурная полоса ФЛ при 500 нм детектируется в необлученном АБС стекле при смене условий регистрации спектра ФЛ (d = = 25 мкс, G = 9 мс) (рис. 36, прерывистая линия). Однако в облученном стекле при этих условиях регистрации данная полоса ФЛ отсутствует. В то же время появляется новое свечение (540 нм), за которое могут быть ответственны дырочные дефекты, связанные с немостиковыми кислородами (НБКДЦ) [9] и которым соответствует полоса поглощения при 260 нм в спектре облученного АБС стекла. Здесь следует отметить, что полоса при 335 нм в спектре ФЛ необлученного АБС стекла также может быть отнесена к КДЦ, поскольку "Si- КДЦ в сетке кварцевого стекла представляют собой ансамбль дефектов, таких как "кислородные вакансии", которые различаются между собой структурным окружением, т.е. симметрией и силой локальных кристаллических полей вокруг КДЦ" [7]. Поэтому КДЦ должны характеризоваться довольно большим разнообразием спектральных характеристик.

Включение ионов РЗ элементов в матрицу АБС стекла влияет на его оптические свойства. Эволюция оптических характеристик и центров окраски АБС стекла может быть рассмотрена в рамках образования немостиковых кислородов в структуре стекла в зависимости от природы РЗ элемента. Так, увеличивая количество ионов Nd (Gd) в АБС стекле, можно наблюдать уменьшение количества немостиковых атомов кислорода на один кремниевый тетраэдр в исследуемом стекле, что подтверждается оценкой оптической ширины запрещенной зоны и данными спектроскопии комбинационного рассеяния [10]. Спектры ФЛ состоят из хорошо известных полос, принадлежащих ионам Sm³⁺/Sm²⁺, и широкой полосы около 500 нм, приписываемой, как предполагается, КДЦ. Интенсивность этой полосы значительно уменьшается при β-облучении (рис. 4*a*, прерывистая и сплошная линии, соответственно). Излучение КДЦ в Gd-допированном АБС стекле расположено в видимой области около 500 нм, как и для недопированного и допированного ионами Sm AbC стекла (рис. 4a). Данная полоса ФЛ в облученном стекле продолжает обнаруживаться только со значительно меньшей интенсивностью. Хорошо видно, что характеристики ФЛ КДЦ в недопированном АБС стекле и в стекле, допированном ионами Sm или Gd, аналогичны друг другу, за исключением неразрешенной структуры полос $\Phi \Pi$ в случае допирования (рис. 4*a*). Это излучение также наблюдается и при возбуждении исследуемых образцов третьей гармоникой Nd:YAG-лазера (355 нм): полосы излучения, приписываемые КДЦ (в частности, форма и положение). проявляют зависимость как от облучения. длины волны возбуждения, так и от природы РЗ допанта (рис. 4б). При этом в АБС стеклах, содержащих примеси самария, никакого дополнительного излучения в области 500 нм не наблюдалось. Однако это не означает, что обнаруженные в недопированных и Gd-допированных АБС стеклах центры отсутствуют в Sm-допированных образцах. Это лишь может означать, во-первых, что их концентрация ниже пределов обнаружения, а вовторых, интенсивность их свечения на порядки меньше, чем излучение ионов Sm³⁺, фиксируемое в области 550 нм и перекрывающее любые другие сигналы ФЛ в данном диапазоне. Последнее связано с тем фактом, что возбуждение при 355 нм является резонансным с поглощением ионов Sm³⁺: детектировать ФЛ дефектов затруднительно из-за интенсивного свечения ионов самария в области 550 нм. К сожалению, из-за сильного поглощения ионов Eu²⁺, Ce^{3+/4+} в исследованной УФ области информацию об оптических характеристиках КДЦ в АБС стеклах, допированных ионами Eu или Ce, получить не удалось [11].

