

УТВОРЕННЯ РАДІАЦІЙНИХ ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ В ЛУЖНОЦИНКБОРОСИЛКАТНОМУ СКЛІ

В.В.Лопушанський

Інститут електронної фізики НАН України,
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88000

Досліджено вплив електронного (10 MeV) і рентгенівського опромінення на оптичне поглинання лужноцинкоборосилкатного скла. Показано, що в обох випадках у склі утворюються одні й ті ж радіаційні центри забарвлення, що обумовлюють появу смуг поглинання з максимумами поблизу 1.9, 3.1 та 4.6 eV. Досліджено динаміку відпалу вказаних центрів забарвлення в інтервалі температур 300–700 K

Вступ

Лужноцинкоборосилкатні скла займають особливе місце серед багатьох склоподібних матеріалів на основі силікатів, що визначається як їх застосуванням в оптичному приладобудуванні, так і можливістю використання в ролі матриць для вкраплення напівпровідникових нанокристалів [1]. Такого роду композити перспективні як для створення оптичних приладів (швидкодіючих оптичних перемикачів, світлофільтрів тощо), так і з огляду на прояви квантово-розмірних ефектів, обумовлених просторовим обмеженням руху носіїв заряду [2]. При цьому скляна матриця суттєво впливає на оптичні характеристики нанокристалів [3, 4]. Відомо, що іонізуюче випромінювання веде до створення в силікатному склі радіаційних дефектів (центрів забарвлення), які збільшують об'єм скляної матриці [5]. Тому вивчення радіаційних змін оптичних параметрів лужноцинкоборосилкатних стекол являє окремих інтерес з огляду на те, що саме таке скло найчастіше використовується як матриця для вкраплення напівпровідникових нанокристалів.

Метою даної роботи було дослідження впливу високоенергетичного та рентгенівського опромінення, а також подальшого відпалу на оптичні властивості лужноцинкоборосилкатного скла.

Експеримент

Нами досліджено вплив високоенергетичних електронів (10 MeV) та рентгенівського випромінювання на спектри оптичного поглинання лужноцинкоборосилкатного скла. Опромінення високоенергетичними електронами здійснювалося на мікротроні М-30 Інституту електронної фізики НАН України пучком електронів густиною потоку $6.3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температурі 293 K. Температура зразків при опроміненні контролювалася мідь-константановою термопарою. Рентгенівське опромінення зразків проводилося за допомогою рентгенівської трубки з молібденовим антикатодом (40 кВ, 20 мА). Вимірювання спектрів оптичного пропускання скла виконувалися на спектральному комплексі КСВУ-23 за стандартною методикою в інтервалі 300–800 нм. Ізохронний відпал зразків проводився на повітрі з тривалістю сеансу 20 хв в інтервалі температур 300–700 K

Результати та їх обговорення

На рис. 1, а наведено спектри оптичного поглинання лужноцинкоборосилкатного скла до і після опромінення електронами з енергією 10 MeV при 293 K для величини потоку електронів $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Видно, що внаслідок опромінення коефіцієнт оптичного поглинання скла α

помітно зростає у всій видимій області спектру. Зазначимо, що спектральна залежність додаткового поглинання має складний характер, очевидно, обумовлений наявністю в досліджуваному діапазоні кількох смуг поглинання. При розділенні спектру на елементарні гауссові контури найкраще узгодження з експериментом було отримано для трьох смуг поглинання з максимумами при 1.9, 3.1 і 4.6 еВ та напівширими відповідно 0.4, 1.1 та 1.2 еВ, що ілюструє рис. 1, б.

