

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

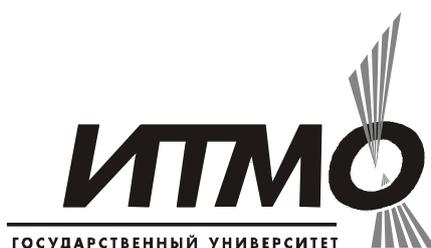


**ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ИННОВАЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ВУЗОВ**

**В. И. Арбузов**

**ОСНОВЫ  
РАДИАЦИОННОГО ОПТИЧЕСКОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

**Учебное пособие**



**Санкт-Петербург**

**2008**

УДК 681.7.031

*В. И. Арбузов* Основы радиационного оптического материаловедения.  
Учебное пособие. СПб: СПбГУИТМО. 2008. – 284 стр., 150 рис., 50 табл.

В пособии изложены закономерности взаимодействия ионизирующего излучения с оптическими материалами. В нем классифицируются ионизирующие излучения и оптические материалы, описываются изменения спектров пропускания оптических стекол и кристаллов при их облучении фотонным или корпускулярным излучением, дается представление о стабильности их радиационной окраски и о способах повышения радиационно-оптической устойчивости стекол к ионизирующему излучению, приводится информация о функциональных свойствах радиационно-защитных стекол, позволяющих получать информацию об объектах в радиационных полях и предохраняющих человека от вредного действия ионизирующего излучения. Пособие предназначено для магистров, обучающихся по направлению 200600 «Фотоника и оптоинформатика» по магистерской программе «Оптические материалы фотоники и оптоинформатики» при изучении дисциплины «Фоточувствительные и радиационно-стойкие материалы».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения и оптотехники в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 200600 – Фотоника и оптоинформатика.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

© Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 2008

© В. И. Арбузов, 2008

<b>Оглавление</b>	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	6
<b>Глава 1. ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ</b>	9
1.1. Классификация ионизирующих излучений	9
1.2. Фотонное излучение	11
1.3. Корпускулярное излучение	15
1.4. Единицы измерения ионизирующих излучений	19
1.5. Источники ионизирующих излучений	21
1.6. Ионизирующие излучения в космическом пространстве	25
1.7. Механизмы взаимодействия $\gamma$ -излучения с веществом	29
<b>Глава 2. ЗОННАЯ СХЕМА, ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ</b>	33
2.1. Зонная схема кристаллов. Классификация дефектов их структуры	33
2.2. Типы центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах	38
2.3. Методы исследования центров окраски	41
2.4. Классификация оптических кристаллов и их радиационно-оптическая устойчивость	46
2.5. Зонная схема стекла. Локализованные состояния	67
2.6. Особенности образования радиационных центров окраски в стекле	71
2.7. Феноменологическое описание кинетики накопления радиационных центров окраски в оптических материалах	72
<b>Глава 3. РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА</b>	75
3.1. Типы, основные характеристики, области применения и способы получения кварцевого стекла	76
3.2. Типы дефектов структуры и радиационные дефекты кварцевого стекла	81
3.3. Влияние технологических примесей на радиационно-оптическую устойчивость кварцевого стекла	83
<b>Глава 4. ПРОЦЕССЫ ФОТО- И РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ</b>	85
4.1. Край фундаментального поглощения и элементарные электронные возбуждения в оксидных стеклах	85
4.2. Генерация электронных возбуждений в стекле под действием ионизирующего излучения	100
4.3. Спектральные характеристики радиационных центров окраски в модельных оксидных стеклах	101

<b>Глава 5. ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА И ИХ РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ</b>	113
5.1. Классификация оптических стекол	113
5.2. Окрашивающее действие $\gamma$ -излучения на оптические стекла	116
5.3. Образование радиационных центров окраски в оптических стеклах под действием корпускулярного излучения	138
<b>Глава 6. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТЕКЛАХ И КРИСТАЛЛАХ</b>	145
6.1. Влияние элементов переменной валентности на образование центров окраски в стеклах под действием УФ излучения	146
6.2. Фотостимулированная перезарядка элементов переменной валентности в стеклах и кристаллах	152
6.3. Радиационно-стойкие стекла: составы, классификация, оптические и спектральные свойства	156
6.4. Устойчивость радиационно-стойких стекол к действию $\gamma$ -излучения	162
6.5. Действие корпускулярного излучения на радиационно-стойкие стекла	171
<b>Глава 7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АСПЕКТ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В СТЕКЛАХ</b>	175
7.1. Методика исследования фото- и радиационно-стимулированной перезарядки элементов переменной валентности в стекле	175
7.2. Влияние восстановления элементов переменной валентности под действием УФ и $\gamma$ -излучения на образование центров окраски в стекле	177
7.3. Влияние окисления элементов переменной валентности под действием УФ и $\gamma$ -излучения на образование центров окраски в стекле	184
7.4. Влияние железа на образование центров окраски в церийсодержащих силикатных стеклах	197
7.5. Изучение кинетики накопления центров окраски в стекле К108 при УФ и $\gamma$ -облучении	204
7.6. Количественный аспект образования радиационных центров окраски в стеклах К8 и К108	210
<b>Глава 8. МЕХАНИЗМЫ ПРОТЕКТОРНОГО ДЕЙСТВИЯ ЦЕРИЯ В РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ СТЕКЛАХ</b>	214
8.1. Методика изучения фотопереноса электрона	

от ионов церия к собственным дырочным центрам окраски в силикатных стеклах	215
8.2. Стимулированный излучением перенос электронов от ионов $\text{Ce}^{3+}$ к собственным дырочным центрам в стекле К108	216
8.3. Сопоставление дырочно-акцепторного и электронно- рекомбинационного механизмов протекторного действия церия в стекле К108	218
<b>Глава 9. ОСЛАБЛЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМИ СТЕКЛАМИ. ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЧЕЛОВЕКА ОТ ИОНИЗУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ</b>	225
9.1. Методика расчета коэффициента ослабления рентгеновского и гамма-излучения оптическими стеклами	226
9.2. Характеристика ослабления рентгеновского и $\gamma$ -излучения оптическими и радиационно-стойкими стеклами	229
9.3. Требования к оптическим стеклам для защиты человека от ионизирующего излучения	234
9.4. Радиационно-стойкие защитные стекла нового поколения	235
<b>Глава 10. СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ ОКРАСКИ ОПТИЧЕСКИХ И РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ СТЕКОЛ</b>	248
10.1. Модели рекомбинационных процессов в кристаллах и стеклах	249
10.2. Хроноспектроскопия радиационных центров окраски в стеклах	253
10.3. Закономерности пост-радиационных процессов в облученных стеклах	260
10.4. Влияние оптического излучения и температуры на стабильность радиационной окраски в стеклах	269
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	278
<b>КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ</b>	281

## **ВВЕДЕНИЕ**

Хорошо известно, что любое вещество в той или иной степени изменяет свои свойства под действием ионизирующего излучения. В случае оптических материалов это могут быть оптические, спектральные, механические, электрические и химические свойства, играющие важную роль при использовании элементов из названных материалов в оптических приборах. При этом следует помнить, что последствия облучения могут быть не только негативными, но и позитивными. Однако и в том, и в другом случаях в материале под воздействием ионизирующего излучения протекает целый комплекс сложных процессов, предсказать последствия которых теоретически удастся далеко не всегда. По этой причине для обеспечения возможности надежного прогнозирования поведения того или иного оптического прибора в условиях его функционирования в радиационных полях требуется экспериментально изучить действие ионизирующего излучения на разные классы оптических материалов. Установить наиболее общие закономерности воздействия излучения на вещество можно только на основе накопленного учеными большого массива достоверных экспериментальных данных. Понятно, однако, что не только научные работники, но и практические специалисты в области разработки и производства оптических материалов, а также специалисты по проектированию и эксплуатации оптических приборов должны быть знакомы с качественными и количественными закономерностями процесса взаимодействия ионизирующих излучений с оптическими материалами, иметь представление о способах повышения или понижения чувствительности материала к излучению, о методах устранения негативных последствий действия излучения на оптические элементы, изготовленные из того или иного материала. Представители всех названных профессий должны также иметь представление о том, в какой степени и почему смотровые окна облучательных установок, так называемых «горячих камер», машин радиационной разведки могут не только давать возможность получать оптическую информацию об объекте наблюдения, находящемся в радиационном поле, но и одновременно защищать персонал от вредного действия ионизирующего излучения. Дать в сжатой форме информацию по всем этим проблемам и является целью настоящего учебного пособия.

Пособие написано на основе лекций, которые автор в течение многих лет читал и продолжает читать студентам старших курсов СПбГУИТМО, специализирующимся в области оптического приборостроения, оптотехники, оптоинформационных технологий и материалов. Необходимость подготовки данного учебного пособия в значительной степени диктовалась тем, что содержащаяся в нем текстовая, табличная и графическая информация «рассыпана» по десяткам труднодоступных

нормативно-технических документов, сотням статей в периодической научной литературе, ряду монографий, посвященных отдельным разделам взаимодействия ионизирующего излучения с твердыми телами. Это обстоятельство не позволяло преподавателю рекомендовать студентам эти литературные источники в качестве учебной литературы, а студентов вынуждало пользоваться лишь записанными лекциями, что, конечно, снижало эффективность усвоения материала.

Материал, использованный при подготовке данного пособия, является плодом многолетних исследований большого числа отечественных и зарубежных ученых. Неоценим вклад ученых-материаловедов Государственного оптического института им. С. И. Вавилова (ныне Научно-исследовательского и технологического института оптического материаловедения Всероссийского научного центра «ГОИ им. С. И. Вавилова»): прежде всего их усилиями создавались каталоги оптических и радиационно-стойких стекол, отрабатывались технологии получения оптических кристаллов, разрабатывались и внедрялись в оптико-механическую промышленность многочисленные нормативно-технические документы по проблеме радиационно-оптической устойчивости оптических материалов. Автор хотел бы особо отметить заслуги академика Г. Т. Петровского, который более трех десятков лет руководил материаловедческим направлением ГОИ им. С. И. Вавилова и способствовал успешному проведению работ по созданию новых стекол и кристаллов и по получению баз данных по их свойствам. Большая заслуга в становлении направления радиационного оптического материаловедения принадлежит ученым старшего поколения ГОИ им. С. И. Вавилова В. В. Варгину, Г. В. Бюргановской, Н. Ф. Орлову, Д. М. Юдину и Г. О. Карапетяну, возглавлявшим разработки по радиационно-стойким стеклам и по накоплению базы данных по их радиационно-оптическим свойствам. Большой объем информации, позволившей установить многие качественные и количественные закономерности взаимодействия ионизирующего излучения с модельными и промышленными стеклами, получен более молодыми учеными института – М. Н. Толстым, Л. Б. Глебовым, В. Г. Докучаевым, автором данного пособия. В ряду отечественных ученых других институтов, которые внесли весомый вклад в развитие радиационной физики и химии стекла, хотелось бы отметить академика С. М. Бреховских, В. А. Тюльнина, Л. М. Ланду. В области исследования радиационно-оптических свойств кварцевого стекла нельзя не выделить имена сотрудника Института кварцевого стекла (позднее сотрудника ГОИ им. С. И. Вавилова) А. В. Амосова, ученых Латвийского университета Ю. Закиса, А. Силиньша, А. Н. Трухина, Л. Скуи, Я. Клявы. Плеяду зарубежных ученых, успешно работавших в области радиационного материаловедения стекол, безусловно, возглавлял Н. Крейдл, заслуженно считавшийся патриархом в этой области науки. Его

последователями были Р. Йокота, А. Бишэй, изучавшие закономерности радиационного окрашивания стекол разных составов. Исследования Н. Соги, М. Таширо, С. Сакки и Й. С. Строуда по влиянию церия на образование радиационных центров окраски фактически положили начало разработкам каталогов радиационно-стойких стекол во всех странах, производящих оптическое стекло. Признанными авторитетами в области радиационной физики кварцевого стекла являются Р. Вилкс и Д. Гриском. Более 40 лет все эти ученые создавали научный фундамент радиационного оптического материаловедения, без которого было бы немыслимо надежное функционирование оптических приборов в условиях их облучения ионизирующим излучением.

Пособие состоит из Введения, 10 глав и Заключения. Во **введении** обосновывается необходимость написания и издания настоящего пособия, определяется его цель и структура. В **первой главе** представлен материал по типам ионизирующих излучений и их характеристикам, о механизмах их взаимодействия с веществом. **Вторая глава** посвящена изложению представлений о зонной структуре, о типах радиационных дефектов и центрах окраски в кристаллах и стеклах. Более подробно описываются радиационно-оптические свойства оптических кристаллов. В **третьей главе** описываются типы кварцевого стекла, способы его производства и свойства, дается классификация основных радиационных дефектов и центров окраски, приводятся данные о спектрах наведенного и ионизирующим излучением поглощения оптических кварцевых стекол. В **четвертой главе** излагается материал о фото- и радиационно-стимулированных процессах в многокомпонентных оксидных стеклах, о связи структуры спектров поглощения радиационных центров окраски с составом модельных оксидных стекол. **Пятая глава** посвящена описанию наиболее широкого класса оптических материалов – оптических стекол. В ней приводится классификация оптических стекол, дается представление об их спектрах светопропускания до и после облучения, а также о спектрах наведенного облучением поглощения. Показано, что оптические стекла сохраняют приемлемую пропускающую способность только при экспозиционных дозах (радиационных нагрузках), в среднем не превышающих  $10^4$  Р. В **шестой главе** изложен материал, касающийся влияния элементов переменной валентности на образование центров окраски в стеклах, описывается способ повышения радиационно-оптической устойчивости стекол, вводится понятие радиационно-стойких стекол и дается информация о спектрах их пропускания до и после облучения, а также о спектрах наведенного излучением поглощения. В **седьмой главе** описываются способы определения количественных характеристик электронных и дырочных центров окраски в стеклах по данным о фото- или радиационно-стимулированной перезарядке (окислению и восстановлению) элементов переменной валентности.

**Восьмая глава** посвящена описанию механизмов протекторного действия церия в радиационно-стойких стеклах. В **девятой главе** описываются оптические стекла для защиты человека от ионизирующего излучения. Приводятся данные о линейных коэффициентах ослабления рентгеновского и  $\gamma$ -излучения существующими оптическими и радиационно-стойкими стеклами и описываются способы их расчета, а также приводится информация о защитных стеклах нового поколения, сочетающих бесцветность с повышенными значениями радиационно-оптической устойчивости и защитных свойств. **Десятая глава** посвящена описанию проблемы стабильности радиационной окраски. В ней характеризуются способы описания кинетики изотермической релаксации наведенного излучением поглощения, описываются влияние света, температуры и примесей элементов переменной валентности на стабильность радиационной окраски стекол.

## **Глава 1. ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ИЗЛУЧЕНИЕ**

Излучение называется ионизирующим, если при прохождении через среду оно вызывает появление в ней ионов противоположных знаков. Следует отметить, что оптическое излучение видимого и ультрафиолетового диапазонов принято не включать в понятие «ионизирующее излучение». Качественно и количественно эффект воздействия ионизирующего излучения на среду определяется не только ее свойствами, но также видом и характеристиками самого излучения. Чтобы легче было ориентироваться в многообразии излучений и в их особенностях, ознакомимся с классификацией и источниками ионизирующих излучений, с характеристиками основных их видов, с механизмами взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, а также с единицами измерения, которыми при этом оперируют.

### **1.1. Классификация ионизирующих излучений**

Каждый раз, когда в практической деятельности мы имеем дело с тем или иным множеством, возникает потребность в классификации его элементов по их важнейшим свойствам. Такая классификация не только упорядочивает элементы множества, но и упрощает пользование ими. Понятно, что способов классификации может быть столько, сколько имеется пользователей у выбранного множества. Постепенно, однако, какие-то способы классификации становятся общепризнанными, общеупотребительными и даже обязательными, тогда как другие забываются, выходят из употребления и даже могут переходить в разряд недопустимых к использованию. Так, например, считается недопустимым называть ионизирующее излучение радиоактивным.

Естественно, что задача классификации актуальна и для ионизирующих излучений. Так, различают *непосредственно* и *косвенно*

**ионизирующее излучение.** Под **непосредственно ионизирующим излучением** понимают заряженные частицы с такой кинетической энергией, которой достаточно для ионизации атомов или молекул среды при столкновении частиц с ними. Этот тип излучения может состоять из электронов, протонов, альфа-частиц и т. д. **Косвенно ионизирующее излучение** состоит из незаряженных частиц (например, нейтронов) или квазичастиц (фотонов), которые при воздействии на среду могут создавать непосредственно ионизирующее излучение или вызывать ядерные превращения.

Далее, выделяют **первичное, вторичное и т. п. ионизирующее излучение.** Первичным называется ионизирующее излучение, которое в рассматриваемом процессе взаимодействия со средой является или принимается исходным. В результате этого взаимодействия может возникнуть ионизирующее излучение другого вида, которое называется вторичным.

Ионизирующее излучение называется **моноэнергетическим**, если оно представлено фотонами одинаковой энергии или частицами одного вида с одной и той же кинетической энергией, и **немоноэнергетическим**, если входящие в него частицы одного вида имеют разную кинетическую энергию и разной энергией обладают фотоны. В этой классификации недопустимыми к использованию вместо приведенных выше понятий моно- и немонаэнергетического ионизирующего излучения являются термины «монокроматическое» и «немонокроматическое» ионизирующее излучение. Если ионизирующее излучение состоит из частиц разного вида или из частиц и фотонов одновременно (как, например, реакторное излучение), то оно называется **смешанным**.

Ионизирующее излучение с выделенным направлением распространения называется **направленным**, а без преимущественного направления – **диффузным**. Первичное ионизирующее излучение, поступающее из космического пространства, а также вызванное им вторичное ионизирующее излучение создают **космическое излучение**, которое вместе с ионизирующим излучением естественно распределенных природных радиоактивных веществ создают **естественный фон ионизирующего излучения**. При этом следует сказать, что понятие космического излучения многозначно. В зависимости от энергии фотонов (она измеряется в электрон-вольтах, эВ) оно подразделяется на **космическое рентгеновское излучение** и **космическое гамма-излучение**. В случае космического рентгеновского излучения различают **мягкое** (с энергией квантов до нескольких кэВ) и **жесткое** (от десятков до сотен кэВ) **космическое рентгеновское излучение**. В свою очередь космическое гамма-излучение подразделяется на **мягкое космическое гамма-излучение** (от нескольких сотен кэВ до единиц МэВ), **космическое гамма-излучение средних энергий** (от единиц до десятков МэВ), **космическое гамма-**

**излучение высоких** (от десятков МэВ до  $10^{11}$  эВ) и **сверхвысоких** (выше  $10^{11}$  эВ) **энергий**. Пространственно-временное распределение ионизирующего излучения в рассматриваемой среде называется **полем ионизирующего излучения**.

С точки зрения радиационного оптического материаловедения наиболее важным является деление ионизирующих излучений на **фотонное** и **корпускулярное**. Ознакомимся с их характеристиками более подробно.

## 1.2. Фотонное излучение

В общем случае под фотонным ионизирующим излучением понимают косвенное электромагнитное излучение с длинами волн от 0.0001 до 390 нм. В зависимости от длины волны фотонного излучения различают  **$\gamma$ -излучение** (от 0.0001 до 0.005 нм), **рентгеновское излучение** (от 0.005 до 1 нм) и **ультрафиолетовое** (от 1 до 390 нм) **излучение**. Разумеется, границы указанных диапазонов размыты, до некоторой степени условны, тем не менее они позволяют ориентироваться в разных видах фотонного излучения, поэтому примем их и обратимся к их характеристике.

**$\gamma$ -излучение.**  $\gamma$ -излучение – это фотонное излучение, возникающее или при переходе атомных ядер из одного энергетического состояния в другое, обладающее меньшей энергией, или при аннигиляции частиц. Это наиболее проникающий вид ионизирующего излучения. В 1896 г. Беккерель, исследуя соли урана, открыл невидимые глазом лучи, которые оказывали на фотопластинку такое же окрашивающее действие, как и свет. Затем супруги Кюри показали, что таким же свойством обладают и другие элементы, например, торий, радий, полоний. Это явление было названо радиоактивностью. Резерфорд, пропустив испускаемые ураном лучи через магнитное поле, силовые линии которого были перпендикулярны направлению распространения лучей, обнаружил, что они разделяются на три пучка: один тип лучей не менял направления своего распространения, а два других отклонялись магнитным полем в противоположных направлениях. Те лучи, на которые магнитное поле не оказывало действия, Резерфорд назвал  **$\gamma$ -лучами**, а отклоняющиеся полем –  **$\alpha$ - и  $\beta$ -лучами**. Позднее было установлено, что  **$\gamma$ -лучи** имеют фотонную природу, т. е. являются квантами электро-магнитного излучения с достаточно большой энергией (сотни – тысячи эВ). Они возникают во время внутриядерных превращений и являются следствием перехода ядер из метастабильных (т. е. возбужденных) состояний в стабильное. В метастабильных состояниях зачастую оказываются ядра так называемых дочерних элементов после испускания  **$\alpha$ - и  $\beta$ -частиц** материнскими ядрами (подробнее об  **$\alpha$ - и  $\beta$ -распаде** речь пойдет ниже).

Число атомов  $dN$ , распадающихся за бесконечно малый промежуток времени  $dt$ , пропорционально этому промежутку времени и исходному числу атомов  $N$ :

$$dN = \lambda N dt. \quad (1.1)$$

Решение этого уравнения

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.2)$$

где  $N_0$  и  $N_t$  – число атомов в начальный момент времени и в момент времени  $t$ , а  $\lambda$  – постоянная распада, имеющая размерность обратного времени. Графиком этой зависимости в реальном масштабе времени является экспонента. Пример такой экспоненты для случая распада изотопа  $^{58}\text{Co}$  представлен на рис. 1.1.

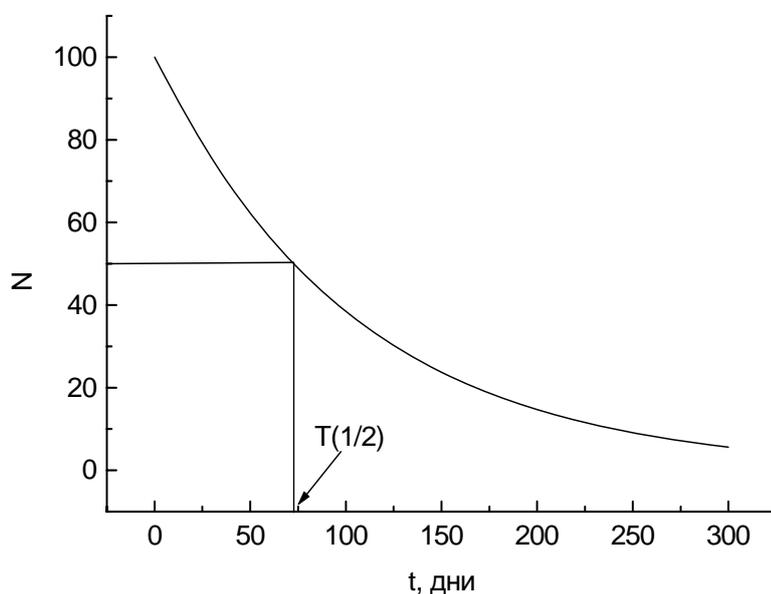


Рис. 1.1. Кинетика радиоактивного распада изотопа  $^{58}\text{Co}$  в реальном масштабе времени.

Важной характеристикой радиоактивного вещества является его период полураспада  $T(1/2)$  – время, в течение которого число нераспавшихся атомов уменьшается наполовину ( $N_{T(1/2)} = N_0/2$ ). Подставив это соотношение в (1.2) и приравняв текущее время к  $T(1/2)$ , получаем:

$$N_0/2 = N_0 e^{-\lambda T(1/2)}. \quad (1.3)$$

После простых математических преобразований находим соотношение  $\lambda T(1/2) = \ln 2 = 0.693$ , откуда получаем, что период полураспада  $T(1/2) = 0.693/\lambda$ . Что же касается значения постоянной распада, она может быть найдена из графика временной зависимости  $\ln N = f(t)$ , который в полулогарифмическом масштабе описывается спадающей со временем прямой линией, тангенс угла наклона ( $\alpha$  на рис. 1.2) которой как раз и равен  $\lambda$ .

Значения периода полураспада для разных химических элементов лежат в очень широком диапазоне. Так, для Th он равен  $1.8 \cdot 10^{10}$  лет, для Ra – 1590 лет, для  $^{137}\text{Cs}$  – 30 лет, для  $^{60}\text{Co}$  – 5.27 года, для  $^{58}\text{Co}$  – 72 дня, для  $^{72}\text{Ge}$  –  $2.9 \cdot 10^{-7}$  секунд.

Ослабление потока  $\gamma$ -излучения поглощающим веществом происходит по экспоненциальному закону:

$$n = n_0 e^{-\mu d}, \quad (1.4)$$

где  $n_0$  – поток в отсутствие поглотителя,  $n$  – после прохождения слоя поглотителя толщиной  $d$ ,  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления ( $\text{см}^{-1}$ ). Величина  $\mu$  складывается из коэффициентов поглощения  $\gamma$ -излучения при фотоэффекте ( $\tau$ ), Комптон-эффекте ( $\sigma$ ) и эффекте образования пар ( $\kappa$ ):

$$\mu = \tau + \sigma + \kappa. \quad (1.5)$$

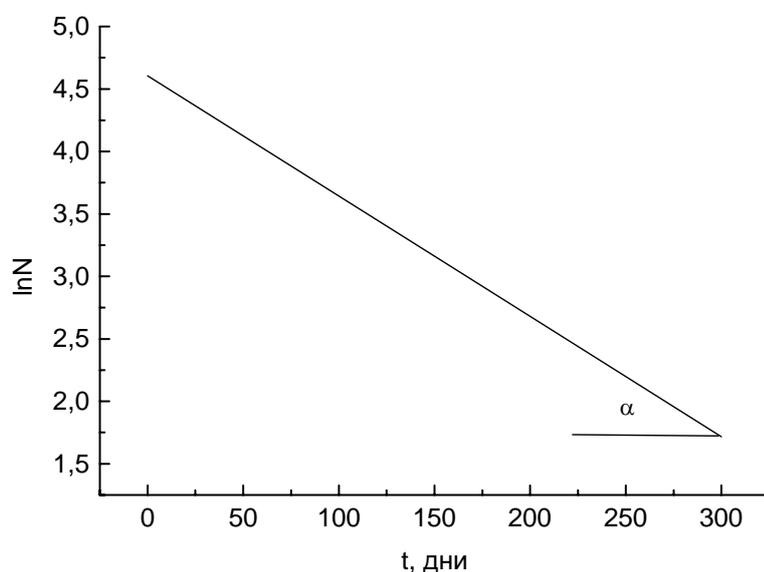


Рис. 1.2. Кинетика радиоактивного распада изотопа  $^{58}\text{Co}$  в полулогарифмическом масштабе.

Все эти коэффициенты зависят от энергии  $\gamma$ -квантов. Рис. 1.3 демонстрирует 4 зависимости для одного из самых эффективных поглотителей  $\gamma$ -излучения – свинца. Как видно из этого рисунка, эффективность ослабления излучения за счет фотоэффекта сильно падает с ростом энергии квантов в диапазоне от 0.5 до примерно 3 МэВ, а затем наблюдается более плавное снижение величины  $\tau$  при увеличении энергии квантов. При фотоэффекте атом поглощает первичный  $\gamma$ -квант, который выбивает один или несколько электронов с различных электронных оболочек, которые называются фотоэлектронами и имеют разную кинетическую энергию. Вероятность ионизации разных оболочек различна и зависит от энергии излучения. На выбивание электрона расходуется

относительно небольшая часть энергии  $\gamma$ -кванта, основная ее часть переходит в кинетическую энергию выбитого электрона.

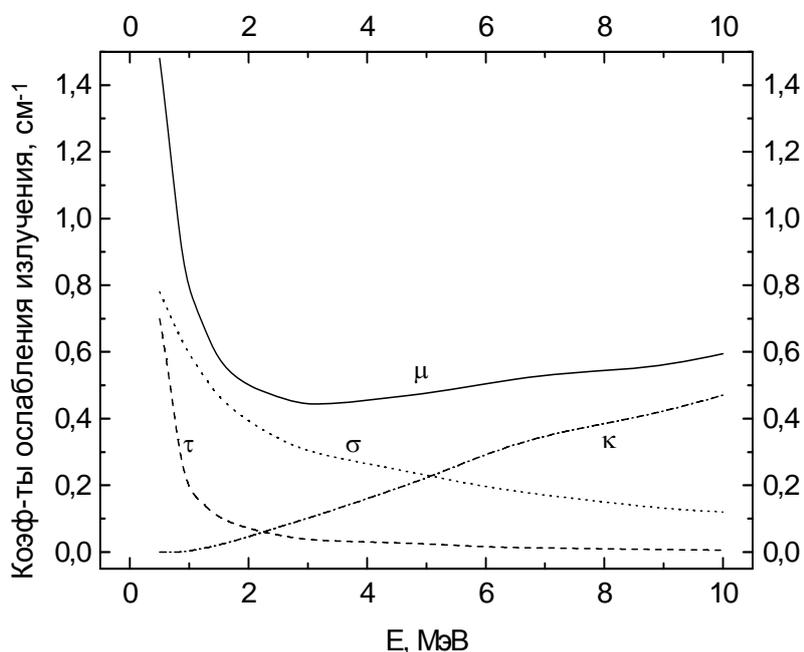


Рис. 1.3. Энергетическая зависимость линейных коэффициентов ослабления  $\gamma$ -излучения для свинца.

Комптон-эффект – это некогерентное рассеяние  $\gamma$ -кванта на электроне внешней оболочки, при котором  $\gamma$ -квант передает электрону часть своей энергии. Следствием этого является уменьшение энергии  $\gamma$ -кванта и изменение направления его движения. Коэффициент поглощения излучения при Комптон-эффекте ( $\sigma$ ) также уменьшается с ростом энергии квантов, однако не так резко, как для случая фотоэффекта.

В отличие от двух описанных процессов, процесс образования пар (испускание электрон-позитронной пары ядром при поглощении последним  $\gamma$ -кванта) описывается нарастающей зависимостью коэффициента поглощения излучения ( $\kappa$ ) с ростом энергии излучения, причем следует отметить, что процесс этот носит пороговый характер: при  $E < 1.02$  МэВ электрон-позитронные пары не образуются.

**Рентгеновское излучение.** На практике рентгеновское излучение получают в высоковольтных рентгеновских трубках, оно возникает при падении ускоренных электронов, испускаемых катодом, на стекло трубки или на материал специально подобранного антикатада (анода). При этом различают два существенно отличающихся друг от друга типа рентгеновского излучения – ***тормозное и характеристическое*** – в зависимости от соотношения энергии  $E_e$  падающих на антикатод электронов и критической энергии  $E_{кр}$ , характерной для материала

антикатада. Если  $E_e < E_{кр}$ , получают тормозное излучение, которое характеризуется широким сплошным спектром. При  $E_e > E_{кр}$  возникает характеристическое излучение с линейчатым (дискретным) спектром. Спектральные линии образуют серии  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ , которые также не являются моноэнергетическими. Так, в серии  $K$  существуют  $K_\alpha$ -,  $K_\beta$ - и  $K_\gamma$ -линии, причем  $K_\alpha$  состоит из двух компонентов. Положение линий той или иной серии связано законом Мозели с атомным номером  $z$  элемента материала антикатада:

$$\nu(K_\alpha) = R(z - 1)^2(1/1^2 - 1/2^2) \quad (1.6)$$

для  $K_\alpha$ -линий и

$$\nu_L = R(z - \sigma)^2(1/2^2 - 1/3^2) \quad (1.7)$$

для  $L$ -линий, где  $\nu$  – волновое число линии (величина, обратная длине волны),  $R$  – постоянная Ридберга ( $109737.42 \text{ см}^{-1}$ ), а  $\sigma$  – некая безразмерная константа. Из (1.6) и (1.7) следует, что каждый материал антикатада характеризуется своим собственным набором сериальных линий.

### 1.3. Корпускулярное излучение

Корпускулярным называется ионизирующее излучение, состоящее из частиц с ненулевой массой. К нему относятся потоки  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц, позитронов (частиц, которые имеют такую же массу, как и электроны, но отличаются от последних знаком заряда – это так называемые «положительные электроны»), нейтронов, протонов, ускоренных ионов. Нейтринное излучение также относят к корпускулярному излучению. С точки зрения оптического радиационного материаловедения наибольшее значение имеют  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучение, а также нейтроны. При этом  $\alpha$ -частицы (двукратно ионизованные атомы гелия) и  $\beta$ -частицы (электроны и позитроны) являются продуктами распада радиоактивных элементов или нестабильных частиц. Известно, что стабильность ядра сильно зависит от соотношения числа протонов и нейтронов, с одной стороны, и от массового числа элемента, - с другой. Так, если  $N$  – число нейтронов,  $Z$  – число протонов, а  $A$  – массовое число, то ядро будет стабильным, если выполняются соотношения

$$\begin{aligned} N/Z &\approx 1 + 0.015A^{2/3}, \\ A &< 250. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Из общего числа видов ядер только около 16 % являются стабильными, а остальные 84 % – нестабильными. При этом ядра с четным числом протонов и нейтронов (четно-четные ядра) являются более стабильными.

При испускании  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц важную роль играют законы сохранения зарядового и массового чисел. Их суть сводится к тому, что суммы зарядовых (порядковых номеров в таблице Д. И. Менделеева) и массовых чисел продуктов распада (дочерних ядер) равны зарядовому и массовому числам распадающегося (материнского) ядра, соответственно.

**α-частицы** – это поток двукратно ионизованных атомов изотопа  ${}^4\text{He}_2$ , испускаемых ядрами атомов с большим массовым числом ( $A > 200$ ) при ядерных превращениях. α-частицы являются стабильными образованиями, состоящими из двух протонов и двух нейтронов. Энергия испущенных частиц определяется природой материнского (распадающегося) ядра. Так, при распаде радия, при котором, кроме α-частиц, образуется радон, энергия α-частиц равна 4.61 МэВ. Если же проанализировать все другие случаи α-распада, то окажется, что энергия α-частиц лежит в диапазоне от 4 до 9 МэВ, а их скорости – от  $1.4 \cdot 10^9$  до  $2.1 \cdot 10^9$  см/сек (или от 14 000 до 21 000 км/сек). В случае радия процесс α-распада описывается следующим уравнением:



которое хорошо демонстрирует проявление названных выше законов. В самом деле, как это хорошо видно из (1.9), массовое число в левой части (226) и сумма массовых чисел (222 + 4) в правой части уравнения равны друг другу. То же самое можно сказать и о зарядовых числах: зарядовое число материнского элемента (88) равно сумме зарядовых чисел (86 + 2) продуктов распада. Из уравнения (1.9) следует также, что при испускании α-частицы продукт распада может быть обнаружен в клеточке таблицы Д. И. Менделеева с номером, который на две единицы меньше номера клеточки материнского элемента.

Разумеется, когда α-частица, войдя в ту или иную среду, движется по ней, она не может не испытывать действия заряженных частиц, имеющих в среде. К этим заряженным частицам могут относиться лишь ядра элементов, входящих в состав материала, и электроны. Следует, однако, иметь в виду, что взаимодействие с электронами слабо влияет на направление движения α-частицы (масса α-частицы примерно в 8 000 раз больше массы электрона), тогда как при ее движении вблизи ядра она сильно отклоняется от направления своего движения. Длина пробега α-частицы ( $d$ ) подчиняется закону Гейгера:

$$d = kV_0^3, \quad (1.10)$$

где  $V_0$  – начальная скорость частицы,  $k$  – константа, равная  $9.25 \cdot 10^{-28}$  сек<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>. С другой стороны, длина пробега подчиняется и эмпирическому правилу Брэгга-Климена:

$$d = 0.0003 \cdot d_0 A^{1/2} / \rho, \quad (1.11)$$

где  $d_0$  – длина пробега в воздухе,  $\rho$  – плотность вещества,  $A$  – атомный номер элемента, образующего вещество. Как следует из (1.11), чем меньше плотность вещества, тем больше длина пробега α-частицы. Так, если в воздухе эта величина при нормальных давлении и температуре составляет 2.6 – 8.6 см (для энергий в диапазоне 4 – 9 МэВ), то в биологической ткани она порядка нескольких десятков микрометров.

В основном энергия  $\alpha$ -частицы тратится на ионизацию атомов среды, в которой она движется. В воздухе на один акт образования пары ионов  $\alpha$ -частица тратит около 35 эВ своей кинетической энергии, при этом на 1 см своего пути в воздухе она создает до 50 000 пар ионов. **Удельная ионизация** – число пар ионов, образующихся на единице длины пробега частицы, – слабо зависит от длины пробега до тех пор, пока последняя остается меньше некоторого значения, затем, по мере замедления  $\alpha$ -частицы, удельная ионизация резко возрастает и потом также резко падает до нуля (рис. 1.4). Точка пересечения графика зависимости удельной ионизации от длины пробега (эта зависимость называется кривой Брегга) с осью абсцисс определяет глубину проникновения  $\alpha$ -частицы в вещество.

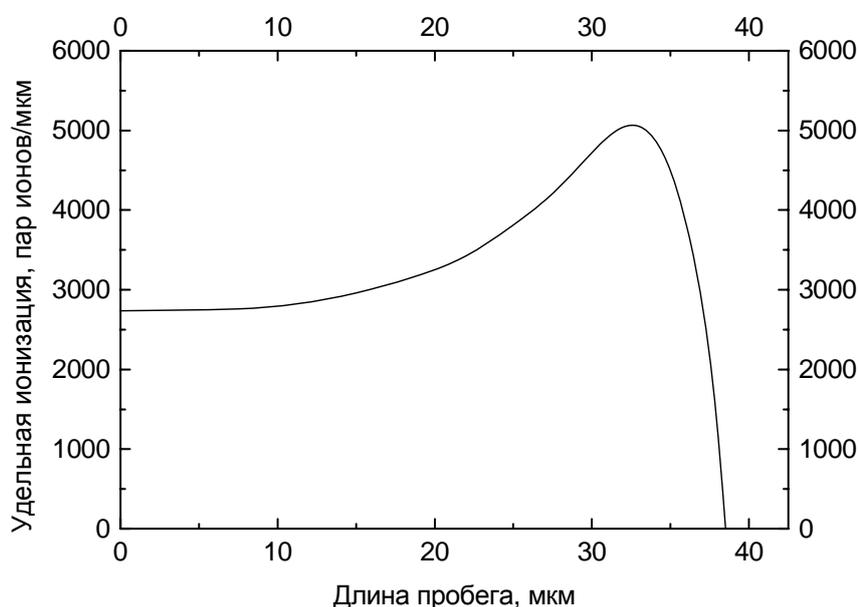


Рис. 1.4. Зависимость удельной ионизации от длины пробега  $\alpha$ -частицы.

**$\beta$ -излучение.** Данное излучение существует в виде отрицательных и положительных  $\beta$ -частиц. Отрицательные  $\beta$ -частицы являются продуктом распада нейтрона ядра атома на протон ( $p$ ), электрон ( $e^-$ ) и антинейтрино ( $\bar{\nu}$ ):

$$n = p + e^- + \bar{\nu}, \quad (1.12)$$

а положительно заряженные  $\beta$ -частицы (или позитроны) – продукт распада протона на нейтрон, позитрон и нейтрино ( $\nu$ ):

$$p = n + e^+ + \nu. \quad (1.13)$$

В конце пробега замедленный позитрон взаимодействует с электронами внешней среды. При этом образуются два  $\gamma$ -кванта, испускаемые в противоположных направлениях. Они уносят часть энергии, поэтому

возникающие при распаде электроны и позитроны немонотонноэнергетичны. Антинейтрино и нейтрино не имеют ни заряда, ни массы покоя.

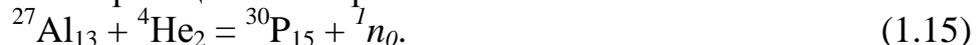
Проникающая способность  $\beta$ -излучения выше, чем у  $\alpha$ -частиц. Электрон с энергией в 1 МэВ на 1 см пути в воздухе создает приблизительно 90 пар ионов, поэтому величина его пробега в воздухе может достигать нескольких метров. На создание 1 пары ионов электрон тратит в среднем 32.5 эВ. Из-за малой массы частица сильно отклоняется под влиянием полей, создаваемых электронами атомов и их ядрами. Закон ослабления потока  $\beta$ -частиц описывается уравнением 1.4, как и в случае  $\gamma$ -излучения. Длина пробега тем выше, чем больше энергия частиц. При этом следует отметить, что пробег частицы в веществе иногда измеряется в единицах поверхностной плотности (например, в мг/см<sup>2</sup>). Чтобы перевести эту единицу измерения в привычные микрометры, надо ее поделить на плотность материала (г/см<sup>3</sup>) и полученный результат умножить на 10. Глубина проникновения электронов в 1 г/см<sup>2</sup> равносильна 1 см пробега в воде. Пробег электронов в воде при их энергии в 1 МэВ равен 0.5 см, при энергии в 5 МэВ – 1 см, а при энергии в 15 МэВ – 7.5 см. В алюминии пробег электронов с энергией в 15 МэВ достигает 2.8 см.

**Нейтронное излучение.** Это излучение, состоящее из нейтронов. Нейтроны могут испускаться при различных ядерных реакциях, в том числе и возбуждаемых ускоренными частицами. Нейтроны образуются также в процессе работы ускорителей частиц по ( $\gamma, n$ )-реакции (такая запись реакции означает, что нейтроны выбрасываются ядрами при их облучении  $\gamma$ -квантами). При этом испускать нейтроны могут не только ядра элементов специально подобранной мишени, но и ядра элементов материала стенок, фильтров и т. д.

Основной способ получения нейтронов – деление ядер в атомном реакторе по реакции Чедвика  ${}^9\text{Be}_4(\alpha, n){}^{12}\text{C}_6$ , которая может быть записана и в более привычном виде



а также на основе реакции И. Кюри и Ф. Жолио:

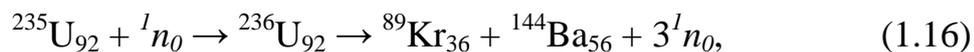


Далее, ядра таких изотопов, как  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^9\text{Be}$ ,  ${}^{10}\text{B}$  и других легких элементов, при бомбардировке их  $\alpha$ -частицами, дейтонами (ядрами изотопа водорода дейтерия),  $\gamma$ -квантами соответствующих энергий выбрасывают нейтроны.

Нейтроны не испытывают электростатического отталкивания со стороны ядер, поэтому и захватываются ими, причем тем легче, чем меньше кинетическая энергия нейтронов. При поглощении нейтрона ядром выделяется энергия связи, равная 8 МэВ. Из-за их высокой реакционной способности большой интерес представляют **тепловые нейтроны**, т. е. нейтроны, находящиеся в термодинамическом равновесии с рассеивающими атомами среды. Они имеют энергию порядка кТ или 0.025 эВ (средняя скорость их движения равна 2.2 км/сек). Для замедления

**быстрых нейтронов** (нейтронов с кинетической энергией в интервале от 200 кэВ до 20 МэВ) применяют водородсодержащие вещества (парафин, воду). Кроме тепловых и быстрых нейтронов, существуют также **сверхбыстрые** (с энергией больше 20 МэВ), **промежуточные** (с энергией от 0.025эВ до 200 кэВ) **и холодные** (с энергией, меньшей средней энергии атомов окружающей среды) **нейтроны**.

Облучая нейтронами ядра урана, можно реализовать **цепную реакцию**



при которой вместо одного налетающего нейтрона выбрасывается три других. После замедления эти нейтроны также могут инициировать распад ядер урана. Криптон и барий, являющиеся продуктами распада, называются осколками деления урана. При каждом акте деления выделяется около 200 МэВ энергии ( $1 \text{ эВ} = 1.60207 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ). Облучение в реакторе ядер изотопов тех или иных элементов нейтронами при потоке порядка  $10^{12} \text{ н/сек} \cdot \text{см}^2$  позволяет получать радиоактивные изотопы, которые широко используются в качестве источников облучения тех или иных объектов. Примером может служить следующая ядерная реакция, в ходе которой получается широко используемый на практике источник  $\gamma$ -квантов – изотоп  ${}^{60}\text{Co}$ .



#### 1.4. Единицы измерения ионизирующих излучений

При ознакомлении с единицами измерения ионизирующих излучений следует иметь в виду, что наряду с единицами Международной системы единиц СИ до сих пор на практике очень широко пользуются разнообразными несистемными единицами измерения. Поэтому надо знать количественные соотношения между системными и несистемными единицами измерения.

**Единицы активности.** Под активностью радиоактивного вещества понимается число актов его распада в 1 секунду. В системе СИ единицей активности радиоактивного препарата является 1 Беккерель (Бк), равный 1 распаду в секунду. Этой единицей оценивается активность  $\alpha$ - и  $\beta$ -источников. До 1980 года допускалось использование такой единицы, как Кюри (Ки).  $1 \text{ Ки} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$ . Существует еще одна несистемная единица активности – 1 Резерфорд, равный  $10^6 \text{ Бк}$ .

Активность источников  $\gamma$ -излучения характеризуют в миллиграмм-эквивалентах радия. Миллиграмм-эквивалент радия – это такое количество радиоактивного препарата,  $\gamma$ -излучение которого при данной фильтрации и тождественных условиях измерения создает такую же мощность дозы, что и  $\gamma$ -излучение 1 мг радия государственного эталона при платиновом фильтре толщиной 0.5 мм.

**Доза.** В научно-технической литературе и на практике различают экспозиционную и поглощенную дозы рентгеновского и  $\gamma$ -излучения. Первая величина описывает поле излучения, а вторая – объект, находящийся в нем. В системе СИ единицей экспозиционной дозы является 1 Кл/кг, она означает, что в 1 кг сухого атмосферного воздуха ионизирующее излучение производит ионы, несущие электрический заряд каждого знака, равный 1 Кл. Единицей мощности экспозиционной дозы служит ампер, деленный на килограмм ( $1 \text{ А/кг} = 1 \text{ Кл/с*кг}$ ). Мощность дозы рентгеновского и  $\gamma$ -излучений в 1 А/кг означает, что за 1 секунду сухому атмосферному воздуху передается экспозиционная доза в 1 Кл/кг. Умножив друг на друга мощность экспозиционной дозы и время действия излучения, можно найти экспозиционную дозу. Несистемной единицей экспозиционной дозы служит 1 Р (рентген). 1 Р – это доза, при которой в 1 см<sup>3</sup> (или в 0.001293 г) сухого воздуха при нормальных условиях, т. е. при температуре в 0 °С и давлении, равном 760 мм ртутного столба (101.3 кПа), образуются ионы, несущие заряд в 1 CGSE количества электричества каждого знака, что соответствует образованию  $2.082 \cdot 10^9$  пар ионов. Поскольку  $1 \text{ CGSE} = 0.333 \cdot 10^{-9} \text{ Кл}$ , то, поделив эту величину на  $0.001293 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ , получим, что  $1 \text{ Р} = 2.57976 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$ . Несистемной единицей мощности экспозиционной дозы является 1 Р/с. Если речь идет не о рентгеновском и  $\gamma$ -излучениях, используют такую единицу измерения экспозиционной дозы, как 1 фэр (физический эквивалент рентгена). 1 фэр – это экспозиционная доза любого ионизирующего излучения, создающего в 1 см<sup>3</sup> сухого атмосферного воздуха при нормальных условиях  $2.082 \cdot 10^9$  пар ионов.

Единицей поглощенной дозы в системе СИ служит Грей (Гр). 1 Грей равен поглощенной дозе ионизирующего излучения с энергией в 1 Дж, переданной облученному веществу массой 1 кг ( $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$ ). Мощность поглощенной дозы в системе СИ измеряется в Гр/с. Грей в секунду равен мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения, при которой за время в 1 секунду облученным веществом поглощается доза излучения в 1 Дж/кг. Несистемной единицей поглощенной дозы является рад, равный 100 эргам энергии ионизирующего излучения, поглощенной 1 граммом облученного вещества. Из определения следует, что  $1 \text{ рад} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/кг}$ , т. е.  $1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад}$ . Несистемная единица мощности поглощенной дозы – рад/сек.

Кроме понятий экспозиционной и поглощенной дозы, существует понятие эквивалентной дозы, когда речь идет о воздействии излучения на живую ткань, т. е. о биологической дозе. Эквивалентная (биологическая) доза измеряется в бэрах (бэр – биологический эквивалент рентгена) и равна произведению поглощенной дозы на переводной коэффициент. В зависимости от вида излучения он равен 100 бэр/Гр (1 бэр/рад) для рентгеновского излучения,  $\gamma$ - и  $\beta$ -лучей; 300 бэр/Гр (3 бэр/рад) для

медленных нейтронов; 1000 бэр/Гр (10 бэр/рад) для  $\alpha$ -лучей, быстрых нейтронов быстрых протонов; 2000 бэр/Гр (20 бэр/рад) для осколков деления ядер.

### 1.5. Источники ионизирующих излучений

Для получения информации о закономерностях действия ионизирующего излучения на оптические материалы образцы последних подвергаются облучению ионизирующим излучением тех или иных источников. Под источником ионизирующего излучения понимают объект, содержащий радиоактивный материал (такой *источник* называется *радионуклидным*), или техническое устройство, способное при определенных условиях испускать ионизирующее излучение. Радионуклидные источники бывают *закрытыми* и *открытыми*. В первом случае источник ионизирующего излучения имеет такую конструкцию, которая исключает контакт радиоактивного материала с окружающей средой, вследствие чего источник не загрязняет среду радиоактивным веществом и не причиняет вреда здоровью персонала, обслуживающего источник излучения. В отличие от этого конструкция открытого источника допускает контакт радиоактивного материала с окружающей средой и персоналом, поэтому не исключает радиоактивного загрязнения среды или причинения вреда персоналу.

*$\gamma$ -излучение.* Наиболее широко распространенными источниками  $\gamma$ -излучения для исследовательских и промышленных нужд являются *изотопные установки*, в которых используются такие изотопы, как  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs} + ^{137}\text{Ba}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ,  $^{170}\text{Tm}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ . В изотопных гамма-установках в качестве облучателей наиболее широко используются изотопы  $^{60}\text{Co}$  (средняя энергия квантов 1.25 МэВ) и  $^{137}\text{Cs}$  (0.663 МэВ), заключенные в ампулы из алюминия или нержавеющей стали.

По характеру задач, решаемых с помощью изотопных источников  $\gamma$ -излучения, различают:

- *установки для научных исследований;*
- *установки для полупромышленных исследований и технических экспериментов;*
- *установки для промышленной радиационной обработки различных объектов.*

Установки могут быть *универсальными* или *специализированными*, *стационарными* или *передвижными*, однако во всех случаях их эксплуатация регулярно контролируется специалистами Госатомнадзора и санитарно-эпидемиологической службы. Все типы изотопных установок независимо от их функционального назначения используют в качестве источников  $\gamma$ -излучения радиоактивные препараты, представление о которых дает таблица 1.1.

Таблица 1.1. Характеристики изотопных  $\gamma$ -препаратов.

Радиоактивный элемент	Активность, г-экв (мг-экв) Ra	Размеры, мм		Оболочка
		диаметр	высота	
$^{170}\text{Tl}$	0.002, 0.004 0.02, 0.1 0.5	4.5 7.5 12	5 8 10	алюминий
$^{75}\text{Se}$	0.05, 0.1 0.02, 0.1 0.5	7.5 12.5 16.5	9.5 12.5 16.5	алюминий
$^{192}\text{Ir}$	0.01, 0.1 0.5, 2.5 20	4.5 4.5 7.5	5 5 8	алюминий
$^{137}\text{Cs} + ^{137}\text{Ba}$	0.0001, 0.0005 0.001, 0.005, 0.01 0.05, 0.1, 0.5 2 10, 20	6 6 6 7.5 16.5	9 9 9 14 18.1	нержавеющая сталь
$^{134}\text{Cs}$	0.01, 0.5 2	7.5 12	8 10	алюминий
$^{152}\text{Eu}$	0.5, 1, 2	7.5	8	алюминий
$^{155}\text{Eu}$	0.0001, 0.0005 0.001, 0.005 0.01	7	27	алюминий
$^{60}\text{Co}$	(0.1, 0.25, 2.5) (0.5, 1, 2) (3.5) (2, 5, 10) 10, 30, 50	0.7 0.7 0.9 0.9 0.9	2 5, 10, 20 30, 50 10 20, 60, 100	без оболочек нержавеющая сталь – " – – " –

Поскольку количество ядер радиоактивного препарата уменьшается со временем по экспоненциальному закону в соответствии с уравнением 1.2, то и мощность экспозиционной дозы каждой изотопной установки со временем становится меньше, снижаясь за период полураспада источника (того или иного радионуклида) вдвое. Это приводит к тому, что для набора одной и той же экспозиционной дозы требуется увеличивать длительность облучения объекта по мере снижения мощности дозы источника. На практике мощность экспозиционной дозы установки измеряется через определенные промежутки времени, что дает возможность корректно осуществлять набор дозы облучения, требуемой для проведения

испытаний воздействия  $\gamma$ -излучения на те или иные объекты. Поскольку каждый из представленных в таблице 1.1 радиоактивных изотопов характеризуется своим периодом полураспада, разной будет и скорость снижения мощности экспозиционной дозы со временем эксплуатации.

По истечении определенного времени каждая изотопная установка должна быть разряжена. Это означает, что из нее работниками специализированных предприятий должны быть извлечены, вывезены спецтранспортом и утилизированы выработавшие свой временной ресурс радионуклидные препараты. Если при этом проверкой устанавливается возможность безопасной для обслуживающего персонала и окружающей среды эксплуатации ее остальных элементов и технологических узлов, то разряженная установка может быть оснащена новыми радионуклидными источниками  $\gamma$ -излучения и после получения разрешительных документов может эксплуатироваться и дальше. Если же указанная безопасность при ее дальнейшей эксплуатации обеспечена быть не может, установка должна быть демонтирована и заменена на новую.