Сопоставляя представленные результаты для недопированных и РЗ-допированных необлученные АБС стекол, было естественным предположить, что в них наблюдаются похожие типы прекурсоров дефектов, относящиеся к кислород-дефицитным центрам. Но. пока не совсем ясно. имеют ли эти КДЦ принципиально разную структуру или это одни и те же кислородные вакансии с искаженным окружением. Более того, измененная форма полосы ФЛ может соответствовать предположению о влиянии сегрегации дефектов и примесей, которые могут влиять на вариации спектральных характеристик КДЦ. На наш взгляд, наблюдаемые экспериментальные факты наиболее естественно объяснить сегрегацией примесей и дефектов в решетке стекла. Эффект селективного включения примеси РЗ ионов в стекло из-за неоднородной структуры стекла, приводящий к концентрационно-зависимому структурному смещению примеси был впервые упомянут в 1970-х гг. [12]. Затем была предложена модель фазового разделения для объяснения структурной эволюции боросиликатного стекла, допированного РЗ элементами [13, 14]. Анализ представленных результатов позволил заключить, что присутствие РЗ ионов в структуре стекла АБС и их неоднородное распределение между различными структурными фазами оказывает заметное влияние как на процесс формирования дефектов под действием облучения, так и (и это в первую очередь) на существующие дефекты (прекурсоры). Дополнительное исследование ФЛ с временным разрешением в зависимости от концентрации РЗ элемента уже в работе и будет опубликовано в ближайшее время

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что кислород-дефицитные центры (КДЦ), связанные с Si в сетке алюмоборосиликатного стекла, представляют собой ансамбль дефектов, типа "кислородные вакансии", которые различаются локальным структурным окружением, то есть симметрией и силой локальных кри-

960

сталлических полей вокруг КДЦ. Это приводит к тому, что КДЦ в исследуемых стеклах характеризуются довольно большим разнообразием спектральных характеристик. Результаты, касающиеся отсутствия фотолюминесценции при 335 и 440 нм в облученных алюмоборосиликатных стеклах и образования центров Е', хорошо согласуются с моделью, которая рассматривает КДЦ как прекурсоры центров типа ≡Si—Si≡, т.е. в качестве предшественников собственных радиационных дефектов Е'.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Griscom D.L. // J. Ceram. Soc. Japan. 1991. V. 99. No. 1154. P. 923.
- Skuja L., Kajihara K., Hirano M., Hosono H. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2008. V. 266. No. 12–13. P. 2971.
- 3. *Ehrt D., Ebeling P.* // Glass Technol. 2003. V. 44. No. 2. P. 46.
- 4. Weeks R.A. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. No. 11. P. 1376.
- Мальчукова Е.В., Буазо Б., Теруков Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 938; *Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 770.

- Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Boizot B. и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 9. С. 1789; Mal'chukova E.V., Nepomnyashchikh A.I., Boizot B. et al. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. No. 9. Р. 1919.
- Amossov A.V., Rybaltovsky A.O. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 179. P. 226.
- Hosono H., Abe Y., Kinser D.L. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. No. 18. Art. No. 11445.
- 9. Skuja L. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 239. No. 1–3. P. 16.
- 10. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G. //* Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 1998. V. 141. No. 1–4. P. 580.
- Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Буазо Б., Теруков Е.И. // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 430; Malchukova E.V., Nepomnyashchikh A.I., Boizot B., Terukov E.I. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. No. 4. P. 356.
- Дмитрюк А.В., Карапетян Г.О., Максимов Л.В. // ЖПС. 1975. Т. 22. № 1. С. 153; Dmitryuk A.V., Karapetyan G.O., Maksimov L.V. // J. Appl. Spectrosc. 1975. V. 22. No. 1. P. 119.
- 13. *Li L., Li H., Qian M., Strachan D.M.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 283. No. 1–3. P. 237.
- Li H., Su Y., Li L., Strachan D.M. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 292. No. 1–3. P. 167.

Characterization of defects luminescence in aluminoborosilicate glasses

E. V. Malchukova^{*a*, *}, E. I. Terukov^{*a*, *b*}

^a Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia ^b Saint Petersburg Electrotechnical University (LETI), Saint Petersburg, 197376 Russia *e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

Preliminary results of optical studies of pure aluminoborosilicate glasses are presented. The spectroscopic characteristics of intrinsic oxygen-deficient centers in glasses and the models of centers are proposed and discussed. New and original results of experiments on the formation of radiation-induced color centers and destruction of oxygen-deficient centers in pure and doped with rare-earth elements aluminoborosilicate glasses are also presented. The results are interpreted from the point of view that oxygen-deficient centers are a set of defects of the "oxygen vacancy" type.