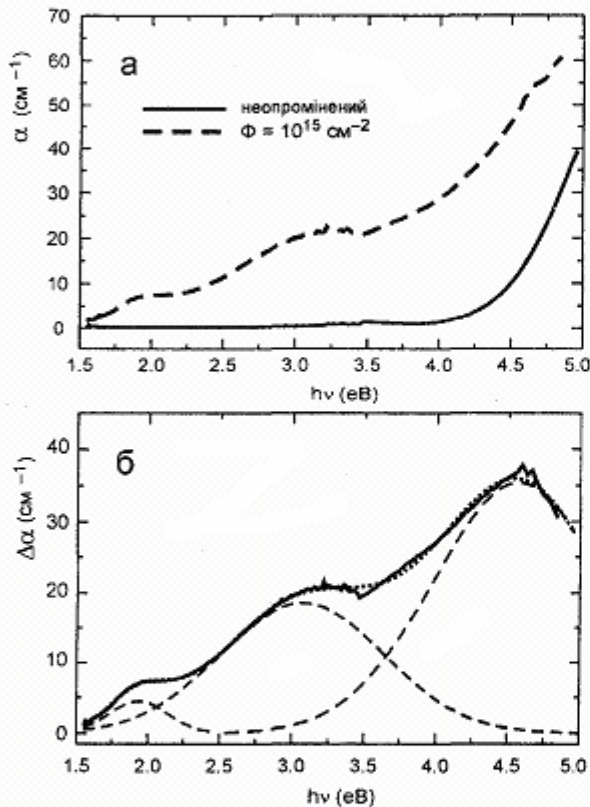


Рис. 1. Спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання лужноцинкоборосилікатного скла до (суцільна лінія) і після (штрихова лінія) опромінення при температурі 293 К потоком електронів $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ енергією 10 МеВ (а) та розклад спектру індукованого електронним опроміненням додаткового поглинання (суцільна лінія) на елементарні гауссові контури (штрихові лінії) (б). Суперпозицію гауссових контурів показано пунктирною лінією.

Зазначимо, що раніше нами проведено дослідження впливу опромінення електронами ($E=10 \text{ МеВ}$) на оптичне поглинання лужноборосилікатного скла, де спостерігаються індуковані опроміненням центри забарвлення з максимумами при 2.0, 2.7 та 4.0 еВ [6]. Як бачимо, при ускладненні композиції скла за рахунок

введення модифікатора ZnO загальна структура спектра радіаційно індукованого додаткового поглинання не змінюється, однак дещо зміщуються спектральні положення максимумів смуг радіаційних центрів забарвлення. При цьому напівширини їх для лужноборосилікатного та лужноцинкоборосилікатного скла майже не відрізняються.

Як показано в [6], природа центрів забарвлення, що утворюються в лужноборосилікатному склі при опроміненні високоенергетичними електронами, та ж сама, що й для центрів, утворених внаслідок опромінення більш низькоенергетичним гамма-, рентгенівським та ультрафіолетовим випромінюванням [7, 8]. З цього погляду доцільним видається дослідження спектрів оптичного поглинання зразків лужноцинкоборосилікатного скла, опроміненних рентгенівським випромінюванням. Відповідні результати показано на рис. 2.