Таблица 1.2 дает представление об отечественных экспериментальных и полупромышленных  $\gamma$ -облучательных установках.

Таблица 1.2. Характеристики экспериментальных и полупромышленных  $\gamma$ -облучательных установок.

Параметр	Количественная характеристика
Суммарная активность, г-экв Ra	20000 – 530000
Количество препаратов, шт	22 – 600
Высота активной части, мм	160 – 1900
Внутренний диаметр облучателя, мм	60 – 2100 до 7000
Максимальная мощность экспозиционной дозы излучения, Р/с	

Как следует из данной таблицы, представленные в ней установки позволяют проводить облучения объектов с диаметром до 2 100 мм и высотой до 1 900 мм. Более скромные возможности для облучения имеют установки для научных исследований (таблица 1.3)

Дешевыми, удобными и достаточно мощными источниками  $\gamma$ -излучения являются  ***$\beta$ -активные препараты***. Энергии  $\gamma$ -квантов таких источников не превышают, как правило, 3 – 4 МэВ. Использование  $\beta$ -активных препаратов в качестве источников  $\gamma$ -излучения становится возможным потому, что в большинстве случаев после  $\beta$ -распада материнского ядра ядро-продукт оказывается в возбужденном состоянии, переход из которого в стабильное приводит к испусканию  $\gamma$ -квантов.

Таблица 1.3. Характеристики научных  $\gamma$ -облучательных установок.

Параметр	Количественная характеристика
Радиоактивный изотоп	$^{60}\text{Co}$ , $^{137}\text{Cs}$
Суммарная активность, г-экв Ra	800 – 30000
Максимальная мощность экспозиционной дозы излучения в рабочем объеме, Р/с	55 – 550
Объем камер облучения, л	1 - 150

Характеристики изотопных источников  $\beta$ -излучения приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Изотопные источники  $\beta$ -излучения.

Радиоактивный изотоп	Активность, мКи	Диаметр активной части, мм
$^{147}\text{Pm}$	1 – 50	10 -50
$^{204}\text{Tl}$	100 – 1000	50
	5 – 25	10
	20, 40, 1000	20
$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	0.02 – 2000	10 – 50
$^{144}\text{Ce} + ^{144}\text{Pr}$	1 – 100	10 – 50
$^{106}\text{Ru} + ^{106}\text{Rh}$	1 – 100	10 - 50

Высокие мощности экспозиционной дозы  $\gamma$ -излучения (до  $1.5 \cdot 10^4$  Р/с) имеются у отработавших тепловыделяющих элементов мощных энергетических атомных реакторов. В тепловыделяющих элементах в процессе их работы в реакторе накапливаются в большом количестве высокоактивные продукты деления, которые эффективно захватывают нейтроны, необходимые для поддержания цепной реакции деления ядерного горючего. Такая конкуренция продуктов деления ядер урана за захват нейтронов делает тепловыделяющие элементы непригодными для дальнейшего использования в атомных реакторах. В спектре продуктов деления выделяется группа  $\gamma$ -квантов с энергией около 2 МэВ. Форма спектра  $\gamma$ -излучения определяется тем, сколько времени отработал тепловыделяющий элемент в реакторе и сколько времени он выдерживался

после облучения, какова величина нейтронного потока в нем во время работы.

Гамма-излучение может генерироваться также в ускорителях электронов при их взаимодействии с мишенью. Мощность экспозиционной дозы  $\gamma$ -излучения современного ускорителя электронов со средним током 1 мА и энергией ускоренных электронов от 30 до 40 МэВ составляет  $10^4$  Р/с на расстоянии 1 м от вольфрамовой мишени.

**Реакторное излучение.** Количественные характеристики облучения в атомном реакторе сильно зависят от того, в активной зоне или вне ее находится объект облучения. Как следует из таблицы 1.5, в реакторе можно набрать сверхбольшие дозы облучения за очень малые времена.

Таблица 1.5. Условия облучения в атомных реакторах.

Параметры облучения	в активной зоне	вне активной зоны
Плотность потока тепловых нейтронов, н/см <sup>2</sup> *с	$10^{12} - 10^{14}$	$10^7 - 10^{10}$
Плотность потока быстрых нейтронов, н/см <sup>2</sup> *с	$2.5 \cdot 10^{14}$	-
Мощность экспозиционной дозы $\gamma$ -излучения, Р/с	до $10^8$	$10^2$
Температура, °С	250 - 500	100

**Заряженные частицы.** Источниками заряженных частиц являются в основном ускорители. К ним, в частности, относятся **циклотроны**, на которых могут ускоряться протоны, дейтоны и  $\alpha$ -частицы до энергий 6 - 20, 12 - 40 и 24 - 80 МэВ, соответственно. На **синхроциклотронах** эти же частицы ускоряются до энергий 100 - 800 МэВ. **Генераторы Ван де Графа** позволяют разгонять протоны и дейтоны до энергий от 1 до 10 МэВ, а на **линейных ускорителях** протоны могут быть ускорены до энергий порядка 32 МэВ. Для ускорения электронов до разных энергий служат **бетатроны и микротроны**.

### 1.6. Ионизирующие излучения в космическом пространстве

Оптические приборы специального назначения должны функционировать не только на Земле, но и в космосе. Радиационная обстановка вне Земли сильно зависит от положения облучаемого объекта в космическом пространстве. При этом различают ионизирующие излучения Галактического и Солнечного происхождения, а также естественные и искусственные радиационные пояса Земли. Коротко остановимся на их описании.

### *Излучения Галактического и Солнечного происхождения.*

Космическое Галактическое излучение включает в себя первичные потоки корпускул (прежде всего протонов и электронов) и жесткого (т. е. высокоэнергетического)  $\gamma$ -излучения. Энергия электронов Галактического происхождения лежит в диапазоне от 5 до 100 ГэВ, а для протонов она достигает  $10^3$  ГэВ. Солнечное космическое излучение возникает в результате хромосферных вспышек на Солнце. Оно включает первичные потоки как высокоэнергетических ( $10 - 10^3$  ГэВ), так и низкоэнергетических (порядка кэВ) протонов,  $\alpha$ -частиц и электронов с энергиями до 100 МэВ при вспышках и до 100 эВ в отсутствие вспышек, а также рентгеновское и  $\gamma$ -излучение малой интенсивности. Протоны и электроны низких энергий входят в состав так называемого Солнечного ветра. Во время сильных Солнечных вспышек плотность потока протонов достигает  $10^6$  см<sup>-2</sup>\*с<sup>-1</sup>. Средняя продолжительность Солнечной вспышки составляет 1 сутки. Во время вспышек плотность потока протонов с энергией более 30 МэВ доходит до  $10^{10}$ , а с энергией более 5 МэВ – до  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>\*с<sup>-1</sup>. Интенсивность электромагнитного излучения с длинами волн от 0.2 до 0.6 нм во время Солнечной вспышки может в  $10^4 - 10^5$  раз превышать уровень потока, характерный для спокойного Солнца. С ростом длины волны это различие, однако, уменьшается.

Кроме первичного, важную роль в космическом пространстве играет вторичное ионизирующее излучение. Оно возникает из-за неупругого взаимодействия приходящих извне электромагнитных и корпускулярных излучений с атмосферой. Эти вторичные излучения возникают в следующих процессах:

1. ионизация атомов атмосферы под действием ультрафиолетового, рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, в результате которой образуются фотоэлектроны с энергией до 500 эВ и Оже-электроны с более высокой энергией;

2. ионизация атомов и молекул атмосферы под действием потоков ионосферных вторичных электронов с энергиями до 500 эВ;

3. торможение электронов на атомах и молекулах атмосферы с возникновением непрерывного по спектру потока тормозного рентгеновского излучения, а также характеристического рентгеновского излучения в *K*-линиях азота и кислорода, в *K*- и *L*-линиях аргона.

Рентгеновское излучение от места своего рождения распространяется как вверх (от Земли), так и вниз (в сторону Земли). В зависимости от энергии квантов доли тех и других изменяются в очень широких пределах (таблица 1.6). Как следует из этой таблицы, с ростом энергии доля квантов, распространяющихся в сторону Земли, сильно возрастает. Разумеется, эту особенность следует иметь в виду, проектируя расположение тех или иных оптических приборов на космическом корабле, тем более что с ростом энергии квантов возрастает глубина их

проникновения в оптический материал, а значит, и толщина окрашиваемого излучением приповерхностного слоя оптического материала.

**Таблица 1.6.** Зависимость долей потока рентгеновских квантов, распространяющихся от Земли и в ее сторону.

Энергия квантов, кэВ	Доля потока квантов	
	от Земли	в сторону Земли
1	0.446	0.554
10	0.349	0.651
50	0.213	0.787
100	0.151	0.849
200	0.096	0.904
300	0.072	0.928

**Радиационные пояса Земли.** Существуют естественные (внутренний и внешний) и искусственные радиационные пояса Земли. Их существование обусловлено наличием магнитного поля у Земли, попадая в которое, заряженные частицы (протоны и электроны) испытывают со стороны поля действие силы Лоренца и начинают двигаться вокруг Земли по замкнутым траекториям. Естественные радиационные пояса Земли образуются заряженными частицами космического происхождения, а искусственные – частицами, возникающими в результате высотных ядерных и термоядерных взрывов.

Внутренний радиационный пояс Земли формируется протонами с энергией до 700 МэВ и электронами с энергией от 20 кэВ до нескольких МэВ. Нижняя граница пояса находится на высоте 600 – 1500 км от поверхности Земли, а верхняя доходит до 10 тысяч километров. Максимум интенсивности наблюдается на высотах от 3.6 до 4.0 тысяч километров.

Во внешнем радиационном поясе Земли представлены протоны с энергиями до 60 МэВ и электроны с энергиями до 5 МэВ. Его нижняя граница совпадает с верхней границей внутреннего радиационного пояса, а верхняя находится на высотах от 60 до 85 тысяч километров от поверхности Земли. Интенсивность излучений внешнего радиационного пояса максимальна на высотах от 16 до 26 тысяч километров.

В состав искусственных радиационных поясов в основном входят электроны с энергиями до 10 МэВ. Такие пояса «живут» в течение нескольких месяцев после высотного ядерного или термоядерного взрыва. Поскольку в последние годы все страны, обладающие ядерным и термоядерным оружием, соблюдают мораторий на проведение таких взрывов, можно считать, что искусственных радиационных поясов в окрестностях Земли не существует, поэтому при оценке радиационной

обстановки на космическом корабле их можно не принимать во внимание, а учитывать только действие естественных радиационных поясов Земли.

**Экспозиционные дозы в околоземном космическом пространстве.**

Проектируя и эксплуатируя оптические устройства космического базирования, необходимо иметь представление об экспозиционных дозах в околоземном пространстве. Зная их и время действия излучений на оптический прибор, а также степень снижения пропускающей способности оптических материалов, из которых изготовлены оптические элементы прибора, при разных дозах облучения, можно оценить и степень снижения пропускающей способности оптического прибора в целом. Данные о дозах приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Экспозиционные дозы в околоземном космическом пространстве.

Тип излучения	Энергия, эВ	Годовая доза, Р		
		на поверхности	за слоем толщиной $10^{-2}$ кг/м <sup>2</sup> ( $10^{-3}$ г/см <sup>2</sup> )	за слоем толщиной 10 кг/м <sup>2</sup> (1 г/см <sup>2</sup> )
<b>Внутренний радиационный пояс</b>				
Протоны	$10^3 - 7 \cdot 10^8$	$10^{10}$	$10^9$	$10^5$
Электроны	$2 \cdot 10^4 -$	$10^{12}$	$10^{12}$	0
Тормозное излучение	$1 \cdot 10^6$ $2 \cdot 10^4 -$ $1 \cdot 10^6$	$10^5$	$10^5$	$10^5$
<b>Внешний радиационный пояс</b>				
Электроны	$2 \cdot 10^4 -$	$10^{11} - 10^{13}$	$10^{11} - 10^{13}$	$10^3$
Тормозное излучение	$5 \cdot 10^6$ $2 \cdot 10^4 -$ $5 \cdot 10^6$	$10^5 - 10^7$	$10^5 - 10^7$	$10^4 - 10^6$
<b>Излучения Солнечных вспышек</b>				
Протоны	$2 \cdot 10^7 - 10^9$	$10^3 - 10^4$	$10^3 - 10^4$	$10^2 - 10^3$
Электроны	$5 \cdot 10^4$	$10^5 - 10^7$	$10^5 - 10^7$	0
Тормозное излучение	$5 \cdot 10^4$	1 - 100	1 - 100	1 - 100
<b>Первичное космическое излучение</b>				
Протоны	$10^8 - 10^9$	1 - 10	1 - 10	1 - 10

Как видно из этой таблицы, практически все типы излучения, кроме тормозного излучения Солнечных вспышек и протонов первичного космического излучения, создают в околоземном космическом

пространстве достаточно высокие годовые экспозиционные дозы, следствием чего может быть сильное радиационное окрашивание элементов оптических приборов и даже выход по этой причине приборов из строя. С помощью защитного материала толщиной в  $10 \text{ кг/м}^2$  можно достаточно сильно ослабить протонное и электронное излучение радиационных поясов, в то время как тормозное рентгеновское излучение практически не ослабляется указанным слоем защитного материала. Заметим, что приведенному в таблице значению толщины в  $10 \text{ кг/м}^2$  отвечает реальная толщина в 3.85 мм для алюминия и 1.27 мм для железа (чтобы ее получить, надо толщину, выраженную в  $\text{кг/м}^2$ , разделить на плотность материала). Поэтому для обеспечения эффективной защиты человека и оптических приборов от тормозного рентгеновского излучения толщина слоя защитного материала должна превышать указанные значения, если, разумеется, это допустимо по весо-габаритным требованиям, предъявляемым к космическому кораблю в целом.

### **1.7. Механизмы взаимодействия $\gamma$ -излучения с веществом**

В основе механизмов взаимодействия  $\gamma$ -излучения с веществом лежат либо процессы рассеяния  $\gamma$ -излучения на электронах и ядрах среды, либо процессы превращения энергии первичного кванта в другие виды энергии. Различают два вида рассеяния. Во-первых, это *классическое упругое рассеяние*, при котором меняется лишь направление распространения  $\gamma$ -квантов, тогда как их энергия, а следовательно, и длина волны излучения остаются неизменными. Во-вторых, это *неупругое рассеяние*, при котором  $\gamma$ -квант после рассеяния имеет меньшую, чем первичный  $\gamma$ -квант, энергию, а длина волны рассеянного  $\gamma$ -кванта превышает таковую первичного кванта. Примером неупругого рассеяния может служить Комптон-эффект. При фотоэффекте и эффекте образования пар часть энергии первичного  $\gamma$ -кванта или всю ее уносят образующиеся частицы – электроны или электронно-позитронные пары.

Если заряженная частица при прохождении через вещество теряет свою энергию на ионизацию атомов среды более или менее монотонно, то в случае фотонного излучения часть квантов при прохождении определенного слоя материала исчезает полностью, тогда как оставшаяся их часть может проходить через среду, не взаимодействуя с ней. Таким образом, кванты фотонного излучения в отличие от корпускул не имеют определенной длины пробега. Уменьшение интенсивности фотонного излучения с ростом толщины слоя материала происходит строго по экспоненциальному закону (см. уравнение 1.4). Как следует из рис. 1.3, в зависимости от энергии квантов преобладающим процессом взаимодействия излучения с веществом может быть фотоэффект, Комптон-эффект или эффект образования пар. Остановимся на более детальном описании этих процессов.

**Фотоэффект.** Под фотоэффектом понимают явление испускания электрона веществами при облучении их поверхности электромагнитным излучением. Честь открытия этого явления принадлежит Г. Герцу (1887 г.), а большой вклад в развитие теории фотоэффекта и в установление его закономерностей внесли А. Эйнштейн и А. Г. Столетов. Кстати, именно за теорию фотоэффекта А. Эйнштейн получил Нобелевскую премию, а вовсе не за свою знаменитую теорию относительности, как полагают многие.

Фотоэффект наблюдается тогда, когда квант электромагнитного излучения передает свою энергию ( $h\nu_0$ ) какому-либо электрону, находящемуся на той или иной атомной орбитали. Это приводит к ионизации атома и к испусканию электрона. Вероятность ионизации при этом зависит от энергии электромагнитного излучения, она особенно велика для той орбитали (оболочки), на которой энергия электрона близка к энергии квантов электромагнитного излучения. При малой энергии квантов электроны выбиваются только с наружных оболочек атомов, фотоны с большей энергией взаимодействуют с электронами глубинных оболочек. Удаление электронов с внутренних оболочек атомов ведет к возникновению положительно заряженных «дырок», так как один из протонов ядра перестает быть скомпенсированным тем электроном, который был выбит квантом фотонного излучения. При этом атом превращается в метастабильный ион, т. е. ион, длительно пребывающий в возбужденном состоянии. Образовавшиеся на внутренних оболочках «дырки» могут заполняться электронами с периферийных оболочек, и при каждом таком переходе электронов испускаются вторичные кванты электромагнитного излучения –  $\gamma$ -кванты или кванты рентгеновского излучения. Эти вторичные кванты в зависимости от их энергии также могут взаимодействовать с электронами наружных или внутренних оболочек, выбивая их (эффект Оже), такие электроны называются электронами Оже.

В соответствии с законом Столетова, число испускаемых при фотоэффекте электронов зависит от интенсивности электромагнитного излучения, а вот их энергия – нет, но она линейно растет с увеличением частоты падающего на вещество излучения. Энергетический баланс при поглощении кванта фотонного излучения может быть в самом общем виде представлен уравнением Эйнштейна:

$$h\nu_0 = P_1 + P_2 + W_{кин}, \quad (1.18)$$

где  $P_1$  – энергия ионизации атома,  $P_2$  – работа выхода электрона за пределы поверхности вещества,  $W_{кин}$  – кинетическая энергия испускаемого электрона. Значения  $P_1$  и  $P_2$  для ряда атомов приведены в таблице 1.8.

Как хорошо видно из данной таблицы, электрон может быть испущен веществом, если энергия падающих на него квантов электромагнитного излучения превосходит некоторое пороговое значение. Отсюда проистекает понятие **красной границы фотоэффекта** – той

минимальной энергии квантов, при которой реализуется фотоэффект. Так, например, красной границей фотоэффекта для серебра является энергия, равная 12.31 эВ, а для калия – 6.34 эВ. Соответствующие длины волн излучения равны 101 и 196 нм. Это значит, что фотонное излучение с длинами волн меньше указанных значений (УФ излучение вакуумного диапазона, рентгеновское и  $\gamma$ -излучение), вызовет испускание электронов с поверхности серебра и калия, а с длинами волн, превышающими их, – нет.

Таблица 1.8. Энергия ионизации и работа выхода.

Элемент	$P_1$ , эВ	$P_2$ , эВ
Ag	7.57	4.74
Li	5.39	2.4
Na	5.14	2.3
K	4.34	2.0
Cs	3.89	1.9
Si	8.1	–
P	11.0	–
O	13.62	–
W	–	4.5
Pd	–	5.0
Pt	–	5.3

**Комптон-эффект.** С ростом энергии квантов фотонного излучения эффективность фотоэффекта падает, более значимым становится Комптон-эффект. Если при фотоэффекте первичный  $\gamma$ -квант полностью теряет свою энергию при поглощении его атомом, то при Комптон-эффекте испускаемый атомом электрон уносит лишь некоторую ее часть, остальная же часть достается вторичному  $\gamma$ -кванту, который распространяется в другом направлении. Скорость электрона может быть рассчитана на основе закона сохранения импульса, с другой стороны, она может быть найдена и из закона сохранения энергии, поскольку кинетическая энергия испущенного электрона равна разности энергий первичного и вторичного (рассеянного)  $\gamma$ -квантов:

$$W_{кин} = h\nu_0 - h\nu_{рас}. \quad (1.19)$$

Вторичные  $\gamma$ -кванты могут производить дальнейшую ионизацию атомов за счет фотоэффекта. Поглощение  $\gamma$ -квантов, вызывающее Комптон-эффект, играет основную роль при энергиях порядка 2 МэВ.

**Эффект образования пар.** Как уже отмечалось, этот эффект наблюдается при более высоких энергиях, чем рассмотренные выше фотоэффект и Комптон-эффект, и – в отличие от них – первичный  $\gamma$ -квант взаимодействует не с электронами атома, а с его ядром. В результате этого взаимодействия возбужденное ядро испускает элементарные частицы с

противоположными зарядами – электрон и позитрон. Поскольку в этом процессе должна быть создана масса, равная удвоенной массе электрона, то существует энергетический порог – энергия фотона, эквивалентная этой массе. Она равна 1.02 МэВ. С ростом энергии первичных  $\gamma$ -квантов процесс образования пар становится все более важным. Электроны, рожденные в этом процессе, ведут себя так же, как и электроны, образовавшиеся при первых двух процессах. Они теряют свою энергию на ионизацию атомов вещества.

**Генерация электронно-дырочных пар.** Итак, как мы видели, в результате всех трех процессов взаимодействия  $\gamma$ -излучения с веществом появляются вторичные электроны. При этом в силу большой проникающей способности первичных  $\gamma$ -квантов образовавшиеся в веществе электроны распределяются в его объеме практически равномерно. Значит, равномерной оказывается и доза, получаемая веществом. Вторичные электроны вызывают следующие эффекты:

- 1). упругое рассеяние, при котором изменяется только направление движения электрона в среде;
- 2). переход электронов атомов среды на внешние оболочки;
- 3). испускание электронов с этих оболочек (ионизация атома).

Электроны следующих поколений (третичные, четверичные и т. д.) имеют энергию ниже той, которая была у вторичных электронов. Однако на начальных этапах ее оказывается достаточно для возбуждения атомов и их ионизации. Поскольку на внутренних оболочках электронов больше, постольку именно процесс испускания электронов с внутренних оболочек определяет вначале процесс рождения третичных электронов. Постепенно энергия образующихся электронов становится все меньше и меньше, пока она не достигает такого значения, при котором происходит возбуждение электронов только внешних оболочек. Такие электроны участвуют в образовании химических связей, т. е. являются валентными. Возбуждение валентных электронов приводит не к внешнему фотоэффекту, а к внутреннему: электрон выбрасывается из валентной зоны вещества в его зону проводимости, а в валентной зоне остается «дырка». Именно эта пара носителей заряда и оказывается ответственной за изменение многих функциональных свойств вещества. Именно их движение по объему вещества и их последующая локализация (захват) на соответствующих ловушках лежат в основе образования радиационных центров окраски в оптических материалах. Один первичный  $\gamma$ -квант рождает лавину электронов, которые создают огромное число электронно-дырочных пар, а затем – центров окраски, ответственных за снижение пропускающей способности оптических материалов.

## Глава 2. ЗОННАЯ СХЕМА, ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ И РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ

В самом конце предыдущей главы мы воспользовались понятиями валентной зоны и зоны проводимости вещества, даже не задумываясь о том, всегда ли применимы эти понятия. В самом деле, они были введены в научный обиход для описания свойств таких материалов, как кристаллы, которые характеризуются высокой степенью пространственной упорядоченности расположения атомов в объеме этого класса веществ. В случае кристаллов, как известно, соблюдается трансляционная симметрия: перемещение (трансляция) выбранного элементарного структурного фрагмента вдоль ребер элементарной ячейки на расстояния, кратные их длинам, приводит к фрагменту с точно таким же взаимным расположением атомов. Естественно, возникает вопрос о том, можно ли использовать представления о зонной схеме и для описания свойств такого класса оптических материалов, который представлен стеклами, если известно, что они отличаются неупорядоченностью своей структуры и если для них не соблюдается трансляционная симметрия. Далее, в конце главы 1 мы употребили термины «ловушки носителей зарядов», «центры окраски». Какова их природа в случае кристаллов и стекол, что между ними общего и в чем их отличие друг от друга? Дать ответы на эти и подобные им вопросы мы и попытаемся в данной главе.

### 2.1. Зонная схема кристаллов. Классификация дефектов их структуры

Как известно, энергия электрона в атоме может принимать не любые, а вполне определенные, дискретные значения, говорят, что она квантована, вследствие чего спектры поглощения и испускания энергии атомами являются линейчатыми. При образовании кристалла энергетические уровни атомов превращаются в зоны разрешенных для электронов состояний. Такие зоны отделены друг от друга областями энергий, в которых ни одна электронная атомная орбиталь не является разрешенной. В литературе области «запрещенных» энергий называются энергетическими щелями или *запрещенными зонами* (см. рис. 2.1). Эти зоны возникают в результате взаимодействия электронов с атомными остовами (ионами). Как это происходит в реальности, проще всего понять на примере образования щелочно-галогидных кристаллов из атомов щелочных металлов и галогенов.

При сближении названных типов атомов электроны из  $s$ -состояния щелочного металла переносятся на  $p$ -орбиталь атома галогена. Этому способствуют два обстоятельства. Во-первых, валентный электрон у атома щелочного элемента располагается на внешней  $s$ -орбитали, достаточно удаленной от ядра, вследствие чего сила электростатического притяжения  $s$ -электрона к ядру существенно ослаблена по сравнению с таковой для

электронов внутренних орбиталей. Такой электрон может быть легко отдан щелочным атомом. Подтверждением этого являются сравнительно низкие значения потенциалов ионизации (единицы эВ) у атомов щелочных элементов. Отдав внешний электрон, атом щелочного металла превращается в положительно заряженный катион со стабильной электронной конфигурацией атома благородного (инертного) газа, стоящего перед ним в таблице Д. И. Менделеева. Во-вторых, максимально возможное число электронов на  $p$ -орбитали любого атома, характеризующее максимальной стабильностью электронной конфигурации, равно 6, а у атомов галогена их по 5. По этой причине у них имеется по одной вакансии на  $p$ -орбитали, при заполнении которой электроном, отданным атомом щелочного металла, атом галогена превращается в отрицательно заряженный ион и также приобретает очень устойчивую электронную конфигурацию следующего за ним атома благородного газа. Два полученных стабильных иона притягиваются друг к другу силой электростатического притяжения. В случае, например, образования кристалла NaCl имеет место перенос  $3s$ -электрона Na (электронная конфигурация –  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$ ) на  $3p$ -орбиталь Cl ( $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^5$ ) с образованием ионов  $\text{Na}^+$  ( $1s^2 2s^2 2p^2$  – конфигурация Ne) и  $\text{Cl}^-$  ( $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6$  – конфигурация Ar).

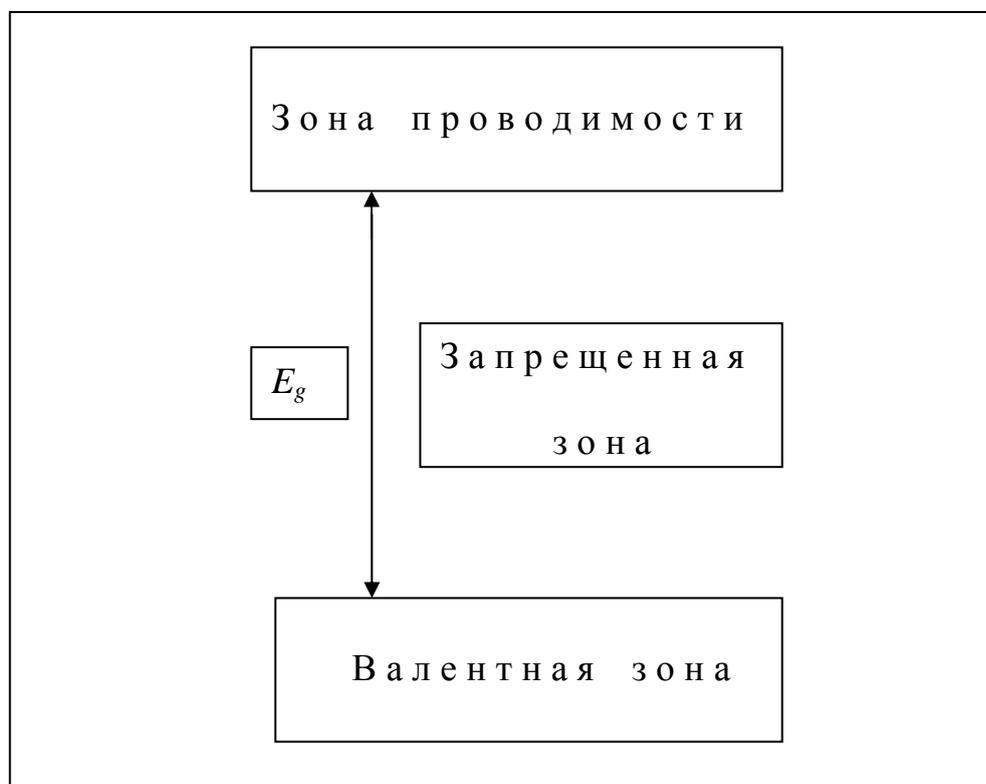


Рис. 2.1. Зонная схема кристалла.

Энергетические зоны в кристаллах не являются только математической абстракцией, они существуют и в действительности. Из-за наличия запрещенной зоны кристаллы прозрачны в определенных спектральных (энергетических) диапазонах. Табл. 2.1 дает представление о ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ) для основных щелочно-галогидных кристаллов. Данные, представленные в этой таблице, получены с использованием разных методик, которые дают отличающиеся друг от друга результаты, поэтому в таблице указаны диапазоны значений  $E_g$ , а не конкретные точные данные.

Таблица 2.1. Ширина запрещенной зоны щелочно-галогидных кристаллов.

Кристаллы	$E_g$ , эВ	Кристаллы	$E_g$ , эВ
Фториды		Хлориды	
LiF	10.9 – 14.5	LiCl	7.7 – 9.9
NaF	11.4 – 12.7	NaCl	7.4 – 10.4
KF	10.3 – 11.1	KCl	6.3 – 9.6
RbF	8.5 – 10.3	RbCl	6.1 – 8.3
CsF	5.8 – 10.0	CsCl	-
Бромиды		Иодиды	
LiBr	7.5 – 8.4	LiI	5.9 – 6.4
NaBr	6.4 – 7.7	NaI	5.8 – 5.9
KBr	6.0 – 8.0	KI	5.5 – 6.3
RbBr	5.9 – 7.3	RbI	5.6 – 6.4

Как следует из представленной таблицы, щелочно-галогидные кристаллы отличаются достаточно большой шириной запрещенной зоны, чем и объясняется их бесцветность (на энергетической шкале видимый диапазон оптического спектра находится в пределах от 1.77 до 3.10 эВ или от 400 до 700 нм).

Наличие запрещенной зоны является следствием упорядоченности структуры кристалла: электронные волны отражаются от плоскостей спайности кристалла (брэгговское отражение) и интерферируют друг с другом только при определенных значениях волнового вектора. Электростатическое поле, в котором в кристалле движется электронная волна, в силу упорядоченности расположения атомов является периодическим. Решением уравнения Шредингера для электрона при его движении в периодическом поле является так называемая функция Блоха

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) * U_k(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

В выражении 2.1 жирный шрифт указывает на векторную природу величин – волнового вектора  $\mathbf{k}$  и радиус-вектора  $\mathbf{r}$  точки, в которой находится электрон. Первый сомножитель в этом произведении есть уравнение

плоской волны, а второй отражает периодичность потенциального поля решетки. Решения уравнения Шредингера такого вида состоят из стоящих волн. Из таких решений можно составить волновой пакет, который будет представлять электрон, свободно распространяющийся в периодическом потенциальном поле, созданном атомными остовами.

Идеальный кристалл характеризуется строгим соблюдением трансляционной симметрии: как отмечалось, весь кристалл может быть построен путем трансляции элементарной ячейки в трех направлениях. Последнее означает, что физические свойства кристалла в некоторой точке пространства  $r$  точно воспроизводятся в любой другой точке, координаты которой удовлетворяют условию:

$$r + l = r + l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3, \quad (2.2)$$

где  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  – три некопланарных (т. е. несводимых друг к другу вектора), а  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$  – целые числа. В реальности, однако, структура кристаллов отличается от идеальной, представленной схематически на рис. 2.2. Как видно из этого рисунка, катионы и анионы изображены кружками разного размера, это никакая не ошибка, а, как правило, отражение реального соотношения размеров ионов щелочных элементов и галогенов. В самом деле, ионные радиусы (в Ангстремах) у них равны 0.78 ( $\text{Li}^+$ ), 0.98 ( $\text{Na}^+$ ), 1.33 ( $\text{K}^+$ ), 1.47 ( $\text{Rb}^+$ ), 1.65 ( $\text{Cs}^+$ ), 1.36 ( $\text{F}^-$ ), 1.81 ( $\text{Cl}^-$ ), 1.96 ( $\text{Br}^-$ ), 2.20 ( $\text{I}^-$ ). Любое отклонение от периодической структуры кристалла называется **точечным дефектом**. К обычным точечным дефектам относятся:

- **химически инородные примеси;**
- **вакансии (т. е. узлы кристаллической решетки, в которых нет атомов);**
- **атомы внедрения.**

Дефекты существенно влияют на функциональные свойства кристалла, вызывая появление окраски, люминесценции, изменение оптических и механических свойств, поэтому познакомимся с основными их типами.

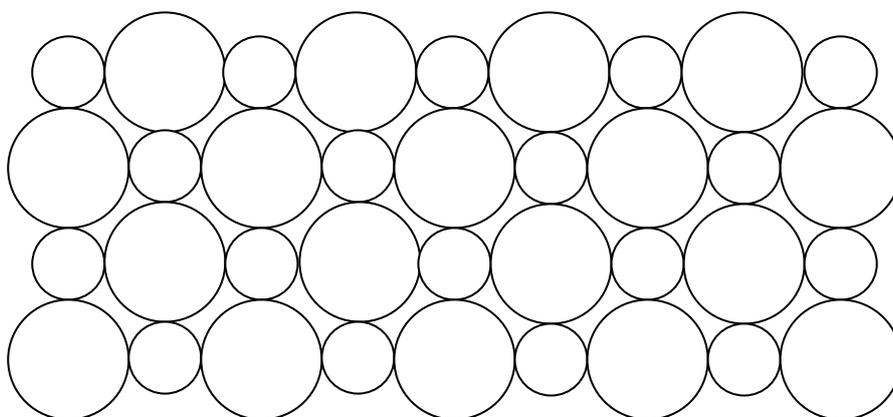


Рис. 2.2. Схема расположения ионов в идеальном кристалле (малые кружки – щелочные катионы, большие кружки – анионы галогена).

Простейший тип дефекта – **вакансия**. Различают вакансии по Шоттки, их 3 типа (рис. 2.3): 1). положительная вакансия; 2). связанная пара вакансий противоположного знака; 3). анионная вакансия.

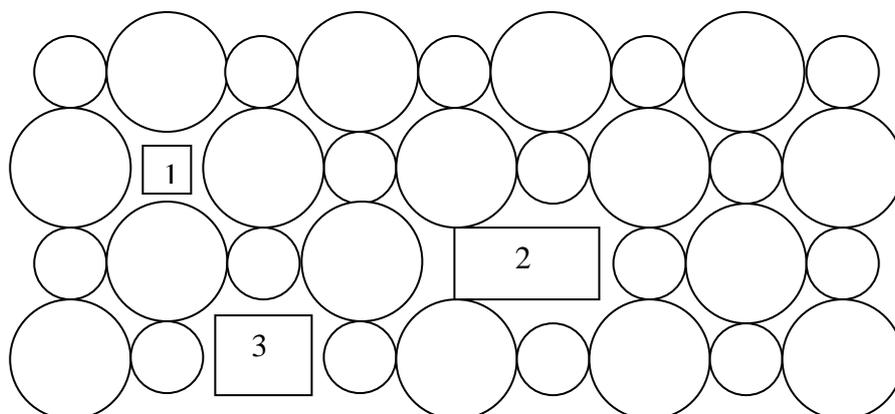


Рис. 2.3. Типы точечных дефектов по Шоттки (пояснения в тексте).

Вакансия по Шоттки создается при переносе атома из объема кристалла в узел на его поверхности. В кристаллах с плотной упаковкой при температурах, близких к температуре плавления, доля свободных узлов кристаллической решетки достигает  $10^{-3} - 10^{-4}$  [(0.1 – 0.01) %]. В ионных кристаллах числа вакансий разного знака одинаковы, что обеспечивает макроскопическую электронейтральность кристалла.

Другим типом точечных дефектов является **дефект по Френкелю** – атом, смещенный в междузвездие (отмечено стрелками на рис. 2.4). Дефекты по Шоттки в щелочно-галогенидных кристаллах более распространены, их образование понижает плотность кристалла, тогда как создание дефектов по Френкелю оставляет плотность кристалла неизменной, но структура кристалла в окрестностях дефектов сильно деформируется (рис. 2.4).

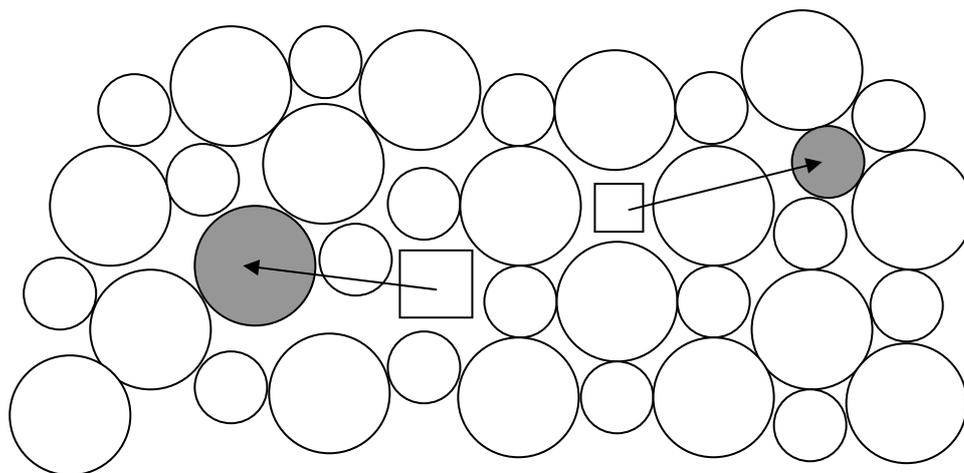


Рис. 2.4. Типы точечных дефектов кристалла по Френкелю.

Если в щелочно-галогидном кристалле (например, в KCl) какой-либо узел занимает инородный катион (например,  $\text{Ca}^{2+}$  вместо  $\text{K}^+$ ), то электронейтральность кристалла обеспечивается образованием катионной вакансии по соседству с ионом  $\text{Ca}^{2+}$ . В самом деле, отсутствие катиона  $\text{K}^+$  в узле решетки означает наличие нескомпенсированного отрицательного заряда, который как раз и нейтрализует один дополнительный положительный заряд, привнесенный в кристалл KCl ионом  $\text{Ca}^{2+}$ . Образование такой катионной вакансии в кристалле KCl при введении в него добавки  $\text{CaCl}_2$  подтверждается понижением плотности кристалла по сравнению с плотностью чистого KCl. Если бы катионная вакансия не образовывалась, то плотность должна была бы возрасти, так как кальций имеет более высокую атомную массу, чем калий.

## 2.2. Центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах

Как уже отмечалось, номинально чистые щелочно-галогидные кристаллы бесцветны. Появление у них окраски может быть вызвано:

- химическими примесями или добавками;
- избыточным количеством ионов металла по сравнению со стехиометрическим (т. е. отвечающим химической формуле кристалла) составом (можно, например, нагреть кристалл в парах щелочного металла и затем быстро охладить его: нагрев NaCl в парах Na делает кристалл желтым, KCl в парах K – красным);
- облучением кристалла ионизирующим излучением;
- электролизом кристалла.

**Центром окраски называется дефект кристаллической решетки, который поглощает видимый свет.** Появление окраски у кристалла означает, что в его запрещенной зоне появляются энергетические уровни, переходы электронов между которыми при облучении кристалла светом вызывают его поглощение. Известно, что появление вакансий анионов не приводит к окрашиванию щелочно-галогидных кристаллов, тогда как вакансии катионов вызывают их окраску.

Простейшими центрами окраски в кристаллах являются *F*-центры (от немецкого слова *Farbe*, означающего цвет, окраску). *F*-центры могут образовываться либо при нагревании кристалла в парах щелочного металла, либо в результате облучения. В спектре поглощения кристалла при этом обнаруживаются достаточно широкие полосы поглощения в видимой области спектра (табл. 2.2).

Как следует из этой таблицы, полосы поглощения у таких кристаллов, как LiF и NaF, полностью или частично находятся вне видимой области спектра, тем не менее и к ним отнесено понятие *F*-центров, которое изначально было введено только для характеристики видимой окраски кристаллов. В дальнейшем мы будем понимать под центрами окраски дефекты кристаллической решетки, которые приводят к

появлению дополнительной окраски во всей области прозрачности бездефектного кристалла, а не только в видимой части оптического диапазона электромагнитного излучения.

Таблица 2.2. Положение максимумов полос поглощения ( $E_{max}$ )  $F$ -центров в щелочно-галогидных кристаллах.

Кристалл	$E_{max}$ , эВ	Кристалл	$E_{max}$ , эВ	Кристалл	$E_{max}$ , эВ
LiCl	3.1	LiBr	2.7	LiF	5.0
NaCl	2.7	NaBr	2.3	NaF	3.6
KCl	2.2	KBr	2.0	KF	2.7
RbCl	2.0	RbBr	1.8	RbF	–
CsCl	2.0	CsBr	–	CsF	–

С помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было установлено, что  $F$ -центр представляет собой образование, состоящее из анионной вакансии, захватившей и удерживающей электрон (рис. 2.5). Модель эта была предложена де Буром. В пользу такой модели свидетельствует тот факт, что плотность окрашенных кристаллов ниже, чем таковая неокрашенных. При возникновении анионной вакансии (например, при прогреве кристалла в парах щелочного металла или при облучении) появляется вероятность захвата ею электрона, поскольку анионная вакансия в идеальном кристалле ведет себя как изолированный положительный заряд, который как раз и притягивает электрон.

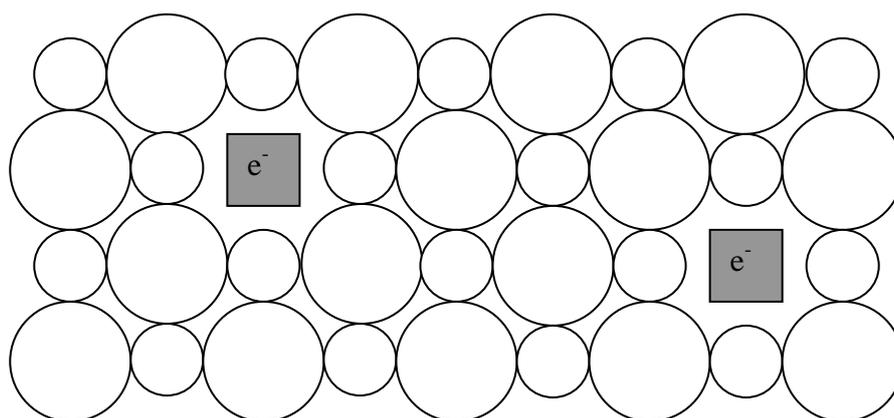


Рис. 2.5. Модель  $F$ -центра в кристалле по де Буру.

Кроме  $F$ -центров, в щелочно-галогидных кристаллах могут образовываться и другие типы электронных центров окраски (слово «электронный» в названии центра окраски означает, что дефектом структуры кристалла захвачен электрон). Так, если часть катионов в

кристалле замещается катионами другого щелочного металла, возникают центры окраски с двумя полосами поглощения –  $F_A$ -центры. Два соседних  $F$ -центра образуют  $M$ -центр, три  $F$ -центра –  $R$ -центр.

Помимо электронных, существуют, однако, и «дырочные» центры окраски, которые образуются при захвате дырок дефектами структуры кристалла. К наиболее известным дырочным центрам окраски относятся  $V_k$ -центры (один такой центр обозначен на рис. 2.6 прямоугольником).  $V_k$ -центр в хлоридном кристалле – это молекулярный ион  $(Cl_2)^-$ , расстояние между ядрами галоида в котором на (30 – 40) % меньше, чем расстояние между обычными соседними атомами галоида в бездефектном кристалле. Возникает  $V_k$ -центр при ионизации иона  $Cl^-$  под действием ионизирующего излучения или света, вызывающего электронные переходы «зона – зона», т. е. света с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны кристалла:

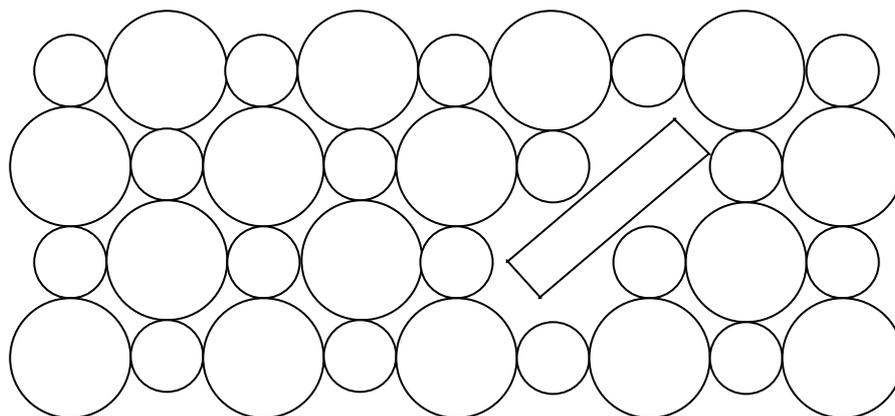


Рис. 2.6.  $V_k$ -центр в щелочно-галоидном кристалле.

Возникающий нейтральный атом  $Cl^0$  неустойчив и в процессе релаксации (перестройки решетки) образует с соседним ионом  $Cl^-$  молекулярный ион  $(Cl_2)^-$ , который оказывается достаточно устойчивым:



Таблица 2.3 дает представление о полосах поглощения  $V_k$ -центров.

Могут возникать гетероядерные  $V_k$ -центры смешанного состава типа  $X^+Y^-$  (например,  $BrCl^-$ ), где  $X$  – основной галоген,  $Y$  – примесный или намеренно введенный галоген другой природы.  $V_k$ -центр, локализованный рядом с катионной вакансией, называется  $V_F$ -центром,  $V_k$ -центр, у которого один из соседних катионов замещен более легким, –  $V_{KA}$ -центром.

### 2.3. Методы исследования центров окраски

Если мы говорим о возникновении центров окраски в матрице кристалла в результате его облучения, естественно возникает вопрос и о

том, каким образом исследуются свойства электронных и дырочных центров окраски. К наиболее распространенным методам исследования радиационных центров окраски относят *метод электронного парамагнитного резонанса* и *абсорбционный метод*.

Таблица 2.3. Положение максимумов полос поглощения ( $E_{max}$ )  $V_k$ -центров в щелочно- и щелочноземельно-галлоидных кристаллах.

Кристалл	$E_{max}$ , эВ	Кристалл	$E_{max}$ , эВ	Кристалл	$E_{max}$ , эВ
LiF	3.56 и	LiCl	3.15	NaBr	3.22, 1.58 и 1.30
NaF	1.65	NaCl	3.28	KBr	3.22, 1.65 и 1.38
CaF <sub>2</sub>	3.38	KCl	3.40 и	RbBr	3.3
SrF <sub>2</sub>	3.88 и	RbCl	1.65	CsBr	3.16
BaF <sub>2</sub>	1.65	CsCl	3.40		
	3.80 и		3.25		
	1.65				
	3.69 и				
	1.65				

В чем суть метода электронного парамагнитного резонанса? При наличии неспаренных электронов (а именно такие электроны появляются при образовании электронно-дырочных пар, поскольку при этом происходит разрыв химических связей) вещество приобретает парамагнитные свойства, в частности, может наблюдаться электронный парамагнитный резонанс, который был открыт Е. К. Завойским. В основе этого явления лежит эффект Зеемана – способность магнитного поля расщеплять уровни энергии атома, обладающего магнитным моментом. В свою очередь магнитный момент атома зависит от наличия в его составе именно неспаренных электронов. Неспаренные электроны, обладая зарядом и моментом количества движения, ведут себя подобно маленькой магнитной стрелке. В магнитном поле атом приобретает дополнительную энергию  $\varepsilon$ , которая в соответствии с правилами квантовой механики может принимать ряд дискретных значений. Величина этой энергии пропорциональна напряженности магнитного поля  $H$ :

$$\varepsilon = g\mu_B H m_J, \quad (2.5)$$

где  $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-21}$  эрг\*Гс<sup>-1</sup> =  $9.27 \cdot 10^{-24}$  Дж\*Тл<sup>-1</sup> – орбитальный магнитный момент электрона (магнетон Бора);  $m_J$  – магнитное квантовое число;  $g$  – фактор магнитного расщепления, который иначе называется множителем Ланде или просто  $g$ -фактором. В случае одного неспаренного электрона возможны только две ориентации магнитного момента атома в магнитном поле, которым отвечают значения  $m_J = +1/2$  и  $m_J = -1/2$ . Им соответствуют

два значения энергии или два энергетических уровня, находящихся друг от друга на расстоянии

$$\Delta\varepsilon = g\mu_B H. \quad (2.6)$$

Если на систему, кроме постоянного магнитного поля, наложить переменное поле радиочастотного диапазона, то при частоте  $\nu = \Delta\varepsilon/h$  будут происходить переходы электронов между расщепленными уровнями, причем в результате большей заселенности нижнего уровня (в соответствии с распределением Больцмана) эти переходы наблюдаются в виде резонансного поглощения энергии радиочастотного поля, которое и называется электронным парамагнитным резонансом.

Для свободного электрона  $g = 2.0023$ , значит,  $\nu = g\mu_B H / h = 2.8 \cdot 10^6 H \text{ с}^{-1}$ , если  $H$  выразить в Эрстедах. Из-за влияния полей соседних атомов в случае локальных (или точечных) центров с неспаренными электронами значения  $g$ -фактора могут быть как больше, так и меньше 2.0023. Часто это позволяет судить о том, захватил ли акцептор дырку ( $g > 2.0023$ ) или электрон ( $g < 2.0023$ ). Кроме того, по интенсивности резонансного поглощения можно оценить концентрацию поглощающих центров.

В экспериментах переменной величиной обычно является напряженность магнитного поля  $H$ , а спектр парамагнитного поглощения имеет вид кривой, отвечающей зависимости первой производной поглощаемой энергии от  $H$  ( $dJ/dH$ ). В некоторых случаях в спектре ЭПР наблюдается сверхтонкая структура, обусловленная дополнительным расщеплением уровней при взаимодействии неспаренных электронов с ядерным магнитным моментом. Так как магнитный момент ядра зависит от его природы, то появляется возможность непосредственно судить о химическом составе центра.

В некоторых случаях центры окраски, содержащие неспаренные электроны, взаимодействуют друг с другом так, что происходит взаимная компенсация магнитных моментов. Это может помешать выявлению таких центров и установлению их природы методами магнетохимии. По этой причине данные, полученные методом электронного парамагнитного резонанса, целесообразно сопоставлять с данными абсорбционного метода. С помощью этого метода измеряются либо спектры пропускания исследуемых объектов до и после облучения, либо спектры их оптической плотности. В обоих случаях сопоставление спектров облученного и необлученного образцов позволяет получить спектр наведенного радиацией поглощения (спектр дополнительного или индуцированного поглощения). Рассмотрим возможности этого метода.

Прежде всего отметим, что вместо шкалы длин волн ( $\lambda$ ) при рассмотрении физических аспектов радиационного дефектообразования в оптических материалах иногда используются шкалы волновых чисел ( $\nu$ ) и энергий квантов ( $E$ ). Волновое число – это величина, обратная длине волны, измеряется оно в  $\text{см}^{-1}$ .  $8065.8 \text{ см}^{-1}$  равняется 1 эВ – единице

измерения энергии квантов. Для перевода длин волн ( $\lambda$ ) в энергии квантов ( $E$ ) можно пользоваться соотношением:

$$E(\text{эВ}) = 1.24/\lambda(\text{мкм}). \quad (2.7)$$

Спектры пропускания – зависимость пропускающей способности объекта от длины волны, волнового числа или энергии квантов:  $T(\lambda)$ ,  $T(\nu)$  или  $T(E)$ . Измеряют эти спектры на спектрофотометрах. На рис. 2.7 приведены спектры пропускания условного объекта до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения.

Поскольку на каждой поверхности раздела сред «воздух – стекло (кристалл)» отражается часть света (для материала с показателем преломления, равным 1.5, – около 4 % на одной поверхности при нормальном падении света на образец, т. е. около 8 % – на двух), то максимальное пропускание образца из-за так называемого Френелевского отражения света никогда не бывает равным 100 %, как это видно из рис. 2.7. Иногда в литературе приводятся спектры пропускания слоя кристалла той или иной толщины. В этом случае потери света на Френелевское отражение исключаются из рассмотрения, и тогда предельное пропускание может достигать значений, близких к 100 %.