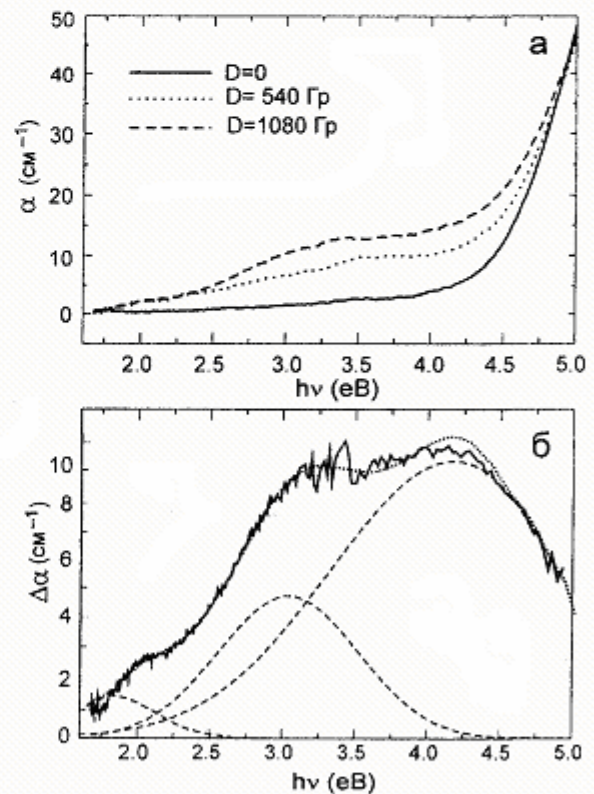


Рис. 2. Вплив опромінення рентгенівським випромінюванням на спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання лужноцинкоборосилікатного скла (а) та розклад спектру індукованого опроміненням дозою 1080 Гр додаткового поглинання (суцільна лінія) на елементарні гауссові контури (штрихові лінії) (б). Суперпозицію гауссових контурів показано пунктирною лінією.

У спектрі поглинання зразків скла, опромінених рентгенівським випромінюванням, спостерігається додаткове поглинання, інтенсивність якого зростає зі збільшенням дози опромінення (рис. 2, а), причому спектр радіаційно індукованого додаткового поглинання являє собою суперпозицію трьох гауссових контурів з максимумами при 1.9, 3.0 та 4.3 еВ. Порівняння їхніх параметрів з параметрами смуг додаткового поглинання в зразках, опромінених електронами, вказує на те, що і в лужноцинкоборосилікатному склі при опроміненні високоенергетичними електронами та більш низькоенергетичним рентгенівським випромінюванням утворюються одні й ті ж типи радіаційних центрів забарвлення.

Відомо, що в спектрах поглинання опроміненого рентгенівським та гамма-випромінюванням лужноцинкосилікатного скла проявляються пов'язані з радіаційними центрами забарвлення смуги з максимумами при 2.0 і 3.1 еВ [9]. Зазначені положення максимумів узгоджуються з отриманими нами енергетичними положеннями радіаційних центрів забарвлення у лужноцинкоборосилікатному склі, що може свідчити про їх однакову природу.

Одним зі способів вивчення структури спектрів радіаційно індукованого додаткового поглинання є дослідження його змін при термічному знебарвленні. Зазначимо, що зміна спектру оптичного поглинання опромінених зразків скла спостерігається навіть після тривалого (20 діб) зберігання їх при кімнатній температурі. Як видно з рис. 3, а, в широкому спектральному інтервалі коефіцієнт поглинання α_t , виміряний через 20 діб після сеансу опромінення, помітно менший, ніж коефіцієнт поглинання α_0 , виміряний через 2 год після сеансу опромінення. Спектр $\alpha_t - \alpha_0$, обумовлений радіаційними центрами забарвлення, що відпалилися протягом зберігання при кімнатній температурі, показано на рис. 3, б. Як видно з рисунка, спектр добре апроксимується суперпозицією трьох гауссових

контурів з максимумами при такому відпалі 2.1, 3.6 та 4.6 еВ і напівширинами відповідно 0.7, 1.2 та 0.7 еВ. Названі величини загалом узгоджуються з значеннями, що відповідають радіаційним центрам забарвлення, які утворюються при електронному та рентгенівському опроміненні (рис. 1, б; 2, б). Можна зробити висновок, що всі три типи утворених радіаційних центрів забарвлення частково відпалюються при кімнатній температурі.

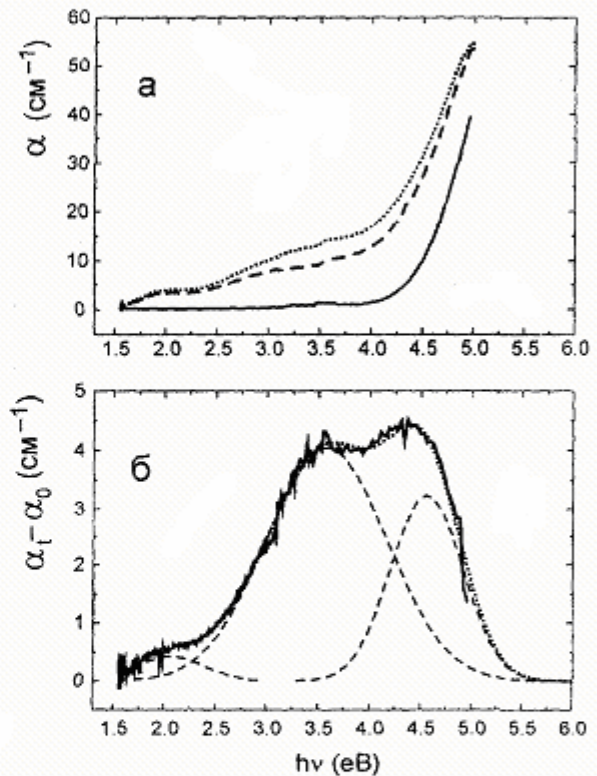


Рис. 3. Спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання лужноцинкоборосилікатного скла до опромінення (суцільна лінія), через 2 год (пунктирна лінія) та через 20 діб (штрихова лінія) після опромінення при температурі 293 К потоком електронів $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ енергією 10 MeV (а) та розклад спектру додаткового поглинання, обумовленого радіаційними центрами забарвлення, що відпалилися при зберіганні протягом 20 діб при кімнатній температурі (суцільна лінія), на елементарні гауссові контури (штрихові лінії) (б). Суперпозицію гауссових контурів показано пунктирною лінією.

Нами вивчено ізохронний (20 хв) відпал спектрів оптичного пропускання в інтервалі температур 300–700 К (рис. 4). Як видно, в усьому досліджуваному

діапазоні, відпал веде до зменшення додаткового поглинання, причому трансформація спектру в ході відпалу проходить нерівномірно.

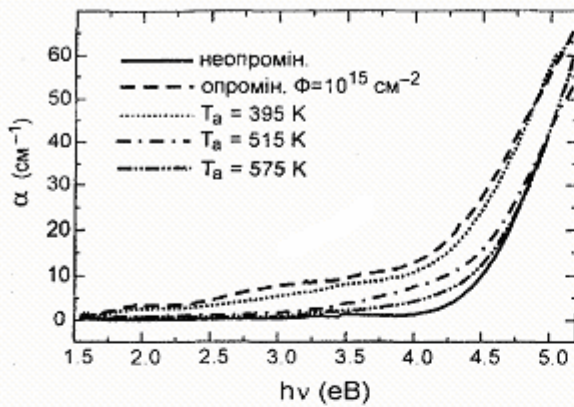


Рис. 4. Вплив ізохронного відпалу в інтервалі температур 300–700 К на спектральні залежності індукованого опроміненням приросту коефіцієнта поглинання лужноцинкоборосилікатного скла опроміненого при температурі 293 К потоком електронів $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ енергією 10 МеВ.

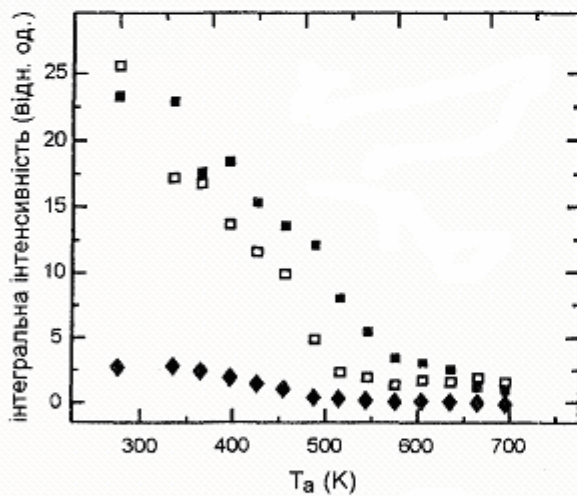


Рис. 5. Залежність інтегральних інтенсивностей смуг додаткового поглинання лужноцинкоборосилікатного скла опроміненого при кімнатній температурі потоком електронів $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ енергією 10 МеВ, від температури відпалу: \blacklozenge – смуга при 1.9 eВ; \square – 3.1 eВ; \blacksquare – 4.6 eВ.