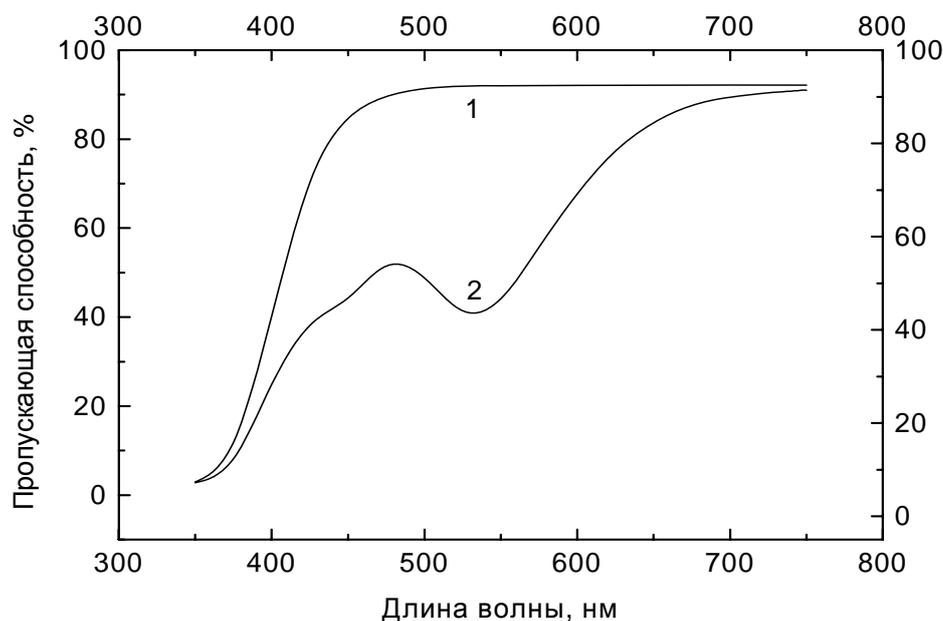


Рис. 2.7. Спектры пропускания условного образца оптического материала до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения.

Из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 2.7 становится понятно, в каком спектральном диапазоне и насколько сильно изменилась пропускающая способность образца в результате облучения. В частности, есть основание полагать, что в спектре наведенного радиацией поглощения условного образца имеются две полосы с максимумами приблизительно при 440 и

530 нм. При этом полоса с максимумом при 530 нм явно более интенсивная, чем полоса с максимумом при 440 нм. Такое сопоставление спектров пропускания оптических элементов, измеренных до и после облучения, полезно для прогнозирования пропускающей способности оптического прибора в радиационном поле и для выявления элементов, наименее устойчивых к действию ионизирующего излучения.

Удобной характеристикой для оценки радиационного окрашивания оптических материалов является приращение оптической плотности, вызванное излучением:

$$\Delta d(\lambda) = \lg(T(\lambda)_{необл.} / T(\lambda)_{обл.}). \quad (2.8)$$

Пользоваться приращением оптической плотности удобно потому, что оптическая плотность есть величина аддитивная. Это означает, что, если оптическая система состоит из  $n$  элементов и приращения оптической плотности каждого элемента известны, то приращение оптической плотности всей системы  $\Delta d_{(сист.)}$  просто равно сумме приращений  $\Delta d_i$ , характерных для отдельных элементов. Зная  $\Delta d_{(сист.)}$  и начальное светопропускание системы,  $T(\lambda)_0$ , можно легко определить ее пропускающую способность после облучения:

$$T(\lambda)_{обл.} = T(\lambda)_0 * 10^{-\Delta d_{(сист.)}}. \quad (2.9)$$

Если принять начальное светопропускание за 100 %, то его уменьшение за счет ослабления света радиационными центрами окраски по мере увеличения оптической плотности наведенного поглощения будет описываться кривой, представленной на рис. 2.8. Как следует из этого рисунка, снижение пропускающей способности на 10 % имеет место уже при значении  $\Delta d = 0.045$ , а на 50 % – при  $\Delta d = 0.3$ .

Спектр приращения оптической плотности может быть получен также путем вычитания спектра оптической плотности необлученного образца из аналогичного спектра образца, измеренного после облучения:

$$\Delta d(\lambda) = d_{обл.}(\lambda) - d_{необл.}(\lambda). \quad (2.10)$$

Иногда могут рассматриваться и спектры показателя наведенного поглощения

$$\Delta a(\lambda) = \Delta d(\lambda) / l, \quad (2.11)$$

где  $l$  – толщина исследуемого образца, выраженная в см.

Для визуальных приборов, кроме спектров пропускания, зачастую измеряется интегральное светопропускание образцов  $T_{\Sigma}$  с учетом кривой видности  $k(\lambda)$ , т. е. кривой спектральной чувствительности человеческого глаза (рис. 2.9). Для этого спектральная чувствительность фоточувствительного элемента измерительного прибора с помощью светофильтров сводится к кривой, представленной на этом рисунке. Измерив значения  $T_{\Sigma}$  до и после облучения, можно рассчитать значение интегрального приращения оптической плотности образца, вызванного облучением.

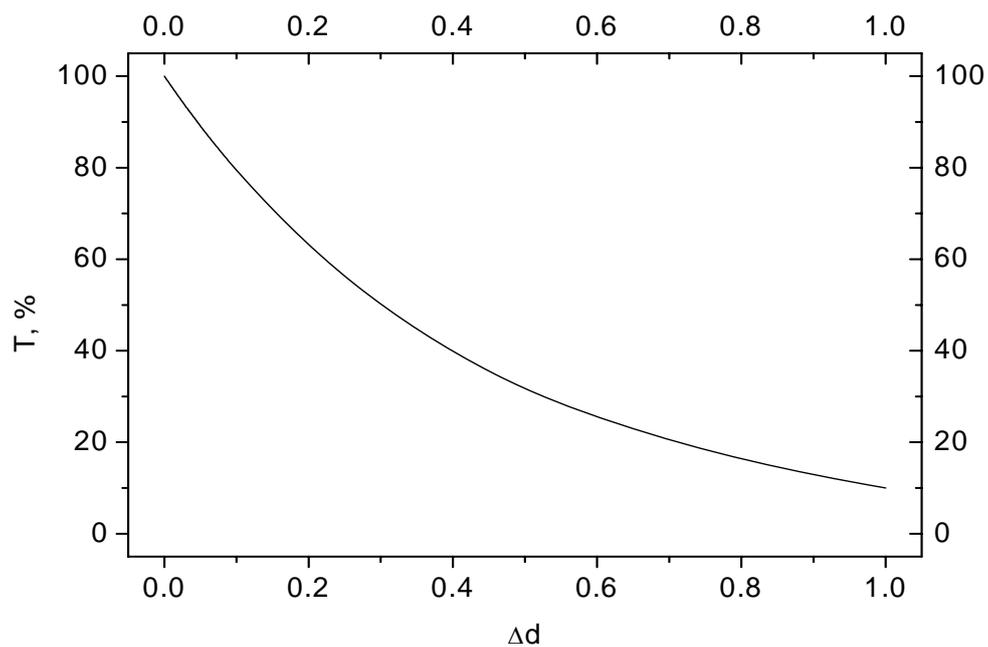


Рис. 2.8. Зависимость пропускающей способности слоя оптического материала от приращения оптической плотности наведенного облучением поглощения.

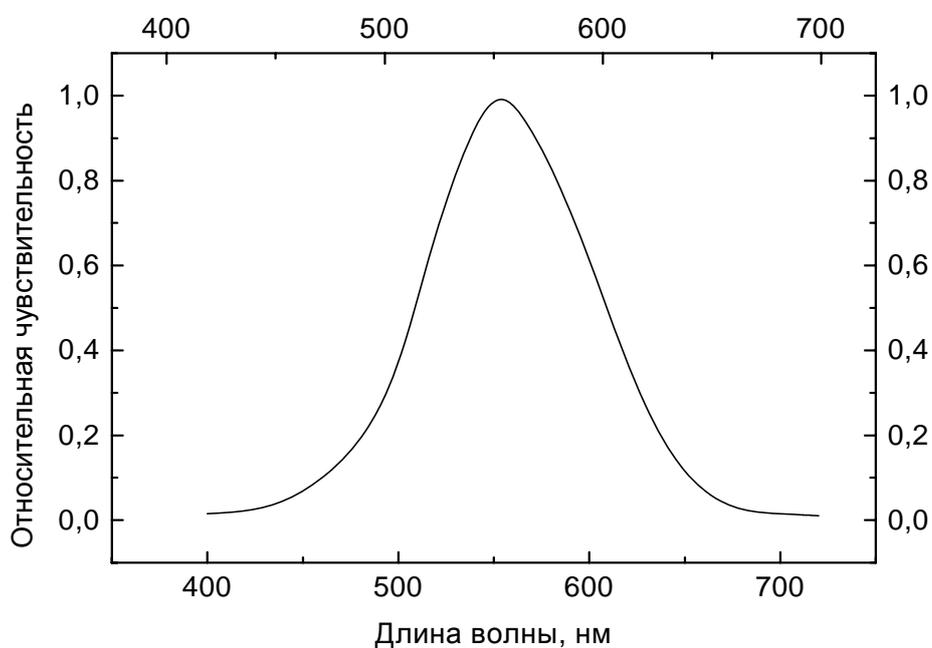


Рис. 2.9. Кривая спектральной чувствительности глаза человека.

## 2.4. Классификация оптических кристаллов и их радиационно-оптическая устойчивость

В разделе 2.2 были рассмотрены модели центров окраски дырочного и электронного типа в щелочно- и щелочноземельно-галлоидных кристаллах и были приведены данные о положении максимумов их полос поглощения. Эта информация не дает, однако, никакого представления о том, как выглядят полосы поглощения центров окраски в таких кристаллах, как отличаются друг от друга по чувствительности к ионизирующему излучению кристаллы разного химического состава, в какой степени они изменяют свою пропускающую способность под действием разных видов ионизирующего излучения. Рассмотрим эту информацию в настоящем разделе на примере наиболее распространенных оптических кристаллов, к числу которых относятся фториды лития, магния, кальция и бария ( $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ), а также лейкосапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Примесный состав кристаллов одного и того же химического состава зависит от способа их синтеза. Примеси поглощают оптическое излучение в тех или иных областях спектра, поэтому кристаллы, получаемые разными методами, отличаются друг от друга по спектрам пропускания. Примеси элементов переменной валентности могут принимать участие и в радиационно-стимулированных процессах, поэтому реальные спектры наведенного радиацией поглощения могут сильно отличаться от аналогичных спектров идеальных, беспримесных кристаллов. Для кристаллов одного и того же химического, но разного примесного состава различают кристаллы для УФ, видимой или ИК областей спектра, что указывается добавлением в обозначение марки кристалла букв У, В или И, соответственно. Марка кристалла в случае фторидных кристаллов указывается буквами ФЛ (фторид лития), ФМ (фторид магния), ФК (фторид кальция) и ФБ (фторид бария), а в случае лейкосапфира – буквой Л. Рассмотрим имеющиеся в нормативно-технической литературе данные о спектрах пропускания оптических кристаллов до и после облучения  $\gamma$ -квантами, протонами, электронами и реакторным излучением, а также о спектрах наведенного облучением поглощения.

**Облучение  $\gamma$ -квантами.** Для облучения использовался источник  $^{60}\text{Co}$  с мощностью экспозиционной дозы  $0.86 \cdot 10^4$  Р/с. Максимальная экспозиционная доза достигала  $10^8$  Р. Облучение производилось при комнатной температуре  $[(20 \pm 3) ^\circ\text{C}]$ . Измерения спектров пропускания образцов производились через 2 – 4 часа после окончания облучения.

На рис. 2.10 приведены спектры пропускания кристалла фторида лития марки ФЛ-У до и после облучения дозами в  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  и  $10^7$  Р. Из этого рисунка следует, что названный кристалл характеризуется высокой пропускающей способностью практически от границы ВУФ и УФ областей спектра.

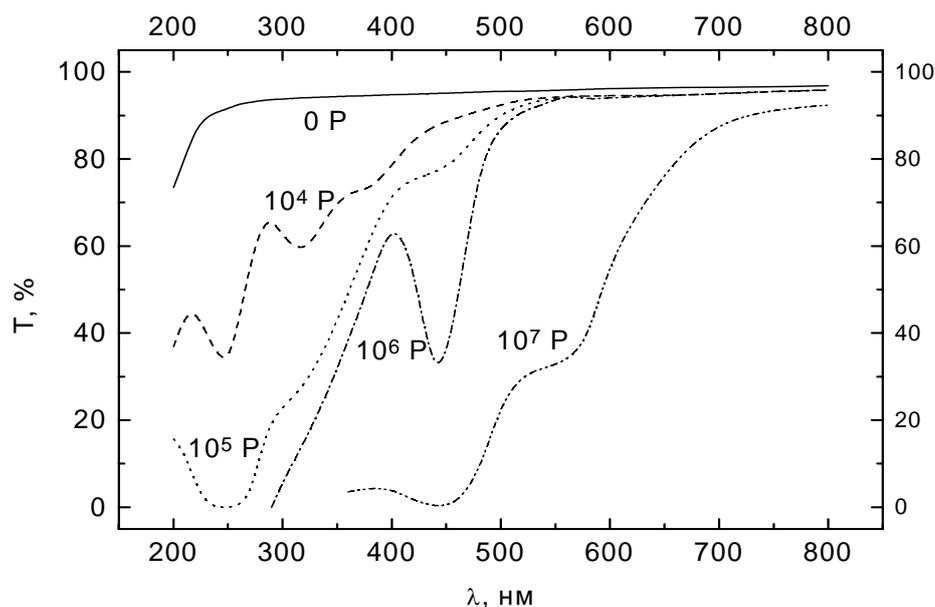


Рис. 2.10. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-У до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Далее, при дозе облучения в  $10^4$  P кристалл почти не изменяет свою пропускающую способность в области от 550 до 700 нм и демонстрирует незначительное ее снижение в области от 400 до 550 нм, тогда как в области от 200 до 400 нм он ее теряет более чем наполовину. При более высоких дозах ( $10^5$  и  $10^6$  P) степень снижения визуальной пропускающей способности становится все более ощутимой, а при дозе в  $10^7$  P кристалл ее практически полностью утрачивает. Судя по спектрам рис. 2.10, в спектре наведенного поглощения должны быть представлены полосы с максимумами при 248, 318, 380, 445 и 559 нм.

При рассмотрении рис. 2.10 обращает на себя внимание тот факт, что с ростом дозы облучения длинноволновая граница полупропускания кристалла LiF все дальше и дальше смещается в сторону ИК области. Это обусловлено тем, что интенсивность высокоэнергетических полос поглощения центров окраски [5.0 эВ (248 нм) и 3.9 эВ (318 нм)] в спектре наведенного поглощения выше, чем низкоэнергетических [2.79 эВ (445 нм) и 2.22 эВ (559 нм)], как это следует из рис. 2.11.

При малых дозах облучения низкоэнергетические полосы в спектре наведенного поглощения практически не выделяются, но при больших дозах их удается надежно зарегистрировать. Как растет с дозой облучения интенсивность полосы 2.79 эВ (445 нм), демонстрирует рис. 2.12. Если учесть, что ослабление пропускающей способности на 10 % имеет место при оптической плотности наведенного поглощения, равной 0.045 (см. уравнение 2.9 и рис. 2.8), становится понятно, почему кристалл LiF марки ФЛ-У имеет приемлемую радиационно-оптической устойчивостью в

области 2.79 эВ (445 нм) при дозах, лишь незначительно превышающих  $10^4$  Р. В отличие от этого в области максимума полосы 2.22 эВ аналогичное снижение пропускающей способности достигается при дозе примерно в  $10^6$  Р (см. рис. 2.11).

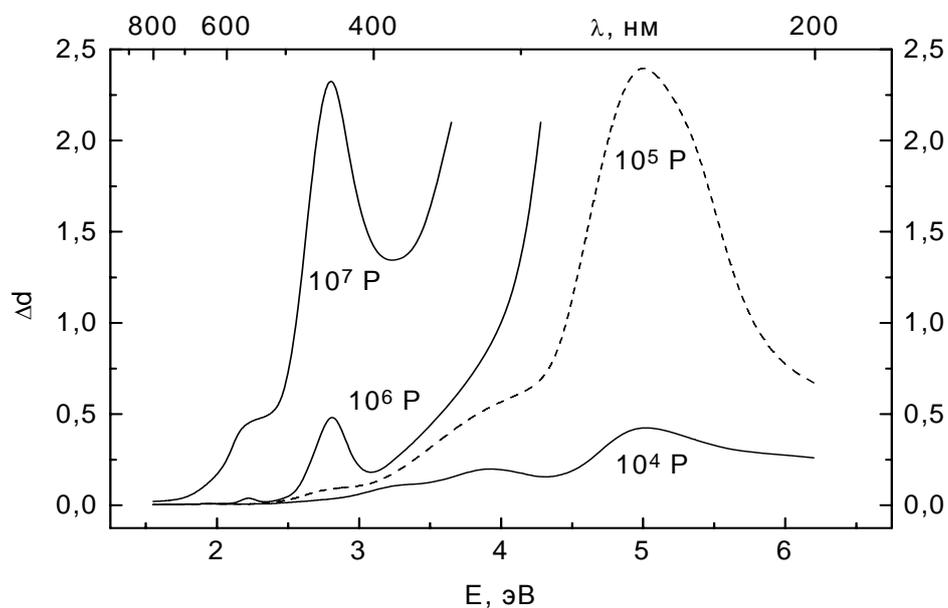


Рис. 2.11. Спектры наведенного поглощения слоя толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-У после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

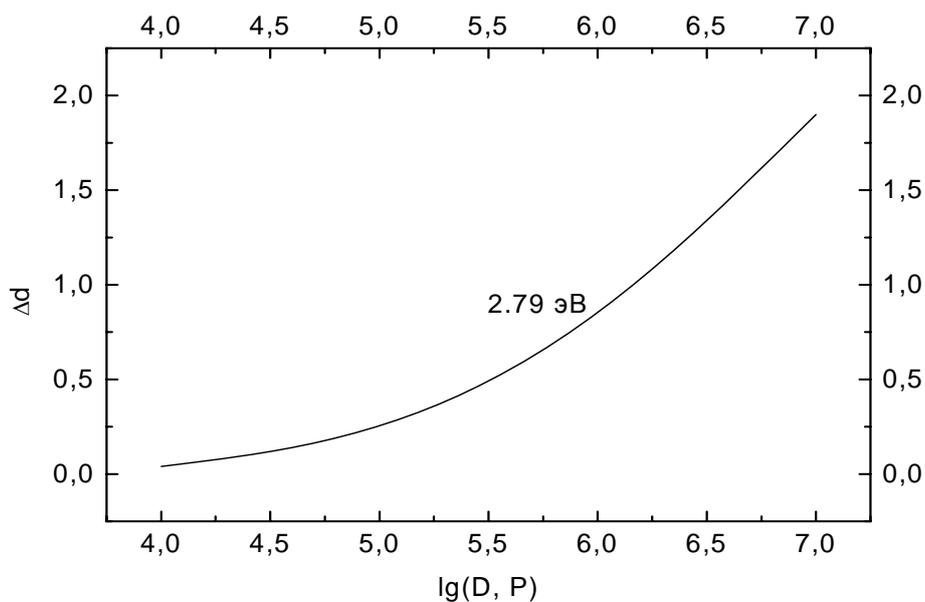


Рис. 2.12. Дозовая зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения 2.79 эВ в слое толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-У.

На рис. 2.13 представлены спектры пропускания кристалла LiF марки ФЛ-И до и после облучения. Сопоставление этих спектров с аналогичными спектрами кристалла LiF марки ФЛ-У (рис. 2.10) сразу выявляет отличие друг от друга как исходных спектров пропускания, так и спектров, зарегистрированных после облучения. Из рис. 2.13 следует, что максимальное начальное пропускание кристалла LiF марки ФЛ-И наблюдается в области длин волн, превышающих 550 нм. Именно поэтому данный кристалл не пригоден для использования в приборах для УФ или видимой областей спектра, но подходит для ИК-приборов. С учетом этого обстоятельства можно считать, что при дозах в  $10^5 - 10^6$  Р этот кристалл еще можно считать устойчивым к  $\gamma$ -излучению, но при более высоких дозах такое допущение теряет смысл: при дозе в  $10^7$  Р этот кристалл уступает по пропускающей способности на границе видимой и ИК-области спектра кристаллу LiF марки ФЛ-У.

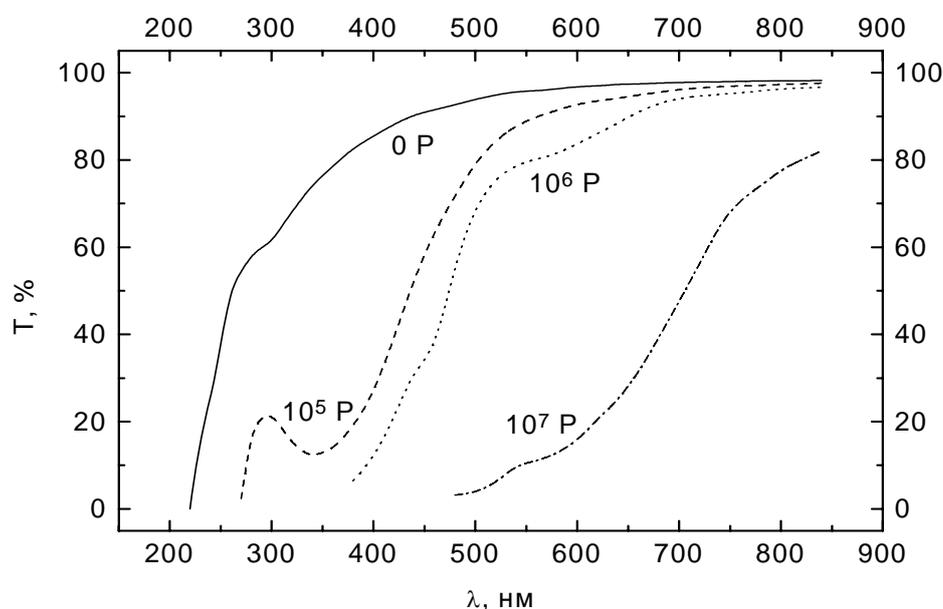


Рис. 2.13. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-И до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Структура спектров наведенного поглощения у кристалла ФЛ-И (рис. 2.14) также заметно отличается от таковой у кристалла ФЛ-У (рис. 2.11). Сразу обращает на себя внимание тот факт, что при одних и тех же дозах облучения полосы 2.22 и 2.79 эВ в спектре ИК-кристалла обнаруживаются лишь как слабые плечи на низкоэнергетическом крыле более интенсивной широкой полосы в области 3 – 4 эВ, тогда как в спектре УФ-кристалла они выражены очень отчетливо. Более того, полосы с максимумами при 2.22 и 2.79 эВ в кристалле ЛФ-У более интенсивны, чем в кристалле ЛФ-И. Далее, полоса в области 3 – 4 эВ у кристалла ФЛ-И заметно шире, чем у кристалла ФЛ-У. Есть основание полагать, что ее

природа в сравниваемых кристаллах различна. Скорее всего, все эти отмеченные отличия друг от друга спектров поглощения центров окраски кристаллов фторида лития ФЛ-У и ФЛ-И вызваны тем, что разные методы их синтеза приносят в матрицу кристаллов одного и того же состава различающиеся по набору и концентрациям примеси, которые могут принимать участие в радиационно-стимулированных процессах, составляя конкуренцию предшественникам центров окраски матрицы кристалла (собственным центрам) за захват носителей зарядов – электронов и дырок.

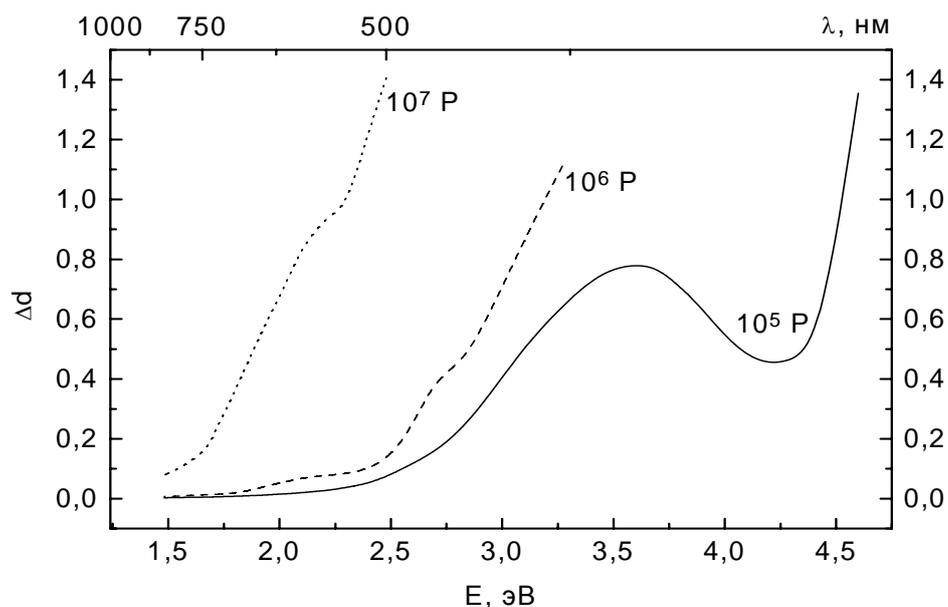


Рис. 2.14. Спектры наведенного поглощения слоя толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-И после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

На рис. 2.15 приведены спектры пропускания слоя кристалла фторида магния до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами. Анализ этого рисунка приводит к двум выводам. Во-первых, кристалл  $MgF_2$  обладает очень высокой пропускающей способностью в УФ области спектра. Во-вторых, именно в этой области радиационные ЦО в наибольшей степени ослабляют оптическое излучение, тогда как в видимой и ближней ИК областях спектра его ослабление незначительно. Это заключение подтверждается и рис. 2.16, на котором представлены спектры наведенного  $\gamma$ -излучением поглощения: в видимую область простирается лишь низкоэнергетическое крыло мало интенсивной полосы наведенного поглощения с максимумом при 3.3 эВ. Это обстоятельство выводит данный кристалл в разряд радиационно-стойких материалов для визуальных оптических приборов. Однако следует иметь в виду, что, кроме названной полосы, в спектре наведенного поглощения имеется интенсивная полоса с максимумом в области 4.8 эВ, а также монотонно нарастающее с ростом энергии квантов поглощение меньшей

интенсивности в области  $E > 6$  эВ. С учетом этих фактов следует признать, что в оптических приборах, предназначенных для формирования и передачи изображения в УФ области спектра, фторид магния можно использовать только при сравнительно низких экспозиционных дозах, явно не превышающих  $10^4$  Р.

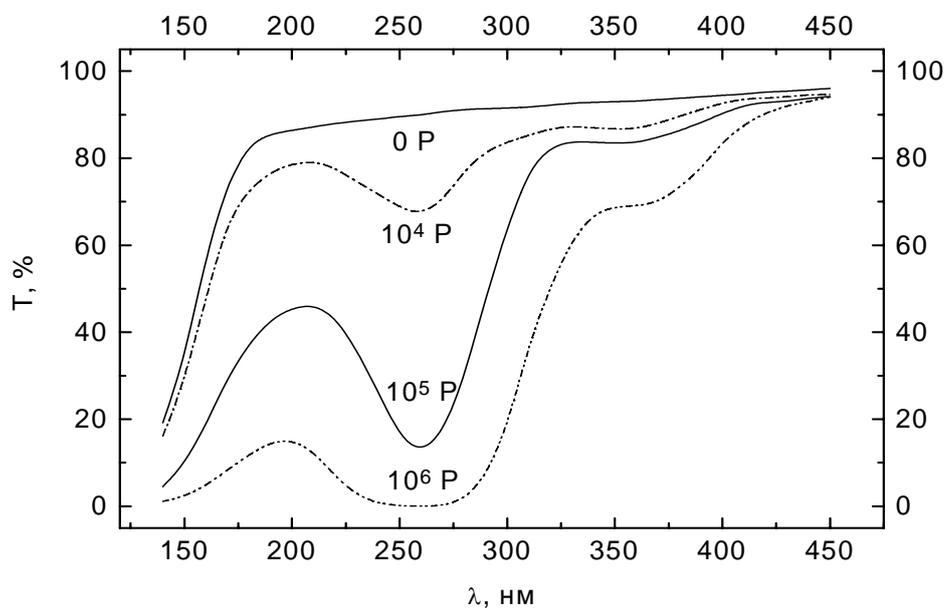


Рис. 2.15. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла MgF<sub>2</sub> до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

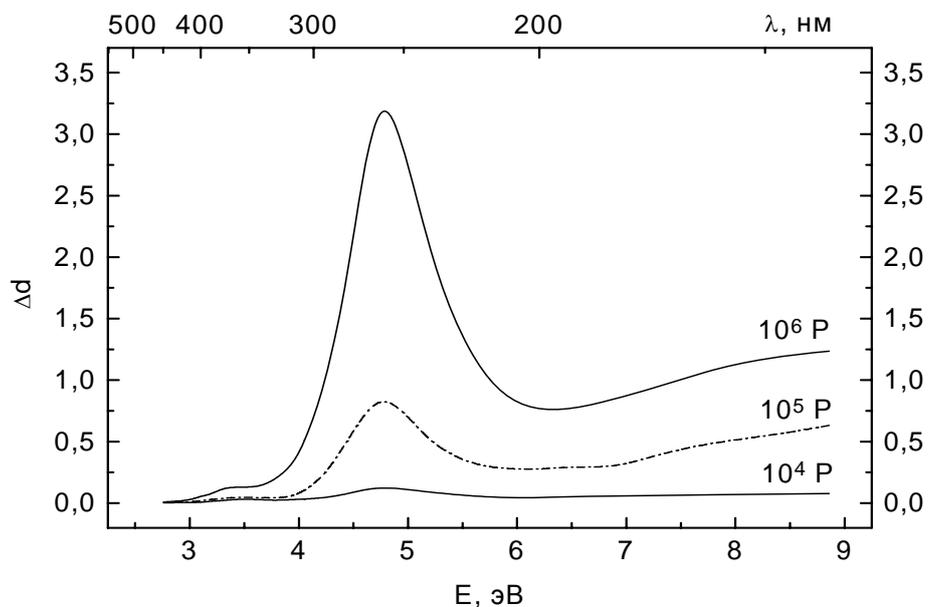


Рис. 2.16. Спектры наведенного поглощения слоя толщиной в 1 см кристалла MgF<sub>2</sub> после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Рис. 2.17 демонстрирует спектры пропускания слоя кристалла фторида кальция до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами. Следует отметить, что образцы кристаллов ФК-У, ФК-В и ФК-И характеризуются примерно одними и теми же спектральными кривыми, что, по-видимому, говорит о том, что при разных способах производства кристаллов в них реализуется примерно один и тот же набор примесей.

Из представленного рисунка следует, что кристаллы  $\text{CaF}_2$  характеризуются очень высокой начальной пропускающей способностью в диапазоне длин волн от 200 – 250 до 800 нм. Образующиеся радиационные центры окраски заметно ослабляют свет в области 600 нм, гораздо сильнее – в области 400 нм, но в наибольшей степени – на границе ВУФ и УФ диапазонов, т. е. при  $\lambda < 200$  нм. В спектральном диапазоне от 450 до 700 нм, т. е. практически во всей видимой области спектра, кристалл сохраняет приемлемую пропускающую способность при  $\gamma$ -облучении до доз порядка  $10^5$  Р. Иными словами, кристалл фторида кальция можно рассматривать как радиационно-стойкий материал, который может быть использован для изготовления оптических элементов визуальных приборов специального назначения.

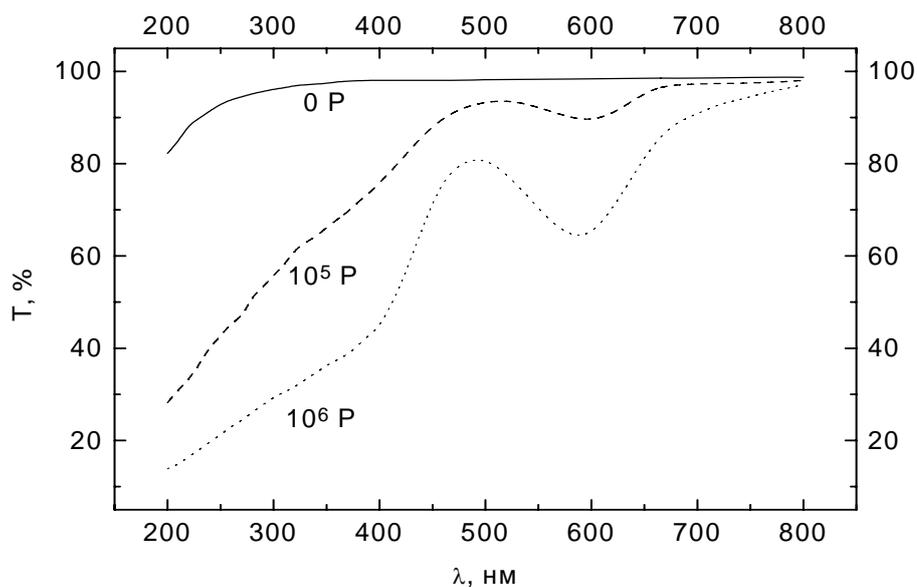


Рис. 2.17. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристаллов  $\text{CaF}_2$  марок ФК-У, ФК-В и ФК-И до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

В спектре наведенного поглощения кристалла фторида кальция наблюдаются полосы с максимумами при 2.1 (600 нм) и 3.1 эВ (400 нм), а также бесструктурное поглощение, интенсивность которого в более высокоэнергетической области спектра нарастает с энергией квантов (рис. 2.18). Как изменяется с дозой облучения наведенное поглощение в кристалле  $\text{CaF}_2$  на разных участках видимой области, показывает рис. 2.19. Видно, что в наименьшей степени ослабляется излучение с длиной волны

500 нм, что обусловлено наличием минимума в спектре наведенного поглощения как раз в этой области спектра (см. рис. 2.18).

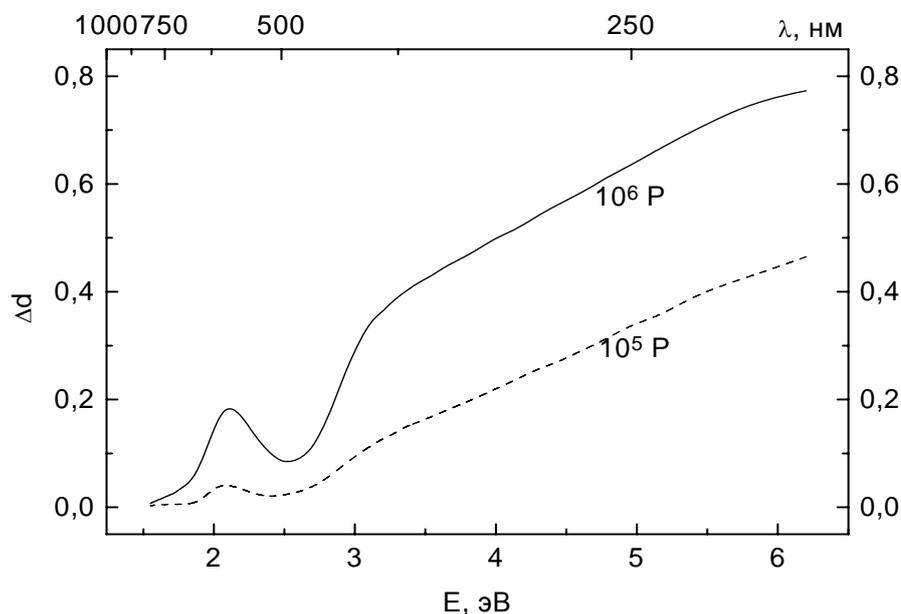


Рис. 2.18. Спектры наведенного поглощения в слое толщиной в 1 см кристаллов  $\text{CaF}_2$  марок ФК-У, ФК-В и ФК-И после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

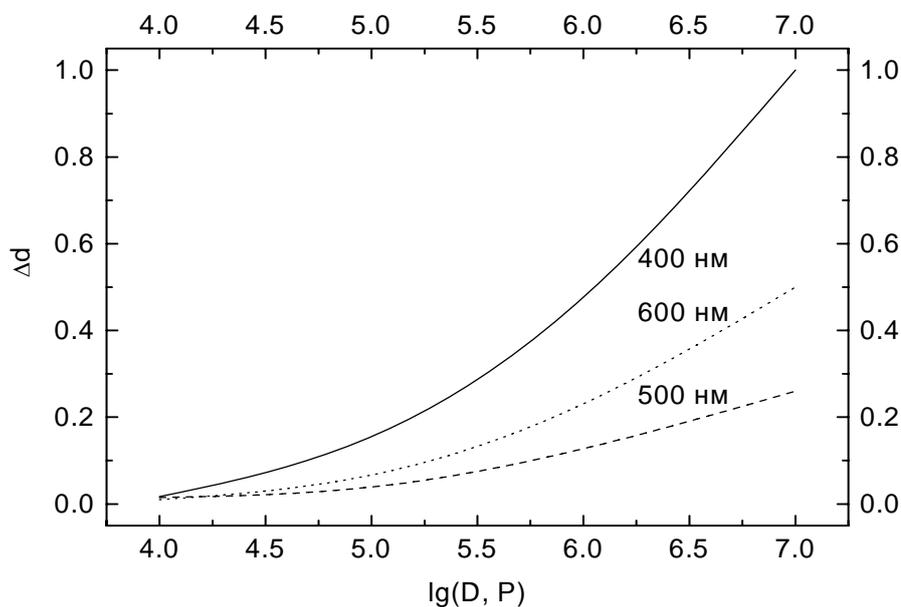


Рис. 2.19. Дозовые зависимости оптической плотности наведенного поглощения в слое толщиной 1 см кристаллов  $\text{CaF}_2$  марок ФК-И, ФК-В и ФК-У, измеренные на разных участках видимой области.

На рис. 2.20 приведены спектры пропускания УФ-кристалла фторида бария до и после облучения. Из этого рисунка видно, что названный

кристалл характеризуется высокой начальной пропускающей способностью при длинах волн, превышающих 200 нм. Можно также считать, что и радиационно-оптическая устойчивость этого кристалла достаточно высока, поскольку облучение при дозе в  $10^6$  Р уменьшает усредненную по видимой области спектра пропускающую способность всего процентов на 25 – 30.

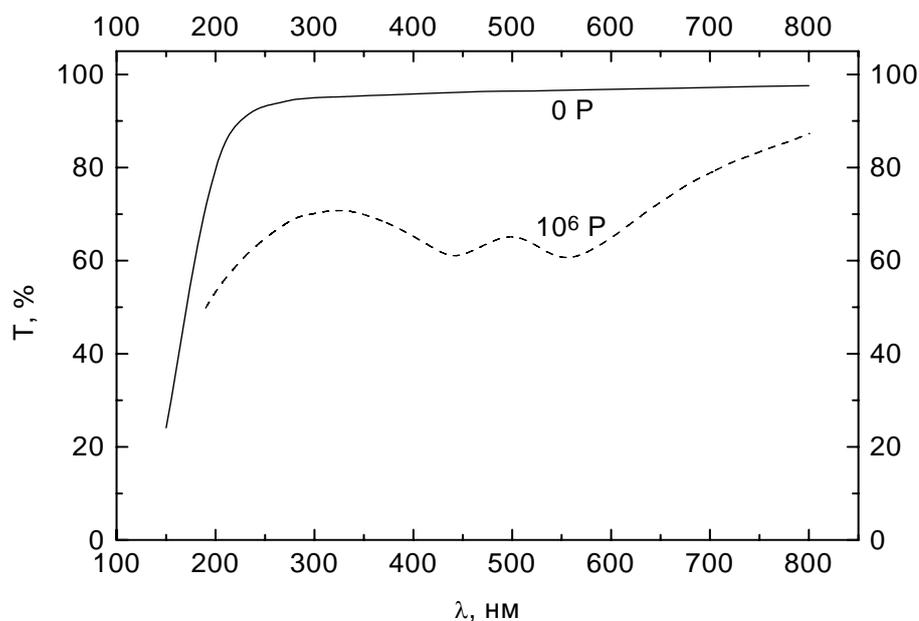


Рис. 2.20. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла BaF<sub>2</sub> марки ФБ-У до и после  $\gamma$ -облучения.

Вид спектра пропускания облученного  $\gamma$ -квантами УФ-кристалла фторида бария (рис. 2.20) говорит о том, что в спектре наведенного поглощения должны быть близко расположенные друг к другу полосы с максимумами при 440 (2.82 эВ) и 560 нм (2.22 эВ). Этот вывод хорошо подтверждается рис. 2.21. Однако, кроме этих полос, спектр наведенного поглощения кристалла ФБ-У содержит также нарастающее с ростом энергии квантов бесструктурное поглощение в области энергий, примыкающей к высокоэнергетическому крылу полосы 2.82 эВ. Интенсивность наведенного поглощения, измеренного в полосе 2.22 эВ, растет с логарифмом дозы практически по линейному закону, как об этом свидетельствует рис. 2.22: при увеличении дозы на 4 порядка значение оптической плотности наведенного поглощения возросло примерно в 4 раза. Следует, однако, отметить, что при сравнительно низкой дозе облучения ( $10^4$  Р) данный кристалл в видимой области спектра характеризуется более высокими значениями приращения оптической плотности, чем кристаллы фторида кальция (см. рис. 2.19). В то же время заметим, что УФ-кристалл фторида бария по радиационно-оптической

устойчивости в УФ области спектра заметно превосходит кристаллы фторида кальция (рис. 2.18) и особенно – фторида магния (рис. 2.16).

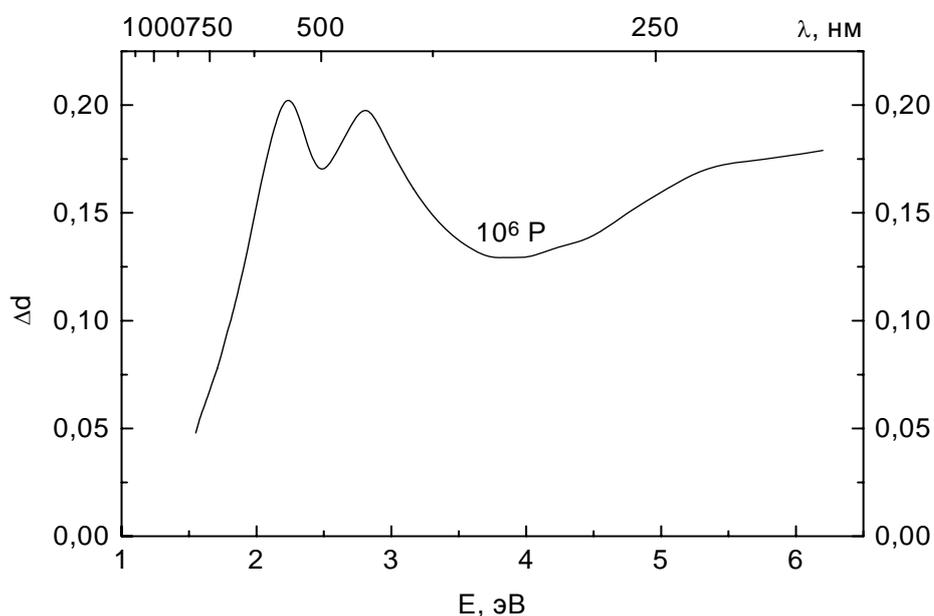


Рис. 2.21. Спектр наведенного поглощения в слое толщиной в 1 см кристалла ВаF<sub>2</sub> марки ФБ-У после γ-облучения.

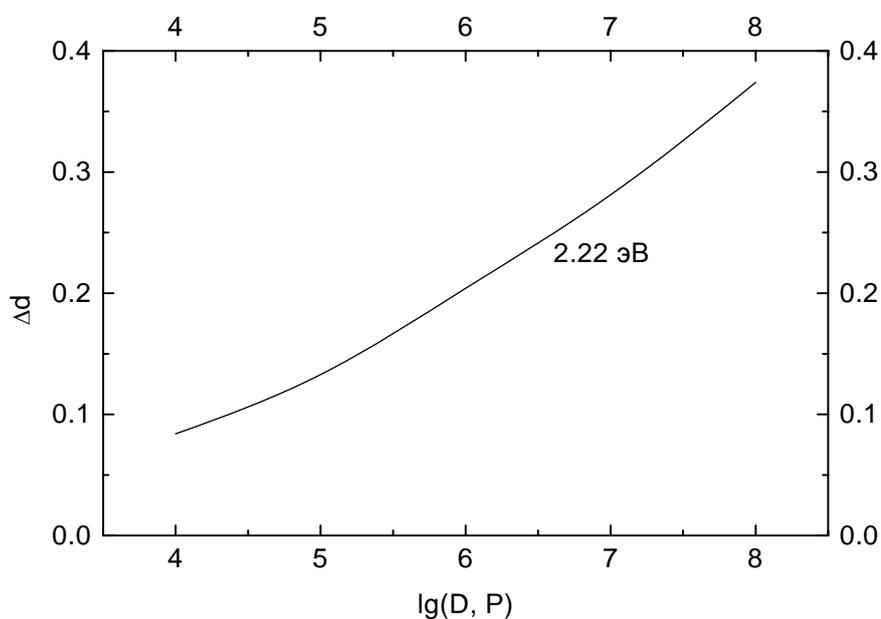


Рис. 2.22. Дозовая зависимость показателя наведенного поглощения в полосе 2.22 эВ в слое толщиной в 1 см кристалла ВаF<sub>2</sub> марки ФБ-У.

Как спектры пропускания (рис. 2.23), так и спектры наведенного поглощения (рис. 2.24) кристалла фторида бария марки ФБ-И сильно

отличаются от аналогичных спектров кристалла марки ФБ-У (рис. 2.20 и 2.21). Действительно, рис. 2.23 говорит, во-первых, о том, что в спектре поглощения радиационных центров окраски должны присутствовать полосы с максимумами в области 290 и 500 нм, а, во-вторых, что интенсивность у первой полосы должна быть многократно выше, чем у второй. Рис. 2.24 полностью подтверждает это предположение: в спектре наведенного поглощения наличествуют полосы с максимумами при 2.48 эВ (500 нм) и 4.28 эВ (290 нм), при этом интенсивность полосы при 4.28 эВ примерно на порядок превосходит такую же полосы с максимумом при 2.48 эВ. Кроме названных полос, на низкоэнергетическом крыле полосы 4.28 эВ угадывается плечо еще одной полосы, максимум которой располагается приблизительно при 3.75 эВ. И, наконец, следует указать на то, что в области энергий, превышающих 5 эВ, имеется очень интенсивная полоса наведенного поглощения, указать точное положение которой на шкале энергий не представляется возможным.

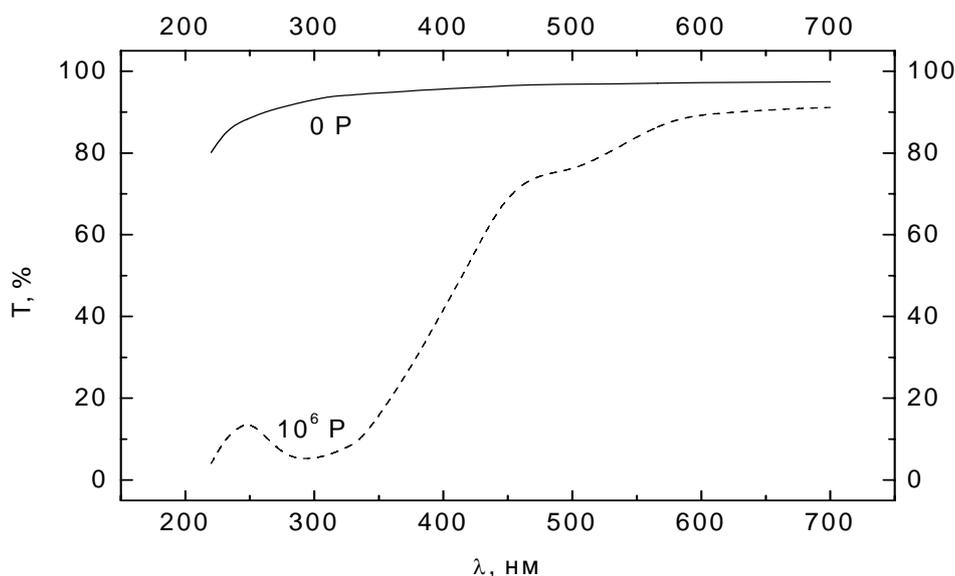


Рис. 2.23. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла ВаF<sub>2</sub> марки ФБ-И до и после  $\gamma$ -облучения.

С дозой интенсивность наведенного поглощения ИК-кристалла ВаF<sub>2</sub> растет медленнее, чем у УФ-кристалла того же химического состава (рис. 2.22). Так, в области 2.22 эВ значение  $\Delta d$  равно 0.04 при дозе в  $10^4$  Р, 0.07 при  $10^5$  Р, 0.13 при  $10^6$  Р, 0.18 при  $10^7$  Р и 0.25 при  $10^8$  Р. Это говорит о том, что ИК-кристалл фторида бария характеризуется более высокой радиационно-оптической устойчивостью в видимой области спектра, чем УФ-кристалл. В отличие от этого радиационно-оптическая устойчивость в УФ области спектра у кристалла ФБ-И (рис. 2.24) существенно ниже, чем у кристалла ФБ-У (рис. 2.21).

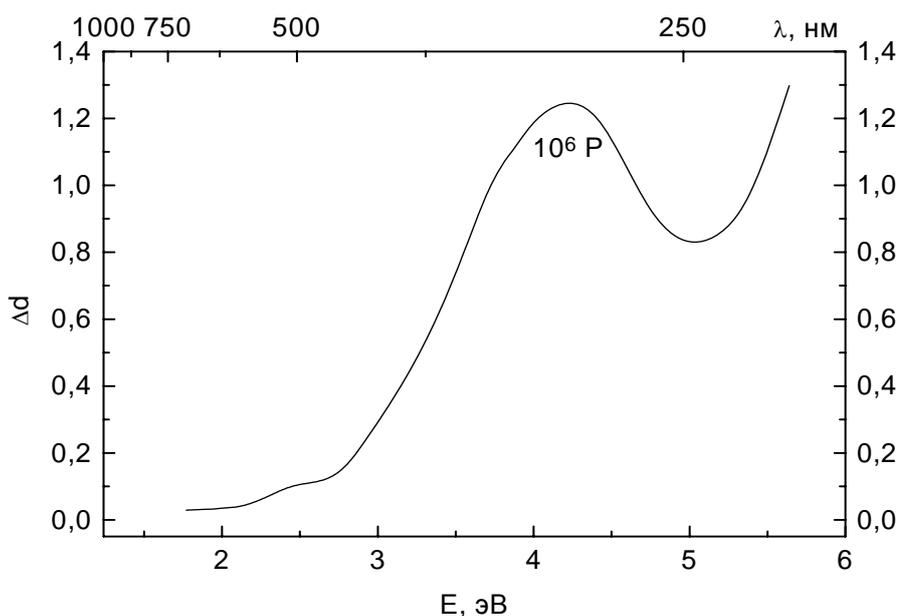


Рис. 2.24. Спектр наведенного поглощения в слое толщиной в 1 см кристалла BaF<sub>2</sub> марки ФБ-И после  $\gamma$ -облучения.

**Облучение протонами.** В зависимости от энергии частиц облучение образцов оптических кристаллов протонами производилось на разных ускорителях. Синхроциклотрон Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна) позволял получать протоны с энергией в 660 МэВ. Такой энергией обладают протоны первичного космического излучения, протоны Солнечных вспышек и наиболее высокоэнергетические протоны внутреннего радиационного пояса Земли. Плотность их потока составляла  $1.9 \cdot 10^{10}$  пр./см<sup>2</sup>\*сек, а температура образцов во время облучения не превышала 30 °С. Облучение кристаллов протонами с энергией 6.3 МэВ осуществлялось на циклотроне НИИ Ядерной физики МГУ им. М. В. Ломоносова с плотностью потока в  $2 \cdot 10^{10}$  пр./см<sup>2</sup>\*сек. Протоны таких энергий имеются во внутреннем радиационном поясе Земли. Температура образцов в ходе облучения была равна 20 °С. В обоих случаях варьированием продолжительности облучения набирались потоки от  $10^{12}$  до  $10^{14}$  пр./см<sup>2</sup>. Сказанное означает, что с помощью названных выше ускорителей имитировались условия облучения оптических материалов в околоземном космическом пространстве. Спектры пропускания облученных кристаллов измерялись через 2 месяца после облучения.

На рис. 2.25 и 2.26 представлены, соответственно, спектры пропускания и поглощения, наведенного облучением протонами, кристалла фторида лития марки ФЛ-И. Сопоставление этих спектров с аналогичными спектрами того же кристалла, представленными на рис. 2.13

и 2.14, сразу выявляет как наличие практически одних и тех же полос поглощения центров окраски, так и сильное отличие спектров друг от друга по структуре. Это говорит, по-видимому, о том, что относительные концентрации центров окраски разного типа в кристалле ФЛ-И при переходе от  $\gamma$ -облучения к облучению протонами заметно изменяются.

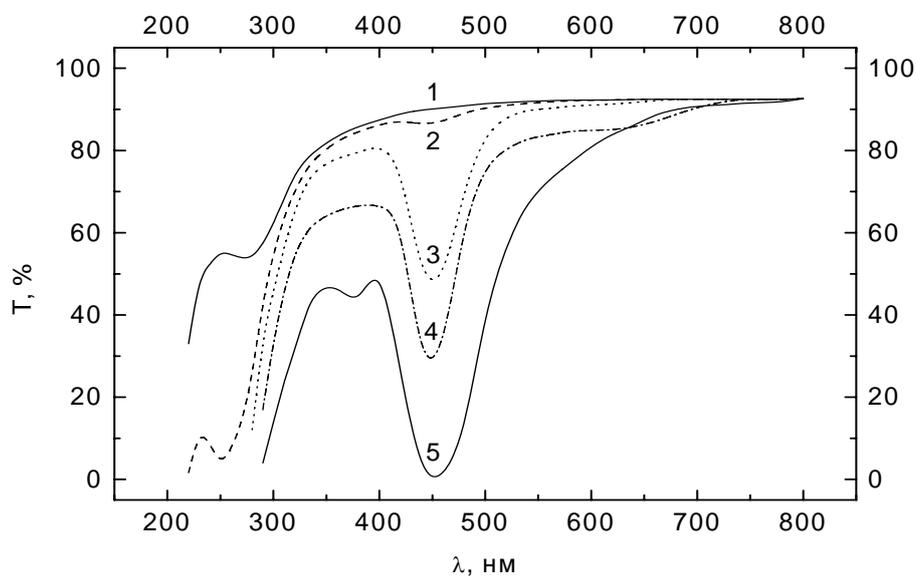


Рис. 2.25. Спектры пропускания кристалла LiF марки ФЛ-И толщиной в 1 см до (1) и после (2 - 5) облучения протонами с энергией в 6.3 (2 - 4) и 660 (5) МэВ и потоками  $10^{12}$  (2),  $10^{13}$  (3) и  $10^{14}$  (4 и 5) пр./см<sup>2</sup>.

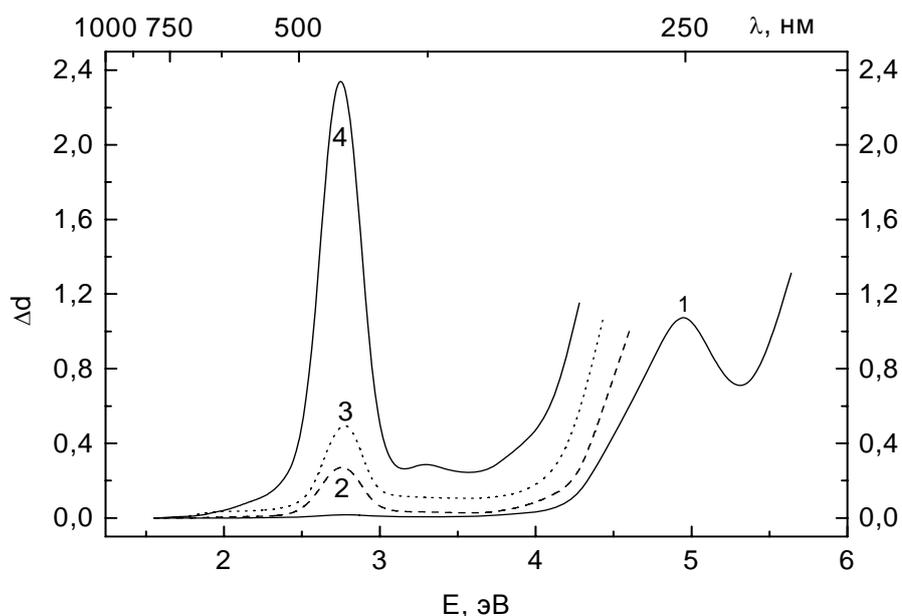


Рис. 2.26. Спектры наведенного поглощения кристалла LiF марки ФЛ-И толщиной в 1 см после облучения протонами с энергией в 6.3 (1 - 3) и 660 (4) МэВ и потоками  $10^{12}$  (1),  $10^{13}$  (2) и  $10^{14}$  (3 и 4) пр./см<sup>2</sup>.

В самом деле, как следует из рис. 2.26, при малом потоке ( $10^{12}$  пр./см<sup>2</sup>) протонов с энергией в 6.3 МэВ (кривая 1) наблюдается практически только одна полоса наведенного поглощения с максимумом при 4.9 эВ, интенсивность которой увеличивается с потоком. Полоса с максимумом при 2.79 эВ при потоке в  $10^{12}$  пр./см<sup>2</sup> едва угадывается, но при более высоких потоках (кривые 2 и 3) она становится преобладающей в широком спектральном диапазоне от 1.5 до 4.5 эВ. Полоса при 2.22 эВ практически не выделяется на фоне более интенсивной полосы с максимумом при 2.79 эВ.

Переход к облучению протонами с энергией в 660 МэВ приводит к резкому (практически в 5 раз) увеличению интенсивности полосы 2.79 эВ, что связано с увеличением глубины проникновения протонов в кристалл с ростом их энергии, а значит, и толщины окрашенного слоя.

На рис. 2.27 представлены спектры пропускания ИК-кристалла фторида бария до и после облучения протонами, а на рис. 2.28 – его спектры наведенного поглощения. Как и в случае фторида лития, одноименные спектры после облучения  $\gamma$ -квантами и протонами демонстрируют как общие детали, так и некоторые отличия. Действительно, в том и другом случаях облучения одинаковым является наличие в спектрах наведенного поглощения полос с максимумами при 3.7 и 4.2 эВ, а также низкоэнергетического крыла полосы с максимумом в области энергий с  $E > 5.5$ . В то же время спектр наведенного поглощения после облучения  $\gamma$ -квантами дополнительно содержит полосу с максимумом при 2.5 эВ, а после облучения протонами – полосы при 1.7 и 4.7 эВ.

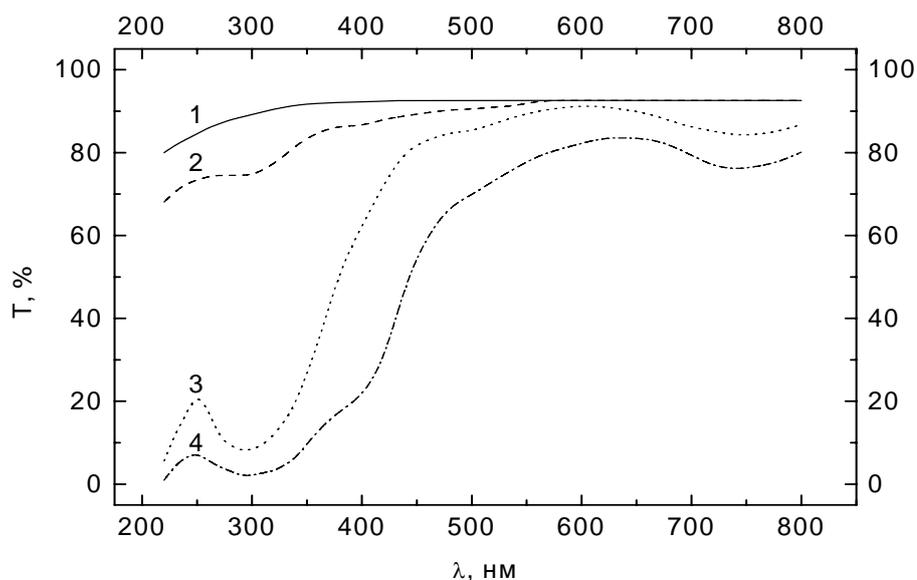


Рис. 2.27. Спектры пропускания образцов кристалла ВаF<sub>2</sub> марки ФБ-И толщиной в 5 мм до (1) и после (2 - 4) облучения протонами с энергией в 6.3 (2) и 660 (3 и 4) МэВ и потоками в  $10^{13}$  (2 и 3) и  $10^{14}$  (4) пр./см<sup>2</sup>.

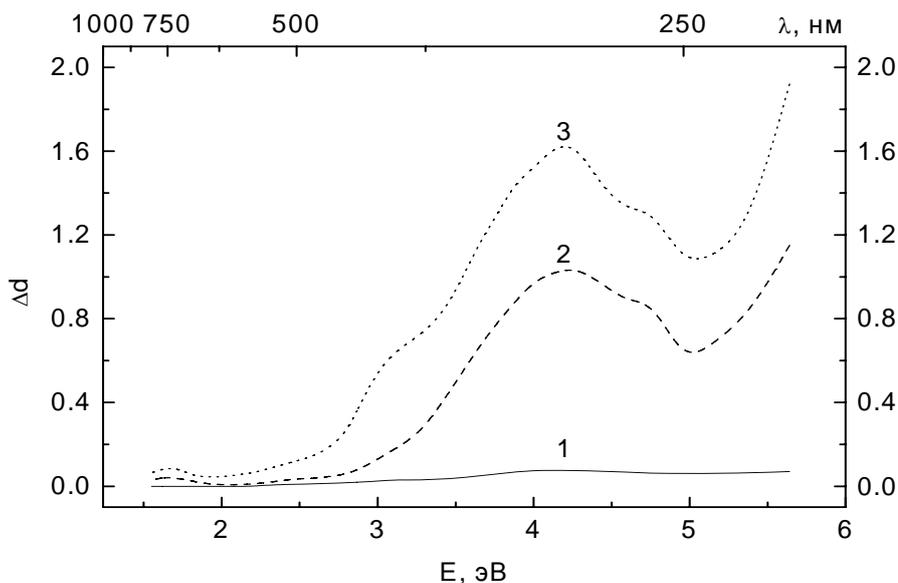


Рис. 2.28. Спектры наведенного поглощения образцов кристалла  $BaF_2$  марки ФБ-И толщиной в 5 мм после облучения протонами с энергией в 6.3 (1) и 660 (2 и 3) МэВ и потоками в  $10^{13}$  (1 и 2) и  $10^{14}$  (3) пр./см<sup>2</sup>.

Таким образом, номенклатура центров окраски, создаваемых во фториде бария протонами, заметно отличается от таковой, имеющей место при  $\gamma$ -облучении. Это говорит о том, что прогнозировать поведение оптических материалов в условиях облучения протонами, зная их поведение при  $\gamma$ -облучении, не совсем корректно. Для каждого вида облучения следует проводить испытания на устойчивость кристаллов к излучению, результаты которых только и можно использовать для прогнозирования их радиационно-оптической устойчивости к данному ионизирующему излучению.

Рис. 2.29 и 2.30 демонстрируют, соответственно, спектры пропускания и наведенного поглощения сравнительно тонкого кристалла лейкосапфира для случаев его облучения протонами и электронами. Анализ этих рисунков позволяет сделать несколько выводов.

Во-первых, эффективность окрашивания кристалла лейкосапфира при облучении протонами заметно выше, чем при облучении электронами. Действительно, приращение оптической плотности лейкосапфира после облучения протонами примерно в 2 раза больше аналогичной величины после электронного облучения. При этом важно отметить, что такое соотношение эффективностей окрашивания имеет место при том условии, что электронное облучение характеризуется более высокими значениями как энергии, так и потока частиц.

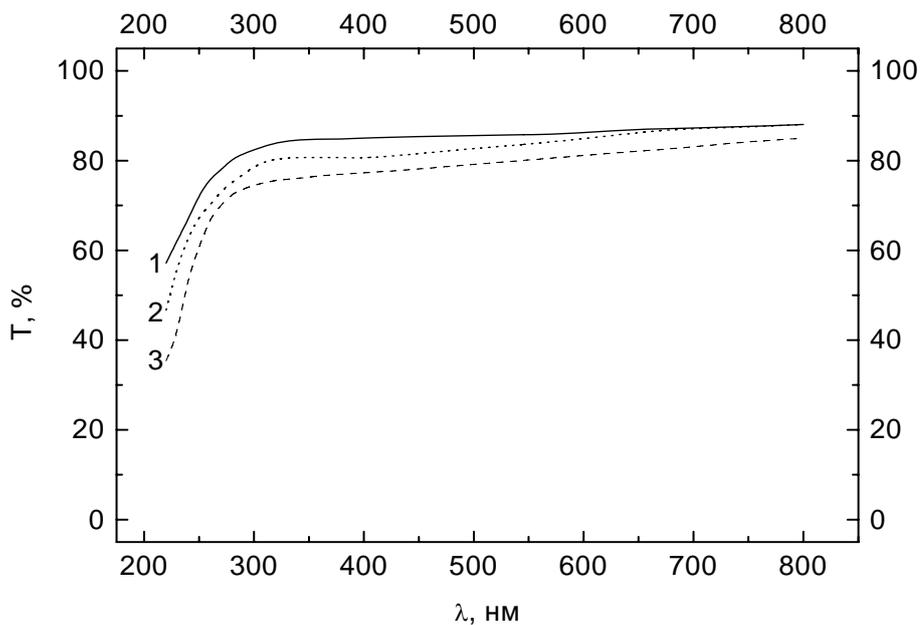


Рис. 2.29. Спектры пропускания кристалла лейкосапфира толщиной в 0.5 мм до (1) и после облучения (2 и 3) электронами с энергией 8.5 МэВ и потоком  $10^{14}$  эл./см<sup>2</sup> (2) и протонами с энергией в 6.3 МэВ и потоком в  $10^{13}$  пр./см<sup>2</sup> (3).

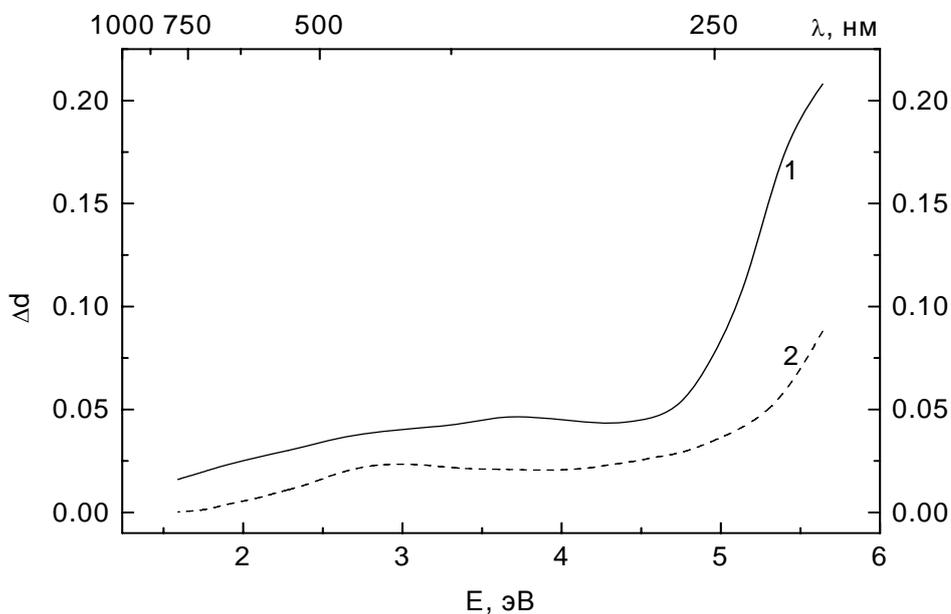


Рис. 2.30. Спектры наведенного поглощения кристалла лейкосапфира толщиной в 0.5 мм после облучения протонами с энергией в 6.3 МэВ и потоком в  $10^{13}$  пр./см<sup>2</sup> (1) и электронами с энергией 8.5 МэВ и потоком в  $10^{14}$  эл./см<sup>2</sup> (2).

Во-вторых, устойчивость лейкосапфира к действию корпускулярного излучения не очень высока, поскольку в очень тонком слое кристалла (0.5 мм) наводится такое дополнительное поглощение, которое можно было бы считать приемлемым для кристалла толщиной в 5 – 10 мм. В-третьих, номенклатура центров окраски, создаваемых в лейкосапфире электронами и протонами, не одна и та же, что вызывает различия в структуре спектров наведенного поглощения кристалла, представленных на рис. 2.30 кривыми 1 и 2. В-четвертых, в данном кристалле могут наводиться радиационные центры окраски с максимумами полос при 2.0, 2.85, 3.8 и 5.5 – 6.0 эВ.

**Облучение электронами.** В качестве источника электронов использовался линейный ускоритель У-13, энергия электронов на выходе которого составляла 8.5 МэВ, плотность потока –  $4 \cdot 10^{10}$  эл./см<sup>2</sup>\*сек. Температура образцов при облучении не превышала  $(22 \pm 2)$  °С. Спектры пропускания кристаллов измерялись сразу после облучения. Требуемые потоки электронов (от  $10^{12}$  до  $10^{14}$  эл./см<sup>2</sup>) через облучаемые образцы кристаллов обеспечивались варьированием продолжительности их облучения.

На рис. 2.31 и 2.32 приведены спектры пропускания и наведенного поглощения кристалла LiF марки ФЛ-И для случая облучения электронами.

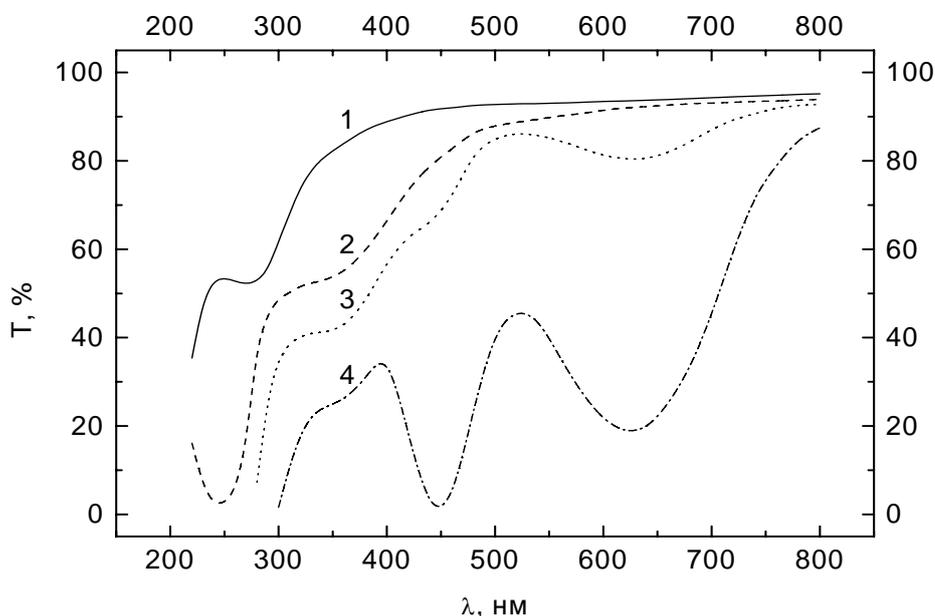


Рис. 2.31. Спектры пропускания кристалла LiF марки ФЛ-И толщиной в 1 см до (1) и после (2 – 4) облучения электронами с потоками в  $10^{12}$  (2),  $10^{13}$  (3) и  $10^{14}$  (4) эл./см<sup>2</sup>.

Сопоставление этих спектров с аналогичными спектрами того же самого кристалла для случая облучения протонами (рис. 2.25 и 2.26) приводит нас к выводу о том, что при сопоставимых значениях энергии

частиц и их потоков данный кристалл под действием электронов окрашивается гораздо более эффективно, чем при облучении протонами. Далее, можно утверждать, что структура спектров наведенного поглощения ИК-кристалла фторида лития зависит от вида корпускулярного излучения. В самом деле, при облучении названного кристалла протонами его спектр наведенного поглощения практически не демонстрирует полосу с максимумом при 2.0 эВ (рис. 2.5), которая отчетливо выявляется в аналогичном спектре при действии на этот кристалл электронов (рис. 2.32). Наконец, укажем, что под действием электронов с энергией 8.5 МэВ рассматриваемый кристалл окрашивается в видимой области спектра сравнительно слабо только в том случае, когда суммарный поток электронов через образец не превышает  $10^{12} - 10^{13}$  частиц /см<sup>2</sup> (кривые 2 и 3).

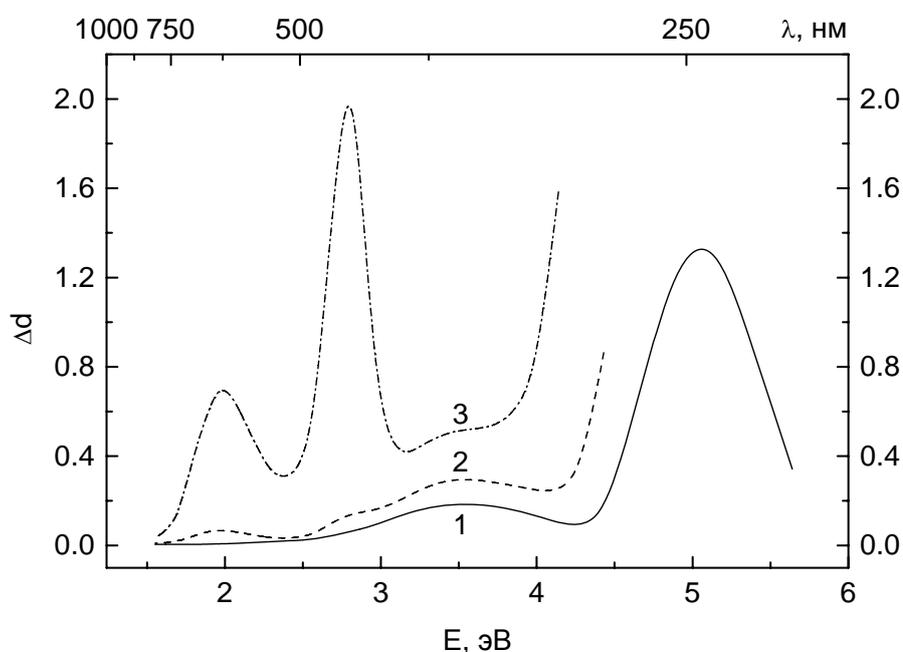


Рис. 2.32. Спектры наведенного поглощения кристалла LiF марки ФЛ-И толщиной в 1 см после облучения электронами с потоками в  $10^{12}$  (1),  $10^{13}$  (2) и  $10^{14}$  (3) эл./см<sup>2</sup>.

Как это следует из рис. 2.33, кристалл флюорита сохраняет приемлемую устойчивость к действию электронов только при потоках, не превышающих  $10^{12}$  частиц/см<sup>2</sup>. Что же касается структуры спектров наведенного поглощения кристалла CaF<sub>2</sub> (рис. 2.34), то она примерно такая же, как и после  $\gamma$ -облучения (рис. 2.18): в наибольшей степени свет ослабляется центрами окраски в области 500 – 700 нм

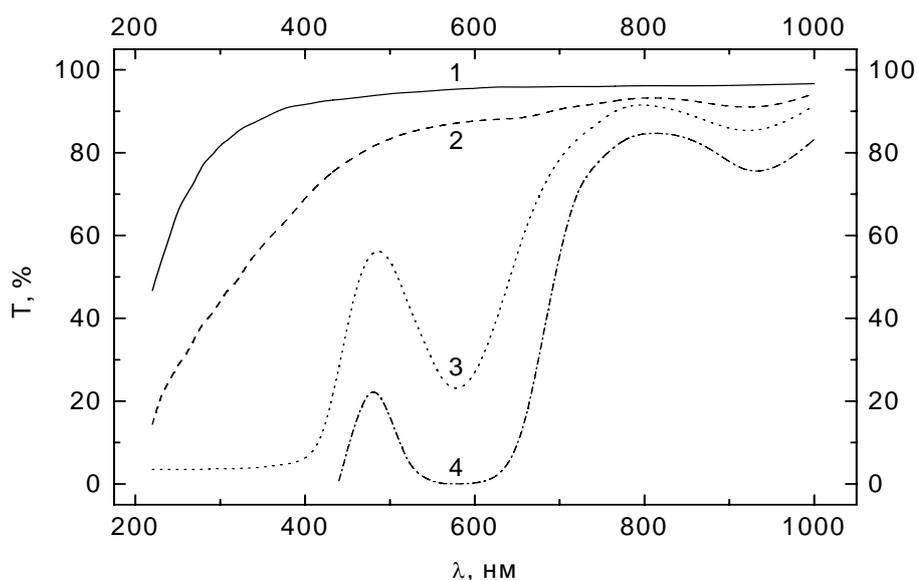


Рис. 2.33. Спектры пропускания кристалла  $\text{CaF}_2$  толщиной в 1 см до (1) и после (2 – 4) облучения электронами с потоками в  $10^{12}$  (2),  $10^{13}$  (3) и  $10^{14}$  (4) эл./см<sup>2</sup>.

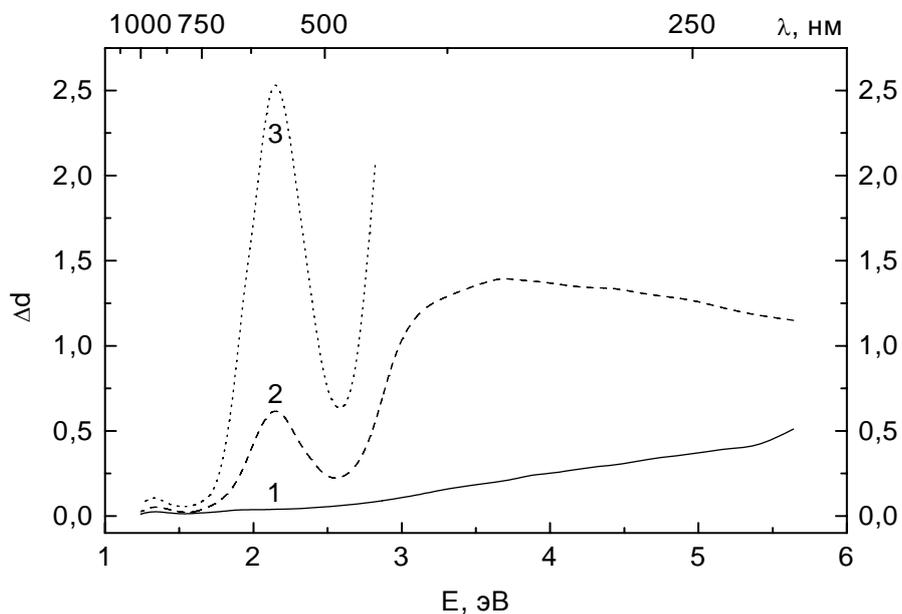


Рис. 2.34. Спектры наведенного поглощения в слое кристалла  $\text{CaF}_2$  толщиной в 1 см после облучения электронами с потоками в  $10^{12}$  (1),  $10^{13}$  (2) и  $10^{14}$  (3) эл./см<sup>2</sup>.

Как и флюорит, фторид бария марки ФБ-У достаточно сильно утрачивает пропускающую способность в видимой области спектра при потоках электронов, превышающих  $10^{12}$  частиц/см<sup>2</sup> (рис. 2.35). Структура спектра наведенного поглощения этого кристалла после действия на него

электронов (рис. 2.36) сильно отличается от таковой при  $\gamma$ -облучении (рис. 2.20), что говорит о разной номенклатуре центров окраски, создаваемых этими видами ионизирующего излучения. Следует, однако, отметить, что номенклатура центров окраски УФ-кристалла фторида бария при облучении электронами изменяется также с ростом потока частиц через испытываемый образец кристалла.

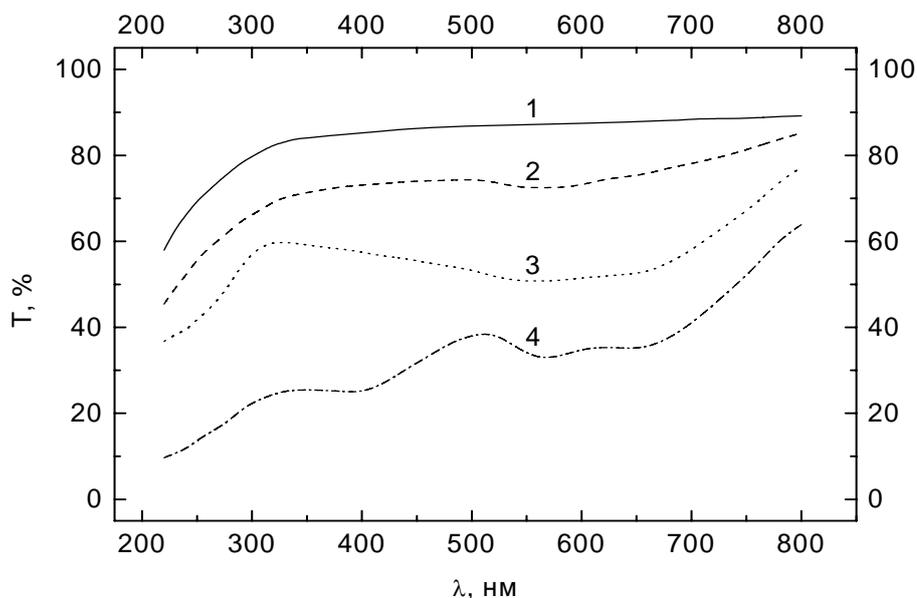


Рис. 2.35. Спектры пропускания кристалла  $\text{BaF}_2$  марки ФБ-У толщиной 5 мм до (1) и после (2 – 4) облучения электронами с потоками в  $10^{12}$  (2),  $10^{13}$  (3) и  $10^{14}$  (4) эл./см<sup>2</sup>.

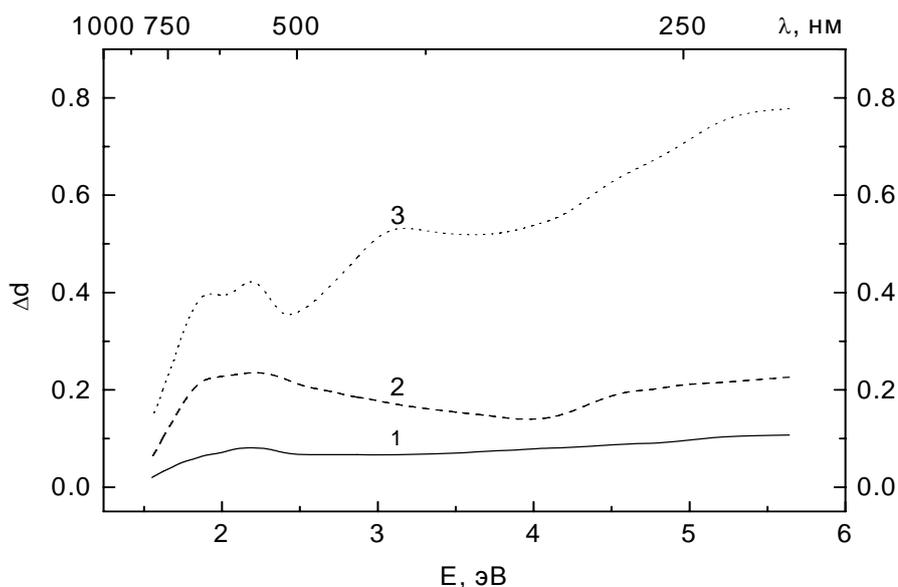


Рис. 2.36. Спектры наведенного поглощения образца кристалла  $\text{BaF}_2$  марки ФБ-У толщиной 5 мм после облучения электронами с потоками в  $10^{12}$  (1),  $10^{13}$  (2) и  $10^{14}$  (4) эл./см<sup>2</sup>.

ИК-кристалл фторида бария демонстрирует более высокую устойчивость к действию электронов (рис. 2.37 и 2.38), чем УФ-кристалл (рис. 2.35 и 2.36).

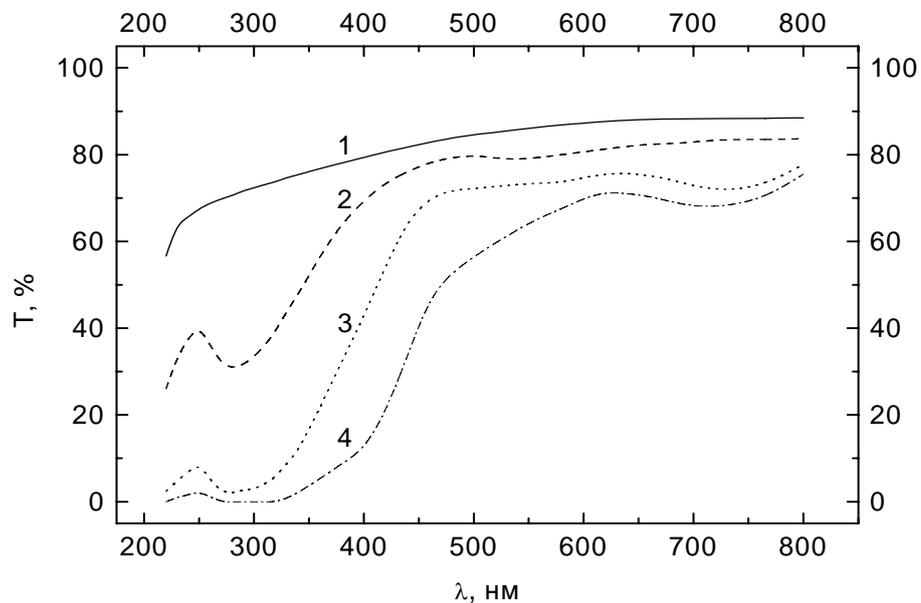


Рис. 2.37. Спектры пропускания образца кристалла ВаF<sub>2</sub> марки ФБ-И толщиной 5 мм до (1) и после (2 – 4) облучения электронами с потоками в  $10^{12}$  (2),  $10^{13}$  (3) и  $10^{14}$  (4) эл./см<sup>2</sup>.

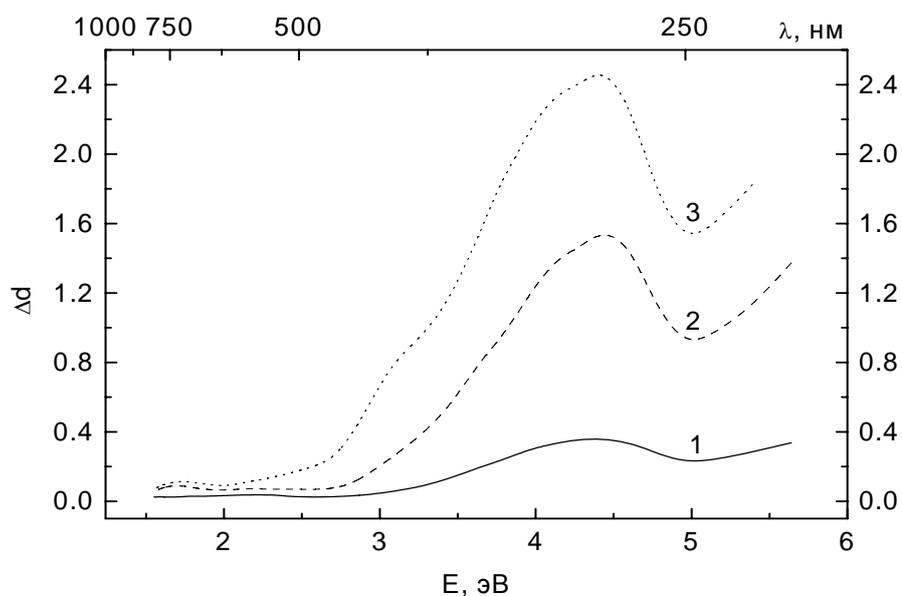


Рис. 2.38. Спектры наведенного поглощения образца кристалла ВаF<sub>2</sub> марки ФБ-И толщиной 5 мм после облучения электронами с потоками в  $10^{12}$  (1),  $10^{13}$  (2) и  $10^{14}$  (4) эл./см<sup>2</sup>.

Различие устойчивости названных марок кристалла к электронам особенно заметно в видимой области спектра, что обусловлено, в частности, тем, что основные полосы поглощения радиационных центров окраски кристалла марки ФБ-И, создаваемых электронами, расположены в УФ области спектра. Структура спектров НП ИК-кристалла фторида бария при облучении электронами (рис. 2.38) примерно такая же, как после облучения протонами (рис. 2.28), но отличается от таковой, наблюдаемой при  $\gamma$ -облучении (рис. 2.24).

**Облучение импульсным гамма-нейтронным излучением.** В качестве источника смешанного гамма-нейтронного излучения использовался импульсный реактор типа ВИР-1М, плотность потока нейтронов на выходе которого составляла  $2.5 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>\*сек. Температура образцов облучаемых кристаллов не превышала 30 °С. Оказалось, что пропускание кристалла LiF при потоках нейтронов до  $1 \cdot 10^{14}$  н/см<sup>2</sup> остается неизменным в области длин волн, превышающих 300 нм, а снижение пропускания наблюдается только в области от 200 до 300 нм. У кристалла BaF<sub>2</sub> марки ФБ-И наблюдается слабое снижение пропускающей способности в диапазоне длин волн от 220 до 600 нм, а в красной и инфракрасной областях спектра никаких изменений пропускания кристалла не обнаруживается.

При действии гамма-излучения на кристалл лейкосапфира, предварительно облученного нейтронами, наблюдается многократное увеличение эффективности окрашивания по сравнению с таковой в случае кристалла, сразу подвергнутого облучению  $\gamma$ -квантами. Этот эффект объясняется тем, что нейтронное излучение создает новые дефекты в результате смещения атомов алюминия и кислорода из их равновесных положений в структуре кристалла. Эти дополнительные дефекты захватывают носители заряда, создаваемые в матрице кристалла под действием  $\gamma$ -квантов, превращаясь в радиационные центры окраски.

## **2.5. Зонная схема стекла. Локализованные состояния**

В предыдущем разделе мы познакомились с понятием зонной схемы кристалла, включающей валентную зону, зону проводимости и запрещенную зону. Наличие запрещенной зоны у кристалла трактуется как следствие упорядоченности его структуры. Следует, однако, учесть, что в многообразии твердых тел кристаллы – вещества с упорядоченной структурой – составляют меньшую часть, заметно больше веществ с преимущественно неупорядоченной структурой. К таким веществам, которые часто называют некристаллическими твердыми телами, относится прежде всего широкий класс аморфных веществ, т. е. либо бесформенных веществ, либо веществ, способных принимать любую форму. Такие вещества характеризуются:

- отсутствием зависимости свойств от направления наблюдения (свойство изотропности);

- возникновением при разломе или расколе поверхностей произвольной формы, чаще всего так называемого раковистого излома (в случае кристаллов разлом или раскол происходит по плоскостям спайности);

- отсутствием кристаллических областей как в компактном, так и в дисперсном состояниях.

Несмотря на различия степени упорядоченности структуры кристаллы и аморфные (некристаллические) твердые тела характеризуются наличием областей с ближним порядком. Эти области часто соответствуют структурным полиэдрам кристаллических веществ или, по крайней мере, находятся с ними в структурном родстве. Направленный характер химических связей позволяет считать, что ближний порядок существует в непосредственном окружении любого атома, тогда как дальний порядок для аморфного (некристаллического) состояния отсутствует.

Стекла иногда относят к аморфным веществам, хотя специалисты в области стекла выделяют их в отдельный класс веществ – по способу получения, по степени разупорядоченности структуры. Аморфные вещества характеризуются с этой точки зрения большей степенью разупорядоченности, которая иногда затрагивает даже область ближнего порядка.

Проблема «порядок – беспорядок» хорошо видна на примере диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), который может существовать как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях. По представлениям классика науки о стекле – Захариазена, – структура стекла представляет собой случайную (в отличие от периодической – у кристалла) трехмерную сетку из структурных полиэдров. В случае  $\text{SiO}_2$  каждый атом кремния (светлые кружки на рис. 2.39) окружен четырьмя атомами кислорода (темные кружки на рис. 2.39). Вместе они образуют кремниево-кислородный тетраэдр. Каждый из атомов кислорода принадлежит сразу двум тетраэдрам, т. е. как бы образует «мост» к другому атому кремния, являющемуся ядром соседнего кремниево-кислородного тетраэдра. Такие атомы кислорода называются мостиковыми.

Соседние тетраэдры могут, однако, сочленяться друг с другом разными способами. При периодическом повторении структурных единиц могут возникать разные модификации кристаллического кварца. В стеклообразном кварце (кварцевом стекле) тетраэдры сохраняются, но структура всей трехмерной сетки связей оказывается нерегулярной и непериодической.

При исследовании дифракции рентгеновских лучей в кварцевом стекле получены следующие данные, согласующиеся с моделью трехмерной случайной сетки Захариазена. Оказалось, что углы  $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$

близки к идеальному углу тетраэдра ( $109^{\circ} 28'$ ) и только углы между связями Si – O – Si изменяются в пределах от  $120^{\circ}$  до  $180^{\circ}$ . Это последнее обстоятельство и является причиной неупорядоченности структуры кварцевого стекла. Такой тип неупорядоченности называется континуальным (или непрерывным).

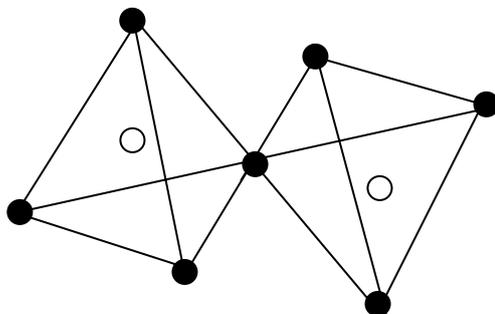


Рис. 2.39. Два соединенных кремнивокислородных тетраэдра.

Но если в стекле или в аморфном веществе отсутствует упорядоченность структуры, отсутствует периодичность в расположении атомов, то возникает вопрос о правомочности применимости зонных представлений к описанию движения электронов в некристаллических твердых телах. По мнению Нобелевского лауреата Мотта и его соавтора Коэна, из-за наличия ближнего порядка как в кристаллах, так и в стеклах, понятие зонной схемы применимо к обоим классам веществ. Действительно, прозрачность стекол в определенном диапазоне энергий (длин волн) свидетельствует о наличии зоны запрещенных энергетических состояний в стеклах, как и в случае кристаллов. Далее, многие стекла характеризуются отличной от нуля электронной проводимостью при ненулевых температурах, что может служить доказательством возможности существования зоны проводимости у стекла. И хотя функция Блоха не может быть определена для стекла из-за неупорядоченности его структуры, тем не менее решение уравнения Шредингера существовать должно. Выход из этого затруднения может быть найден с учетом того, что существует понятие, пригодное в одинаковой степени и для кристаллов, и для некристаллических твердых тел. Это понятие – плотность состояний  $N(E)$ . Произведение  $N(E)f(E)dE$  – есть число занятых состояний в единице объема для каждого направления спина при температуре  $T$ . В этом произведении  $f(E)$  – функция распределения Ферми:

$$f(E) = 1 / \exp\{- (E - E_F)/kT\} + 1, \quad (2.12)$$

где  $E_F$  – энергия Ферми, отделяющая заполненные состояния от незаполненных.

В кристаллах  $N(E)$  почти скачкообразно изменяется при переходе от валентной зоны или зоны проводимости к запрещенной зоне. В случае стекол этот переход размытый (рис. 2.40). В запрещенной зоне стекла

появляются так называемые *локализованные состояния*, которые, а вовсе не дефекты структуры, как в случае кристаллов, являются ловушками носителей заряда в стеклах. Их наличие доказывается тем, что температурная зависимость дрейфовой подвижности носителей зарядов подчиняется активационному закону.



Рис. 2.40. Зонная схема стекла.

Плотность состояний аморфных тел может быть непрерывной функцией энергии в отличие от таковой у кристаллов. Если локализованные состояния не занимают весь спектр, то должны существовать граничные энергии, отделяющие локализованные состояния от делокализованных. Эти границы обозначаются символами  $E_v$  и  $E_c$  и называются *границами подвижности дырок и электронов*. Плотность локализованных состояний в запрещенной зоне стекла, по данным о различных явлениях переноса, достаточно велика:  $10^{17} - 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Считается, что локализованные состояния являются следствием либо вариаций углов связей (континуальная неупорядоченность), либо флуктуаций плотности (композиционная неупорядоченность), что приводит к возникновению случайного потенциала поля матрицы стекла.

Одна из фундаментальных теорем теории некристаллических твердых тел - теорема Андерсона - гласит, что запрещенная зона может и будет существовать, пока изменение случайного потенциала ( $V_0$  на рис. 2.41) не выходит за некоторые пределы. Чем сильнее беспорядок, тем протяженнее «хвосты» состояний валентной зоны и зоны проводимости в запрещенной зоне. Их протяженность определяется природой электронных орбиталей, их симметрией. Так, расчеты энергетической структуры щелочносиликатного стекла показывают, что состояния вблизи потолка валентной зоны являются *p*-состояниями немостиковых атомов кислорода, а состояния вблизи дна зоны проводимости – это *s*-состояния атомов

щелочного металла. Как известно,  $s$ -состояния сферически симметричны, поэтому изменение степени неупорядоченности структуры сказывается на них меньше, и «хвост» состояний зоны проводимости в запрещенной зоне менее протяженный, чем таковой валентной зоны, поскольку  $p$ -состояния гантелевидные, неупорядоченность структуры сказывается на них сильнее.

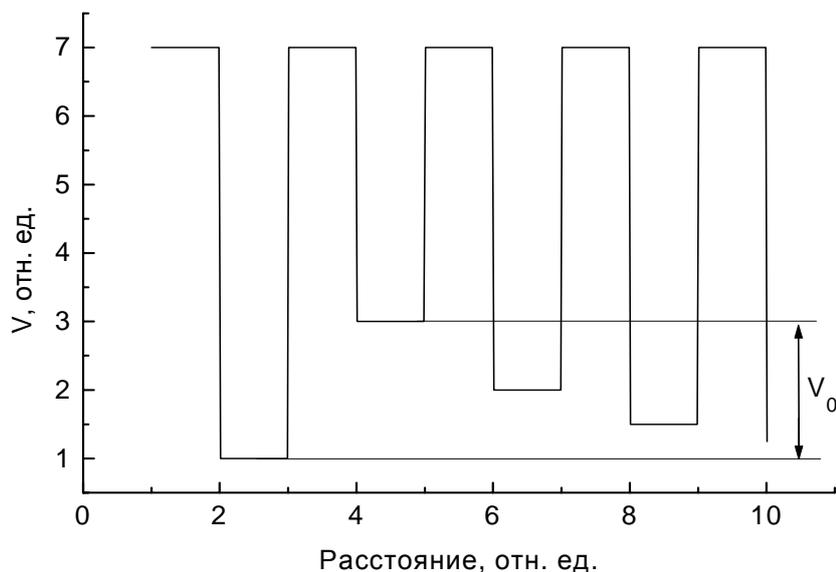


Рис. 2.41. Потенциальные ямы в местах расположения атомов в некристаллическом твердом теле.

Таким образом, энергетический спектр некристаллических твердых тел разбит на области с локализованными и делокализованными волновыми функциями, причем положение их границ зависит от степени беспорядка. Если попытаться представить рельеф границ зон, например, рельеф дна зоны проводимости, то наиболее подходящим образом будет образ горного рельефа с долинами, вершинами, хребтами. Такой рельеф затрудняет движение электрона в любую сторону, может вызвать захват его в какую-либо потенциальную яму. Тем не менее, если электрон обладает достаточной энергией, его движение по объему стекла возможно, особенно если учесть, что между горными хребтами существуют долины, ущелья, вдоль которых он как раз и может перемещаться.

## 2.6. Особенности образования радиационных центров окраски в стекле

Локализованные состояния, о которых шла речь в предыдущем разделе, являются не чем иным, как ловушками носителей заряда — электронов и дырок, появляющихся при зон-зонных переходах электронов. Ловушки принято называть акцепторами (от английского глагола *to accept* — принимать, воспринимать). В зависимости от типа носителя, который

они захватывают, *акцепторы* делятся на *электронные и дырочные*: локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости относятся к электронным акцепторам, а аналогичные состояния вблизи потолка валентной зоны – к дырочным акцепторам.

В результате зон-зонного перехода электроны оказываются в зоне проводимости, а в валентной зоне возникают дырки. На начальном этапе движения и те, и другие обладают достаточной энергией, поэтому они могут перемещаться по объему некристаллического (неупорядоченного) материала. Такие носители называются «горячими». Взаимодействие с оптическими фонами уменьшает энергию электрона ( $E_e$ ) или дырки ( $E_h$ ), такой процесс называют «термализацией». Когда  $E_e$  и  $E_h$  становятся сопоставимыми, соответственно, с  $E_c$  и  $E_v$ , вероятность захвата электрона и дырки резко возрастает. Если их захват на соответствующих локализованных состояниях состоялся, образуются собственные (т. е. присущие основному составу материала, а не примесям) электронный и дырочный центры окраски. В случае, например, упоминавшихся щелочносиликатных стекол электронные центры окраски могут образовываться при захвате электронов щелочными катионами, поскольку именно их  $s$ -состояниями формируются локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости. Что же касается локализованных состояний вблизи потолка валентной зоны, то они сформированы  $p$ -орбиталями атомов немостикового кислорода. Поэтому дырочные центры окраски в щелочносиликатных стеклах связаны с локализацией дырок на атомах немостикового кислорода. Вместе с тем следует иметь в виду, что появление дырки в валентной зоне означает всего-навсего отрыв валентного электрона под действием возбуждения. Иными словами, возбуждение переносит электроны от атомов немостикового кислорода в конечном счете к тем или иным акцепторам. Тот атом или структурный фрагмент, который послужил источником свободного электрона, называется его *донором*. Как будет видно в дальнейшем, понятия доноров и акцепторов электронов играют важную роль в описании процессов радиационного дефектообразования в твердых некристаллических телах.

## **2.7. Феноменологическое описание кинетики накопления радиационных центров окраски в оптических материалах**

Зависимость радиационно-стимулированного приращения,  $\Delta d$ , оптической плотности в полосах поглощения радиационных центров окраски от длительности облучения или его дозы была предметом исследования практически всех ученых, занимавшихся изучением закономерностей радиационных процессов в стеклах или кристаллах. Строя подобные зависимости, можно судить о скорости накопления центров окраски, поглощающих свет в той или иной области спектра или в видимой области в целом. Было установлено, что скорость накопления

центров окраски по ходу облучения постепенно уменьшается, пока, наконец, при больших дозах облучения она не перестает изменяться при достижении величиной  $\Delta d$  уровня насыщения. Естественно предположить, что быстрый рост концентрации центров окраски на начальных стадиях облучения связан с заполнением носителями зарядов ловушек, исходно имеющих в оптическом материале, а снижение скорости накопления центров окраски на последующих стадиях облучения может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, число ловушек, еще не заполненных носителями зарядов, постепенно уменьшается, поскольку заполненные ловушки перестают конкурировать с незаполненными за захват носителей. Во-вторых, такую конкуренцию незаполненным ловушкам начинают оказывать уже возникшие центры окраски: дырочные центры – за захват электронов, а электронные – за захват дырок. И в том, и в другом случаях имеет место процесс исчезновения центров окраски в результате рекомбинации свободных носителей заряда с носителями противоположного знака, захваченными на соответствующих ловушках. При очень больших дозах облучения такой процесс, называемый в литературе процессом радиационного отжига центров окраски, может привести к заметному снижению концентрации центров окраски относительно уровня насыщения, достигаемого при средних дозах.

Попытаемся феноменологически вывести математическое уравнение, описывающее процесс накопления центров окраски. Если мощность дозы в ходе облучения остается неизменной (это допущение практически всегда реализуется на практике), то можно считать, что постоянной будет и концентрация неравновесных электронно-дырочных пар, создаваемых ионизирующим излучением в единице объема материала в единицу времени. Не разделяя для простоты описания процесса центры окраски по знаку, введем в рассмотрение вероятность  $p$  возникновения центра окраски при захвате носителя заряда, вероятность  $q$  его разрушения под действием излучения и вероятность  $q_T$  его термического разрушения при температуре  $T$ . Тогда с учетом сказанного для прироста концентрации центров окраски можно записать

$$dn = [(N - n)p - n(q + q_T)]dt, \quad (2.13)$$

где  $N$  – концентрация ловушек, на которых образуются центры окраски,  $t$  – длительность облучения. Разумеется, это уравнение является приближенным, чтобы оно было строгим, необходимо соблюсти 2 условия. Во-первых, концентрация ловушек в рассматриваемом оптическом материале в процессе облучения должна оставаться неизменной, т. е. ловушки не должны создаваться под действием излучения (такой случай реализуется при облучении материала фотонным излучением). Во-вторых, скорость разрушения центров окраски как под действием излучения, так и за счет тепловых колебаний структурных фрагментов материала должна линейно зависеть от концентрации центров окраски. Ни то, ни другое

условие не являются безусловно выполнимыми. Более того, рекомбинационные процессы, приводящие к исчезновению центров окраски, описываются уравнением второго порядка, а не первого. В то же время составление более строгого кинетического уравнения усложнит его использование на практике. По этой причине ограничимся приведенным выше уравнением. Его решение может быть найдено, если величины  $p$ ,  $q$  и  $q_T$  не зависят от времени или дозы облучения, а это возможно при условии, что  $p$  и  $q$  пропорциональны интенсивности облучения, а  $q_T$  ни от дозы, ни от интенсивности не зависит. Решение уравнения 2.13 имеет вид:

$$n_t = n_0 + [N \frac{P}{p+q+q_T} - n_0] \{1 - \exp[-(p+q+q_T)t]\}, \quad (2.14)$$

где  $n_0$  – концентрация центров окраски до начала облучения. Сомножитель в фигурных скобках показывает, что увеличение концентрации центров окраски не может продолжаться до бесконечности, оно ограничивается некоторым пределом, которому отвечает уровень насыщения приращения оптической плотности облученного образца. Этот уровень характеризует как число ловушек, на которых могут образовываться центры окраски, так и соотношение вероятностей их образования и разрушения.

На практике уравнение 2.14 можно использовать для оценки прироста количества центров окраски ( $n_t - n_0$ ) за определенный промежуток времени. В самом деле, если уравнение 2.14 разрешить относительно ( $n_t - n_0$ ) и записать его для двух моментов времени  $t_1$  и  $t_2$ , то можно получить следующее выражение:

$$K = \frac{n_2 - n_0}{n_1 - n_0} = \frac{1 - \exp[-(p+q+q_T)t_2]}{1 - \exp[-(p+q+q_T)t_1]} = \frac{1 - \exp(-rt_2)}{1 - \exp(-rt_1)}, \quad (2.15)$$

поскольку сомножитель в квадратных скобках в 2.14 для любых моментов времени один и тот же, поэтому он сократится. В уравнении 2.15 введено обозначение  $r = p + q + q_T$ . Если экспериментально измерить кинетику накопления центров окраски – зависимость  $\Delta d$  от продолжительности облучения  $t$ , – из которой сразу определяются значения  $K$  (поскольку  $\Delta d$  пропорционально концентрации центров окраски) и  $\Delta d_{21}$  – приращение оптической плотности в облученном образце за время от  $t_1$  до  $t_2$ , – которые связаны друг с другом следующим соотношением:

$$\Delta d_{21} = (K - 1) * [1 - \exp(-rt_1)], \quad (2.16)$$

то можно найти величину  $r$ , а значит, и член в квадратных скобках в выражении 2.14.

### Глава 3. РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Кварцевым стеклом называется продукт охлаждения расплава кремнезема  $\text{SiO}_2$  до твердого состояния, протекающего без образования кристаллов в объеме или на поверхности затвердевающего блока. Пространственную сетку кварцевого стекла, как отмечалось в разделе 2.6, образуют сочлененные друг с другом под разными углами  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  кремниевые-кислородные тетраэдры.