Методом розкладу експериментальних кривих на окремі гауссові контури, проведено аналіз зміни форми спектру додаткового поглинання у процесі відпалу, що дав змогу визначити залежності енергій, напівширин та інтегральних

інтенсивностей смуг додаткового поглинання від температури відпалу T_a . При відпалі в інтервалі 350–500 К інтенсивності смуг поступово зменшуються (рис. 5). При $T > 500$ К дві більш низькоенергетичні смуги в спектрі додаткового поглинання $\Delta\alpha(h\nu)$ практично зникають, що свідчить про повний відпал відповідних радіаційних центрів забарвлення. Смуга додаткового поглинання з максимумом при 4.6 eВ повністю відпалюється при 630 К. Слід зазначити що при $T_a > 550$ К в області енергій $h\nu > 4.8$ eВ $\Delta\alpha < 0$, тобто відпал веде до деякого просвітлення зразків у даному спектральному інтервалі, що можна пов'язати з відпалом деяких власних центрів забарвлення у лужноцинкоборосилікатному склі, відповідальних за поглинання в даній спектральній області. Зазначимо, що подібні явища відбуваються і в інших боросилікатних склах [6].

Висновки

У лужноцинкоборосилікатному склі при опроміненні високоенергетичними електронами та рентгенівськими променями утворюються одні й ті ж типи радіаційних центрів забарвлення, які обумовлюють смуги поглинання з максимумами при 1.9, 3.1 і 4.6 eВ та напівширинами відповідно 0.4, 1.1 та 1.2 eВ, причому параметри цих смуг корелюють з відповідними характеристиками радіаційних центрів забарвлення в лужноборосилікатних та цинкоборосилікатних склах.

Індуковані опроміненням центри забарвлення в лужноцинкоборосилікатному склі повністю відпалюються в інтервалі температур 300–500 (дві більш низькоенергетичні смуги поглинання) та 300–630 К (смуга поглинання при 4.6 eВ).

Автор глибоко вдячний І.І.Туркові за надані для досліджень зразки.

Література

1. M.Kull, J.-L.Coutaz, *J. Opt. Soc. Am.* **7**, 1463 (1990).
2. А.И.Екимов, А.А.Онущенко, *Письма ЖЭТФ* **40**, 337 (1984).
3. Н.Р.Кулиш, В.П.Кунец, М.П.Лисица, *ФТТ* **39**, 1865 (1997).
4. T.Makino, M.Arai, S.Onari, K.Matsuishi, T.Arai, *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 317 (1999).
5. Л.В.Глебов, В.Г.Докучаев, Н.В.Никоноров, Г.Т.Петровский, *Физ. и хим. стекла* **12**, 345 (1986).
6. A.V.Gomonnai, Yu.M.Azhniuk, D.B.Goyer, I.G.Megela, V.V.Lopushansky, *J. Optoelectr. Adv. Mater.* **3**, 37 (2001).
7. В.И.Арбузов, *Физ. и хим. стекла* **22**, 228 (1996).
8. Л.В.Глебов, В.Г.Докучаев, М.А.Петров, Г.Т.Петровский, *Физ. и хим. стекла* **13**, 576 (1987).
9. С.М.Бреховских, Ю.Н.Викторов, Л.Н.Ланда, *Радиационные эффекты в стеклах*. (Москва, 1982).

FORMATION OF RADIATION COLOUR CENTRES IN ZINC ALKALI BOROSILICATE GLASS

V.V.Lopushansky

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,
Universytetska St. 21, Uzhhorod, 88000

The effect of electron (10 MeV) and X-ray irradiation upon the optical absorption of zinc alkali borosilicate glass is studied. In both cases the same types of radiation colour centres are shown to be formed, resulting in the absorption bands centred near 1.9, 3.1 and 4.6 eV. The annealing dynamics of the discussed colour centres in the temperature range 300–700 K is studied.