Кварцевое стекло относится к числу наиболее широко используемых на практике оптических материалов в силу того, что оно обладает сразу целым рядом уникальных свойств, чего нельзя сказать о других типах стекол. Так, кварцевое стекло характеризуется высокой механической прочностью, заметно превосходящей таковую других оптических материалов, высокой пропускающей способностью в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра, высокой термостойкостью. В отличие от многокомпонентных оптических стекол кварцевое стекло негигроскопично, устойчиво к действию кислот (кроме плавиковой) и воды. Благодаря этим свойствам кварцевое стекло находит применение в качестве материала для изготовления окон фотоприемников и колб газоразрядных ламп, иллюминаторов космических кораблей. Из кварцевого стекла производятся линзы для передачи УФ излучения и призмы для монохроматоров, спектрометров и спектрофотометров, используемых в УФ диапазоне спектра, в котором названные приборы с дифракционными решетками имеют низкую пропускающую способность. Кварцевое стекло относится также к числу материалов с высокой радиационно-оптической устойчивостью.

Наряду с широким применением кварцевого стекла в технике оно часто используется как модельный объект исследований в области радиационной физики, физики твердого тела. Дело в том, что  $\text{SiO}_2$  (кремнезем) может быть получен как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии. Это обстоятельство, а также максимальная простота его состава (кварцевое стекло однокомпонентное) позволяет ученым изучать взаимосвязь упорядоченности структуры материала с эффективностью генерации в нем носителей заряда, их подвижностью, а также с переносом электронных возбуждений по его объему. Наконец, кварцевое стекло выступает как модельный объект спектроскопических исследований при введении в него ионов активатора.

Перечисленные уникальные свойства и особенности кварцевого стекла делают целесообразным ознакомление читателя с его типами, способами получения, основными свойствами, технологическими и радиационными дефектами, центрами окраски. Рассмотрению этих вопросов посвящена глава 3.

### 3.1. Типы, основные характеристики, области применения и способы получения кварцевого стекла

Наряду с названными выше уникальными свойствами, кварцевое стекло характеризуется высокой стабильностью плотности ( $\rho = 2.21 \text{ г/см}^3$ ) и низким коэффициентом термического расширения. Эти свойства особенно важны при изготовлении точных шкал, подложек массивных астрономических зеркал и иллюминаторов космических аппаратов. Так, на примере американского кварцевого стекла Corning 7940 было установлено, что трехлетняя выдержка образца стекла приводит к уменьшению его относительного линейного размера в среднем на  $(4.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$  даже при воздействии 1000 циклов изменения температуры от  $-2$  до  $+52$  °С или давления от 0 до 14 бар.

Значения линейного коэффициента термического расширения кварцевого стекла зависят от его типа и от температурного диапазона его измерения (табл. 3.1 и 3.2).

Таблица 3.1. Значения коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ,  $10^{-7} \text{ К}^{-1}$ ) разных типов кварцевого стекла в области минусовых температур (°С).

Интервал температур	Тип стекла		Интервал температур	Тип стекла	
	КУ	КВ		КУ	КВ
20 – 0	4.30	3.96	(–75) – (–100)	0.82	1.16
0 – (–25)	4.12	3.88	(–100) –	–1.28	–1.24
(–25) –	3.08	3.21	(–125)	–2.63	–3.15
(–50)	1.90	2.02	(–125) –		
(–50) –			(–150)		
(–75)					

В этих и последующих таблицах аббревиатурами КУ, КВ, КИ и КУВИ обозначены *оптические кварцевые стекла* с высоким светопропусканием либо в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах, либо сразу во всех этих диапазонах, соответственно. Стекла указанных типов используются в качестве оптических материалов для построения оптических приборов. Если же стекло обладает высоким светопропусканием, но содержит пузыри, которые не мешают рассмотрению изображения, оно из разряда оптического переходит в разряд пусть и прозрачного, но все же только *технического кварцевого стекла*. Кроме названных типов стекол, существуют *легированное кварцевое стекло*, в которое тем или иным способом введены легирующие добавки, изменяющие какие-либо его свойства, а также *особо чистое кварцевое стекло*, содержание примесей в котором менее  $10^{-3}$  мас. %.

Таблица 3.2. Значения коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ,  $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) разных типов кварцевого стекла в области положительных температур.

Т, °С	Тип стекла			Т, °С	Тип стекла		
	КВ	КУ	КИ		КВ	КУ	КИ
50	4.60	4.62	4.17	400	5.74	5.78	5.82
75	4.87	4.77	4.56	500	5.59	5.62	5.92
100	5.09	5.14	4.89	600	5.40	5.43	5.6
150	5.58	5.52	5.21	700	5.22	5.24	5.54
200	5.70	5.67	5.44	800	4.99	4.98	5.39
300	5.84	5.82	5.70	900	4.81	4.93	-

Отнесение кварцевого стекла к тому или иному типу определяется количеством и природой примесей, снижающих пропускающую способность в отдельных областях спектра, а природа примесей, а также их концентрация зависят от способа производства кварцевого стекла. Для нас наибольший интерес, разумеется, представляют оптические кварцевые стекла. Приведенные выше аббревиатуры КУ, КВ, КИ и КУВИ – это Российские обозначения разных марок кварцевого стекла, зарубежные производители кварцевого стекла используют другие способы их указания. Стекла КУ бывают двух типов: КУ-1 и КУ-2. Стекла обоих типов прозрачны в УФ и видимой областях спектра, при этом стекло КУ-1, как и стекло КУВИ, не имеет полос поглощения в интервале длин волн от 170 до 250 нм, а у стекла КУ-2 они есть. Так, коэффициент внутреннего пропускания слоя стекла толщиной в 10 мм ( $T_i$ ) на длине волны 180 нм у стекла КУ-1 равен 0.850 и только 0.490 у стекла КУ-2. Кроме того, у этих стекол наблюдается поглощение разной интенсивности в спектральном диапазоне от 2600 до 2800 нм. В обеих названных областях спектра заметными полосами поглощения обладает стекло КВ ( $T_i$  равно 0.030 при 210 нм, 0.999 при 2000 нм, только 0.915 при 2200 нм и при дальнейшем увеличении длины волны  $T_i$  уменьшается, достигая нулевого значения при 2700 нм). В отличие от стекла КВ стекло КИ прозрачно в области длин волн от 2600 до 2800 нм ( $T_i = 0.999$  для образца толщиной 10 мм).

Показатель преломления кварцевого стекла (например, уже упоминавшегося стекла марки Corning 7940, а также у стекол КУ-1 и КУ-2, КВ, КИ) при 20 °С лежит в диапазоне от 1.46962 при  $\lambda = 404.7$  нм (линия спектра Hg) до 1.45607 при  $\lambda = 667.8$  нм (линия спектра He).

Кремнезем очень тугоплавок, к тому же он в отличие от других стекло- и кристаллообразующих веществ характеризуется очень высокой вязкостью расплава. Так, если вязкость расплава многокомпонентных стекол не превосходит нескольких Паскаль-секунд (Па\*с), то у расплава кремнезема в зависимости от температуры синтеза она составляет  $10^4 - 10^7$

Па\*с. Столь высокое значение вязкости, с одной стороны, исключает применение традиционных приемов стекольной технологии для улучшения качества и однородности стекломассы, таких как осветление (избавление от пузырей) и гомогенизация (перемешивание) расплава, а с другой стороны, дает возможность получать блоки и диски стекла даже без применения специальных варочных сосудов (тиглей, ванн и т. п.).

В промышленных масштабах кварцевое стекло оптического качества производится в Англии, Германии, США, Франции и России. Получают его плавлением разных видов кремнезема электротермическим, газопламенным, плазменным и парофазным способами. Остановимся на рассмотрении особенностей этих способов получения кварцевого стекла.

**Электротермический способ.** При этом способе получения кварцевого стекла используются вакуумные кварцеплавильные электропечи, в которых плавится кварцевая крупка – фракционированный по размеру продукт обработки исходного кварца. При наплавлении стекла в графитовом тигле максимальная температура плавки не превышает 1750 °С, поскольку при более высоких температурах в стекле начинают быстро образовываться пузыри. Чтобы избавиться от них, в конце варки в печь подается под давлением газ (обычно азот), не взаимодействующий с графитом, а также с молибденом и вольфрамом – материалами нагревательных элементов.

В лабораторных условиях наплавление кварцевого стекла может проводиться при засыпке кварцевой крупки в ампулу из кварцевого стекла с узким (2 – 3 мм в диаметре) верхним отверстием, чтобы избежать загрязнения крупки летучими оксидами молибдена или вольфрама, образующимися при взаимодействии атомов названных элементов с кремнеземом, или со следами выделяющейся из кварца воды и натекающего в систему кислорода. Температура варки при таком лабораторном способе получения кварцевого стекла может достигать 2000 °С.

**Газопламенный способ.** При этом способе производства стекла крупка природного или синтетического кварца с определенной скоростью подается на поверхность расплава кремнезема, разогретую факелом водородно-кислородного пламени. Температура в горячем пятне факела может достигать 2100 – 2200 °С, поэтому плавление частиц крупки кремнезема длится всего лишь доли секунды. Образующиеся при этом капельки растекаются по поверхности расплава и быстро охлаждаются. Получаемое таким способом кварцевое стекло однородно вдоль оси расплавления, но неоднородно в направлении, перпендикулярном ей, т. е. стекло имеет слоистую структуру. Разумеется, слоистая неоднородность, характеризующая непостоянством показателя преломления стекла по слоям, расположенным параллельно поверхности наплавления, должна

приниматься во внимание при изготовлении оптических элементов из стекла, полученного газопламенным способом.

**Плазменный способ.** Особенностью этого способа получения кварцевого стекла является использование факела высокочастотной плазмы вместо водородно-кислородного пламени. Сырьем для получения стекла таким способом может служить крупка не только кварца, но и кристобалита (одной из кристаллических модификаций кремнезема).

**Парофазный способ.** Для получения стекла, практически свободного от примесей металлов, используют методы синтеза кварцевого стекла из дешевого химического соединения – летучего тетрахлорида кремния ( $\text{SiCl}_4$ ). Существует два варианта такого синтеза. Первый вариант сводится к высокотемпературному гидролизу  $\text{SiCl}_4$  в факеле водородно-кислородного пламени:



Основу второго метода составляет высокотемпературное окисление  $\text{SiCl}_4$  кислородом в факеле высокочастотной плазмы:



Образующийся в этих реакциях газообразный  $\text{SiO}_2$  быстро конденсируется в виде мельчайших частиц аморфного оксида кремния размером около 0.1 мкм. Частицы  $\text{SiO}_2$  увлекаются горячим потоком газа, омывают поверхность наплавляемого блока и захватываются им. Из-за малых размеров аэрозольных частиц  $\text{SiO}_2$  становится возможным получать стекло без мелкозернистых неоднородностей и оптически однородное во всех направлениях.

Синтез стекла по реакции 3.1 происходит в атмосфере, содержащей большое количество воды. Аэрозольные частицы  $\text{SiO}_2$  легко взаимодействуют с ней, в результате чего наплавляемое паросинтетическое стекло содержит большое количество гидроксильных групп (ОН), обуславливающих интенсивное поглощение света в ИК области спектра (2600 – 2800 нм). Для получения безгидроксильного кварцевого стекла его синтез ведут по реакции 3.2. Из уравнений реакций 3.1 и 3.2 следует, однако, что, кроме  $\text{SiO}_2$ , их продуктами являются газообразные хлороводород или хлор, соответственно, которые частично остаются в стекле, оказывая влияние как на тип дефектов структуры кварцевого стекла, так и на его радиационно-оптическую устойчивость.

В мировой научно-технической литературе все многообразие кварцевых стекол принято делить на 4 типа:

***I тип*** – безгидроксильные кварцевые стекла, наплавленные в вакууме;

***II тип*** – газонаплавленные кварцевые стекла;

***III тип*** – особо чистые гидроксилсодержащие кварцевые стекла, полученные высокотемпературным гидролизом  $\text{SiCl}_4$ ;

***IV тип*** – особо чистые безгидроксильные кварцевые стекла.

Способы получения кварцевых стекол названных типов, номенклатура и концентрация примесей, а также обозначения марок стекол разных производителей указаны в таблице 3.3. Как следует из этой таблицы, высокая пропускающая способность в УФ области спектра наблюдается в кварцевых стеклах с минимальной (до  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. %) концентрацией примесей металлов (стекла III и IV типов), а в ИК области – в стеклах с минимальной (до  $0.4 \cdot 10^{-4}$  мас. %) концентрацией гидроксильных групп (стекла I и IV типов).

Таблица 3.3. Типы кварцевых стекол и их примесный состав.

Тип стекла	Способ получения	Содержание примесей, масс. %	Марки стекла
I	Электротермическое плавление крупки кремнезема в вакууме	Металлы: до $1 \cdot 10^{-2}$ , ОН <sup>-</sup> : до $5 \cdot 10^{-4}$	КИ (Россия) IR-Vitreosil (Англия) Infrasil (ФРГ)
II	Плавка крупки кремнезема в водородно-кислородном пламени	Металлы: до $1 \cdot 10^{-2}$ , ОН <sup>-</sup> : $(1.5 - 6.0) \cdot 10^{-2}$	КУ, КВ (Россия) ОН-Vitreosil (Англия)
III	Высокотемпературный гидролиз SiCl <sub>4</sub> в водородно-кислородном пламени или в пламени природного газа	Металлы: до $1 \cdot 10^{-4}$ , ОН <sup>-</sup> : до 0.2, хлор: $(1 - 3) \cdot 10^{-2}$	КУ (Россия) Spectrosil (Англия) Suprasil (ФРГ) Tetrasil (Франция) Corning 7940 (США)
IV	1. Высокотемпературный гидролиз SiCl <sub>4</sub> 2. Окисление SiCl <sub>4</sub> в факеле высокочастотной плазмы	Металлы: до $1 \cdot 10^{-4}$ , ОН <sup>-</sup> : до $0.4 \cdot 10^{-4}$ , хлор: до $6 \cdot 10^{-2}$	КУВИ (Россия) Spectrosil WF (Англия) Suprasil W (ФРГ) Corning 7943 (США)

Отметим, что наличие в кварцевом стекле примесей металлов в концентрациях до  $1 \cdot 10^{-2}$  мас. % все еще обеспечивает приемлемую пропускающую способность кварцевого стекла в УФ и видимой областях спектра (стекла I и II типов), а вот присутствие в сетке кварцевого стекла гидроксильных групп, концентрация которых лежит в диапазоне  $(1.5 - 6.0) \cdot 10^{-2}$  мас. %, делает его абсолютно непригодным для использования в оптических приборах для ИК области спектра (стекло II типа). С точки зрения ширины спектра пропускания наиболее универсальным является

кварцевое стекло IV типа, в котором минимальны концентрации примесей как металлов, так и гидроксильных групп.

Как и отечественное стекло марки КУ, в случае кварцевых стекол III типа английское стекло Suprasil существует в двух разновидностях, обозначаемых буквами А и В. Стекла Suprasil обеих разновидностей производятся по одной и той же технологии и фактически означают разную сортность одного и того же материала. В самом деле, если оказывается, что тот или иной блок наплавленного стекла удовлетворяет более жестким требованиям по оптической однородности, пропускающей способности в УФ области спектра, наличию свилей и флюоресценции, то его относят к первой разновидности, если же нет, то ко второй. Однако и в том, и другом случаях стекла свободны от пузырей и включений и характеризуются очень низкими концентрациями примесей металлов. С точки зрения пропускающей способности кварцевого стекла наибольшую опасность представляют примеси меди и железа, концентрации которых в стекле Suprasil не превышают  $10^{-8}$  и  $10^{-5}$  мас. %, соответственно. Примеси же щелочных металлов, наличие которых, как будет указано ниже, приводит к образованию структурных дефектов сетки кварцевого стекла, в рассматриваемом английском кварцевом стекле находятся на уровне  $4 \cdot 10^{-6}$  (Na) и  $4 \cdot 10^{-7}$  (K) мас. %.

### 3.2. Типы дефектов структуры и радиационные дефекты кварцевого стекла

Прежде чем перейти к характеристике дефектов структуры, укажем на некоторые *технологические дефекты* в кварцевом стекле, которые могут ограничивать его использование в оптическом приборостроении. Прежде всего следует назвать *включения*, которые нарушают оптическую однородность кварцевого стекла и отличаются от него по своему химическому составу. К ним относятся *кристаллические включения* в объеме стекла, как правило, окрашенные, а также бесцветные *стекловидные включения*, отличающиеся от основной массы стекла по показателю преломления. К технологическим дефектам относят также уже упоминавшуюся *слоистую неоднородность* кварцевого стекла и так называемую *мелкозернистую неоднородность*, заключающуюся в разнице показателя преломления наружной и внутренней зон расплавленных зерен кремнезема в объеме стекла.

Переходя к структурным дефектам, укажем, что сетка идеального, бездефектного кварцевого стекла построена из кремниево-кислородных тетраэдров, сочлененных друг с другом через мостиковые атомы кислорода (рис. 2.38). Типы дефектов структуры кварцевого стекла в значительной степени определяются его примесным составом. Укажем основные типы *структурных дефектов* кварцевого стекла, обозначая черточками ковалентные связи, а отточием – ионные (табл. 3.4).

Структурный фрагмент бездефектного кварцевого стекла изображен в клеточке 1. Он представлен кремниево-кислородным тетраэдром с атомом кремния в центре и атомами мостиковых кислорода в вершинах тетраэдра. На мостиковый характер атомов кислорода указывают черточки химических связей, исходящие от них вовне.

Таблица 3.4. Типы структурных дефектов кварцевого стекла.

<p>1)</p> $\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{--- O --- Si --- O ---} \\   \\ \text{O} \\   \end{array}$	<p>2)</p> $\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{--- O --- Si --- O}^- \dots \text{Na}^+ \\   \\ \text{O} \\   \end{array}$
<p>3)</p> $\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{--- O --- Si --- Cl} \\   \\ \text{O} \\   \end{array}$	<p>4)</p> $\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{--- O --- Si --- H} \\   \\ \text{O} \\   \end{array}$
<p>5)</p> $\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ \text{--- O --- Al --- O ---} \\   \\ \text{O} \\   \end{array} \text{Na}^+$	<p>6)</p> $\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{--- O --- Si --- Si --- O ---} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \end{array}$

В стекле с примесями щелочных катионов возникают **атомы немостикового кислорода** (фрагмент в клеточке 2), связанные с атомом кремния ковалентной связью и ионной связью – со щелочным катионом. Такие кремниево-кислородные тетраэдры в направлении щелочного катиона являются концевыми, именно поэтому атом кислорода, находящийся рядом с катионом, называется немостиковым. В стеклах с примесями хлора и водорода возникают дефекты, изображенные в клеточках 3 и 4. Тетраэдры с такими примесями также являются концевыми. Если стекло содержит примеси алюминия, то его атомы

замещают атомы кремния. Однако, поскольку степень окисления алюминия равна 3+, а у кремния она 4+, то требуется зарядовая компенсация, которая обеспечивается, к примеру, щелочными катионами (клеточка 5). Наконец, при недостатке кислорода при синтезе может возникнуть дефект, называемый *кислородной вакансией* (клеточка 6).

### 3.3. Влияние технологических примесей на радиационно-оптическую устойчивость кварцевого стекла

Под действием ионизирующего излучения в кварцевом стекле могут образовываться разные *радиационные дефекты*. К этим дефектам прежде всего относятся *атомы немостикового кислорода*. В бесприимесном стекле структура этого дефекта отличается от таковой в стекле с примесями щелочных металлов. Атом немостикового кислорода в чистом стекле может быть представлен схематически следующим образом:  $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$  (три черточки слева от символа Si обозначают ковалентные связи с тремя атомами мостиковых кислорода кремниево-кислородного тетраэдра). Этот дефект имеет полосы поглощения с максимумами при 2.0 и 4.75 эВ, а также полосу красной люминесценции с максимумом при 1.9 эВ, которая возбуждается в названных полосах поглощения.

Если по соседству возникают два атома немостикового кислорода, они могут объединиться в *пероксидный мостик*  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ . Под действием ионизирующего излучения из пероксидного мостика образуется *пероксидный радикал*  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O}^0$ , который поглощает свет предположительно в области 7.6 эВ.

При разрыве регулярной сетки кварцевого стекла (на что необходима энергия, превышающая 8.2 эВ), кроме атома немостикового кислорода, возникает также нейтральный *трехкоординированный атом кремния* – так называемый *E'-центр* (E-штрих-центр):

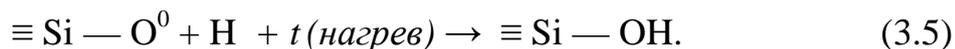


E'-центр обладает полосой поглощения с максимумом при 5.75 эВ. Существует несколько типов E'-центров в зависимости от примесного состава кварцевого стекла.

В стеклах с гидроксильными группами создаются немостиковые атомы кислорода и при меньшей, чем 8.2 эВ, энергии квантов:

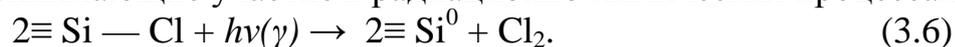


При этом появляется сигнал электронного парамагнитного резонанса от атомарного водорода и уменьшается сигнал оптического поглощения в полосе 2.7 мкм (группы OH). Относительное уменьшение этого поглощения пропорционально концентрации образующихся центров  $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$ . Отжиг (термически стимулированное разрушение) этих центров происходит в области температур ниже комнатных, чем объясняется очень высокая радиационно-оптическая устойчивость гидроксилсодержащих кварцевых стекол. Реакция отжига имеет вид:

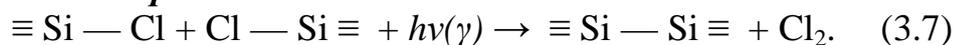


Отжигу центров  $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$  способствует высокая подвижность атомарного водорода по сетке кварцевого стекла. В стеклах же без гидроксильных групп термическая стабильность центров  $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$  очень высока. При отжиге этих центров в гидроксилсодержащих стеклах исчезает сигнал электронного парамагнитного резонанса от атомарного водорода и восстанавливается поглощение при 2.7 мкм. Характерной особенностью гидроксилсодержащих стекол является то, что электронные возбуждения, создаваемые облучением, локализуются преимущественно на ОН-связях. Электронно-колебательная релаксация этого возбуждения с большой вероятностью заканчивается разрывом ОН-связи с образованием атома немостикового кислорода. Это обстоятельство вместе с высокой эффективностью восстановления этой разорванной связи ответственны за высокую радиационно-оптическую устойчивость гидроксилсодержащего кварцевого стекла (стекла III типа) при экспозиционных дозах до  $10^8$  Р.

В стеклах IV типа существуют структурно растворенный хлор и водород, принимающие участие в радиационно-химических процессах:

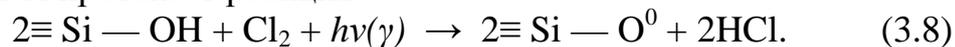


Два соседних фрагмента  $\equiv \text{Si} - \text{Cl}$ , соединяясь, приводят к образованию дефекта типа «кислородная вакансия»:

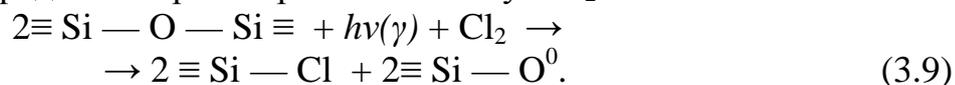


О появлении этого дефекта свидетельствует наведенное поглощение с максимумами полос при 4.4 и 5.0 эВ.

В стекле IV типа концентрация групп  $\text{OH}^-$  мала, зато много хлора, поэтому в нем протекает реакция:



Поскольку в этой реакции атомы водорода соединяются с хлором в молекулы  $\text{HCl}$ , то центры  $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$  оказываются стабильными до  $700^\circ\text{C}$ . При разрыве регулярной сетки кварцевого стекла под действием излучения фрагменты  $\equiv \text{Si}^0$  застраиваются атомами хлора, возникающими в результате радиолиза растворенных молекул  $\text{Cl}_2$ :



Таким образом, для повышения радиационно-оптической устойчивости кварцевых стекол IV типа необходимо стремиться к удалению примесей водорода и хлора.

## Глава 4. ПРОЦЕССЫ ФОТО- И РАДИАЦИОННОСТИМУЛИРОВАННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МОДЕЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ

После ознакомления с особенностями зонной схемы стекол имеет смысл остановиться на рассмотрении их спектров фундаментального поглощения. Такой подход представляется целесообразным по нескольким причинам. Во-первых, такие спектры являются отражением электронных переходов между различными состояниями зонной схемы стекла. Во-вторых, известно, что при облучении стекла УФ светом в области края фундаментального поглощения возможны генерация носителей зарядов, их транспорт по матрице стекла и локализация на соответствующих ловушках с образованием электронных и дырочных центров окраски. В-третьих, такое облучение вызывает собственное свечение матрицы, характеристики которого позволяют делать предположения о структуре центров поглощения и люминесценции. Далее, поскольку природа локализованных состояний вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости определяется составом стекла, понятно, что от него должна зависеть и структура спектров наведенного поглощения. По этой причине представляется целесообразным познакомиться со спектрами наведенного поглощения модельных стекол разных стеклообразующих систем, чтобы выяснить, какие компоненты стекла той или иной системы и в какой степени оказывают влияние на структуру полос поглощения радиационных центров окраски. Модельными обычно называют стекла, в состав которых входят всего 2 – 3 компонента (как правило, оксиды). Простота состава модельного стекла зачастую дает возможность установить взаимосвязь между компонентами стекла и характеристиками полос поглощения радиационных центров окраски, а знание этих характеристик помогает в проведении анализа спектров наведенного поглощения многокомпонентных оптических стекол.

### 4.1. Край фундаментального поглощения и элементарные электронные возбуждения в оксидных стеклах

**Кварцевые и силикатные стекла.** Наиболее систематично спектры фундаментального поглощения изучены для кристаллического и плавленого  $\text{SiO}_2$  и для кварцевого стекла с добавками только  $\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ ) или  $\text{R}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  одновременно. Как видно из рис. 4.1, спектр края фундаментального поглощения плавленого кварца (кривая 2) характеризуется меньшей крутизной и более длинноволновым положением, чем аналогичный спектр кристаллического кварца (кривая 1). Эти особенности края фундаментального поглощения стеклообразного кварца являются следствием неупорядоченности его структуры. Еще отчетливее они наблюдаются в случае натриевосиликатного стекла (кривая

3): его край фундаментального поглощения сдвинут в длинноволновую сторону примерно на 45 – 50 нм даже по сравнению с аналогичным спектром плавленого кварца.

В области длин волн короче 145 нм измерить спектр поглощения как кристаллического, так и плавленого кварца не удастся из-за большой величины показателя поглощения. Спектр поглощения рассчитывается по спектру отражения УФ излучения исследуемыми образцами, поскольку коэффициент отражения  $R$  при нормальном падении света на образец приближенно описывается выражением:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4.1)$$

где  $n$  - показатель преломления, а  $k$  - коэффициент экстинкции. Из этого выражения следует, что пики отражения соответствуют пикам поглощения.

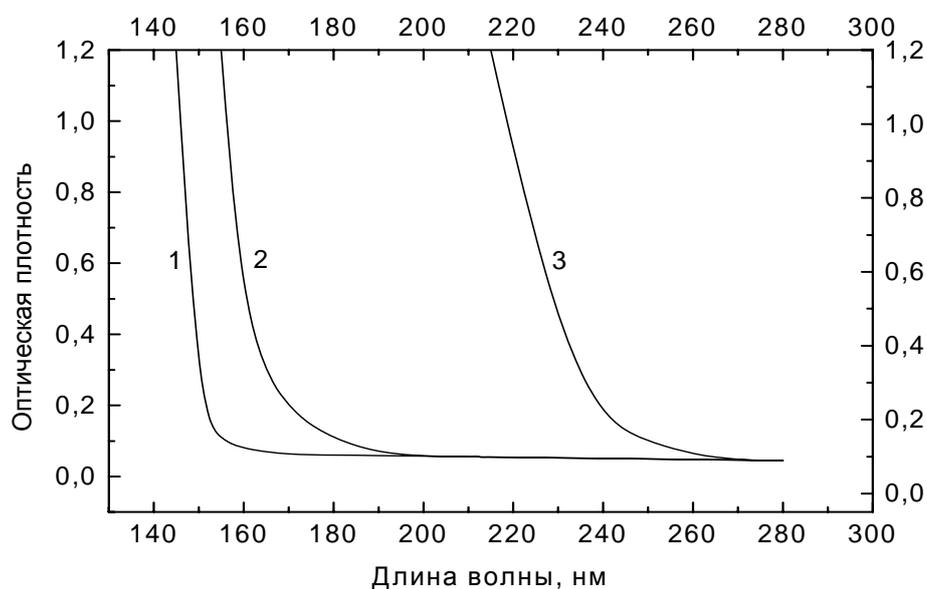


Рис. 4.1. Спектры фундаментального поглощения кристаллического (1) и плавленого (2) кварца и стеклообразного дисиликата натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (3).

Спектры отражения кристаллического и плавленого кварца, как оказалось, подобны друг другу (рис. 4.2). Это говорит о том, что спектр фундаментального поглощения в рассмотренной на рис. 4.2 области не сильно зависит от степени упорядоченности структуры. Пик при 11.5 эВ относят к переходам “зона – зона”, а по поводу природы пика при 10.2 эВ единого мнения в литературе нет. Что же касается поглощения, дополнительного по отношению к поглощению плавленого кварца, которое появляется в более низкоэнергетической области спектра при введении в  $\text{SiO}_2$  оксида натрия, то оказалось, что коэффициент этого

поглощения линейно растет с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}$ , и, кроме того, такая зависимость наблюдается и для оксидов других щелочных металлов. При одной и той же концентрации  $\text{R}_2\text{O}$  поглощение на выбранной длине волны нарастает при переходе от Li к Na и К.

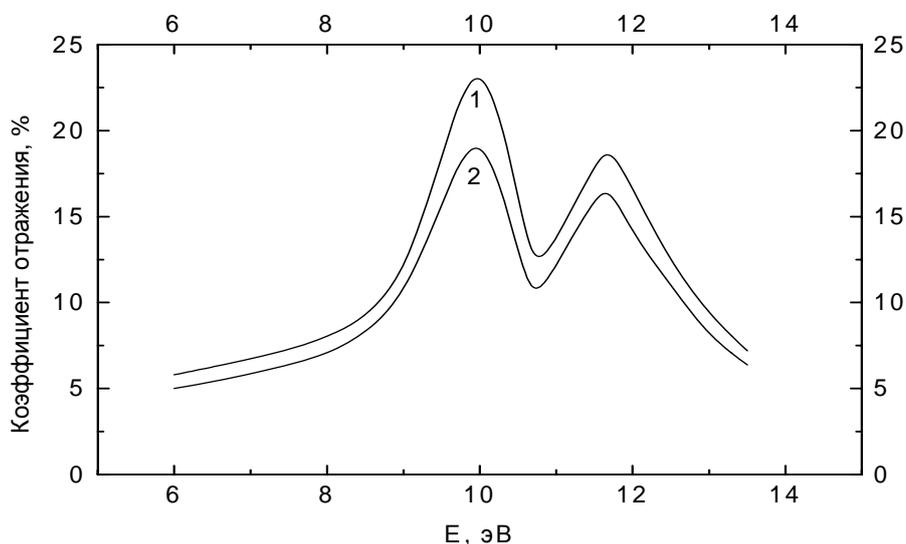


Рис. 4.2. Спектры отражения кристаллического (1) и плавленного (Corning 7940) (2) кварца.

Одновременное введение в  $\text{SiO}_2$  в равных молярных количествах  $\text{R}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к эффекту, обратному тому, который наблюдается в случае введения в  $\text{SiO}_2$  только  $\text{R}_2\text{O}$  (рис. 4.3).

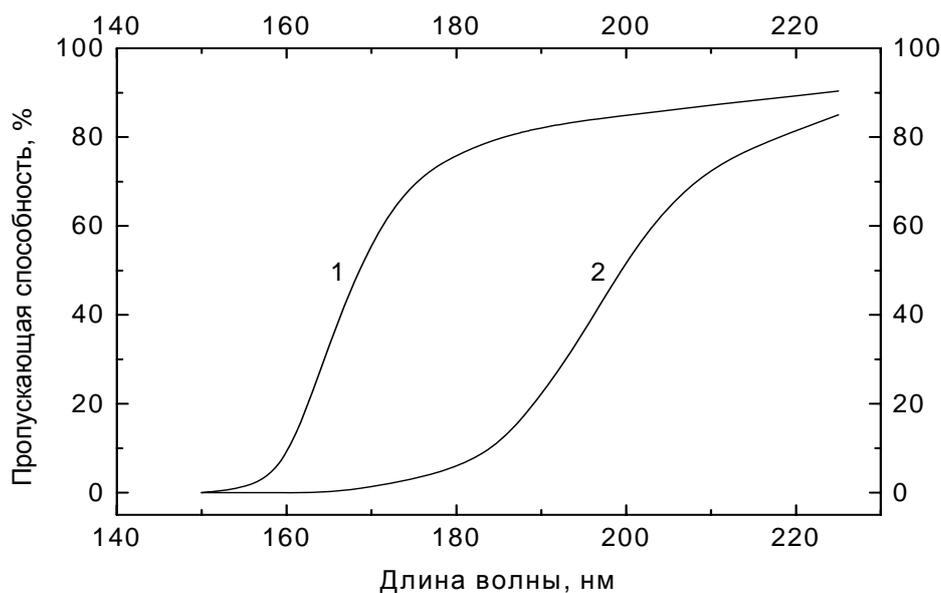


Рис. 4.3. Спектры пропускания кварцевого стекла с добавками, мол. %:  $0.5\text{Na}_2\text{O} + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $0.5\text{Na}_2\text{O}$  (2).



натрия и кремния, проведенных методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС или XPS), а также рамановского (или комбинационного) рассеяния света. Оба метода позволяют надежно различать сигналы от мостиковых или немостиковых кислородов и тем самым определять их относительное количество в исследуемом стекле. На примере калиевоалюмо-силикатного стекла показано, что в ряду стекол с постоянным содержанием  $K_2O$  при постепенной эквимольной замене  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  сигнал от тетраэдров с немостиковым атомом кислорода падает. Интересно при этом отметить, что, например, для тройного стекла состава  $0.125K_2O \cdot 0.125Al_2O_3 \cdot 0.75SiO_2$  рамановский спектр подобен таковому для бинарного стекла с составом  $0.05K_2O \cdot 0.95SiO_2$ , т. е. для стекла с существенно более низкой относительной концентрацией щелочного оксида. Приведенные факты убедительно свидетельствуют о том, что введение  $Al_2O_3$  в щелочносиликатное стекло приводит к сокращению числа атомов немостикового кислорода, что возможно лишь в случае встраивания  $Al_2O_3$  в структуру щелочно-силикатного стекла именно в виде тетраэдров  $[AlO_4]$ . В принципе в щелочно-силикатных стеклах возможно образование и октаэдров  $[AlO_6]$ , однако появление таких полиэдров не должно было бы сопровождаться сокращением числа немостиковых кислородов, как это наблюдается в действительности.

Представленные выше данные о спектрах пропускания стеклообразного  $SiO_2$  с добавками  $Na_2O$  или  $K_2O$  вместе с  $Al_2O_3$  свидетельствуют о том, что дополнительное по сравнению с таковым в чистом  $SiO_2$  поглощение в области 6 – 8 эВ в щелочносиликатных стеклах обусловлено наличием в стекле атомов немостикового кислорода. Вместе с тем может возникнуть вопрос о том, влияют ли щелочные атомы на структуру спектра фундаментального поглощения силикатного стекла и в более высокоэнергетической области. Ответ на этот вопрос может быть получен при анализе спектров отражения силикатных стекол в диапазоне длин волн от 90 до 170 нм (или от ~13.4 до ~7.3 эВ). Спектры отражения всех исследованных стекол демонстрируют по три пика отражения с максимумами при 145, 130 и 108 нм (8.5, 9.3 и 11.5 эВ). Сравнение между собой спектров стекол с разными щелочными модификаторами позволяет установить, что за положение границы фундаментального поглощения щелочносиликатных стекол ответственна полоса с максимумом при 8.5 эВ. При этом сдвиг названной границы в длинноволновую сторону при замене Li на Na и K обусловлен увеличением степени неоднородного уширения этой полосы. В самом деле, щелочные ионы, обеспечивающие компенсацию отрицательного заряда атомов немостикового кислорода, располагаются вблизи от последних и тем самым оказывают возмущающее действие на ближайшие тетраэдры  $[SiO_4]$ . Степень возмущающего действия со стороны более крупных ионов-модификаторов, понятно, более высокая, что и вызывает больший, чем в случае модификаторов с

меньшими размерами, локальный беспорядок в стеклах с крупными модификаторами, а следовательно, и большее неоднородное уширение полосы 8.5 эВ. Что касается пиков с максимумами при 9.3 и 11.5 эВ, то первый из них интерпретируется в терминах модели экситона Ванье, полоса поглощения которого оказывается сдвинутой от 10.2 эВ в SiO<sub>2</sub> до 9.3 эВ в щелочносиликатном стекле вследствие изменения показателя преломления стекла, обусловленного введением R<sub>2</sub>O. Полоса же 11.5 эВ, как и в SiO<sub>2</sub>, приписывается электронным переходам между связывающими и антисвязывающими орбиталями кислорода в тетраэдрах [SiO<sub>4</sub>].

Для случая силикатных стекол наибольший интерес в свете сказанного представляет полоса с максимумом при 8.5 эВ. Как оказалось, спектральная зависимость показателя поглощения на низкоэнергетическом крыле этой полосы для всех щелочносиликатных стекол хорошо описывается экспоненциальной зависимостью от энергии квантов (так называемое правило Урбаха). Урбаховский ход спектра края фундаментального поглощения обязан своим происхождением беспорядку: в случае кристаллов – динамическому, обусловленному электрон-фононным взаимодействием, а в случае аморфных веществ – статическому, сводящемуся к вариациям длин и углов связей и к вызванным ими флуктуациям потенциала поля матрицы. Существует критерий экспоненциальности спектра края фундаментального поглощения:  $W/B \leq 0.7$ , где  $W$  – среднее значение флуктуаций потенциала поля, а  $B$  – полуширина валентной зоны или зоны проводимости. Когда же соблюдается соотношение  $W/B \geq 1$ , характер спектрального хода коэффициента поглощения больше отвечает гауссовой кривой. Как правило, в веществах с неупорядоченной структурой флуктуации потенциала поля  $W$  по порядку величины составляют доли от энергии связи, которая в свою очередь имеет один порядок с  $B$ . По этой причине критерий  $W/B \leq 0.7$  в таких веществах хорошо соблюдается, и, следовательно, край фундаментального поглощения описывается урбаховским законом.

Корректное измерение спектра фундаментального поглощения стекол в области урбаховского края осложняется наличием в них технологических микропримесей переходных металлов и прежде всего микропримесей железа. Как следует из рис. 4.4, кривые  $5 \rightarrow 1$ , по мере уменьшения концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стекле спектр поглощения стекла все больше приближается к экспоненциальному. Следует отметить, что ионы Fe<sup>3+</sup> из-за очень высоких значений удельного коэффициента поглощения в области максимума их полосы поглощения (5.3 - 5.4 эВ) довольно сильно искажают край фундаментального поглощения стекла. Так, в стеклах, синтезированных из реактивов квалификации "ХЧ" (химически чистые), поглощение микропримесей Fe<sup>3+</sup> в этой области на два порядка

превосходит величину фундаментального поглощения (рис. 4.4, кривая 3), тогда как в стеклах из особо чистых («ОСЧ») реактивов поглощение стекол в области 5.3 – 5.4 эВ более чем на порядок меньше такового в стеклах, полученных из химически чистых реактивов.

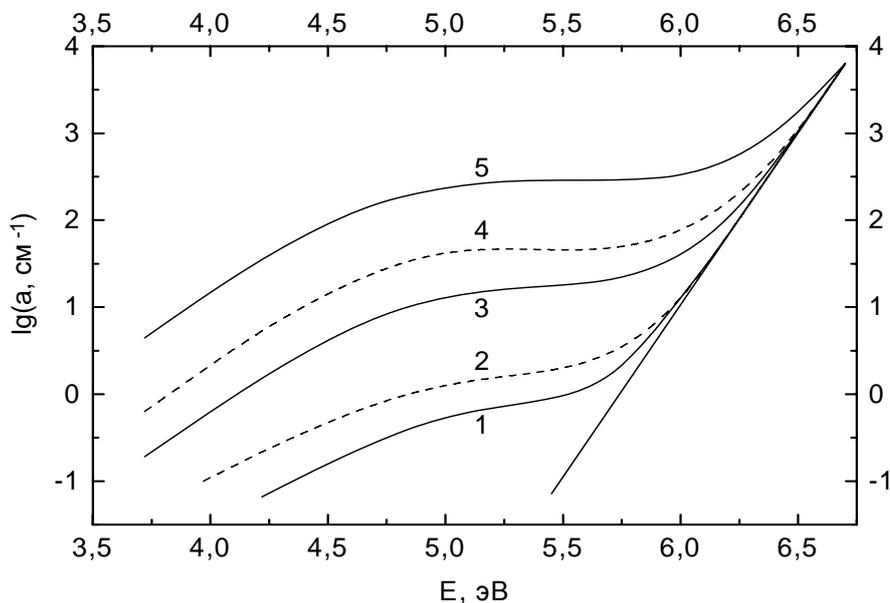


Рис. 4.4. Спектры поглощения стеклообразного трисиликата натрия с микропримесями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из реактивов квалификации «ОСЧ» (1, 2) и «ХЧ» (3), а также с добавками по 0.01 (4) и 0.05 (5) мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Условная граница  $E_{cp}$  края фундаментального поглощения в ряду щелочно-силикатных стекол состава  $\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) – энергия квантов, при которой показатель поглощения равен  $15 \text{ см}^{-1}$ , – располагается при 6.01, 5.88, 5.77 и 5.69 эВ, соответственно. Что же касается литиевых стекол, то известно, что в ряду метасиликатов  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  граница фундаментального поглощения сдвигается в высокоэнергетическую сторону на 0.6 эВ при переходе от Na к Li, тогда как разница в положении границ натриевого и калиевого стекол равна 0.17 эВ вместо 0.13 эВ в ряду тетрасиликатов щелочных металлов. Различие между 0.17 и 0.13 эВ не удивительно, поскольку концентрация  $\text{R}_2\text{O}$  в метасиликатах выше, чем в тетрасиликатах, и поскольку величина сдвига границы фундаментального поглощения силикатного стекла относительно аналогичной границы стеклообразного  $\text{SiO}_2$  пропорциональна концентрации  $\text{R}_2\text{O}$ .

При повышении температуры  $E_{cp}$  линейно сдвигается в низкоэнергетическую сторону практически без изменения угла наклона спектральной зависимости  $\lg a(E)$ . Температурный коэффициент сдвига этой зависимости для стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  равен  $11 \text{ см}^{-1}/\text{град}$ . Как показано на примере стекла этого состава, зависимость показателя

собственного поглощения стекла от волнового числа  $\nu$  и температуры  $T$  может быть описана выражением:

$$K = K^* \exp(A\nu + T/T_1), \quad (4.4)$$

где  $K^*$ ,  $A$  и  $T_1$  - постоянные, не зависящие от  $\nu$  и  $T$  и для названного натриево-силикатного стекла принимающие следующие значения:  $A = 1.1 \cdot 10^{-3}$  см;  $T_1 = 80$  К. Таким образом, спектр края фундаментального поглощения в стекле описывается экспоненциальной зависимостью коэффициента поглощения от волнового числа света и температуры.

С возбуждением стекла светом в области края фундаментального поглощения связано такое важное явление, как образование центров окраски. Детальное рассмотрение спектральных характеристик образующихся ЦО будут рассмотрены в разделе 4.3, здесь же мы остановимся на определении положения и протяженности спектральной области фундаментального поглощения, возбуждение в пределах которой вызывает появление центров окраски в матрице стекла. На примере модельных бинарных натриевосиликатных стекол и тройных стекол состава  $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ , радиационные свойства которого, как оказалось, идентичны таковым для натриевосиликатного стекла, а также на примере промышленных силикатных стекол было показано, что центры окраски образуются в результате генерации в матрице стекла электронно-дырочных пар под действием света с энергией квантов из достаточно узкого спектрального диапазона, расположенного на самом низкоэнергетическом краю спектра фундаментального поглощения (рис. 4.5). При этом между границей фундаментального поглощения стекла и положением спектра образования центров окраски – зависимости величины оптической плотности наведенного поглощения от энергии квантов возбуждающего света, нормированной на спектральную зависимость интенсивности возбуждающего света, наблюдается корреляция: при изменении состава стекла оба спектра смещаются в одну и ту же сторону. Максимум спектра образования центров окраски в одном из наиболее исследованных стекол состава  $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$  находится примерно при  $E = 6.4$  эВ, а сам спектр простирается в высокоэнергетическую сторону почти до 7.1 эВ (рис. 4.5, кривая 1).

Наряду с созданием центров окраски возбуждение стекла в области края фундаментального поглощения вызывает внутренний фотоэффект, а также фосфоресценцию (или длительное рекомбинационное послесвечение). Как следует из рисунка 4.5, низкоэнергетический край спектральной зависимости эффективности внутреннего фотоэффекта (кривая 2), спектра образования центров окраски (кривая 1) и спектра поглощения (кривая 3) совпадают друг с другом. Это обстоятельство, а также то, что кинетика релаксации фотоэлектрического отклика повторяет кинетику затухания фосфоресценции, говорят о том, что возбуждение в области края фундаментального поглощения вызывает появление

носителей зарядов, их перемещение по объему стекла, локализацию на соответствующих ловушках с образованием электронных и дырочных центров окраски и, наконец, исчезновение последних в ходе рекомбинации. Однако все эти процессы сопровождаются еще и флюоресценцией (или внутрицентровым стационарным свечением) стекла. Положение максимума спектра возбуждения этой флюоресценции зависит от толщины образца, смещаясь в сторону более высоких энергий по мере уменьшения толщины. Это свидетельствует о том, что такая люминесценция обусловлена не примесями (в этом случае положение спектра возбуждения не зависело бы от толщины исследуемого стекла), а является собственным свечением матрицы стекла. В пользу собственного характера люминесценции свидетельствует и большая величина стокова сдвига: при  $E_e > 5.5$  эВ максимум спектра люминесценции расположен при 3.4 эВ.

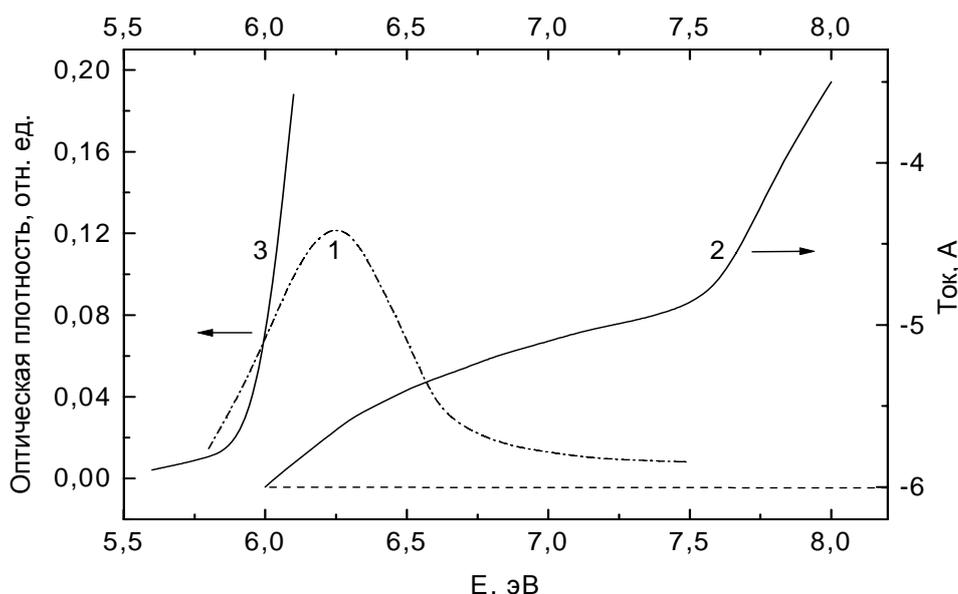


Рис. 4.5. Спектры образования центров окраски (1), возбуждения тока внутреннего фотоэффекта (2) и поглощения (3) натриевосиликатного стекла. Пунктир – уровень чувствительности при регистрации тока фотоэффекта.

В литературе центры собственного свечения матрицы натриевосиликатного стекла иногда называют *L*-центрами. В основу построения их структуры положены идеи о том, что, во-первых, валентная зона натриевосиликатного стекла сформирована орбиталями немостикового кислорода, а зона проводимости – орбиталями иона натрия, и, во-вторых, что за формирование края его фундаментального поглощения ответственны фрагменты  $\equiv\text{Si} - \text{O}^- \dots \text{Na}^+$ . Именно эти концевые

группировки и называются центрами собственного свечения.

Как говорилось, возбуждение  $L$ -центров приводит к образованию центров окраски и появлению рекомбинационной люминесценции. Используя обозначения  $E_1^-$  и  $H_1^+$ , введенные для отдельных типов собственных электронных и дырочных центров окраски, опишем процессы, протекающие в стекле под действием света из области края фундаментального поглощения: ионизация  $L$ -центра ведет к образованию центра  $H_1^+$  в виде фрагмента  $\equiv\text{Si}-\text{O}^0\cdots\text{Na}^+$ , а захват электрона  $L$ -центром является причиной появления  $E_1^-$ -центра в виде  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\cdots\text{Na}^0$ . Схема рекомбинационного свечения представляется в виде:



где  $L^*$  – возбужденный  $L$ -центр сразу после рекомбинационного восстановления концевой фрагмента  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\cdots\text{Na}^+$ . Поскольку спектр фосфоресценции стекла совпадает со спектром его стационарной флюоресценции, то это является дополнительным свидетельством в пользу того, что  $L$ -центры отвечают не только за образование центров окраски, но и за собственную внутрицентровую люминесценцию, а также за рекомбинационное послесвечение натриевосиликатного стекла. С учетом общности природы края фундаментального поглощения в ряду щелочносиликатных стекол можно, по-видимому, предположить, что и в стеклах с другими щелочными модификаторами сетки стекла существуют  $L$ -центры, которые ответственны за описанные процессы, возбуждаемые светом из области края фундаментального поглощения.

Что касается оксидов металлов второй и третьей групп периодической системы, то их влияние на названные параметры определяется их типом. Так,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  почти не изменяют положение границы пропускания стекла, тогда как  $\text{SrO}$  и  $\text{BaO}$  сдвигают ее в низкоэнергетическую сторону.  $\text{V}_2\text{O}_5$  смещает эту границу в обратную сторону, поскольку он не создает в сетке стекла атомов немостикового кислорода.

**Фосфатные стекла.** Относительно фосфатных стекол, играющих важную роль в лазерной технике и оптике, известно, что положение границы их фундаментального поглощения также зависит от состава. Так, для стеклообразного  $\text{P}_2\text{O}_5$  граница пропускания (длина волны, при которой пропускание составляет 50% от такового в видимой области спектра) находится при 145 нм (8.54 эВ). При введении оксидов катион-модификаторов наблюдается смещение границы пропускания фосфатного стекла в длинноволновую сторону. Величина смещения при этом зависит от типа модифицирующих катионов и их концентрации. В случае введения в  $\text{P}_2\text{O}_5$  щелочных оксидов наиболее сильные изменения в положении границы пропускания стекла наблюдаются вблизи метафосфатного состава. Так, при изменении концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  от 47 до 55 мол. % граница пропускания смещается от 187 (6.63 эВ) до 222 нм (5.58 эВ) и

остается практически неизменной при увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  почти до 70 мол. %. Поскольку известно, что введение щелочных оксидов приводит к появлению атомов немостикового кислорода в структурных фрагментах  $\equiv\text{P}-\text{O}^-\dots\text{R}^+$ , то естественно связать положение границы пропускания щелочнофосфатного стекла с количеством атомов немостикового кислорода: чем больше атомов немостикового кислорода имеется в стекле, тем сильнее смещение границы пропускания стекла в длинноволновую сторону.

На примере стеклообразных метафосфатов щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) и щелочных (Na, K) элементов установлено, что в области энергий, превышающих 7.0 эВ, наблюдается резкий рост показателя поглощения при увеличении энергии квантов. При этом в соответствии с правилом Урбаха показатель фундаментального поглощения экспоненциально нарастает с энергией квантов, а его край смещается в высокоэнергетическую сторону при понижении температуры, как это наблюдается и в случае силикатных стекол. При этом величина сдвига зависимости  $\lg\alpha(E)$  составляет  $\sim 0.27$  эВ при изменении температуры на 200 К, что соответствует величине температурного коэффициента сдвига в  $11 \text{ см}^{-1}/\text{град.}$ , как и в случае силикатного стекла.

В ряду стеклообразных метафосфатов кальция, стронция и бария граница УФ поглощения смещается в низкоэнергетическую сторону приблизительно на 0.15 эВ при переходе от Ca к Sr и от Sr к Ba. В случае замещения части оксида кальция оксидом натрия также наблюдается низкоэнергетический сдвиг названной границы, при этом в паре стекол составов (мол. %)  $50\text{CaO}\cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$  и  $25\text{Na}_2\text{O}\cdot 25\text{CaO}\cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$  величина сдвига превосходит таковую, соответствующую переходу от кальциевого метафосфата к стронциевому. Замена Na на K также обнаруживает смещение границы пропускания в сторону меньших энергий.

При возбуждении в области энергий, превышающих 6.7 эВ, регистрируется собственная стационарная люминесценция, спектр которой имеет максимум при 3.8 эВ и характеризуется полушириной в 1.3 эВ. При замене типа модификатора максимум спектра возбуждения этой люминесценции смещается в ту же сторону, что и спектр поглощения матрицы стекла. Это дает основание считать, что спектр возбуждения собственной люминесценции и спектр собственного поглощения стекла в указанной области соответствуют одним и тем же центрам.

После прекращения возбуждения стекла квантами излучения с энергией, превышающей 6.7 эВ, регистрируется термостимулированная рекомбинационная люминесценция. Спектр ее возбуждения, помимо полосы в области 7.5 эВ, демонстрирует сильный монотонный рост интенсивности при увеличении энергии квантов от  $\sim 8.2$  до  $\sim 9.5$  эВ. В этой же области наблюдаются слабый максимум в спектре возбуждения стационарной люминесценции, а также интенсивный максимум в спектре

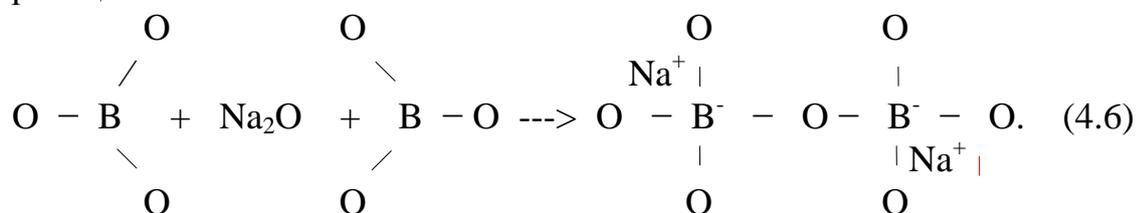
отражения стекла. Эти результаты позволяют связать фосфоресценцию с фосфатными группировками стекла, поскольку из литературы известно, что энергия связи электронов в комплексах  $(\text{PO}_4)^{3+}$  как раз равна 9.0 – 10 эВ.

Наличие участка монотонного нарастания интенсивности спектра возбуждения термостимулированной люминесценции при увеличении энергии квантов в области выше 8.2 эВ означает, что при этом значительно возрастает число электронов, захватываемых при низкотемпературном возбуждении ловушками, которые в свою очередь затем опустошаются в ходе нагрева стекла и тем самым поставляют электроны для рекомбинации с дырочными центрами. Такое поведение возможно в том случае, если энергия переходов электронов в кислородно-фосфатных комплексах превосходит ширину запрещенной зоны стекла, поэтому на основании результатов описанных экспериментов по исследованию термостимулированной люминесценции можно сделать вывод, что область энергий в спектре возбуждения термостимулированной люминесценции выше 8.2 эВ соответствует переходам электронов в делокализованные состояния зоны проводимости, а область названного спектра с  $E < 8.2$  эВ обусловлена электронными переходами между локализованными состояниями.

Расчет электронной структуры фосфатных группировок методом молекулярных орбиталей показывает, что верхние состояния валентной зоны формируются  $2p$ -орбиталями кислорода, а нижние состояния зоны проводимости –  $3s$ -орбиталями фосфора. Введение щелочных ионов понижает энергию свободных состояний зоны проводимости, которые в этом случае формируются не только  $s$ -орбиталями фосфора, но также  $s$ - и  $p$ -орбиталями щелочного элемента. При этом в ряду щелочных элементов от Li до K уменьшается как энергия связи немостикового кислорода со щелочным ионом, так и энергия связи фосфора с немостиковым кислородом. Это уменьшение связи как раз и проявляется в виде экспериментально регистрируемого сдвига края фундаментального поглощения фосфатного стекла при замене модификаторов. С учетом результатов расчетов электронной структуры щелочнофосфатных стекол связали низкоэнергетический край их УФ поглощения с электронными переходами между состояниями атомов немостикового кислорода и нижними состояниями зоны проводимости, как и в случае силикатных стекол.

**Боратные стекла.** В ряду стеклообразующих оксидов стеклообразный борный ангидрид также обладает высокой УФ прозрачностью: в максимальной степени обезвоженный стеклообразный  $\text{B}_2\text{O}_3$  обладает границей пропускания, расположенной при 200 нм. И, как в случае уже рассмотренных силикатных и фосфатных стекол, введение в стеклообразный борный ангидрид щелочных и щелочноземельных

элементов имеет следствием смещение края фундаментального поглощения в длинноволновую сторону. При этом величина смещения нарастает при переходе от Li к Na и особенно к K. Однако влияние названных элементов на спектр фундаментального поглощения в случае боратных стекол выражено слабее, чем у силикатных стекол. Так, если для однокомпонентных стекол граница пропускания расположена у SiO<sub>2</sub> при 162, а у B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – при 200 нм, то в случае двухкомпонентных стекол с одинаковой концентрацией стеклообразователей и модификатора граница пропускания для боратных стекол, начиная с некоторой концентрации щелочного оксида, оказывается расположенной в более коротковолновой области, чем аналогичная граница силикатного стекла. Такое поведение объясняется тем, что при увеличении концентрации вводимого щелочного оксида вплоть до 15 мол. % атомы немостикового кислорода, которые как раз и ответственны за длинноволновое смещение края фундаментального поглощения в стеклах со щелочными модификаторами, в щелочно-боратном стекле не образуются, тогда как в щелочно-силикатных стеклах они создаются даже при незначительных концентрациях R<sub>2</sub>O. Причина столь необычной концентрационной зависимости границы пропускания щелочноборатных стекол объясняется тем, что при введении Na<sub>2</sub>O в B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит перестройка окружения бора, который при этом переходит из тройной координации в четверную, а ионы Na<sup>+</sup> после такой перестройки обеспечивают электронейтральность четырехкоординированного бора. Схематически этот процесс можно описать следующей структурной реакцией:



При этом важно отметить, что подобная координационная перестройка окружения атомов бора с ростом концентрации вводимого в стекло щелочного оксида наблюдается не только в чисто боратных, но и в боросиликатных стеклах, причем в последних предельно достижимая концентрация бора в четверной координации может быть выше, чем в первых, и она зависит от концентрационного соотношения как Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>. И только после обеспечения подобной координационной перестройки в боратных и боросиликатных стеклах новые порции щелочного оксида приводят к разрыву мостиковых связей и появлению атомов немостикового кислорода, а следовательно, и к длинноволновому сдвигу края фундаментального поглощения. Если же, кроме щелочного и щелочноземельного оксидов, боратное стекло содержит также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то такое стекло характеризуется более высокой пропускающей способностью

в УФ области спектра по сравнению с двухкомпонентным стеклом без алюминия, но с тем же содержанием  $B_2O_3$ . При этом наивысшей в ряду трехкомпонентных стекол УФ прозрачностью обладает стекло с равным содержанием  $K_2O$  и  $Al_2O_3$ . По-видимому, как и в рассмотренном выше случае силикатного стекла с  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$ , алюминий ликвидирует атомы нестикового кислорода, восстанавливая повышенную УФ прозрачность боратного стекла.

**Германатные стекла.** Граница пропускания стеклообразного диоксида германия расположена приблизительно при 363 нм (3.41 эВ). Структурными единицами стеклообразного  $GeO_2$  являются германиево-кислородные тетраэдры, связанные друг с другом через атомы мостикового кислорода и случайным образом ориентированные друг относительно друга. Расстояния Ge – Ge и Ge – O в стекле равны таковым в кристаллическом  $GeO_2$ , что говорит о том, что кристаллический и стеклообразный  $GeO_2$  имеют одинаковый ближний порядок. При введении в  $GeO_2$  1%  $Al_2O_3$  или  $B_2O_3$  граница пропускания смещается в коротковолновую сторону примерно на 90 нм (~ 0.87 эВ).

Измерение спектров поглощения на тонких пленках из стеклообразного  $GeO_2$  толщиной 20 мкм выявляет две полосы поглощения с максимумом 205 и 245 нм (6.04 и 5.06 эВ). Последняя полоса приписывается вакансиям кислорода, возникающим при плавлении и захватившим по электрону. При термообработке в окислительной атмосфере такие кислородно-дефицитные центры диффундируют к поверхности стекла, где заполняются кислородом из воздуха, что уменьшает интенсивность полосы поглощения при 245 нм. В отличие от этого термообработка в восстановительной атмосфере резко увеличивает интенсивность полосы при 245 нм, дополнительно указывая на то, что она обусловлена кислородно-дефицитными центрами. Эта полоса может исчезать и при УФ облучении в ее пределах, что, по-видимому, связано с освобождением электронов под действием названного воздействия. И наконец, интенсивность этой полосы зависит от температуры, при которой производилось плавление  $GeO_2$ , оказываясь тем ниже, чем ниже была эта температура. Введение  $Al_2O_3$  или  $B_2O_3$  в  $GeO_2$  также приводит к снижению интенсивности рассматриваемой полосы поглощения. Это означает, что добавки  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$  поставляют кислород для “залечивания” кислородно-дефицитных центров с полосой поглощения при 245 нм. Что касается полосы с максимумом при 205 нм, объяснения ее природы в литературе пока нет.

В случае бинарных щелочногерманатных стекол положение их границы пропускания сложным образом зависит от концентрации щелочного оксида, как и в случае щелочноборатных стекол. Дело в том, что кислород, вводимый в  $GeO_2$  через щелочной оксид, расходуется на изменение координации германия из четверной в шестерную. Так же

действуют и оксиды таллия и серебра, тогда как добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  одновременно с  $\text{Na}_2\text{O}$  снова восстанавливают четверную координацию германия. Координационная перестройка германия в натриевогерманатном стекле завершается примерно при 20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ . И только при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле появляются атомы немостикового кислорода, смещающие его границу пропускания в длинноволновую сторону.

Существует и другая точка зрения на роль  $\text{Na}_2\text{O}$  в щелочногерманатных стеклах: добавки  $\text{Na}_2\text{O}$  в концентрациях до 15 мол. % обеспечивают заполнение кислородных вакансий, как это делают добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а вовсе не координационную перестройку германия. Что же касается более высоких концентраций  $\text{Na}_2\text{O}$ , то тут мнение едино: доминирующим процессом по мере увеличения содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в германатном стекле является процесс разрыва мостиковых связей  $\equiv\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$  и создание атомов немостикового кислорода.

С ростом энергии квантов в области 5 эВ наблюдается одновременный рост как тока фотопроводимости стеклообразного  $\text{GeO}_2$ , так и показателя его поглощения. Это обстоятельство указывает на то, что под действием квантов света с энергией  $\sim 5$  эВ электроны из валентных или дефектных состояний преодолевают запрещенную зону и создают фототок. Как спектр поглощения, так и спектр эффективности фототока обнаруживают протяженные “хвосты” с низкоэнергетической стороны, что может быть объяснено переходами электронов между собственными энергетическими состояниями, локализованными в запрещенной зоне вблизи границ зон разрешенных состояний. При этом плотность таких состояний возрастает по мере приближения к зонам разрешенных состояний, о чем свидетельствует сильное увеличение светосуммы термовысвечивания при понижении температуры, при которой производилось рентгеновское облучение, предшествовавшее измерению термолюминесценции. “Хвосты” локализованных состояний простираются в запрещенную зону приблизительно на 0.2 эВ, они, будучи ловушками носителей заряда, ограничивают величину тока фотопроводимости.

Подводя итог изложенному в настоящей разделе материалу, можно считать, что граница фундаментального поглощения оксидных стекол сильно зависит от типа стеклообразующего оксида, а также от концентрации и типа модифицирующих сетку стекла катионов. Возникновение атомов немостикового кислорода, обусловленное введением в стекло щелочных или щелочноземельных оксидов, сопровождается смещением края фундаментального поглощения в низкоэнергетическую сторону, при этом щелочные оксиды сильнее, чем щелочноземельные, влияют на положение границы пропускания стекла, а величина смещения возрастает с их концентрацией, а при их замене – с увеличением атомного номера щелочных катионов.

При возбуждении в области края фундаментального поглощения может наблюдаться ряд процессов: образование центров окраски, внутрицентровая и рекомбинационная собственная люминесценция, фотопроводимость, внутренний фотоэффект. Практически все эти процессы обусловлены образованием свободных электронов под действием УФ света, их транспортом по матрице стекла, рекомбинацией с дырочными центрами или захватом на электронных ловушках. При этом в случае щелочносиликатных стекол за развитие этих процессов ответственно возбуждение электронов атомов немостикового кислорода.

#### **4.2. Генерация электронных возбуждений в стекле под действием ионизирующего излучения**

Если в случае УФ облучения стекла в области края фундаментального поглощения излучение непосредственно взаимодействует со структурными фрагментами матрицы, ответственными за элементарные электронные возбуждения, то в случае воздействия на стекло высокоэнергетического ионизирующего излучения процесс его взаимодействия с матрицей стекла является более сложным. Для случая стекол описание этого процесса в литературе разработано не в полной мере. Вместе с тем представляется, что многие этапы такого процесса не должны зависеть от степени упорядоченности структуры материала. По этой причине имеет смысл рассмотреть этот вопрос на примере кристаллов.

В результате фото- или комптоновского эффекта рентгеновский или  $\gamma$ -квант создают в твердотельной матрице высокоэнергетические электроны, испускаемые атомами с их внутренних оболочек. Если речь идет о комптоновском эффекте, то рассеянный в результате взаимодействия с электроном внутренней оболочки  $\gamma$ -квант с более низкой энергией может в следующем акте комптоновского рассеяния создать новый электрон уже меньшей энергии. Такой процесс многократного комптоновского рассеяния продолжается до тех пор, пока энергия рассеянного  $\gamma$ -кванта не станет низкой настолько, что он будет способен взаимодействовать с атомами матрицы только по механизму фотоэффекта. В итоге каждый первичный рентгеновский или  $\gamma$ -квант создают в матрице лавину электронов разной энергии, которые в свою очередь также способны вызывать ионизацию атомов среды, в которой они движутся. За счет таких актов ионизации их энергия падает, наконец, наступает такой момент (примерно через  $10^{-13}$  с), когда энергии того или иного электрона становится недостаточно для освобождения электронов внутренних оболочек. В дальнейшем энергия замедленных электронов тратится на возбуждение валентных электронов, которые при этом выбрасываются в зону проводимости, рождая в валентной зоне дырку. Таким образом, энергия первичных рентгеновских или  $\gamma$ -квантов идет на возбуждение

валентных электронов, которые в кристалле образуют электронно-дырочные пары, экситоны. Эти элементарные возбуждения могут приводить к образованию центров окраски или к передаче энергии центрам свечения.

Энергия  $E_x$ , затрачиваемая на создание одной электронно-дырочной пары в кристалле, в среднем составляет величину 30 – 40 эВ. Величина  $E_x$  складывается из ширины запрещенной зоны  $E_g$ , энергии электрона  $E_e$  относительно дна зоны проводимости и энергии дырки  $E_d$  относительно потолка валентной зоны, т. е.

$$E_x = E_g + E_e + E_d. \quad (4.7)$$

Пока  $E_x$  больше некоторой пороговой энергии  $E_n$ , электрон или дырка могут создавать новые электронно-дырочные пары. Если же  $E_x < E_n$ , то энергия электрона и дырки может идти на нагревание матрицы или на возбуждение центров свечения.

Точное значение  $E_x$  для кристаллов не известно, существуют лишь приблизительные оценки:

$$E_g < E_x < 4E_g \text{ и} \quad (4.8)$$

$$2.7 E_g < E_x < 4E_g \quad (4.9)$$

Описанные в настоящем разделе процессы взаимодействия ионизирующего излучения с кристаллами могут характеризовать и стекла. Однако более низкая подвижность носителей зарядов в стеклах, обусловленная неупорядоченностью структуры и наличием локализованных состояний, очевидно, должна накладывать отпечаток на эти процессы.

### **4.3. Спектральные характеристики радиационных центров окраски в модельных оксидных стеклах**

Окрашивающее действие излучения на стекло серьезно привлекло внимание ученых еще в первой трети прошлого столетия, и уже тогда было сформулировано представление о том, что в основе такого явления лежит стимулированный излучением отрыв электронов от некоторых атомов матрицы стекла и их последующий захват на ловушках. При этом было замечено, что окрашивание стекла имеет место под действием не только ионизирующего излучения, но и УФ света из узкой области края фундаментального поглощения. В пользу названного выше представления свидетельствовало то обстоятельство, что после прекращения облучения наблюдалась фосфоресценция стекла, яркость которой уменьшалась со временем вместе с интенсивностью радиационной окраски. Позднее этот механизм радиационного окрашивания был подтвержден также тем, что в результате облучения наряду с центрами окраски обнаруживается и фотопроводимость. В качестве центров захвата могут быть названы положительно заряженные катионы и дефекты структуры стекла, которые в нормальном состоянии заряжены отрицательно.

Поскольку вид спектров наведенного поглощения сильно определяется составом стекла, имеет смысл систематизировать спектры наведенного поглощения и другие характеристики радиационных центров окраски по типу стеклообразующих систем.

**Силикатные стекла.** Наиболее детально структура спектров наведенного поглощения была исследована на примере щелочносиликатных стекол. Как следует из рис. 4.6, спектры наведенного поглощения всех бинарных стекол состава  $R_2O \cdot 2 SiO_2$  ( $R = Li, Na, K, Rb$ ) в спектральном диапазоне от 1.0 до 4.5 эВ имеют по 3 отчетливо выраженных максимума. Относительная интенсивность и положение этих максимумов зависят от типа катиона-модификатора. У стекол с одним типом щелочного оксида вид спектра наведенного поглощения демонстрирует явную зависимость от его относительной концентрации. Так, в случае натриево-силикатных стекол по мере увеличения концентрации  $Na_2O$  наблюдается трансформация спектра наведенного поглощения, проявляющаяся в смещении среднего из трех максимумов в низкоэнергетическую сторону от 2.84 эВ для состава  $0.7 Na_2O \cdot 2 SiO_2$  до 2.42 эВ для состава  $1.4 Na_2O \cdot 2 SiO_2$  (рис. 4.7). При этой трансформации спектральное разрешение максимума полосы поглощения в области 2 эВ ухудшается настолько, что для стекла состава  $1.4 Na_2O \cdot 2 SiO_2$  он угадывается уже с большим трудом. Следует отметить, что незначительное смещение с ростом концентрации  $Na_2O$  испытывает и самый высокоэнергетический максимум наведенного поглощения при  $\sim 4$  эВ.

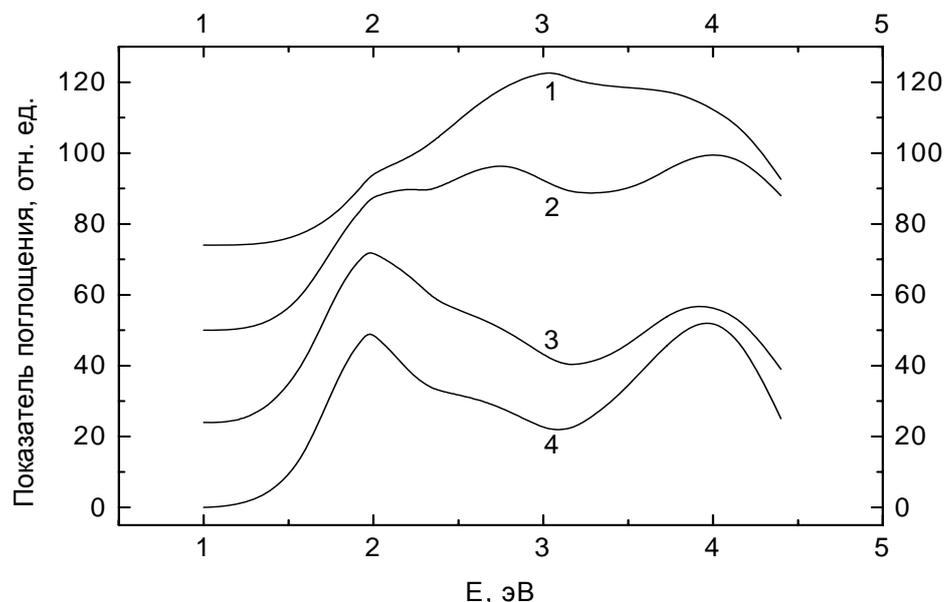


Рис. 4.6. Спектры поглощения радиационных центров окраски в стеклах составов  $R_2O \cdot 2SiO_2$  при  $R$ : Li (1), Na (2), K (3), Rb (4).

В случае неизменности состава стекла вид спектра наведенного

поглощения зависит от условий его синтеза. Так, при переходе от восстановительных условий к окислительным интенсивность наведенного поглощения в области 2 эВ понижается, а в области 4 эВ повышается. Что касается спектра наведенного поглощения для стекла, синтезированного в нейтральных условиях, то он занимает промежуточное положение. Полагая, что при восстановительных условиях варки в стекле, как и в кристалле, возникают кислородные вакансии, которые могут захватывать электроны, читатель может связать самую низкоэнергетическую полосу наведенного поглощения именно с такими центрами. При этом роль таких вакансий должны играть вакансии атомов немостикового кислорода, поскольку они слабее связаны с кремнекислородной сеткой стекла. Соответственно, самую высокоэнергетическую полосу наведенного поглощения в щелочносиликатном стекле можно отнести к катионным вакансиям, захватившим дырку. Поскольку щелочные катионы слабее, чем атомы кремния, удерживаются сеткой стекла, именно их вакансии, как можно считать, ответственны за образование дырочных центров окраски. В результате исследования центров парамагнитного и оптического поглощения полоса при 4 эВ была приписана дырочным центрам, а полоса с максимумом в районе 2.8 эВ - центрам с избыточным электроном. Полосу с максимумом при 2 эВ не удалось приписать никаким парамагнитным центрам.

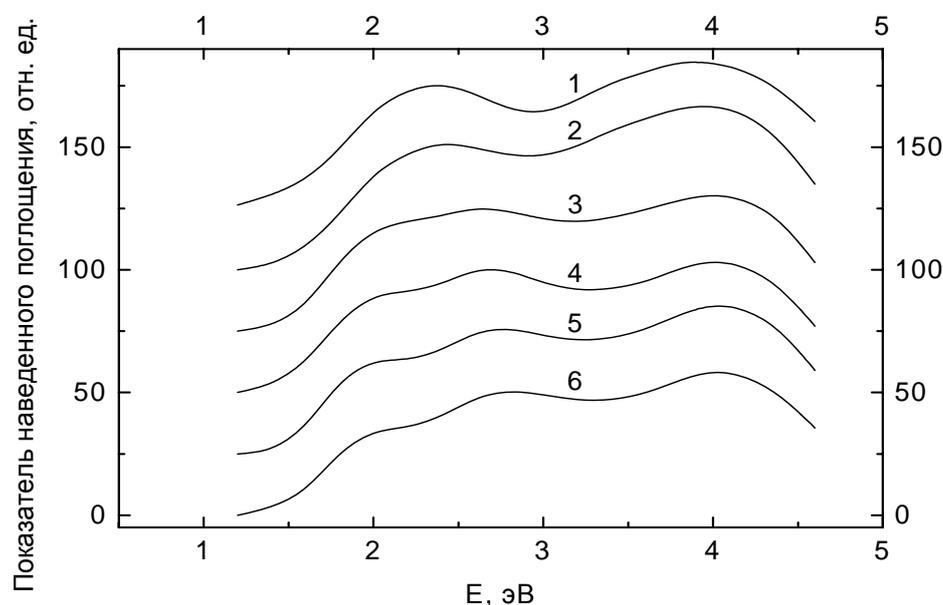


Рис. 4.7. Спектры поглощения радиационных центров окраски в стеклах составов  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  при  $x$ , равном: 1.4 (1), 1.2 (2), 1.1 (3), 1.0 (4), 0.8 (5), 0.7 (6).

Для случая натриевосиликатного стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  были введены специальные буквенные обозначения центров окраски:  $E_i^-$  для

электронных и  $H_j^+$  для дырочных центров. В спектре наведенного поглощения стекла, сваренного в восстановительных условиях, доминирует полоса с максимумом при 2.0 – 2.2 эВ. При комнатной температуре центры окраски, ответственные за эту полосу поглощения, нестабильны. При понижении температуры облучения до 77 К интенсивность наведенного поглощения в названной области возрастает в несколько раз, а максимум полосы сдвигается к 1.9 – 2.0 эВ. Перечисленные закономерности поведения наведенного поглощения в области 2 эВ дают основание отнести эту полосу поглощения к электронным центрам окраски двух типов:  $E_1^-$ , которые распадаются при температурах из диапазона от 100 до 200 К, и  $E_2^-$  с температурами отжига от 280 до 375 К. В пользу такой идентификации может свидетельствовать появление термостимулированной люминесценции при нагревании облученного стекла до температур из указанных диапазонов, а также освобождение электронов из центров  $E_1^-$  и  $E_2^-$  светом при возбуждении в полосы их поглощения. В последнем случае возможен даже перенос электрона по электронным ловушкам разной глубины. Кроме нестабильных центров  $E_1^-$  и  $E_2^-$ , в натриевосиликатном стекле под действием излучения возникают стабильные при комнатной температуре электронные центры окраски  $E_4^-$  с полосой поглощения в области 5.4 эВ. Как и центры  $E_1^-$  и  $E_2^-$ , эти центры также разрушаются при возбуждении светом в области их полосы поглощения.

Наряду с полосой стабильных центров  $E_4^-$  в щелочносиликатном стекле наводятся еще три полосы стабильных центров окраски с максимумами при 2.0, 2.8 и 4.1 эВ. Поскольку интенсивность этих полос поглощения возрастает при переходе от восстановленных стекол к окисленным и поскольку эти полосы поглощения отжигаются при более высоких температурах, чем полосы центров  $E_2^-$ , то можно отнести полосы с максимумами при 2.8 и 2.0 эВ к дырочным центрам  $H_2^+$  и  $H_3^+$ , соответственно. Что же касается полосы наведенного поглощения при 4.1 эВ, то ее природа долгое время оставалась дискуссионной: то ее относили к электронным центрам окраски  $E_3^-$ , то – к дырочным. При этом, если даже отвлечься от неоднозначности трактовки природы полосы при 4.1 эВ, оставалось неясным, обусловлены ли полосы наведенного поглощения при 2.0 и 2.8 эВ двумя электронными переходами в одном типе центров или они присущи двум типам дырочных центров окраски. С одной стороны, отмеченный во многих работах факт одновременного появления и исчезновения этих полос наведенного поглощения в опытах по созданию и разрушению радиационной окраски может свидетельствовать в пользу версии об одном типе центров с несколькими возбужденными состояниями. С другой стороны, возможность существования в натриевосиликатном стекле атомов немостикового кислорода, на которых может локализоваться дырка, в разных структурных позициях не

исключает версии о разной природе центров окраски с названными полосами наведенного поглощения.

В случае постепенной замены  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$  наблюдается перераспределение относительных интенсивностей всех трех полос, при этом по мере увеличения доли  $\text{K}_2\text{O}$  особенно заметно возрастает интенсивность самой низкоэнергетической полосы, а вклад средней в суммарное наведенное поглощение явно уменьшается (рис. 4.8).

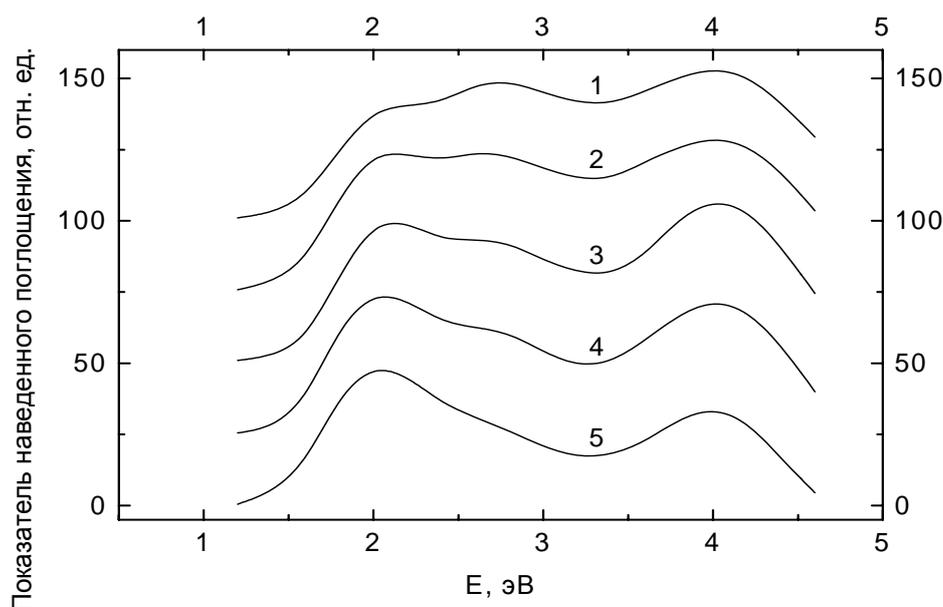


Рис. 4.8. Спектры поглощения радиационных центров окраски в стеклах составов  $x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  при соотношении коэффициентов  $x/y$ : 1//0 (1), 0.75//0.25 (2), 0.5//0.5 (3), 0.25//0.75 (4), 0//1 (5).

При этом важно отметить, что вид спектра наведенного поглощения, а, следовательно, и номенклатура центров окраски в щелочносиликатных стеклах не зависят от того, высокоэнергетическое ионизирующее излучение или УФ свет из области края фундаментального поглощения вызывают их появление. Более того, те же самые центры окраски наводятся в стекле и при нелинейном поглощении мощного излучения третьей или четвертой гармоник неодимового лазера, энергия квантов которых находится вне пределов спектра образования центров окраски. Иными словами в случае мощного лазерного излучения видимого диапазона за образование центров окраски ответственно двухфотонное поглощение возбуждающего излучения.

Введение в щелочносиликатные стекла щелочноземельных оксидов, варьирование их концентрации в определенных пределах и даже изменение их типа ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ) практически не оказывают влияния на структуру спектра наведенного поглощения. В отличие от этого переход от щелочносиликатного стекла к щелочноземельносиликатному меняет

спектр наведенного поглощения самым кардинальным образом. Так, для кальциевосиликатного стекла состава  $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  спектр наведенного поглощения имеет лишь два максимума, расположенные при 2.78 и 4.80 эВ. Последний максимум отсутствует в спектрах наведенного поглощения щелочно-силикатных стекол, зато близок по положению к максимуму полосы поглощения атомов немостикового кислорода ( $E_{max} \approx 4.75$  эВ) в кварцевом стекле. В отличие от этого максимум при 2.78 эВ отсутствует в спектрах наведенного поглощения кварцевых стекол. При кажущейся близости к максимуму средней полосы ( $E \approx 2.8$  эВ) щелочносиликатных стекол максимум 2.78 эВ в кальциевосиликатном стекле принадлежит полосе с существенно большей полушириной. Эти обстоятельства дают основание связать эту полосу с наличием кальция в стекле.

Усложнение состава стекла за счет введения оксидов элементов III группы может приводить к появлению центров окраски разной природы даже в случае центров одного знака. Так, на примере стекол систем  $\text{La}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  показано, что под действием облучения могут создаваться дырочные центры окраски, локализованные либо на немостиковых атомах кислорода концевых структурных группировок  $\equiv\text{Si}-\text{O}\dots\text{Na}^+$ , либо на атомах кислорода полиэдров  $\text{LaO}_n$ . По-видимому, и в случае многокомпонентных стекол других систем нужно быть готовым к многотипности радиационных центров окраски.

Одной из практически наиболее важных добавок в силикатные стекла является оксид свинца, поскольку его введение в состав стекла переводит последнее из разряда кронового во флинтное стекло. На рис. 4.9 представлены спектры наведенного  $\gamma$ -облучением поглощения стекла состава  $\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  и этого же стекла после введения в него 0.5 мол. %  $\text{PbO}$ . Как видно из этого рисунка, спектр наведенного поглощения стекла с добавкой оксида свинца резко отличается по структуре от такового у номинально чистого трисиликата калия. Так, если в спектре наведенного поглощения стекла без оксида свинца отчетливо выявляются полосы с максимумами при 2.0, 2.7 и 4.1 эВ, то в аналогичном спектре стекла с  $\text{PbO}$  угадывается лишь первая полоса, а затем наблюдается монотонный рост величины показателя наведенного поглощения с ростом энергии квантов. Интересно отметить, что полоса при 2.0 эВ проявляется в спектре наведенного поглощения стекла с оксидом свинца только при больших дозах облучения, при малых дозах ее нет. Естественно предположить, что и две другие полосы, отвечающие номинально чистому трисиликату калия, также наличествуют в спектре наведенного поглощения стекла с оксидом свинца, но их интенсивность сравнительно мала на фоне «свинцового» наведенного поглощения.

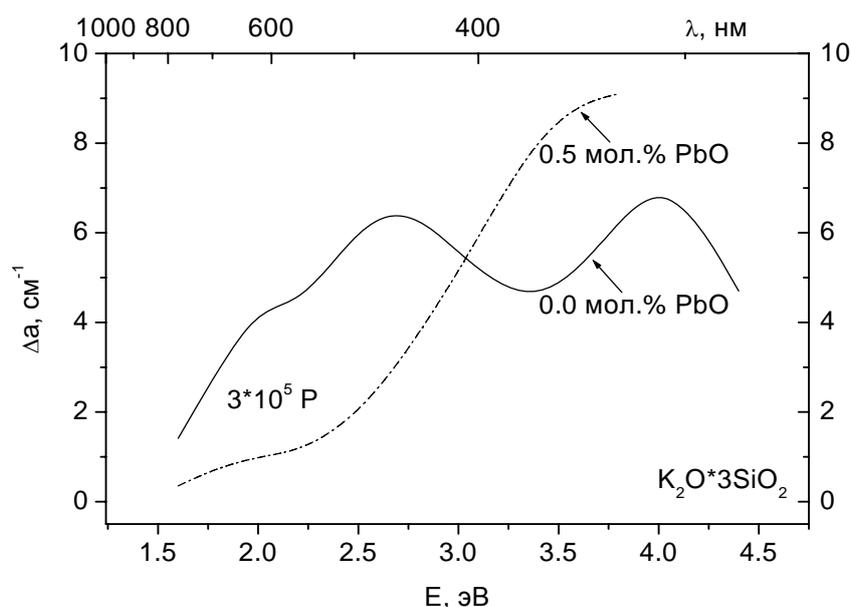


Рис. 4.9. Спектры наведенного поглощения в стеклообразном трисиликате калия без и с 0.5 мол. % PbO.

Расчеты электронной структуры щелочносиликатных стекол с добавками свинца указывают на то, что наиболее низкоэнергетическими локализованными состояниями у дна зоны проводимости являются состояния свинца. Номенклатура локализованных состояний у потолка валентной зоны также претерпевает изменения после введения в щелочносиликатное стекло свинца. При этом следует отметить, что даже малых добавок оксида свинца в названное стекло оказывается достаточно для того, чтобы под действием излучения при сравнительно низких дозах облучения образовывались преимущественно «свинцовые» центры окраски. Не исключено, что при более высоких дозах облучения в стекле с добавкой оксида свинца начинают возникать и классические «щелочносиликатные» центры окраски. Подтверждением этого тезиса является наличие слабого плеча в области 2.0 эВ на низкоэнергетическом краю спектра наведенного поглощения свинецсодержащего трисиликата калия (рис. 4.9), которое не обнаруживается в аналогичных спектрах названного стекла при меньших дозах облучения.

На рис. 4.10 приведены спектры наведенного поглощения стеклообразного трисиликата калия и оптических калиевосиликатных стекол ЛФ5 (14.2 мол. % PbO) и ТФ3 (30.76 мол. % PbO), измеренные при одной и той же дозе облучения. Спектры наведенного поглощения названных оптических стекол нормированы по интенсивности к спектру модельного стекла. Это сделано для удобства сравнения структуры спектров друг с другом.

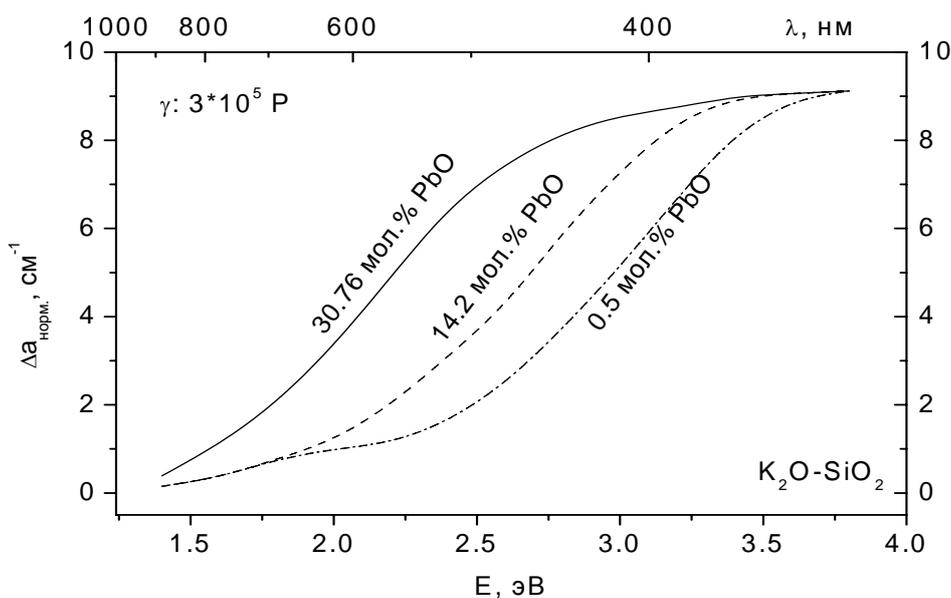


Рис. 4.10. Нормированные спектры наведенного поглощения в стеклообразном трисиликате калия с 0.5 мол. % PbO и в оптических стеклах ЛФ5 и ТФ3.

Как следует из этого рисунка, с ростом концентрации оксида свинца в калиево-силикатном стекле наблюдается сдвиг низкоэнергетического края спектра наведенного поглощения практически параллельно самому себе в сторону меньших энергий. Величина сдвига достигает 0.3 эВ при переходе от модельного калиево-силикатного стекла с 0.5 мол. % PbO к стеклу ЛФ5 и почти 0.5 эВ при переходе от ЛФ5 к ТФ3. Отметим, что в спектрах наведенного поглощения стекол ЛФ5 и ТФ3 никаких следов полосы при 2.0 эВ не обнаруживается. По-видимому, это связано с тем, что в этих стеклах концентрация оксида свинца существенно выше, чем в модельном стекле.

**Фосфатные стекла.** Фосфатные стекла относятся к разряду важных оптических материалов. Из них изготавливаются активные элементы лазеров, детекторы ионизирующего излучения. Спектры наведенного поглощения в бинарных или тройных фосфатных стеклах на основе щелочных и/или щелочноземельных оксидов содержат полосы с максимумами, лежащими в зависимости от состава вблизи 2.3 - 2.4, 2.9 - 3.0 и 4.55 эВ (540-520, 425-410 и 225 нм). Подтверждением этого утверждения могут служить спектры наведенного поглощения стеклообразных метафосфатов кальция (рис. 4.11) и стронция (рис. 4.12). Как видно из приведенных рисунков, в спектрах наведенного поглощения имеется еще одна полоса поглощения с максимумом, расположенным в области энергий, превышающих 6 эВ.

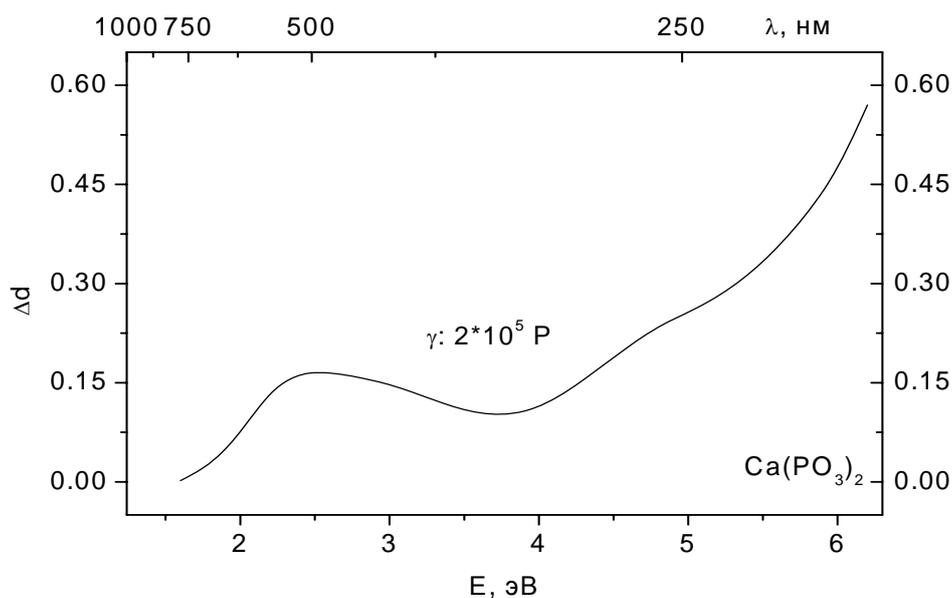


Рис. 4.11. Спектр наведенного поглощения стеклообразного метафосфата кальция.

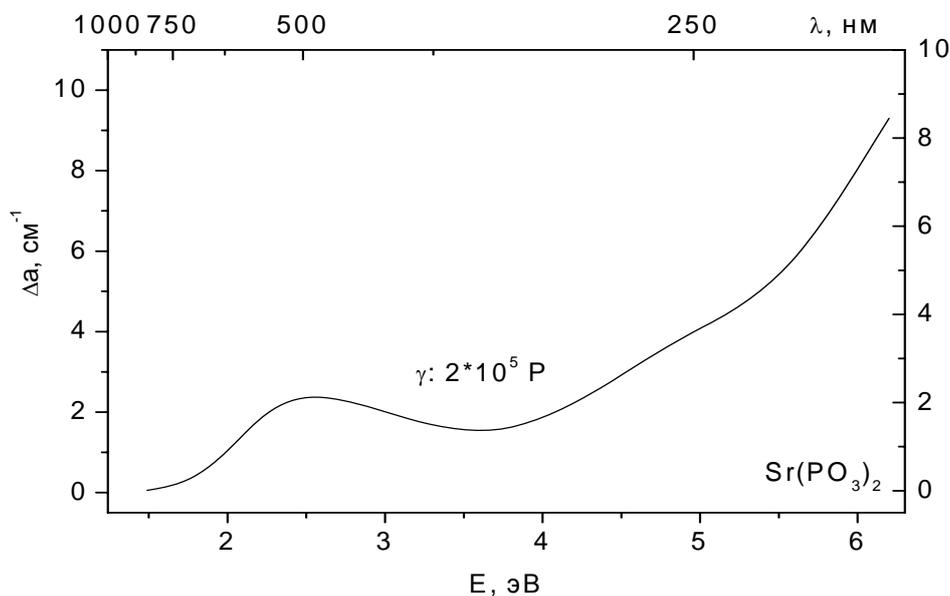


Рис. 4.12. Спектр наведенного поглощения стеклообразного метафосфата стронция.

Замена щелочных и/или щелочноземельных элементов практически не влияет на положение максимумов полос поглощения, а только меняет их относительную интенсивность. Так, при переходе от К к Na или Li или при замене Ba на Pb интенсивность наведенного поглощения уменьшается

в видимой и повышается в УФ области спектра. Замена Ва на Са приводит к общему повышению эффективности радиационного окрашивания фосфатного стекла. Условия синтеза также влияют на структуру спектров наведенного поглощения: при синтезе стекол в восстановительных условиях поглощение центров окраски в видимой области спектра уменьшается, а в УФ области возрастает.

Считается, что полоса наведенного поглощения с максимумом при 2.3 – 2.4 эВ обусловлена дырочными центрами окраски. Что же касается полосы наведенного поглощения при 2.9 – 3.0 эВ, то относительно ее природы единого мнения в литературе нет: одни авторы приписывают ее дырочным центрам, другие – электронным. На основе изучения спектров ЭПР были предложены структурные модели дырочных и электронных центров в виде фосфорно-кислородных группировок  $\text{PO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_3^{2-}$ , соответственно.

**Боратные стекла.** Закономерности окрашивания боратных стекол ионизирующим излучением или УФ светом сводятся к следующему. В спектрах бинарных стекол состава  $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  выделяется, по крайней мере, три полосы поглощения, положение максимумов которых и относительная интенсивность зависят от типа щелочного оксида, его концентрации и условий синтеза стекла. Интенсивность полос дополнительного поглощения растет с концентрацией  $\text{R}_2\text{O}$ , а их максимумы смещаются в низкоэнергетическую сторону при замене R в ряду Li – Na – K – Rb – Cs. Так, максимум самой низкоэнергетической полосы наведенного поглощения находится при 1.91 для калиевого, при 2.26 для натриевого и, наконец, при 2.3 эВ для литиевого стекла. Примерно на такую же величину (~0.4 эВ) и в ту же сторону смещаются и другие полосы наведенного поглощения с максимумами в районе 3.5 и 5 эВ.

Замещение части щелочного оксида оксидом алюминия приводит к обратному явлению, т. е. к сдвигу полос наведенного поглощения в высокоэнергетическую сторону. В случае щелочноалюмооборатного стекла показано, что синтез в восстановительных условиях имеет следствием уменьшение интенсивностей полос поглощения при 2.3 и 3.5 – 3.8 эВ, тогда как интенсивность полосы в области 5 эВ демонстрирует тенденцию к увеличению. При замене типа щелочного катиона интенсивность наведенного поглощения щелочноалюмооборатного стекла понижается с ростом его атомного номера (рис. 4.13), аналогичный эффект наблюдается и при замене щелочноземельных катионов.

В случае калиевоалюмооборатного стекла, в которое для изменения координации бора добавляется оксид кальция, наблюдается интересное явление, касающееся взаимосвязи координационного состояния бора с эффективностью радиационного окрашивания стекол (рис. 4.14). При переходе от стекла, в котором весь бор трехкоординированный ( $x = 0.075$  на рис. 4.14), к стеклам, в которых он уже частично находится в четверной

координации ( $x = 0.175$ ), обнаруживается понижение интенсивности всех полос наведенного поглощения, пока вводимый с оксидом кальция кислород тратится на изменение координации бора. С появлением в стекле атомов немостикового кислорода после завершения координационной перестройки бора ( $x = 0.225$ ) отмечается повышение интенсивности полос наведенного поглощения при 2.3 и особенно при 5 эВ, тогда как интенсивность полосы при 3.5 эВ понижается с концентрацией CaO и в том ее диапазоне, в котором наблюдается рост числа атомов немостикового кислорода.

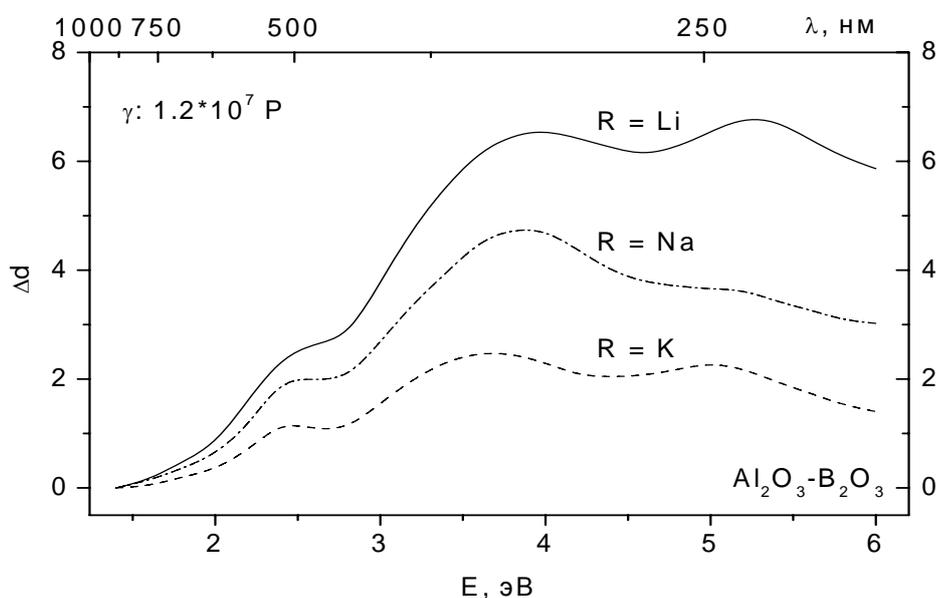


Рис. 4.13. Спектры наведенного поглощения алюмоборатных стекол с добавками оксидов щелочных металлов.

Как видно из рис. 4.13 и 4.14, спектры наведенного поглощения боратных стекол перекрывают УФ, видимую и ближнюю ИК области спектра, в которых радиационные центры окраски будут ослаблять проходящий через стекла свет. При этом наиболее интенсивно свет будет ослабляться в области полосы наведенного поглощения с максимумом при 3.5 эВ.

**Германатные стекла.** С точки зрения радиационного дефектообразования эти стекла остаются почти не изученными.

Подводя итог сказанному в данном разделе, можно отметить, что из всех основных типов оксидных стекол наиболее изученными с точки зрения взаимодействия ионизирующего излучения с веществом являются силикатные, а среди них – щелочносиликатные стекла. Это и не удивительно, поскольку именно стекла щелочносиликатной системы составляют основу каталогов оптических стекол, используемых для

создания высококачественных оптических приборов.

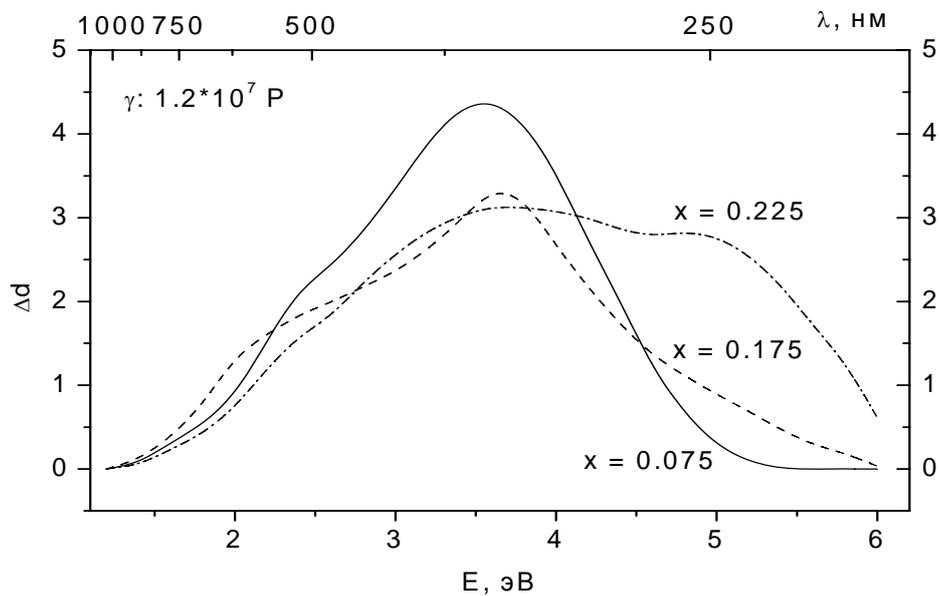


Рис. 4.14. Влияние концентрации CaO ( $x$ ) на структуру спектра наведенного поглощения боратных стекол состава  $Al_2O_3 * 2.5 B_2O_3 * x CaO$ .

## Глава 5. ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА И ИХ РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Модельные стекла, т. е. стекла сравнительно простых составов, радиационно-оптические свойства которых были рассмотрены в предыдущей главе, никогда не используются в оптическом приборостроении. Причина этого состоит в том, что к стеклам для оптических приборов одновременно предъявляется большое число достаточно жестких требований. Так, эти стекла должны обладать высокой химической стойкостью и низкой кристаллизационной способностью, иметь высокую пропускающую способность в достаточно широком спектральном диапазоне и быть технологичными. Обеспечение этих и других функционально важных свойств возможно только при усложнении состава стекла. В связи со сказанным целесообразно познакомиться более детально с понятием *оптическое стекло*, с классификацией оптических стекол, с их спектральными, оптическими и радиационно-оптическими свойствами. Все эти вопросы освещаются в данной главе.

### 5.1. Классификация оптических стекол

*Оптическими* называются *бесцветные* многокомпонентные неорганические стекла, основную и подавляющую часть которых составляют стекла силикатной системы. В их состав входит 5 – 8, а иногда и 10 – 12 компонентов (как правило, оксидов). Оптические стекла служат материальной основой любого оптического прибора, поскольку из них изготавливаются линзы, призмы, светоделительные пластинки и другие элементы наблюдательных и измерительных приборов, фотографических и проекционных аппаратов. Как отмечал академик Д. С. Рождественский, «...без оптического стекла нет ни познания природы, ни власти над ней». Необходимым условием создания высококачественных оптических приборов является широкая номенклатура оптических стекол. В отечественном каталоге насчитывается около 110 марок оптического стекла, примерно столько же марок насчитывал каталог фирмы Шотт в г. Йена, другой немецкий каталог – фирмы Шотта в г. Майнце – раза в 2 больше. Особенностью зарубежных каталогов является наличие в них большого числа (в каталоге Майнца – до 40 %) стекол-дублеров. Таковыми называются стекла, отличающиеся от других по показателю преломления на 0.01 и по коэффициенту дисперсии менее чем на 2 единицы. Некоторая неопределенность в указании числа марок стекол в названных каталогах объясняется тем, что какие-то марки стекол постепенно выходят из употребления и поэтому исключаются из действующих каталогов, а какие-то новые марки стекол в них вводятся.

В нормативно-технических документах оптические стекла принято совокупно представлять на диаграмме «показатель преломления  $n_e$  – коэффициент дисперсии  $v_e$ », носящей имя знаменитого немецкого физика

Э. Аббе. Названный показатель преломления измеряется на длине волны в 546.07 нм (зеленая линия ртутного спектра), а коэффициент дисперсии рассчитывается по формуле

$$v_e = (n_e - 1) / (n_{F'} - n_{C'}), \quad (5.1)$$

где  $n_{F'}$  и  $n_{C'}$  – значения показателя преломления при длинах волн, равных 479.99 и 643.85 нм ( $F'$  и  $C'$  – линии кадмиевого спектра, соответственно).

В зависимости от расположения стекла в той или иной области поля диаграммы Аббе устанавливаются *типы* стекол, а в пределах каждого типа стекла отличаются *марками* в зависимости от значений  $v_e$  и  $n_e$ . В СССР сформировалось следующее деление оптических стекол по типам (оно сохраняется и в современной России): легкие кроны (ЛК), фосфатные кроны (ФК), тяжелые фосфатные кроны (ТФК), кроны (К), баритовые кроны (БК), тяжелые кроны (ТК), сверхтяжелые кроны (СТК), особые кроны (ОК), кронфлинты (КФ), баритовые флинты (БФ), тяжелые баритовые флинты (ТБФ), легкие флинты (ЛФ), флинты (Ф), тяжелые флинты (ТФ), сверхтяжелые флинты (СТФ), особые флинты (ОФ). Стекла типов ОК и ОФ характеризуются особым ходом дисперсионной кривой (зависимости показателя преломления от длины волны) и могут находиться на любом из участков полей, занимаемых на диаграмме Аббе кронами и флинтами, соответственно. Марки стекол того или иного типа обозначаются добавлением номера к указанию типа стекла. Существуют, например, стекла марок ЛК5, К8, ТК20 и т. д.

К стеклам кроновой группы относятся силикатные стекла ЛК, К, БК, и ТК; силикоборатные стекла СТК; фосфатные стекла ФК и ТФК; фторфосфатные стекла ОК. К легким кронам относятся стекла, показатель преломления которых меньше 1.500, а коэффициент дисперсии превышает 67. У кронов показатель преломления находится в пределах от 1.50 до 1.54, а коэффициент дисперсии – от 76 до 55. Баритовые кроны – это стекла с показателем преломления в диапазоне от 1.51 до 1.575 и с коэффициентом дисперсии от 66.5 до 55.5. Стекла с показателем преломления от 1.555 до 1.665 и коэффициентом дисперсии от 64 до 50.5 – тяжелые кроны. Наконец, стекла типа СТК характеризуются значениями показателя преломления выше 1.65 и коэффициента дисперсии до 45. Стекла ФК и ТФК располагаются на диаграмме Аббе над легкими кронами, т. е. они обладают более высоким показателем преломления (до 1.62), чем стекла ЛК, при примерно тех же значениях коэффициента дисперсии. Стекла ОК могут располагаться на диаграмме Аббе в полях кронов всех типов.

Группа флинтов включает в себя собственно флинты, т. е. стекла ЛФ с показателем преломления от 1.545 до 1.600 и коэффициентом дисперсии от 50 до 39, стекла Ф (с названными выше оптическими характеристиками: 1.600 – 1.640; 39 – 35), стекла ТФ (1.640 – 1.900; 35 – 22) и СТФ (выше 1.900; ниже 22). В группу флинтов включены также кронфлинты КФ (1.50 – 1.545; 63 – 50), баритовые флинты БФ 1.52 – 1.70; 56 – 31), тяжелые

баритовые флинт ТБФ (занимают промежуточное положение на диаграмме Аббе между ТФ и СТК), особые флинты ОФ (располагаются на полях КФ и БФ).

Количественное распределение стекол по типам сильно неравномерно. Так, в отечественном каталоге оптических стекол насчитывается 16 марок баритовых флинтов; 12 марок тяжелых кронов; 11 марок тяжелых флинтов; 10 марок сверхтяжелых кронов; 9 марок кронов; по 7 марок легких кронов, тяжелых баритовых флинтов, легких флинтов и флинтов; по 5 марок баритовых кронов и особых флинтов; по 3 марки фосфатных кронов, кронфлинтов и сверхтяжелых флинтов; 2 марки особых кронов и 1 марка тяжелого фосфатного крона. Понятно, что в учебном пособии не представляется возможным полностью охарактеризовать все это множество стекол, тем не менее хотелось бы, чтобы у читателей было некоторое представление об их спектрах пропускания и радиационно-оптической устойчивости. В следующем разделе эта информация будет приведена для стекол 13 типов: ЛК6, ФК14, К8, БК6, ТК20, СТК19, КФ6, БФ21, ТБФ4, ЛФ5, Ф4, ТФ3 и ОФ3. Выбор стекла той или иной марки в качестве представителя того или иного типа стекла осуществлялся с учетом двух факторов. Во-первых, это должны были быть стекла, наиболее часто используемые в производстве оптических приборов. Во-вторых, их характеристики должны были быть, по возможности, средними в ряду стекол выбранного типа.

Одно из основных свойств оптических стекол – их бесцветность – подтверждается данными таблицы 5.1, в которой для названных стекол 13 типов приведены значения длин волн  $\lambda_{0,5}$  и  $\lambda_{0,9}$ , при которых пропускающая способность слоя стекла толщиной в 10 мм составляет соответственно 50 и 90 % от своего максимального значения, достигаемого в видимой области спектра. Как следует из этой таблицы, только у 2 стекол – ТБФ4 и ТФ3 – граница  $\lambda_{0,9}$  находится в видимой области. Поскольку максимального светопропускания эти стекла достигают при еще больших длинах волн, становится понятным, что они имеют слабую желтоватую окраску. У всех остальных стекол, особенно у стекол кроновой группы, обе границы лежат в УФ области спектра, поэтому их бесспорно можно отнести к бесцветным стеклам.

Таблица 5.1. Границы пропускания  $\lambda_{0,5}$  и  $\lambda_{0,9}$  типовых оптических стекол.

Стекло	ЛК6	ФК14	К8	БК6	ТК20	СТК19	КФ6
$\lambda_{0,5}$ , нм	321	343	320	322	347	341	317
$\lambda_{0,9}$ , нм	350	370	346	346	379	379	339
Стекло	БФ21	ТБФ4	ЛФ5	Ф4	ТФ3	ОФ3	-
$\lambda_{0,5}$ , нм	348	382	335	350	372	340	-
$\lambda_{0,9}$ , нм	375	432	358	381	408	376	-

## 5.2. Окрашивающее действие $\gamma$ -излучения на оптические стекла

При выборе стекол для оптического прибора специального назначения его разработчик ориентируется прежде всего по значениям оптических постоянных стекол, а также по спектрам их пропускания до и после облучения, представленным в нормативно-технической литературе. Чаще всего при этом ему приходится пользоваться информацией об окрашивающем действии  $\gamma$ -излучения, полученной при разных экспозиционных дозах облучения, поскольку получить ее гораздо проще и дешевле, чем таковую для случая облучения стекол корпускулярным излучением. Рассмотрим данные о спектрах пропускания типовых стекол и их спектрах поглощения, наведенного  $\gamma$ -облучением.

**Спектры пропускания.** Спектры пропускания выбранных стекол 13 типов до и после  $\gamma$ -облучения представлены на рис. 5.1 – 5.13. Облучение стекол производилось на установке с источником  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы от  $3 \cdot 10^3$  до  $1 \cdot 10^4$  Р/час при температуре  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Толщина образцов составляла 10 мм. Кроме спектров пропускания, измерялись значения интегральной оптической плотности образцов в видимой области спектра ( $d_0$ ) и ее приращения ( $\Delta d_4$  и  $\Delta d_5$ ), вызванного  $\gamma$ -облучением с экспозиционными дозами в  $1 \cdot 10^4$  и  $1 \cdot 10^5$  Р. Все эти измерения проводились через 2 часа после окончания облучения, в промежутке между окончанием облучения и началом спектроскопических измерений образцы облученных стекол хранились в темноте при комнатной температуре.

Как следует из представленных рисунков, после  $\gamma$ -облучения у всех стекол в той или иной степени понижается пропускающая способность, особенно сильно эта тенденция выражена в УФ и в фиолетово-синей областях спектра. Можно даже считать, что с ростом дозы облучения наблюдается смещение границы пропускания стекла в длинноволновую сторону, хотя, конечно, следует помнить, что и по форме, и по природе коротковолновые, нарастающие с длиной волны части спектров пропускания необлученного и облученного стекла принципиально отличаются друг от друга.

Характер радиационно-стимулированного изменения спектров пропускания стекла сильно зависит от типа стеклообразующей системы. Чтобы убедиться в этом, достаточно сопоставить, например, спектры пропускания силикатного и фосфатного кронов ЛК6 и ФК14 (рис. 5.1 и 5.2, соответственно), отвечающие одинаковым дозам облучения. Так, если у облученного стекла ЛК6 пропускающая способность растет с длиной волны от 300 нм практически монотонно, то у стекла ФК14 с ростом длины волны от 300 нм она также сначала возрастает, однако после 380 нм падает, достигая минимума примерно при 520 нм, и только после этого снова постепенно увеличивается, выходя на максимальное значение при длинах волн, превышающих 800 нм. В результате при дозе в  $1 \cdot 10^5$  Р

граница полупропускания у силикатного стекла ЛК6 оказывается примерно при 425 нм, а у фосфатного стекла – при 625 нм. Следствием этого является то, что после облучения фосфатный крон приобретает красную окраску в отличие от силикатного легкого крона, который демонстрирует окраску желтого цвета. Иными словами, в ходе облучения пропускающая способность в видимой области спектра у стекла ЛК6 уменьшается в значительно меньшей степени, чем у стекла ФК14, а это в свою очередь означает, что радиационно-оптическая устойчивость в видимой области спектра у силикатного крона ЛК6 заметно выше, чем у фосфатного крона ФК14.

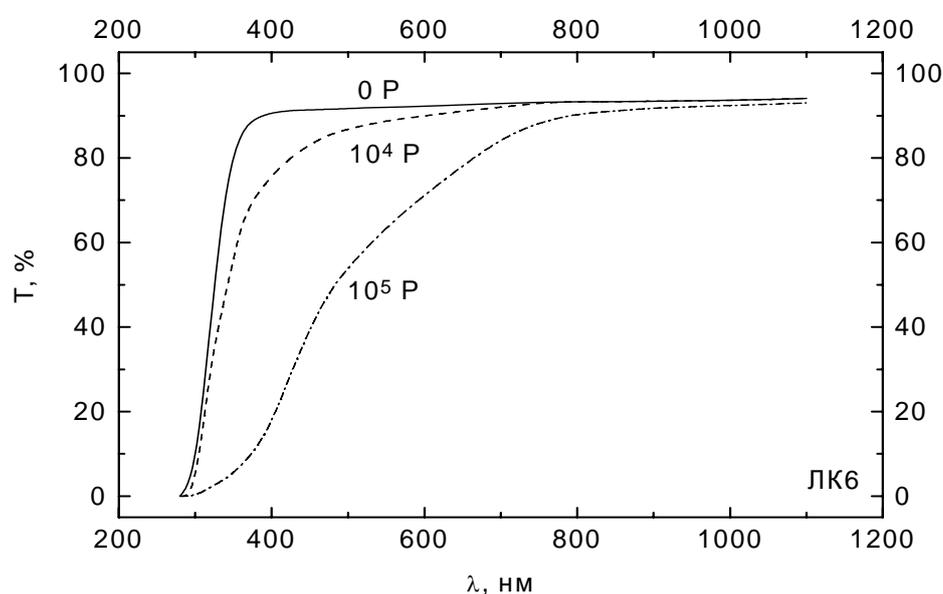


Рис. 5.1. Спектры пропускания стекла ЛК6 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Стекла остальных 11 марок относятся к стеклам силикатной системы. Спектры пропускания одних стекол после облучения демонстрируют определенную структурированность, спектры других представляют собой практически монотонно нарастающие с длиной волны функции, как правило, достигающие своего максимума только в ближней ИК области спектра. Так, например, в спектрах пропускания стекол К8 (рис. 5.3) и БК6 (рис. 5.4), особенно после облучения дозой в  $10^5$  Р, угадываются особенности при 300, 440 и 620 - 670 нм, тогда как у стекла ТК20 (рис. 5.5) эти особенности располагаются при 300 и 620 нм, а у стекла СТК19 (рис. 5.6) эти спектры практически бесструктурные.

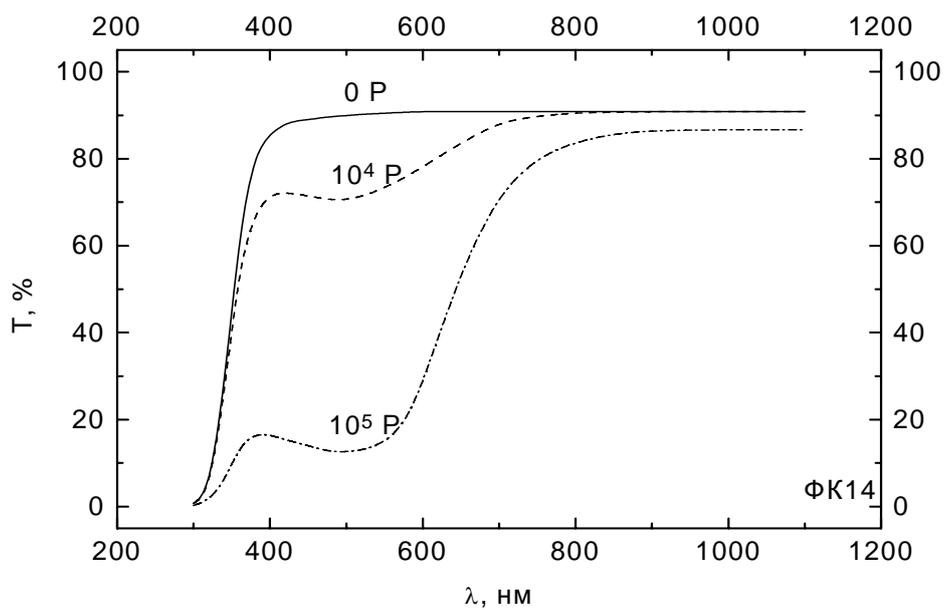


Рис. 5.2. Спектры пропускания стекла ФК14 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

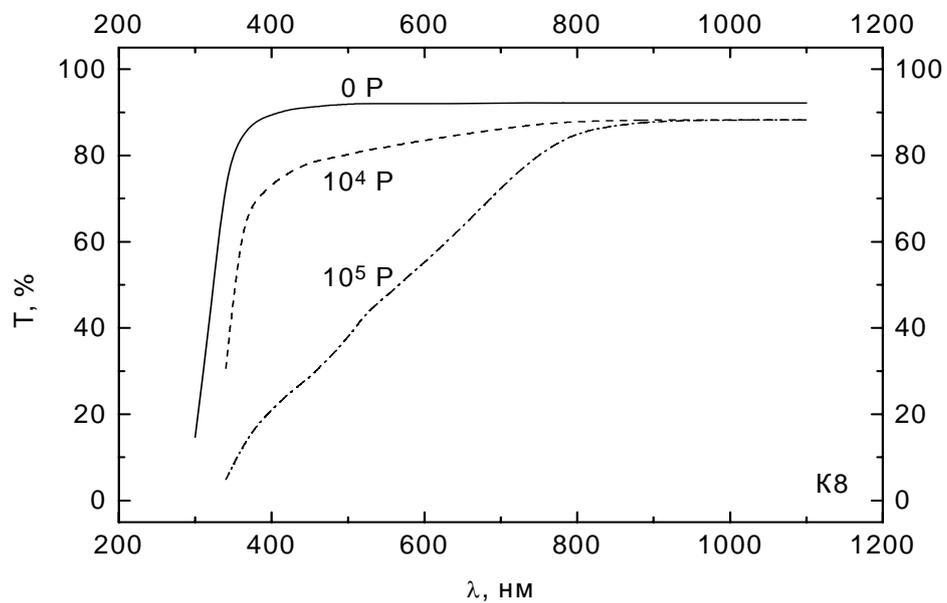


Рис. 5.3. Спектры пропускания стекла К8 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

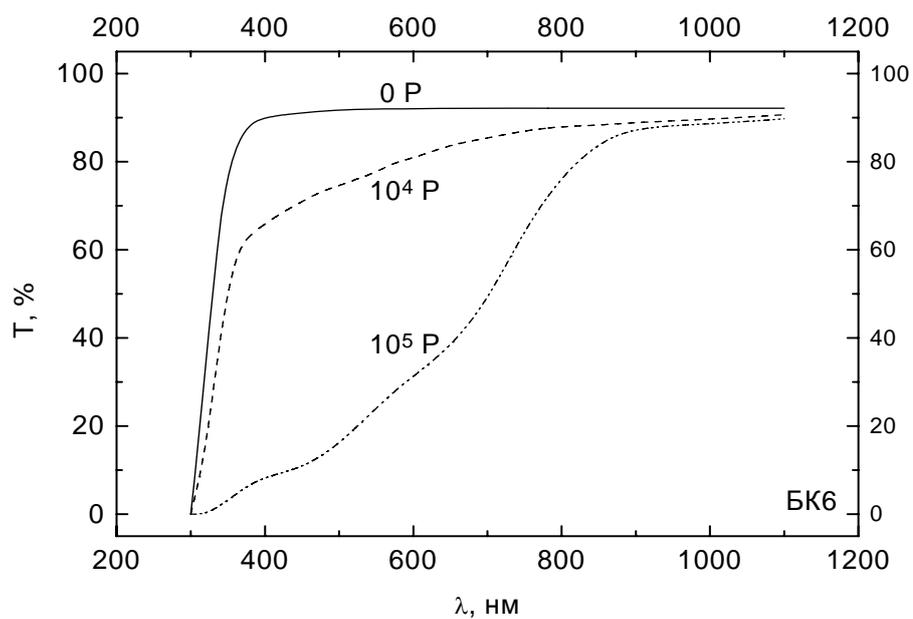


Рис. 5.4. Спектры пропускания стекла BK6 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

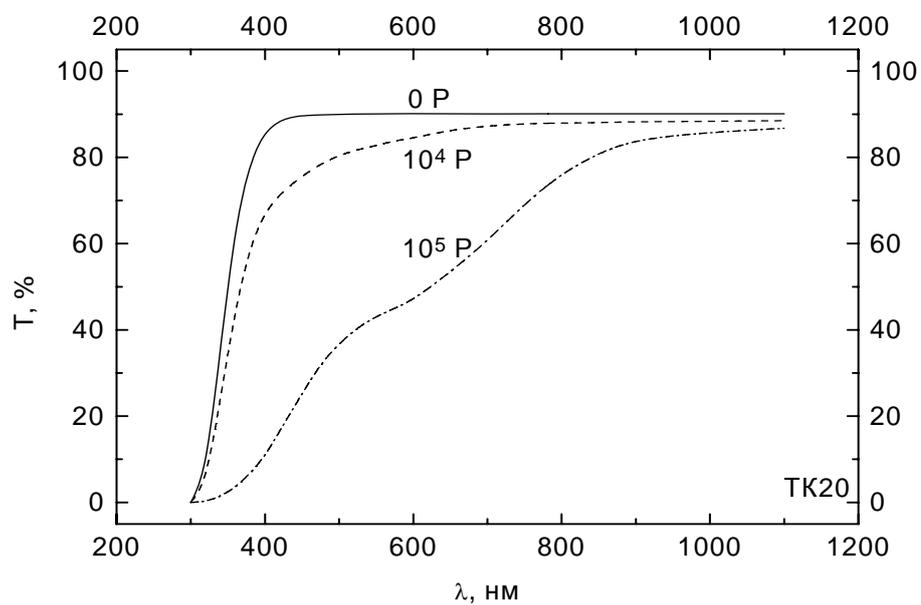


Рис. 5.5. Спектры пропускания стекла TK20 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

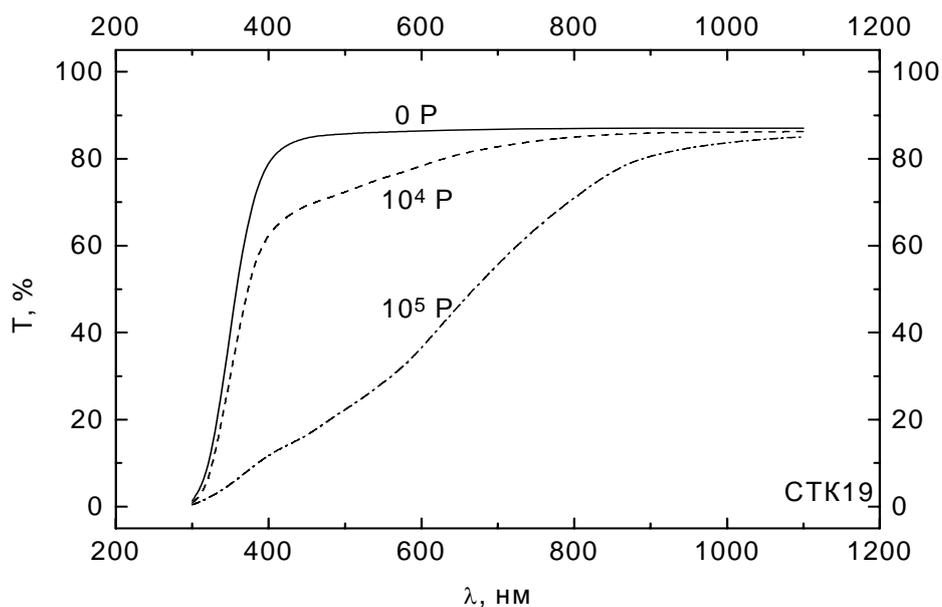


Рис. 5.6. Спектры пропускания стекла СТК19 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Спектры пропускания стекла КФ6 (рис. 5.7) почти не имеют структуры при дозе в  $10^4$  Р, тогда как при дозе в  $10^5$  Р в них выявляются особенности приблизительно при 400 и 720 нм.

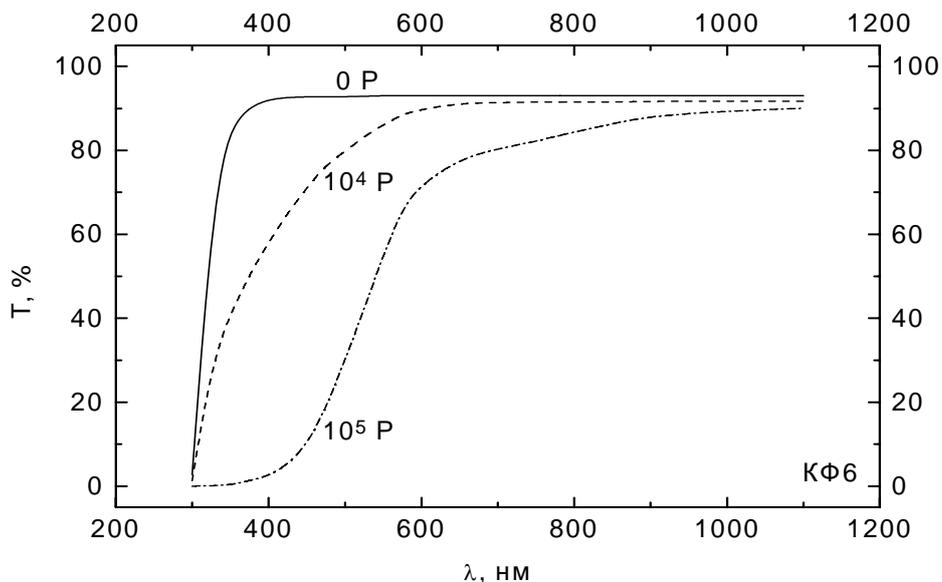


Рис. 5.7. Спектры пропускания стекла КФ6 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Спектры пропускания облученных стекол БФ21 (рис. 5.8), ЛФ5 (рис. 5.10) и Ф4 (рис. 5.11) позволяют говорить о наличии полос поглощения центров окраски с максимумами примерно при 440 и 750 нм, чего нельзя сказать об аналогичных спектрах стекла ТБФ4 (рис. 5.9), поскольку они демонстрируют практически монотонный рост пропускающей способности при увеличении длины волны.

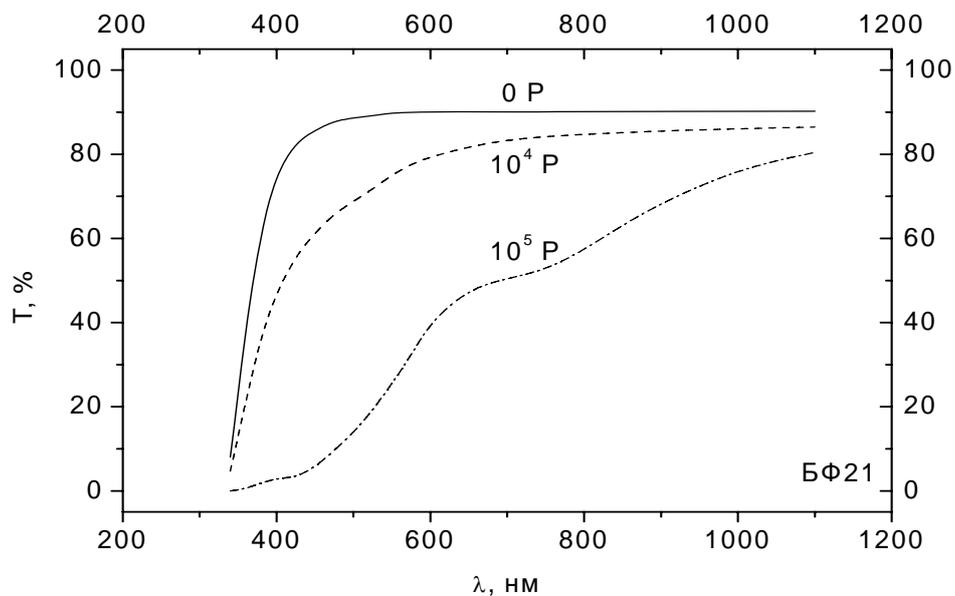


Рис. 5.8. Спектры пропускания стекла БФ21 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

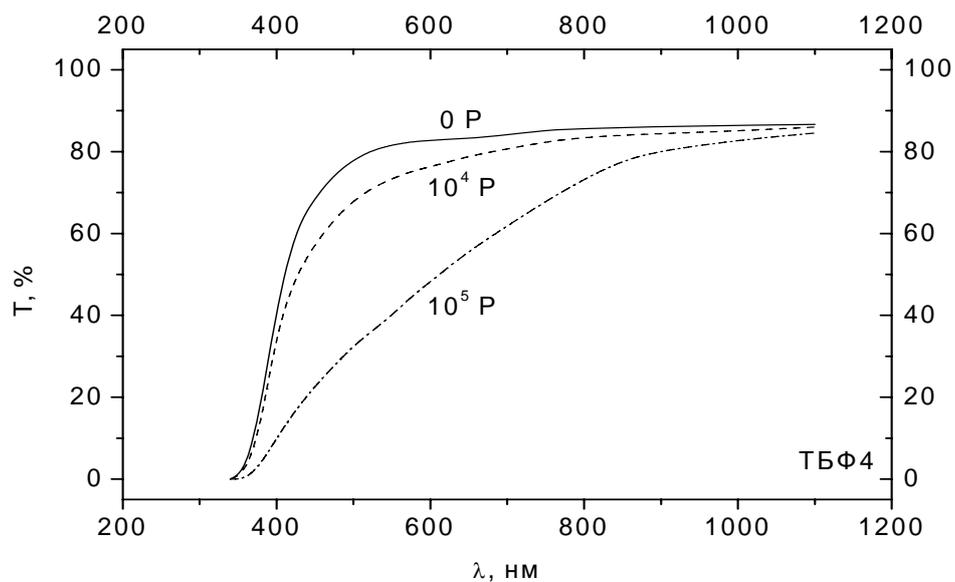


Рис. 5.9. Спектры пропускания стекла ТБФ4 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

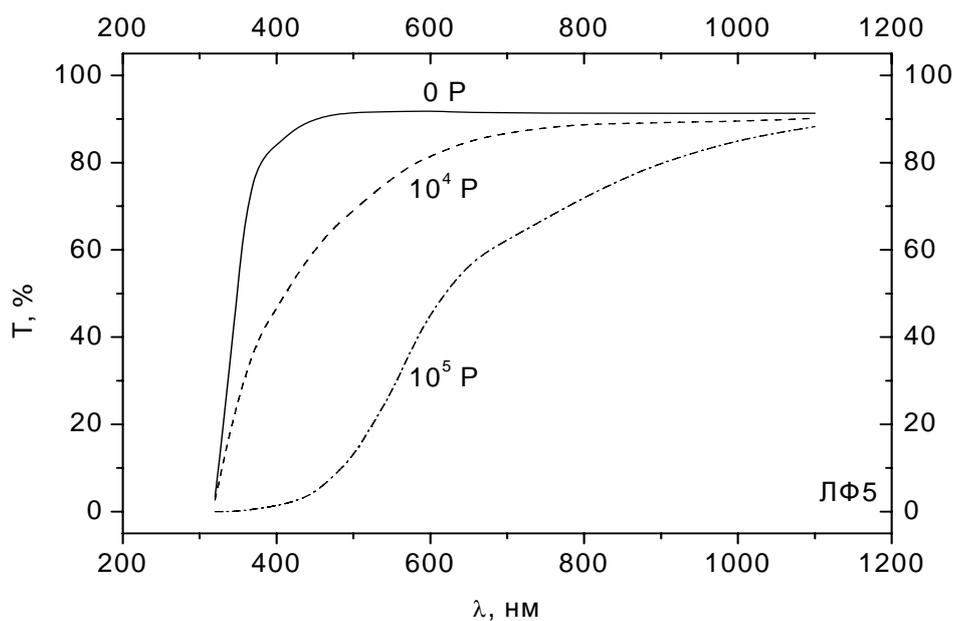


Рис. 5.10. Спектры пропускания стекла ЛФ5 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

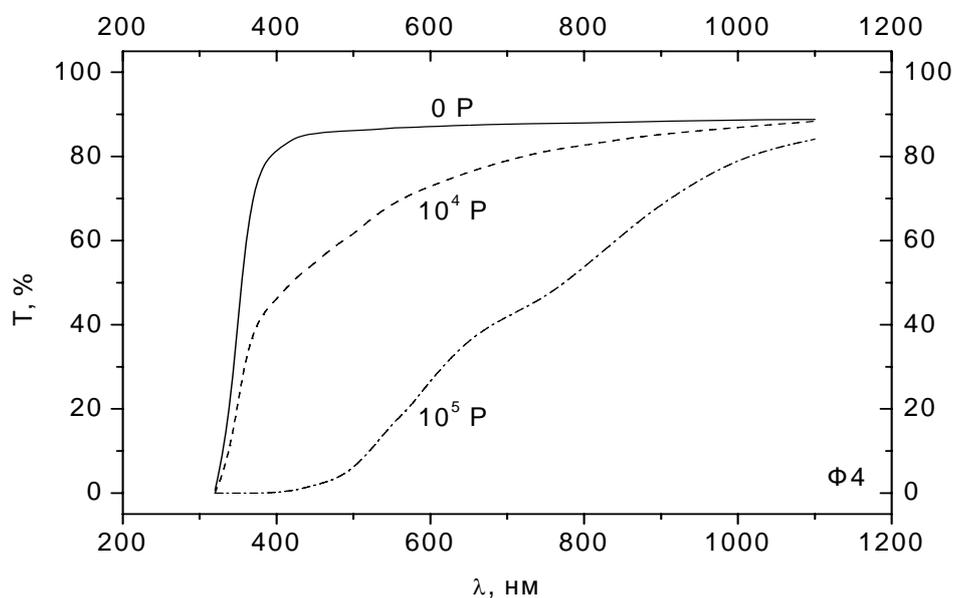


Рис. 5.11. Спектры пропускания стекла Ф4 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Вид спектров пропускания стекол ТФ3 (рис. 5.12) и ОФ3 (рис. 5.13) свидетельствует о том, что в их спектрах наведенного поглощения должны

присутствовать полосы с максимумами при 450 и 800 нм и 460 и 900 нм, соответственно.

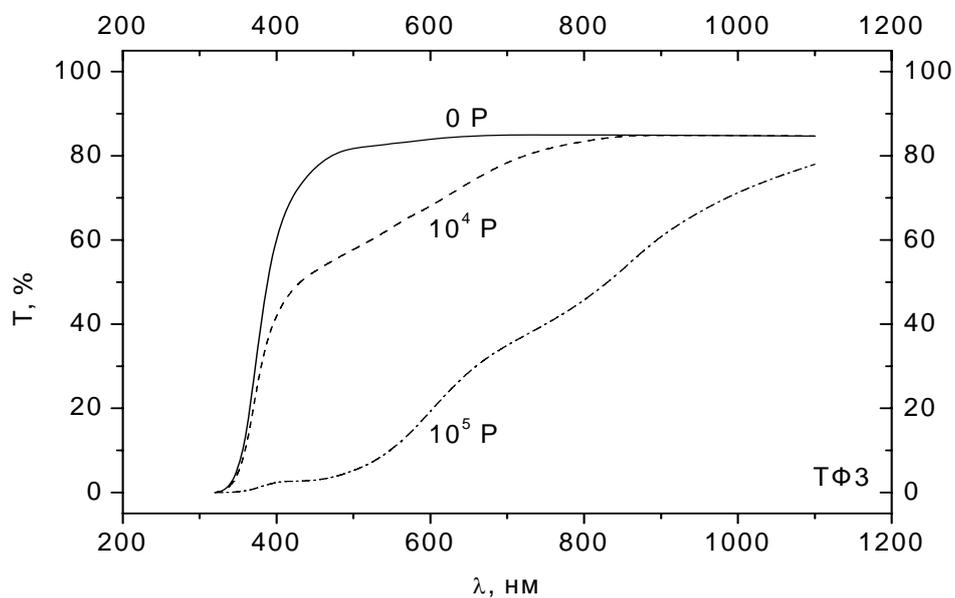


Рис. 5.12. Спектры пропускания стекла ТФ3 до и после  $\gamma$ -облучения.

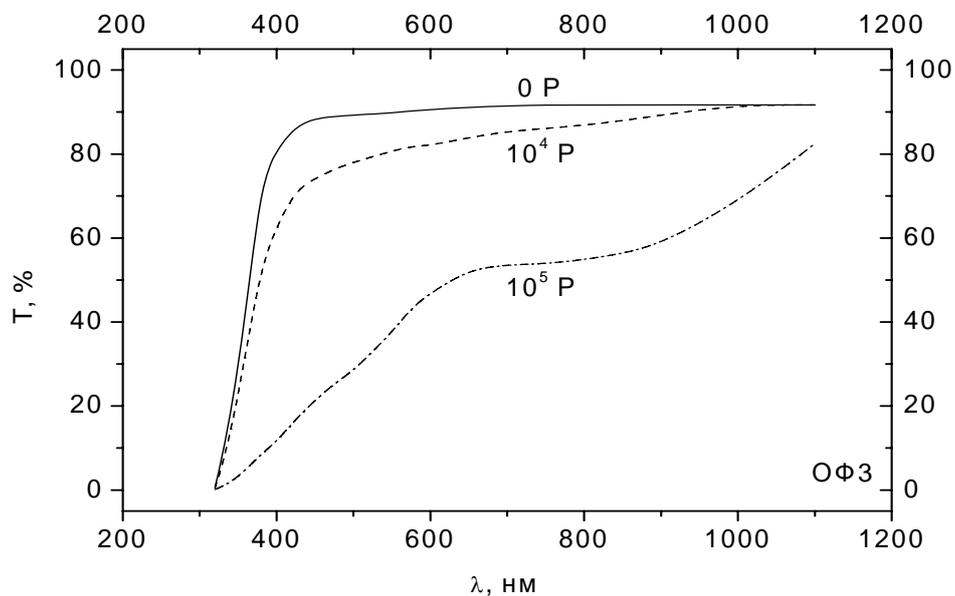


Рис. 5.13. Спектры пропускания стекла ОФ3 до и после  $\gamma$ -облучения.

В целом же на основе изучения спектров пропускания типовых оптических стекол, измеренных до и после облучения и представленных на

рис. 5.1 - 5.13, можно сделать вывод о том, что эти стекла можно условно считать устойчивыми к  $\gamma$ -излучению только при экспозиционных дозах, не превышающих  $10^4$  Р. При дозе в  $10^5$  Р названные стекла утрачивают пропускающую способность в видимой области спектра более чем на половину, что убедительно говорит о невозможности их использования для построения оптических приборов специального назначения, которые должны или могут функционировать в радиационных полях с экспозиционными дозами, превышающими  $10^4$  Р.

**Спектры оптической плотности.** Говоря о радиационно-стимулированном окрашивании оптических стекол, нельзя забывать о том, что их суммарная пропускающая способность после облучения обусловлена потерями света за счет трех таких факторов, как Френелевское отражение света от двух поверхностей раздела «стекло – воздух», поглощение света слоем стекла и поглощение света радиационными центрами окраски. У каждого стекла свое количественное соотношение действия названных факторов. Первые два фактора в сумме определяют начальную интегральную плотность  $d_0$ . Как показывает таблица 5.2, значения  $d_0$ , как и оптической плотности Френелевских потерь,  $d_e(\Phi p.)$ , при переходе от стекла к стеклу могут варьироваться в достаточно широких пределах. Что же касается интегральной оптической плотности наведенного радиацией поглощения,  $\Delta d_4$  и  $\Delta d_5$ , то в ряду рассматриваемых стекол она либо сопоставима со значениями  $d_0$  и  $d_e(\Phi p.)$ , либо существенно превосходит их, особенно при дозе облучения в  $10^5$  Р.

Оценим оптическую плотность Френелевских потерь в зеленой области спектра с учетом отражения света на двух границах раздела «стекло – воздух» при нормальном падении света на них, используя уравнение

$$d_e(\Phi p.) = \lg[1/(1 - R_e)^2], \quad (5.2)$$

где  $R_e$  - коэффициент Френелевского отражения, рассчитываемый по формуле:

$$R_e = (n_e - 1)^2 / (n_e + 1)^2. \quad (5.3)$$

Из таблицы 5.2 следует, во-первых, что интегральная оптическая плотность образцов стекол до облучения,  $d_0$ , в основном определяется Френелевскими потерями света при отражении от двух поверхностей раздела сред,  $d_e(\Phi p.)$ . Во-вторых, стекла только 5 марок (ЛК6, К8, БК6, ТК20 и КФ6) утрачивают пропускающую способность менее чем на 10% при облучении дозой в  $10^4$  Р. У всех остальных стекол при этой дозе снижение пропускающей способности заметно превосходит 10%, не говоря уже о дозе в  $10^5$  Р, при которой степень снижения пропускающей способности стекол - в зависимости от их марки - лежит в пределах от 18.7 до 80.0 %. Наименее устойчивыми к действию  $\gamma$ -излучения являются стекла Ф4, ТФ3, ТФК1, ФК14, ЛФ5, а наиболее устойчивыми – стекла ЛК6, КФ6.

Таблица 5.2. Интегральная оптическая плотность до облучения,  $d_0$ , оптическая плотность Френелевских потерь в зеленой области спектра,  $d_e(\Phi p.)$ , радиационно-стимулированное приращение оптической плотности,  $\Delta d_4$  и  $\Delta d_5$ , и интегральная пропускающая способность типовых оптических стекол,  $T_4$  и  $T_5$ , после  $\gamma$ -облучения дозами  $10^4$  и  $10^5$  Р.

Стекло	ЛК6	ФК14	ТФК1	К8	БК6	ТК20	СТК19
$d_0$	0.034	0.047	0.051	0.039	0.042	0.051	0.067
$n_e$	1.4721	1.5821	1.6107	1.5183	1.5421	1.6247	1.7476
$d_e(\Phi p.)$	0.032	0.045	0.048	0.038	0.040	0.051	0.067
$\Delta d_4$	0.015	0.070	0.060	0.035	0.045	0.040	0.080
$T_4, \%$	96.6	85.1	87.1	92.3	90.2	91.2	83.2
$\Delta d_5$	0.09	0.50	0.52	0.21	0.40	0.26	0.34
$T_5, \%$	81.3	31.6	30.2	61.7	39.8	55.0	45.7
Стекло	КФ6	БФ21	ТБФ4	ЛФ5	Ф4	ТФ3	ОФ3
$d_0$	0.037	0.051	0.075	0.046	0.052	0.064	0.050
$n_e$	1.5027	1.6178	1.7836	1.5783	1.6285	1.7232	1.6157
$d_e(\Phi p.)$	0.036	0.050	0.072	0.045	0.051	0.064	0.050
$\Delta d_4$	0.030	0.090	0.050	0.070	0.130	0.130	0.050
$T_4, \%$	93.3	81.3	89.1	85.1	74.1	74.1	89.1
$\Delta d_5$	0.18	0.38	0.39	0.50	0.70	0.70	0.32
$T_5, \%$	66.1	41.7	40.7	31.6	20.0	20.0	47.9

Важную роль в определении радиационно-оптической устойчивости облученных стекол играет, с одной стороны, их чувствительность к излучению, а с другой стороны, - степень перекрытия спектров наведенного радиацией поглощения с кривой видности человеческого глаза. При одних и тех же дозах облучения интенсивность наведенного поглощения у стекол разных типов может быть разной. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим представленные на рисунках от 5.14 - 5.26 спектры наведенного поглощения тех стекол, которые были обсуждены в первой части настоящего раздела. При этом имеет смысл сравнить стекла по виду и интенсивности спектров наведенного поглощения, а также по значениям  $\Delta d(E)$ , например, в области максимума чувствительности человеческого глаза ( $E = 2.25$  эВ) и на границах видимой области спектра (1.77 и 3.1 эВ), поскольку именно эти факторы будут характеризовать чувствительность стекла к  $\gamma$ -излучению.

Спектры наведенного поглощения силикатных стекол кроновой группы (ЛК6, К8 и ТК20) на высокоэнергетической границе видимой области ( $E = 3.1$  эВ) незначительно (от 0.6 до 0.72) отличаются друг от

друга по интенсивности (рис. 5.14 – 5.16), однако в области 2.25 эВ и на низкоэнергетической границе видимой области ( $E = 1.77$  эВ) величина наведенного поглощения заметно нарастает при переходе от стекла ЛК6 к К8 и ТК20. Так, значения оптической плотности при 2.25 эВ в этой группе стекол равны 0.16, 0.29 и 0.32, а при 1.77 эВ – 0.041, 0.104 и 0.172, соответственно. Эти данные однозначно свидетельствуют, что при одной и той же дозе облучения стекло ЛК6 характеризуется минимальной, К8 – промежуточной, а ТК20 – максимальной чувствительностью к  $\gamma$ -излучению. Соответственно, радиационно-оптическая устойчивость указанных стекол нарастает в обратном порядке: от ТК20 к К8 и, наконец, к ЛК6, что хорошо подтверждается данными табл. 5.2 по значениям  $\Delta d_5$ .

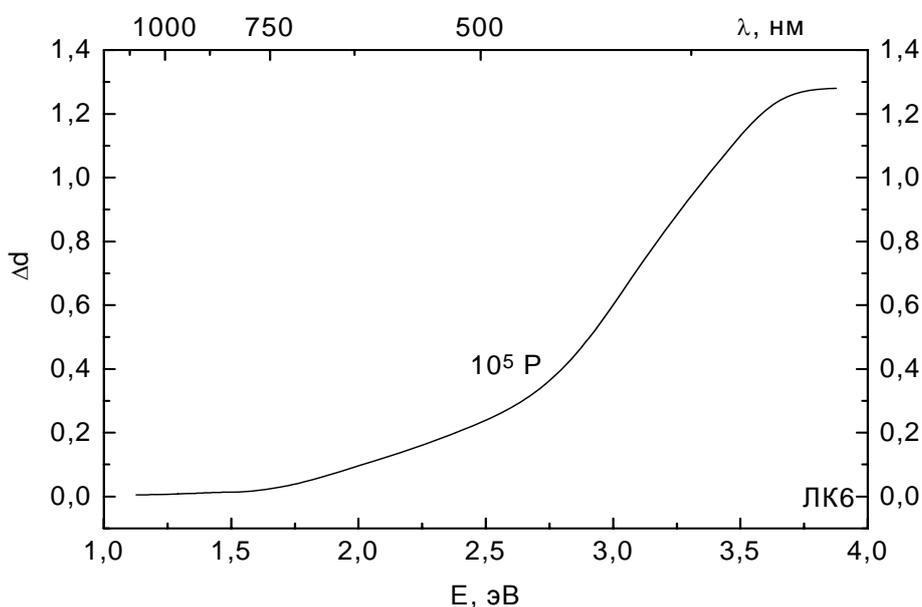


Рис. 5.14. Спектр наведенного поглощения стекла ЛК6 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

Отметим, что в спектрах наведенного поглощения стекол К8 и ТК20 отчетливо выявляется полоса с максимумом в области 2.0 эВ, низкоэнергетическое крыло которой незначительно простирается в ближнюю ИК область спектра. В спектре НП стекла ЛК6 угадывается максимум примерно при 2.2 – 2.3 эВ достаточно слабой полосы, которая практически полностью располагается в видимой области спектра. Говоря о чувствительности человеческого глаза в низкоэнергетической части видимой области спектра, следует иметь в виду, что наведенное поглощение в ней может быть обусловлено и ИК-полосами, если их высокоэнергетические крылья попадают в видимую область. Далее, в спектре НП стекла К8 наличествует более интенсивная полоса с максимумом при 2.8 эВ, а у стекла ТК20 – слабое плечо с максимумом

около 3.1 эВ на низкоэнергетическом крыле более интенсивной полосы с максимумом в УФ области спектра ( $E > 3.5$  эВ). Такая высокоэнергетическая полоса имеется в спектрах всех трех рассматриваемых стекол.

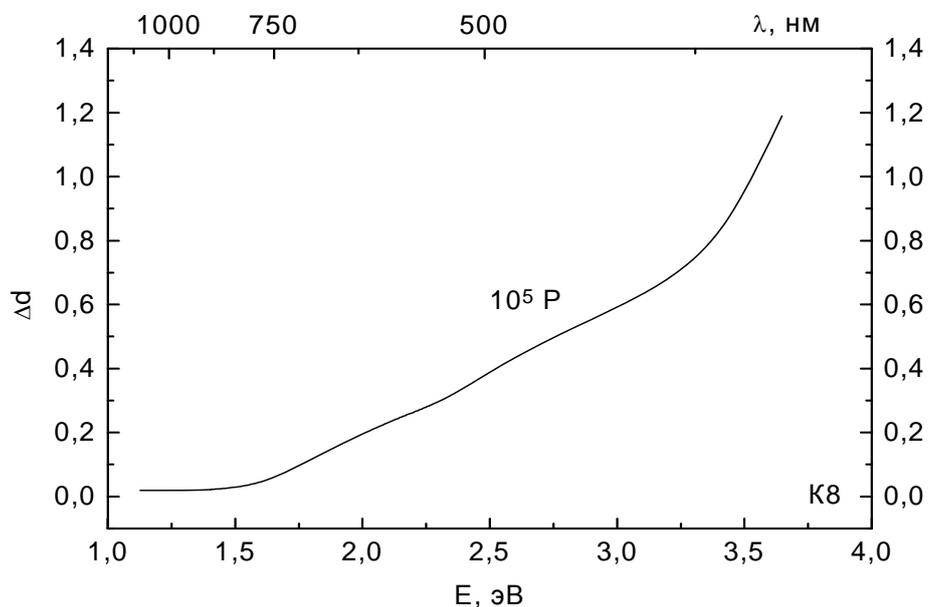


Рис. 5.15. Спектр наведенного поглощения стекла К8 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

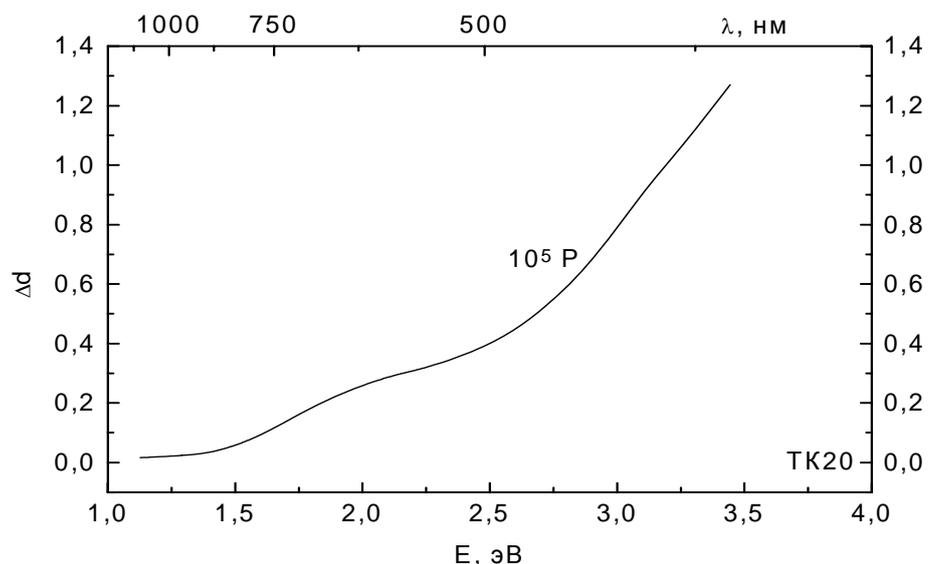


Рис. 5.16. Спектр наведенного поглощения стекла ТК20 после  $\gamma$ -облучения

Из рис. 5.14 – 5.16 легко видеть, что низкоэнергетическое крыло этой полосы вносит большой вклад в оптическую плотность стекла в видимой

области спектра. Это означает, по-видимому, что УФ полосы поглощения центров окраски влияют на радиационно-оптическую устойчивость стекол к  $\gamma$ -излучению, причем в гораздо большей степени, чем ИК полосы, поскольку интенсивность первых гораздо выше таковой последних дозой  $10^5$  Р.

Как следует из рис. 5.17, спектр наведенного поглощения фосфатного крона ФК14 сильно отличается по своей структуре от аналогичных спектров силикатных кронов. В этом спектре отчетливо выделяется широкая полоса с максимумом при 2.4 эВ, и, кроме того, можно, по-видимому, говорить, по крайней мере, еще об одной или двух полосах, расположенных в более высокоэнергетической области.

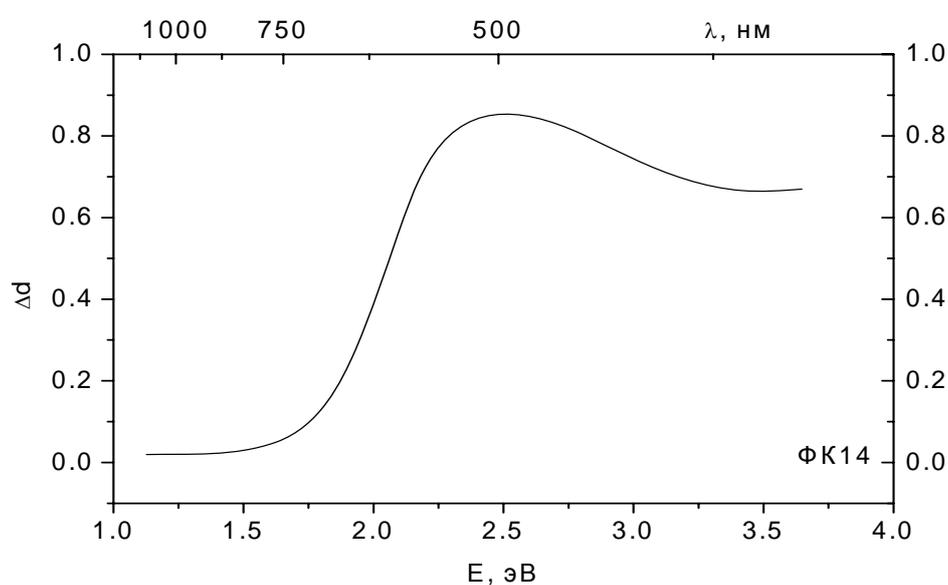


Рис. 5.17. Спектр наведенного поглощения стекла ФК14 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

Разумеется, это стекло никак не может быть отнесено к разряду стекол с высокой радиационно-оптической устойчивостью, поскольку при дозе в  $10^5$  Р оно характеризуется достаточно высокими значениями  $\Delta d(E)$  при 1.77, 2.25 и 3.1 эВ: 0.100, 0.785 и 0.714, соответственно. Иными словами, не только полоса с максимумом при 2.4 эВ, но также и очень интенсивные полосы поглощения центров окраски в УФ области спектра своими низкоэнергетическими крыльями определяют высокие значения наведенного поглощения названного фосфатного крона в видимой области спектра (см. табл. 5.2). Столь сильное отличие чувствительности стекла ФК14 к  $\gamma$ -излучению от таковой у рассмотренных силикатных стекол кроновой группы обусловлено скорее всего тем, что это стекло фосфатной основы, локализованные состояния которого вблизи границы подвижности

дырок имеют совершенно другую природу, чем таковые у силикатных стекол кроновой группы.

Как следует из рис. 5.18 и 5.19, стекла БК6 и СТК19 характеризуются достаточно интенсивным наведенным поглощением как на границах видимой области, так и в ее середине. У обоих стекол это обусловлено наличием достаточно широких, перекрывающихся друг с другом полос наведенного поглощения с максимумами, расположенными приблизительно при 1.8 – 1.9 и 2.8 эВ у БК6 и при 1.7, 2.2, 2.8 и 3.4 эВ у СТК19. Результатом являются достаточно высокие значения  $\Delta d_5$  (см. табл. 5.2): 0.40 и 0.34, соответственно.

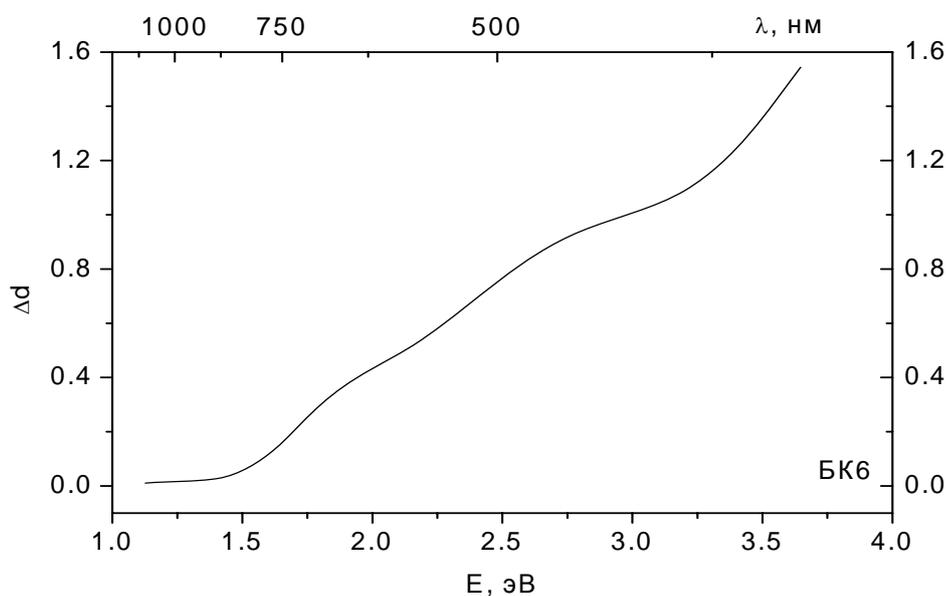


Рис. 5.18. Спектр наведенного поглощения стекла БК6 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

В отличие от БК6 и СТК19 стекло КФ6 (рис. 5.20) не имеет интенсивных полос наведенного поглощения в низкоэнергетической части видимой области, относительно слабым является и наведенное поглощение при 2.25 эВ, следствием чего является более низкое, чем у двух названных выше стекол, значение  $\Delta d_5 = 0.18$  (табл. 5.2). Как следует из этой таблицы, по этому параметру стекло КФ6 уступает только стеклу ЛК6. Отметим, что указанное соотношение в значениях  $\Delta d_5$  в ряду стекол БК6, СТК19 и КФ6 наблюдается даже при том условии, что при  $E > 2.25$  эВ интенсивность наведенного поглощения стекла КФ6 достаточно быстро нарастает по мере продвижения в высокоэнергетическую сторону, в результате чего при  $E = 3.1$  эВ это стекло имеет примерно в полтора раза более высокую интенсивность наведенного поглощения, чем стекла БК6 и СТК19. Таким образом, заметные различия структуры спектров наведенного поглощения в видимой области спектра у стекол БК6 и СТК19, с одной стороны, и у

стекла КФ6, с другой стороны, приводят к отличию примерно в 2 раза их значений  $\Delta d_5$ , а, следовательно, и их интегральной радиационно-оптической устойчивости к  $\gamma$ -облучению с дозой в  $10^5$  Р.

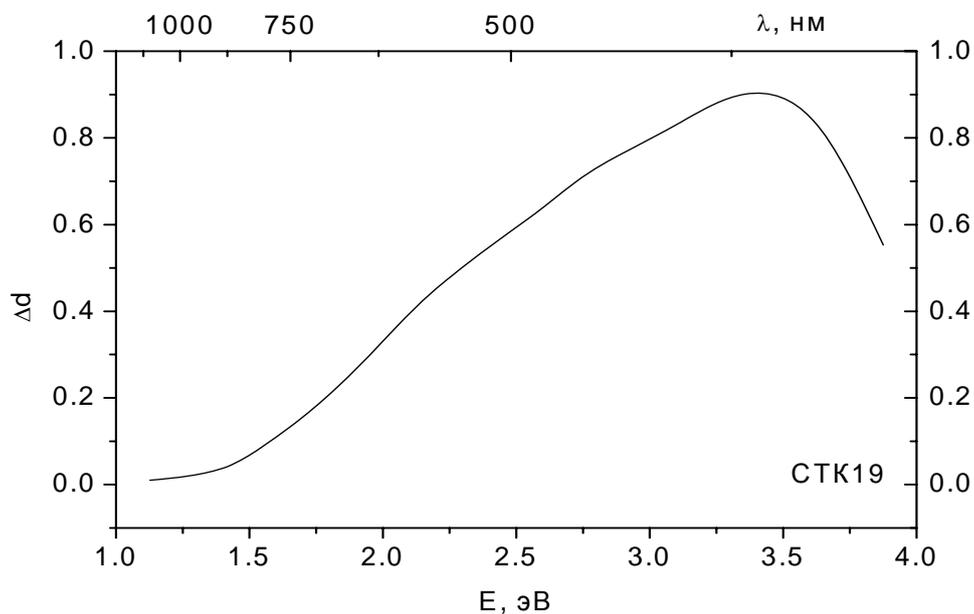


Рис. 5.19. Спектр наведенного поглощения стекла СТК19 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

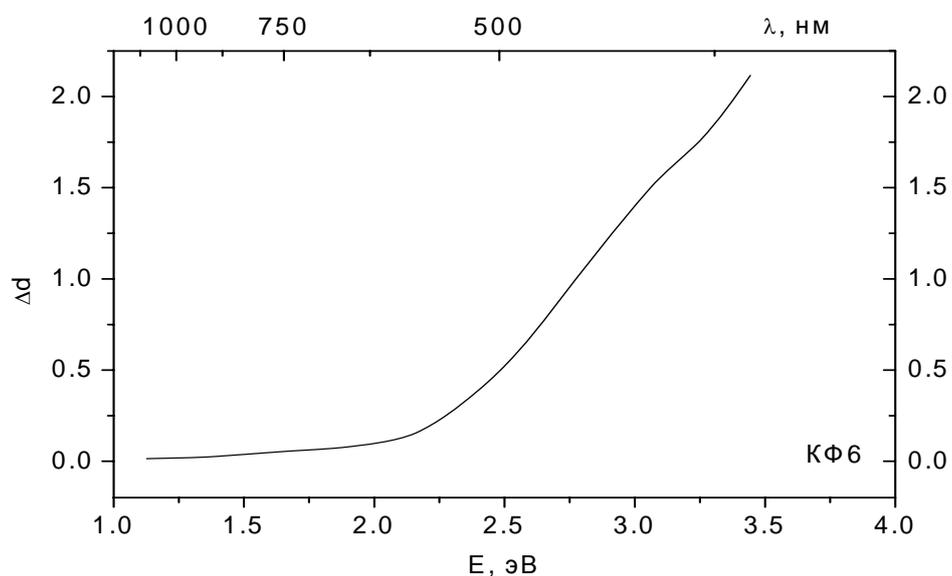


Рис. 5.20. Спектр наведенного поглощения стекла КФ6 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

В спектре НП стекла БФ21 (рис. 5.21) наблюдаются максимумы полос поглощения, расположенные примерно при 1.65 и 2.95 эВ. Кроме

того, можно предположить, что имеется полоса с максимумом в районе 2.5 эВ и наиболее интенсивная УФ полоса с максимумом при  $E > 3.5$  эВ. Это стекло обладает довольно низкой радиационно-оптической устойчивостью, поскольку спектр НП перекрывает всю видимую область и простирается и в смежные с ней УФ и ИК области спектра. Значения приращения оптической плотности при 1.77, 2.25 и 3.1 эВ равны 0.25, 0.55 и 1.41, соответственно, а интегральная оптическая плотность наведенного поглощения равна 0.38 (табл. 5.2), поэтому названное стекло характеризуется достаточно сильным ослаблением пропускающей способности в видимой области спектра после воздействия  $\gamma$ -излучения с дозой в  $10^5$  Р.

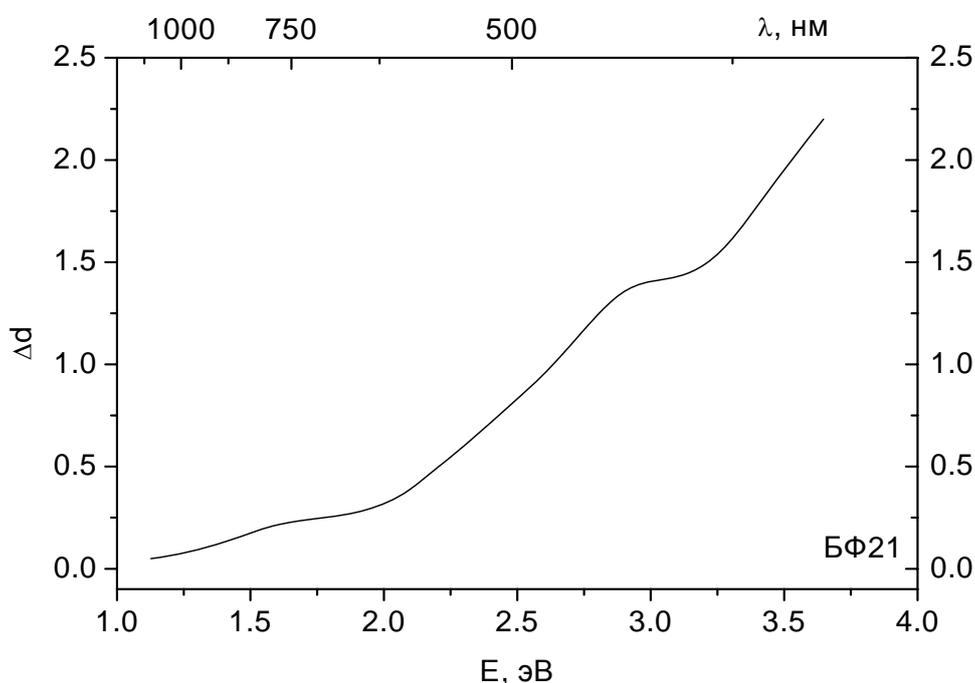


Рис. 5.21. Спектр наведенного поглощения стекла БФ21 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

Спектр наведенного поглощения стекла ТБФ4 (рис. 5.22) представляет собой практически монотонно нарастающую зависимость приращения оптической плотности от энергии квантов, на которой угадываются слабые максимумы в области 1.4, 2.35 и 3.0 эВ. В целом при дозе в  $10^5$  Р данное стекло характеризуется достаточно высоким значением приращения оптической плотности в видимой области спектра, т. е. никак его нельзя отнести к разряду стекол с приемлемой радиационно-оптической устойчивостью.

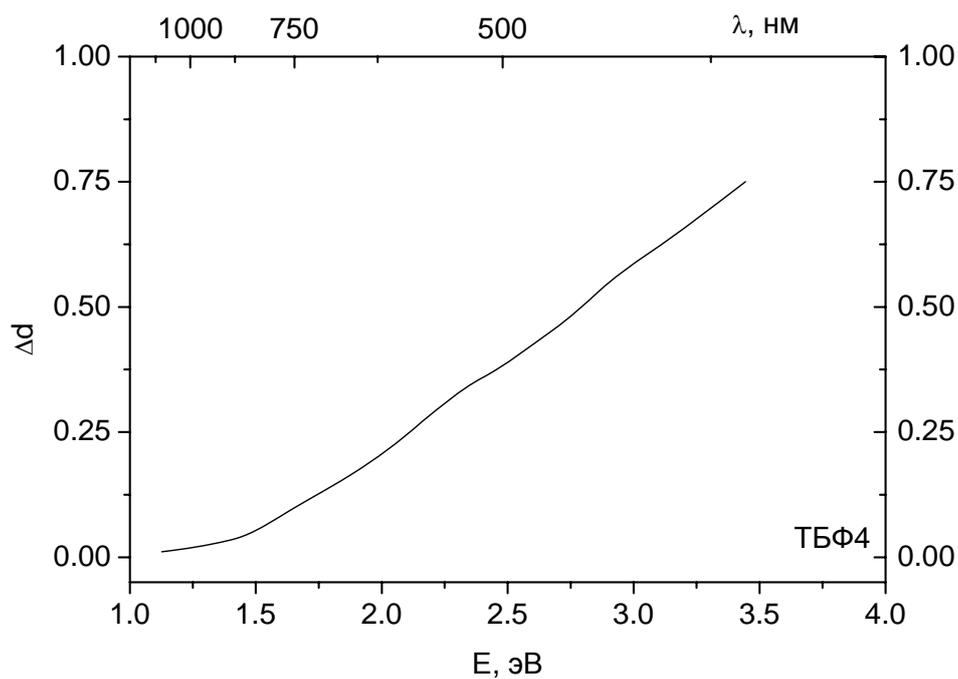


Рис. 5.22. Спектр наведенного поглощения стекла ТБФ4 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

Не являются таковыми и флинтовые стекла ЛФ5 (рис. 5.23), Ф4 (рис. 5.24) и особенно ТФ3 (рис. 5.25) и ОФ3 (рис. 5.26).

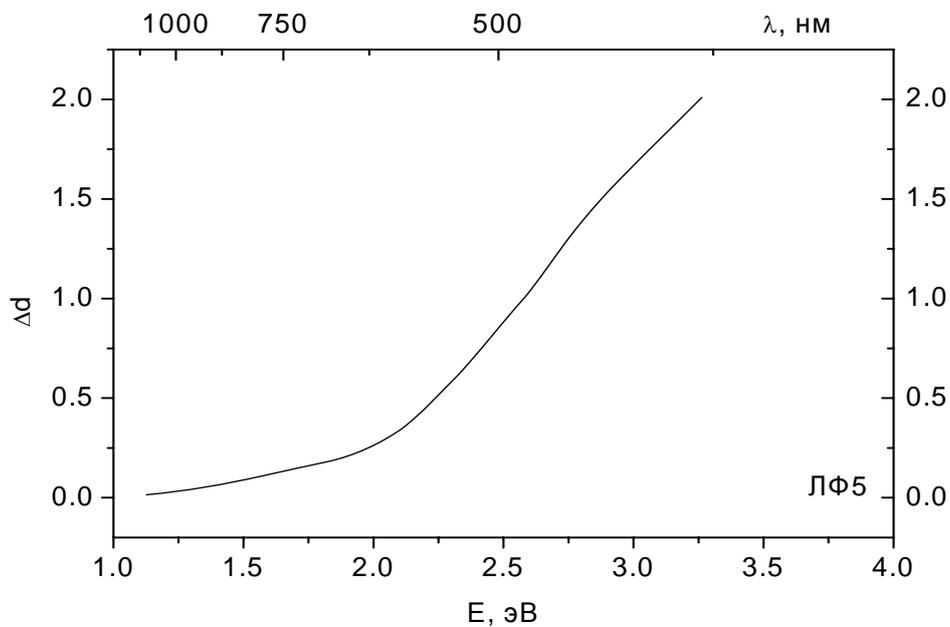


Рис. 5.23. Спектр наведенного поглощения стекла ЛФ5 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

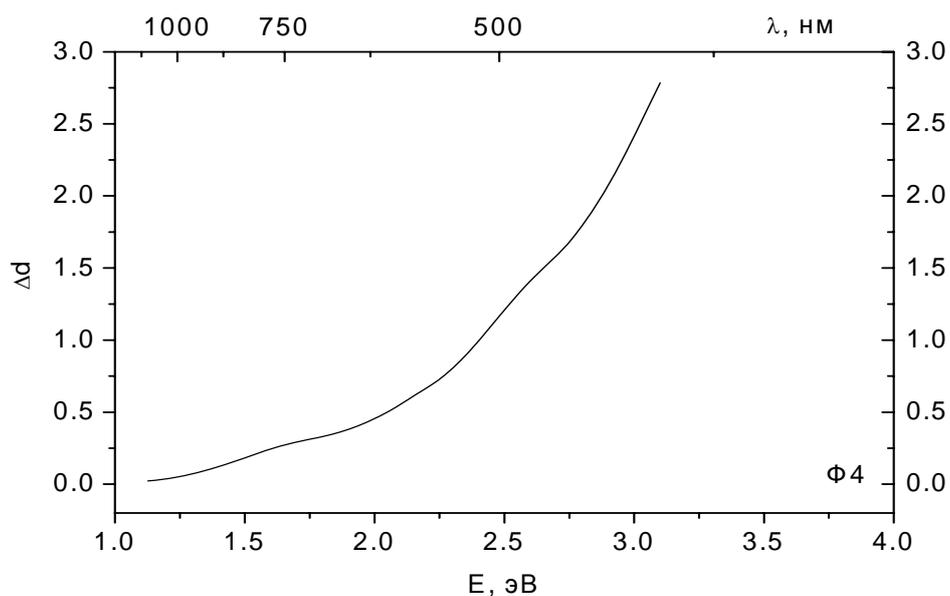


Рис. 5.24. Спектр наведенного поглощения стекла  $\Phi 4$  после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

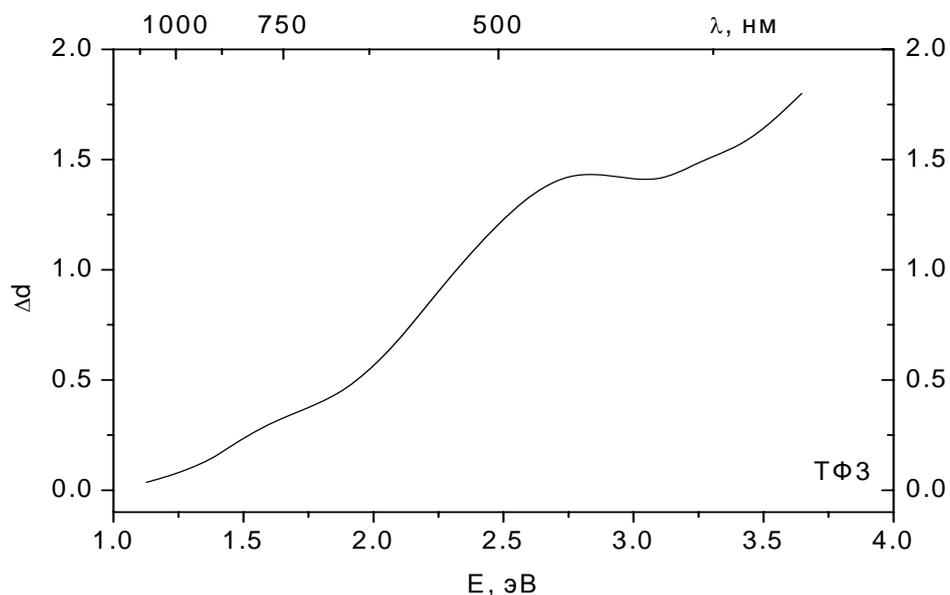


Рис. 5.25. Спектр наведенного поглощения стекла  $\text{ТФ}3$  после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

Из рис. 5.24 и 5.25 видно, что в спектрах наведенного поглощения стекла  $\Phi 4$  и  $\text{ТФ}3$  наблюдаются максимумы при 1.6, 2.2 и 2.6 эВ, в аналогичном спектре стекла  $\text{ОФ}3$  – при 1.4, 2.4 и 3.25 эВ.

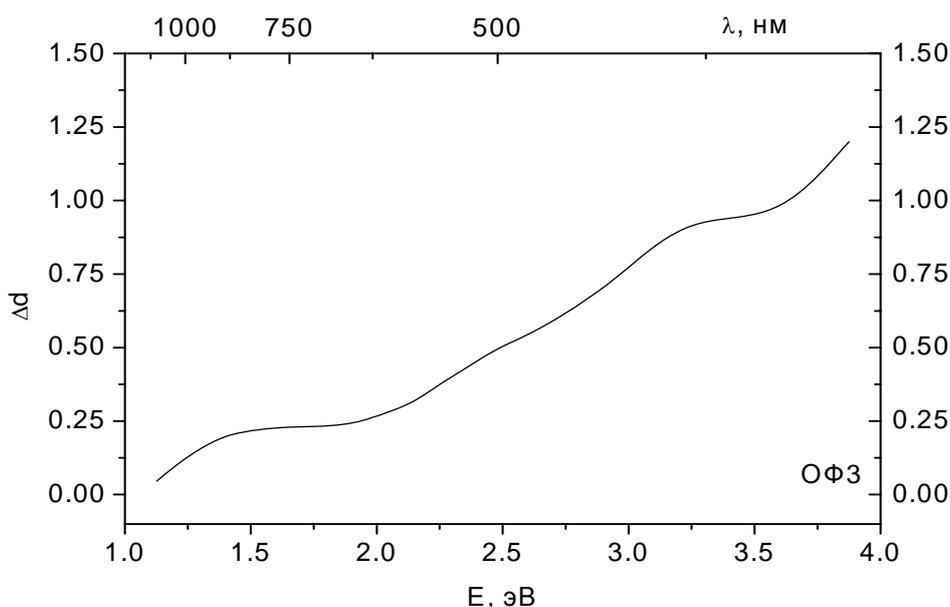


Рис. 5.26. Спектр наведенного поглощения стекла ОФ3 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5 \text{ Р}$ .

Чтобы понять причину заметного отличия стекол разных типов по радиационно-оптической устойчивости, сравним стекла ЛК6 и ТФ3, первое из которых относится к наиболее, а второе – к наименее устойчивым. Как следует из таблицы 5.3, граница полупропускания  $\lambda_{0.5}$  у стекла ТФ3 смещена в длинноволновую сторону на 61 нм по сравнению с таковой у стекла ЛК6. Это говорит о том, что даже с учетом, может быть, разного вклада примесного поглощения в формирование границы пропускания сравниваемых стекол край фундаментального поглощения у стекла ТФ3 примерно на 60 нм сдвинут в сторону более длинных волн по сравнению со спектром фундаментального поглощения стекла ЛК6. Как отмечалось в разделе 4.1, к длинноволновому краю спектра фундаментального поглощения примыкает спектр образования центров окраски. Иными словами, на шкале длин волн центры тяжести полос поглощения радиационных центров окраски у стекла ТФ3 расположены дальше, чем у стекла ЛК6. Следствием этого является, по-видимому, более сильное, чем у стекла ЛК6, перекрытие спектра поглощения облученного стекла ТФ3 с кривой видности человеческого глаза. В самом деле, когда мы говорим о приращении интегральной оптической плотности стекла в результате облучения, мы имеем в виду только ослабление видимого света радиационными центрами окраски. Поэтому, если бы полосы поглощения центров окраски появлялись только в УФ области спектра, человеческий глаз не был бы способен выявить никаких изменений в характере пропускания света стеклом до и после облучения.

Таблица 5.3. Граница полупропускания типовых оптических стекол,  $\lambda_{0,5}$ , до и после  $\gamma$ -облучения.

Стекло	ЛК6	ФК14	ТФК1	К8	БК6	ТК20	СТК19
0 Р	321	343	358	320	322	347	341
$10^4$ Р	339	-	-	343	345	359	362
$10^5$ Р	463	640	-	540	690	574	638
Стекло	КФ6	БФ21	ТБФ4	ЛФ5	Ф4	ТФ3	ОФ3
0 Р	317	348	382	335	350	372	340
$10^4$ Р	360	398	412	399	381	399	368
$10^5$ Р	533	624	553	601	720	776	585

Как видно из этой таблицы, после облучения самое устойчивое к действию  $\gamma$ -излучения стекло ЛК6 характеризуется самыми низкими, а стекло ТФ3, которое, как говорилось, наименее устойчиво к действию  $\gamma$ -квантов, – практически самыми высокими значениями  $\lambda_{0,5}$ . Стекло КФ6 по радиационно-оптической устойчивости уступает только стеклу ЛК6 (табл. 5.3), и значения  $\lambda_{0,5}$  у него меньше, чем у всех остальных стекол за исключением стекла ЛК6. И такой анализ можно провести для любого стекла, представленного в таблицах 5.1 и 5.3, и прийти к выводу, что, чем сильнее смещается с дозой в длинноволновую сторону граница пропускания стекла, тем ниже его радиационно-оптическая устойчивость к  $\gamma$ -излучению.

А теперь перейдем от типовых стекол ко всему каталогу оптических стекол и попытаемся дать общую характеристику их радиационно-оптической устойчивости на основе данных о приращении интегральной оптической плотности,  $\Delta d$ , вызванном  $\gamma$ -облучением дозами в  $10^4$  и  $10^5$  Р. Будем при этом считать стекла слабо окрашивающимися, если уменьшение пропускающей способности в видимой области спектра,  $\Delta T$ , не превосходит 10 %, средне окрашивающимися, если ее снижение лежит в пределах от 10 до 20 %, и сильно окрашивающимися, если степень ослабления пропускания находится в пределах от 20 до 30 %. Как следует из рис. 2.8, для первой группы стекол значения  $\Delta d$  не должны превосходить 0.045, для второй и третьей групп – находиться в пределах от 0.050 до 0.100 и от 0.105 до 0.160, соответственно. В таблице 5.4 значения  $\Delta d$  приведены для дозы в  $10^4$  Р. Из этой таблицы видно, что подавляющее число стекол почти поровну поделено между первой и второй группами и лишь незначительная их часть - 3 стекла типа ТФ и по одному стеклу типа БФ и Ф - относится к третьей группе, т. е. к группе сильно окрашивающихся стекол. Отметим, что к первой группе относятся все стекла типа ЛК и К и почти все стекла типа ТК, а ко второй группе – все стекла типа СТК и почти все стекла типа ТБФ и Ф. Остальные из

неназванных типов стекол представлены как в первой, так и во второй группах. Диапазон значений  $\Delta d$  при переходе от стекла к стеклу каталога достаточно широк – от 0.010 до 0.130, наиболее устойчивыми к  $\gamma$ -излучению с дозой  $10^4$  Р являются кроновые стекла (стекла типа ЛК, ФК и К), а наименее устойчивыми – флинтовые стекла (стекла типа Ф и ТФ).

Таблица 5.4. Интегральная оптическая плотность наведенного поглощения оптических стекол в видимой области спектра после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^4$  Р.

Сильно окрашивающиеся стекла ( $\Delta T$ от 20 до 30 %)		Средне окрашивающиеся стекла ( $\Delta T$ от 10 до 20 %)		Слабо окрашивающиеся стекла ( $\Delta T \leq 10$ %)	
Стекло	$\Delta d$	Стекло	$\Delta d$	Стекло	$\Delta d$
ТФ5	0.105	БК10, СТК9, СТК12, СТК19, КФ4, БФ11,	0.050	ЛК6, ЛК7, ЛК8, ФК11	0.010
ТФ13	0.110	БФ23, ТБФ9, ТБФ10, Ф9		ЛК3, ЛК4, ЛК5, К1, ТК8, КФ8	0.015
БФ28, ТФ3	0.120	ФК13, БК4, ТФ11	0.055	К2, ЛФ9, ЛФ12, ОФ2	0.020
		ТФК1, ТК17, СТК3, СТК10, БФ7, БФ16,	0.060	К15, ТК2, ЛФ8, ЛФ10, ОФ1	0.025
Ф4	0.130	ТБФ8, ТФ7, ОК1, ОФ4		ЛК1, К17, БК11, БК13,	0.030
		БК6, БК9, БФ6, Ф8, Ф18, ОФ5	0.065	ТК9, КФ6, КФ7, БФ1, ЛФ1	
		ФК14, ТФК11, БФ8, БФ12, БФ13, БФ21,	0.070	К3, К8, БК12, ТК12, БФ19,	0.035
		БФ25, ТБФ3, ЛФ5, Ф7, ТФ12		ТБФ4	
		СТК16, ТФ8	0.075	К5, К14, К18,	0.040
		СТК7, СТК8, СТК20, БФ24, ЛФ7, ЛФ11,	0.080	К19, К20, БК8, ТК1, ТК4,	
		Ф13, ТФ2, ТФ4		ТК13, ТК14,	
		ФК24	0.085	ТК16, ТК20,	
		ТФ1	0.090	ТК23, КФ1,	
		БФ26, Ф2, СТФ2	0.095	КФ5, БФ4, ОФ3	
		Ф1, Ф6, ТФ10	0.100	ТК21, БФ18, ОК2	0.045

Если сопоставить данные таблиц 5.3 и 5.4, можно заметить, что тенденция изменения устойчивости к  $\gamma$ -излучению с дозой в  $10^4$  Р при переходе от одного типа стекол к другому качественно передается ими одинаково. Это означает, что при предварительном выборе стекол для приборов специального назначения, которые предназначены для работы в радиационных полях с умеренными экспозиционными дозами ( $\sim 10^4$  Р), можно пользоваться обоими критериями, т. е. выбирать стекла с минимально возможными значениями  $\lambda_{0.5}$  и  $\Delta d$ . Окончательный же выбор стекол следует делать с учетом, во-первых, их спектров пропускания, измеренных после облучения, а во-вторых, реальных значений толщины оптических элементов, входящих в состав прибора. В действительности длина оптического пути в оптических элементах приборов может составлять десятки сантиметров, тогда как в названных таблицах приведены значения  $\Delta T$  и  $\Delta d$  для толщины стекол в 1 см. Само собой разумеется, что претендентами на использование в приборах специального назначения должны служить стекла первой группы таблицы 5.4, в крайнем случае, стекла второй группы из самой ее верхней части. В сумме это составляет более 50 марок стекол, что может позволить рассчитать схему требуемого прибора.

При более высоких дозах облучения стекла, отнесенные к разряду слабо окрашивающихся при дозе в  $10^4$  Р, также могут быть условно разделены на 3 группы (табл. 5.5) в зависимости от степени радиационного окрашивания (от средней до очень сильной). Как следует из этой таблицы, при дозе в  $10^5$  Р лишь у стекол 9 марок снижение пропускающей способности в видимой области спектра находится в диапазоне от 10 до 20 %, у стекол 10 других марок – от 20 до 30 %, тогда как у стекол остальных 36 марок ее снижение превосходит 30 %. Так, стекла с  $\Delta d > 0.30$  утрачивают пропускающую способность более чем наполовину. Понятно, что эти стекла ни при каких обстоятельствах нельзя использовать в приборах специального назначения, если известно, что они должны функционировать в радиационных полях с высокими экспозиционными дозами ( $10^5$  Р и более).

Таким образом, результаты, представленные и проанализированные в настоящем разделе, позволяют говорить о том, что бесцветные оптические стекла можно считать устойчивыми к  $\gamma$ -излучению только тогда, когда экспозиционная доза не превосходит нескольких тысяч рентген. При более высоких дозах облучения ( $10^4$  Р и более) радиационные центры окраски настолько сильно снижают пропускающую способность стекол, что они становятся непригодными к использованию в визуальных оптических приборах специального назначения, т. е. в приборах, рассчитанных на эксплуатацию в радиационных полях с экспозиционными дозами, превышающими  $10^4$  Р. О том, как бороться с этим явлением, речь пойдет в следующей главе.

**Таблица 5.5.** Интегральная оптическая плотность наведенного поглощения оптических стекол в видимой области спектра после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

Очень сильно окрашивающиеся стекла ( $\Delta T > 30\%$ )		Сильно окрашивающиеся стекла ( $\Delta T$ от 10 до 30 %)		Средне окрашивающиеся стекла ( $\Delta T$ от 10 до 20 %)	
Стекло	$\Delta d$	Стекло	$\Delta d$	Стекло	$\Delta d$
КФ6, КФ7	0.180	ЛК3, ЛК5,	0.120	ТК8, ТК9,	0.080
К15, ТК2, БФ1	0.200	ЛФ9, ОФ1,		КФ8,	
КФ1	0.210	ОФ2		ЛФ10	
ТК4, КФ5, ЛФ1	0.220				
ЛК1	0.240	ЛК4, К1	0.130	ФК11	0.085
К5, БК12, БК13, ТК13,	0.250				
БФ19		К2, ТБФ10	0.150	ЛК6,	0.100
К8, ТК1	0.260			ЛК7,	
К17, ТК12, ТК21	0.270	ЛФ12	0.160	ЛК8, ЛФ8	
К14, БФ4	0.280				
К19, БК8, ТК16	0.290				
К3, К18, БК11, ТК14,	0.300				
ТК20, ТБФ4					
БФ18	0.310				
ОФ3	0.320				
ОК2	0.330				
ТК23	0.350				
К20	0.380				

### 5.3. Образование радиационных центров окраски в оптических стеклах под действием корпускулярного излучения

Данные по радиационно-оптической устойчивости оптических стекол к корпускулярному излучению представлены в нормативно-технической литературе для случая их облучения электронами. При таком облучении варьировались энергия электронов (2.0, 5.0, 8.5 МэВ) и плотность их потока (примерно от  $10^{11}$  до  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>). Требуемые потоки электронов набирались варьированием длительности облучения. Облучение стекол электронами с энергией 2.0 МэВ производилось на линейном ускорителе Л-10 при плотности потока в  $3 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> и толщине образцов в 4 мм. Температура образцов в ходе облучения была не более 50 °С. В качестве источника электронов с энергиями 5.0 и 8.5 МэВ использовался линейный ускоритель У-13 с плотностями потока в  $6.25 \cdot 10^9$

и  $6.25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Испытания стекол проводились на образцах толщиной 10 мм, их температура при облучении не превышала  $30^\circ \text{C}$ . Измерения спектров пропускания при энергии электронов в 2.0 МэВ проводились через сутки после прекращения облучения, а для электронов с энергиями в 5.0 и 8.5 МэВ – через 10 минут. Сказанное означает, что при сравнительном анализе результатов действия электронов с разными энергиями на пропускающую способность стекол следует иметь в виду, что доля центров окраски, которые успевают распасться за сутки, заметно превосходит таковую для случая 10-минутного интервала между окончанием облучения и началом измерения спектров пропускания облученных стекол. Кроме спектров пропускания, определялись также приращения оптической плотности,  $\Delta d$ , стекол на разных длинах волн, зависимость границы пропускания облученных стекол от параметров электронного облучения, а также длины пробега,  $L$ , электронов в стеклах и толщины,  $l_{\text{эф}}$ , окрашенного слоя.

При облучении стекол электронами длина их пробега в стекле и толщина окрашенного слоя зависят от плотности стекла и энергии частиц,  $E_e$ , (рис. 5.27). Так, при  $E_e = 2 \text{ МэВ}$   $L$  изменяется в пределах от 1.4 до 4.0 мм при переходе от более плотных стекол к менее плотным, в чуть меньших пределах варьируется величина  $l_{\text{эф}}$ . При  $E_e = 5.0 \text{ МэВ}$  значения  $L$  и  $l_{\text{эф}}$  лежат в диапазонах (5.2 – 17.0) и (3.4 – 9.2) мм, соответственно, а при  $E_e = 8.5 \text{ МэВ}$  – в диапазонах (8.8 – 25.0) и (5.7 – 15.0). Для стекла ЛК5, например,  $L$  равно 3.6 мм при  $E_e = 2.0 \text{ МэВ}$ , 13.3 мм при  $E_e = 5.0 \text{ МэВ}$  и 20.8 мм при  $E_e = 8.5 \text{ МэВ}$ , а  $l_{\text{эф}}$  при указанных энергиях - 3.0, 9.2 и 15.0 мм.

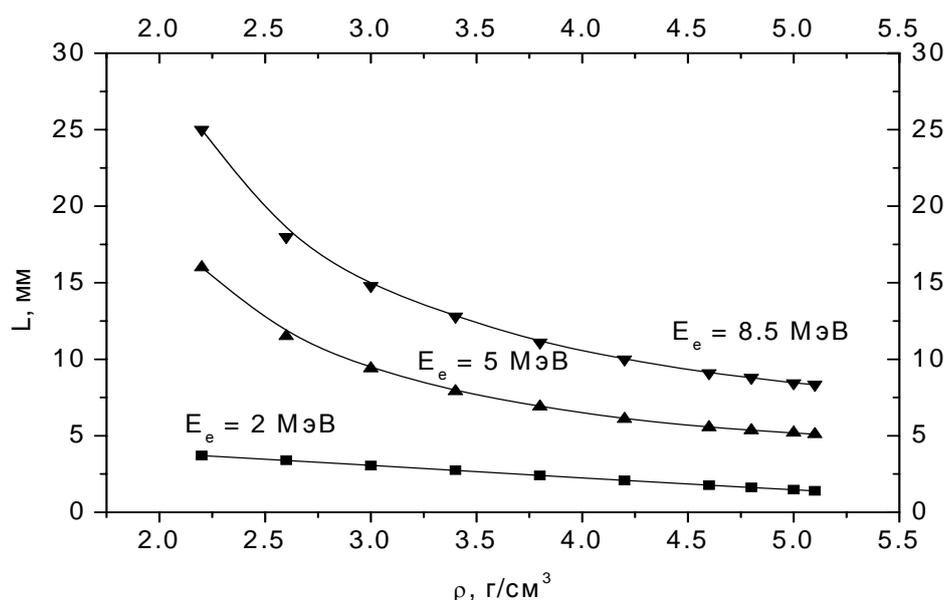


Рис. 5.27. Зависимость длины пробега электронов с энергией 2.0, 5.0 и 8.5 МэВ в оптических стеклах от их плотности.

Таблица 5.6 дает представление о том, в каких пределах изменяется плотность оптических стекол разного типа, а также о числе марок для каждого из них. Эти данные, а также данные рис. 5.27 позволяют приблизительно прогнозировать длину пробега электронов в стеклах разного типа. Для более точного ее предсказания в случае конкретных марок стекол нужно, разумеется, знать их плотности. При одной и той же энергии электронов эффективность окрашивания стекол зависит от потока (табл. 5.7). После облучения электронами с энергией 2.0 МэВ и потоком в  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  у некоторых стекол толщиной в 4 мм (ЛК5, К8) пропускающая способность в видимой области спектра снижается примерно в такой же степени, как после их облучения  $\gamma$ -квантами дозой  $10^5 \text{ Р}$  при толщине в 10 мм. У других стекол (БК6, КФ6) облучение электронами с указанными характеристиками вызывает более слабое снижение пропускающей способности в видимой области спектра, чем  $\gamma$ -облучение дозой в  $10^5 \text{ Р}$ , но более сильное, чем это же облучение дозой в  $10^4 \text{ Р}$ . Наконец, у некоторых стекол (Ф4 и ТФ3) это снижение после облучения электронами с потоком  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  почти такое же, как после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^4 \text{ Р}$ . Далее, данные табл. 5.7 свидетельствуют о том, что по своей структуре спектры пропускания одного и того же стекла после облучения электронами и  $\gamma$ -квантами несколько отличаются друг от друга: относительное снижение пропускающей способности стекол в длинноволновой части видимого диапазона после облучения электронами выражено более сильно, чем после  $\gamma$ -облучения. При более высоких значениях потока электронов с энергией 2.0 МэВ почти все стекла утрачивают пропускающую способность до такой степени, что становятся непригодными для использования в оптическом приборостроении специального назначения.

Таблица 5.6. Плотность оптических стекол.

№ пп.	Тип стекла	Число марок	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	№ пп.	Тип стекла	Число марок	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
1.	ЛК	6	2.25 – 2.42	2.	КФ	3	2.51 – 2.57
3.	К	8	2.38 – 2.76	4.	ЛФ	7	2.54 – 3.23
5.	БК	5	2.76 – 3.12	6.	ФК	3	2.60 – 3.39
7.	ОФ	5	2.56 – 3.60	8.	БФ	16	2.67 – 3.96
9.	ТК	12	3.06 – 3.98	10.	Ф	7	2.93 – 3.67
11.	ОК	2	3.77 – 3.82	12.	СТК	10	3.46 – 4.61
13.	ТФ	11	3.14 – 5.19	14.	ТБФ	7	4.17 – 5.02
15.	СТФ	3	6.13 – 6.79				

Из сказанного, очевидно, можно сделать три вывода. Во-первых, между радиационно-оптической устойчивостью стекол к фотонному и

корпускулярному излучению нет прямой связи: какие-то стекла отличаются более высокой устойчивостью к  $\gamma$ -излучению, другие – к воздействию электронов. Во-вторых, для электронов с энергией 2.0 МэВ предельные значения потока, при которых стекла еще сохраняют приемлемую пропускающую способность, не превышают  $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . В-третьих, относительные концентрации центров окраски разного типа изменяются при переходе от одного вида облучения к другому.

Таблица 5.7. Пропускание типовых стекол в видимой области спектра после облучения  $\gamma$ -квантами и электронами.

Марка стекла	$\lambda$ , нм	Пропускание, %, при облучении			
		$\gamma$ -квантами при дозах $10^5 (10^4) \text{ P}$	электронами ( $E = 2 \text{ МэВ}$ ) при потоках		
			$10^{12} \text{ см}^{-2}$	$10^{13} \text{ см}^{-2}$	$10^{14} \text{ см}^{-2}$
ЛК5	400	20.0	24.7	5.9	0.0
	500	45.2	48.7	22.2	7.7
	600	61.3	65.9	39.6	22.9
	700	78.4	75.9	53.3	36.8
К8	400	21.3	24.7	2.0	0.0
	500	38.0	41.0	16.7	4.7
	600	55.3	55.3	31.1	19.3
	700	72.7	68.4	49.1	35.3
БК6	400	8.5	23.3	7.2	0.0
	500	16.5	40.4	17.3	2.3
	600	31.3	51.5	28.0	8.4
	700	48.7	64.8	39.1	18.7
КФ6	400	2.5	15.2	0.0	–
	500	30.0	41.3	15.3	–
	600	71.6	70.4	56.9	–
	700	78.7	75.3	66.7	–
Ф4	400	0.0 (46.7)	38.7	20.1	6.4
	500	5.9 (61.6)	58.7	44.0	25.6
	600	27.2 (72.7)	73.3	64.0	49.3
	700	42.1 (79.3)	81.3	74.7	64.0
ТФ3	400	4.3 (34.1)	37.0	17.3	2.7
	500	14.1 (62.0)	55.3	34.0	12.0
	600	34.9 (73.6)	64.0	50.7	29.3
	700	54.0 (80.8)	72.0	64.0	48.0

Данные о приращении интегральной оптической плотности,  $\Delta d$ , поглощения в видимой области спектра, наведенного облучением электронами, в нормативно-технической литературе отсутствуют. Если же

вместо нее при сравнении стекол использовать величину приращения оптической плотности в зеленой области спектра,  $\Delta d(560 \text{ нм})$ , то при облучении стекол электронами с энергией 2.0 МэВ в зависимости от потока можно выделить 3 группы стекол: очень сильно окрашивающиеся стекла [ $\Delta T(560 \text{ нм}) > 30 \%$ ], сильно окрашивающиеся стекла [ $\Delta T(560 \text{ нм})$  от 20 до 30 %] и стекла со средним уровнем наведенного поглощения [ $\Delta T(560 \text{ нм})$  от 10 до 20 %]. Для потока электронов в  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  значения  $\Delta d(560 \text{ нм})$  находятся в диапазоне от 0.05 до 0.29, и эти группы выглядят следующим образом (табл. 5.8).

Таблица 5.8. Оптическая плотность наведенного поглощения в зеленой области спектра после облучения стекол электронами с энергией 2.0 МэВ и потоком в  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Очень сильно окрашивающиеся стекла (4 мм)		Сильно окрашивающиеся стекла (4 мм)		Средне окрашивающиеся стекла (4 мм)	
Стекло	$\Delta d(560 \text{ нм})$	Стекло	$\Delta d(560 \text{ нм})$	Стекло	$\Delta d(560 \text{ нм})$
БФ6, БФ13	0.20	БК11, ТК16 Ф8, Ф13	0.14	ТК4 ТК8	0.05
КФ4	0.22	ТФ3	0.14	ЛК3	0.07
К8	0.24	КФ6, Ф4	0.15	ЛК5	0.07
К19	0.25	ТФ8	0.15	ЛК7	0.07
БК4	0.25	К2, ТК14	0.16	ТК2	0.09
БК6	0.29				

Остальные стекла оптического каталога располагаются в промежутках между этими группами. Для потока электронов в  $10^{13}$  и  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  значения  $\Delta d(560 \text{ нм})$  изменяются в границах от 0.17 до 0.55 и от 0.33 до 1.03, соответственно. При этом границы названных выше групп стекол с ростом потока размываются, и при более высоких потоках стекла соседних по степени окраски групп могут демонстрировать одинаковые или близкие значения  $\Delta d(560 \text{ нм})$ . Так, например, стекла БФ13 и Ф8, находившиеся в группах стекол, очень сильно и сильно окрашивающихся при потоке в  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ , характеризуются одним и тем же значением  $\Delta d(560 \text{ нм}) = 0.60$  при потоке в  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Качественно аналогичное утверждение справедливо и для стекол сильно (К2) и средне (ТК2) окрашивающихся при потоке в  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  стекол: при потоке в  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  значения  $\Delta d(560 \text{ нм})$  у них равны 0.45 и 0.43, соответственно. Понятно, что ни одно из стекол оптического каталога при потоках в  $10^{13}$  и  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  не может считаться устойчивым к действию электронов с энергией 2.0 МэВ.

Как следует из рис. 5.27, с ростом энергии электронов увеличивается их длина пробега в стекле, возрастает также и толщина окрашенного слоя. Казалось бы, при этом должна возрастать и эффективность окрашивания стекол электронами, особенно если учесть, что при  $E_e$ , равной 5.0 и 8.5 МэВ, толщина экспериментальных образцов составляет не 4, а 10 мм. На самом же деле оказывается, что при близких потоках у стекол толщиной 4 мм при энергии электронов в 2.0 МэВ и толщиной в 10 мм при более высоких энергиях наблюдается почти одинаковое снижение пропускающей способности в видимой области спектра (табл. 5.7 и 5.9).

Таблица 5.9. Пропускающая способность стекла ЛК5 толщиной 10 мм при облучении электронами с разными характеристиками.

$\lambda$ , нм	$E_e = 5.0$ МэВ		$E_e = 8.5$ МэВ	
	$1.3 \cdot 10^{12}$ см <sup>-2</sup>	$1.3 \cdot 10^{13}$ см <sup>-2</sup>	$1.3 \cdot 10^{12}$ см <sup>-2</sup>	$1.3 \cdot 10^{13}$ см <sup>-2</sup>
400	24.0	0.0	33.3	0.0
500	64.0	10.0	69.3	16.0
600	77.3	32.0	82.7	34.7
700	86.0	60.0	88.0	62.7

Более того, как следует из табл. 5.9, у стекла ЛК5 при  $E_e = 5.0$  МэВ пропускающая способность снижается в большей степени, чем при  $E_e = 8.5$  МэВ. Одна из причин такого соотношения состоит, конечно, в том, что толщина окрашенного слоя при таком изменении энергии электронов изменяется от 9.2 до 15.0 мм, тогда как толщина образцов стекла в том и другом случае одна и та же – 10 мм. Другая причина менее эффективного окрашивания одного и того же слоя стекла электронами более высоких энергий состоит, по-видимому, в том, что удельные потери энергии электронов на ионизацию атомов стекла и – как следствие – на образование радиационных центров окраски у электронов с большей энергией из-за их более высокой скорости проникновения в стекло оказываются более низкими, чем у электронов с меньшей энергией.

Как и в случае  $\gamma$ -облучения, о степени устойчивости стекол к электронам можно косвенно судить по смещению их границы пропускания: чем при большей длине волны оказывается граница пропускания, тем меньше радиационно-оптическая устойчивость в видимой области спектра. Так, известно, что при  $E_e = 5.0$  МэВ величина смещения границы пропускания стекол при потоке в  $1.3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> лежит в зависимости от марки стекла в очень широком диапазоне от десятков до сотен нм, поэтому у некоторых стекол граница пропускания после облучения электронами с указанными параметрами пучка будет все еще находиться в УФ области спектра, а у других она будет располагаться уже

в видимой области. Соответственно, стекла первого типа будут в среднем демонстрировать меньшие значения приращения оптической плотности в видимой области спектра, т. е. будут более устойчивыми к действию электронов, а стекла второго типа – большие приращения, т. е. будут менее устойчивыми (табл. 5.10). Данные по положению границы пропускания некоторых из представленных в этой таблице стекол нельзя рассматривать как надежные из-за того, что они очень скудно представлены в нормативно-технических документах, тем не менее можно считать, что они подтверждают отмеченную выше взаимосвязь между положением границы пропускания облученных стекол и их устойчивостью к окрашивающему действию электронов.

При более высоких потоках электронов с энергией 5.0 МэВ границы пропускания стекол смещаются в сторону больших длин волн, поэтому для многих стекол граница пропускания даже при потоке электронов в  $1.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  оказывается едва ли не в ИК области спектра, не говоря уже о более высоких потоках. Это же утверждение справедливо и для электронов с энергией 8.5 МэВ. Это означает, что с точки зрения радиационно-оптической устойчивости оптических стекол к электронам потоки в  $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$  следует рассматривать в качестве предельно допустимых не только для электронов с энергией в 2.0 МэВ, но и для более высокоэнергетических электронов.

Таблица 5.10. Примерные значения  $\lambda_{0.5}$  и  $\Delta d(560 \text{ нм})$  типовых оптических стекол после облучения электронами с энергией 5.0 МэВ и потоком в  $1.3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Марка стекла	$\lambda_{0.5}$ , нм	$\Delta d(560 \text{ нм})$
ЛК5	345	0.10
ФК14	600	0.45
К8	410	0.12
БК6	550	0.26
ТК20	500	0.22
СТК19	580	0.33
КФ6	550	0.26
БФ21	550	0.39
ЛФ5	555	0.40
Ф4	600	0.46
ТФ3	615	0.56

## Глава 6. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТЕКЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

При изучении действия ионизирующего излучения на модельные стекла было замечено, что добавки некоторых элементов – прежде всего элементов переменной валентности – могут перезаряжаться под действием излучения и при этом сильно изменять эффективность образования центров окраски. Такие добавки в зависимости от преследуемой цели называются **протекторными** или **сенсibiliзирующими**. Первые обеспечивают сохранение пропускающей способности стекла в видимой области спектра, а вторые вызывают появление новых полос поглощения, обусловленных ионами добавок в перезаряженном состоянии. Перезарядка ионов переменной валентности осуществляется при захвате ими носителей заряда, которые могли бы создать собственные электронные или дырочные центры окраски. Таким образом, радиационно-стимулированная перезарядка элементов переменной валентности предотвращает образование в матрице стекла собственных центров окраски. При этом, поскольку электрон несет единичный отрицательный, а дырка – единичный положительный заряд, то существует лишь две возможности перезарядки: элемент переменной валентности в низшей валентной форме может захватить дырку (или окислиться), а примесь в высшей валентной форме – электрон (или восстановиться). По этой причине наличие в стекле примеси в низшей валентной форме способствует снижению концентрации собственных дырочных, а примесь в высшей валентности уменьшает концентрацию собственных электронных центров окраски.

Способностью легко перезаряжаться под действием ионизирующего излучения обладают многие элементы переменной валентности. К ним относятся церий, европий, тербий, марганец, ванадий, мышьяк, серебро, медь, талий, титан, железо, кобальт, никель, хром, молибден, вольфрам, ниобий и цирконий. Рассмотрению закономерностей влияния наиболее важных в практическом отношении добавок переменной валентности на образование радиационных центров окраски в стеклах посвящена настоящая глава. При этом внимание уделяется ознакомлению с закономерностями процессов, протекающих в стеклах при их облучении не только жестким фотонным излучением (рентгеновские и  $\gamma$ -кванты), но и под действием УФ излучения из области коротковолнового края фундаментального поглощения стекол. В главе также прослеживается путь от начала фундаментальных исследований влияния элементов переменной валентности на радиационные процессы в оптических материалах до создания нового

класса оптических материалов – радиационно-стойких стекол, дается характеристика их устойчивости к ионизирующему излучению.

### **6.1. Влияние элементов переменной валентности на образование центров окраски в стекле под действием высокоэнергетического фотонного излучения**

Эффективность захвата электронов и дырок ионами элементов переменной валентности, как оказалось, сильно меняется при переходе от одного к другому, она зависит также от типа стеклообразной матрицы. По этой причине способность одних элементов к радиационно-стимулированной перезарядке представляет чисто научный интерес, перезарядка же других элементов широко используется на практике. И хотя многие из перечисленных выше элементов приводят к существенному снижению концентрации собственных центров окраски, поглощающих свет в видимой области спектра, тем не менее в качестве протекторной добавки в промышленные радиационно-стойкие стекла (т. е. в стекла, способные сохранять высокую пропускающую способность в видимой области спектра в условиях их облучения ионизирующим излучением) вводится преимущественно церий. Обусловлено это тем, что обе валентные формы церия, т. е. и  $\text{Ce}^{3+}$ , и  $\text{Ce}^{4+}$ , во-первых, легко перезаряжаются под действием ионизирующего излучения, а, во-вторых, поглощают свет в УФ области спектра, тогда как у многих других добавок хотя бы одна валентная форма обладает полосами поглощения в видимой области спектра.

На протекторное действие оксида церия внимание было обращено более шести десятилетий назад. Что же касается теории такого действия, то она появилась лишь в начале шестидесятых годов. В наиболее законченной и непротиворечивой форме эта теория изложена в серии работ американского ученого Строуда. Основные ее положения сводятся к следующему. В стеклах без церия за радиационную окраску в видимой области спектра ответственны в основном дырочные центры окраски. В натриево-силикатных стеклах, как мы видели, они обладают хорошо разрешенными полосами поглощения с максимумами при 440 и 620 нм (или при 2.0 и 2.8 эВ) соответственно (рис. 6.1, кривая 1). Если же в стекле имеются ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , то они, перехватывая возникшие в матрице стекла в результате воздействия ионизирующего излучения дырки, снижают эффективность образования дырочных центров окраски, причем тем сильнее, чем выше концентрация церия (рис. 6.1, кривые 2 и 3).

Вероятность того, что дырка избежит захвата ионом  $\text{Ce}^{3+}$  и создаст дырочный центр окраски, равна  $\exp(-V_3C_3)$ , поэтому концентрация  $n$

избежавших захвата дырок будет определяться из следующего соотношения:

$$n = n_0 \exp(-V_3 C_3), \quad (6.1)$$

где  $n_0$  - общая концентрация созданных излучением дырок,  $C_3$  - абсолютная концентрация  $\text{Ce}^{3+}$  (в  $\text{см}^{-3}$ ), а  $V_3$  - объем захвата дырок ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . По одной из интерпретаций

$$V_3 = S * R_3, \quad (6.2)$$

где  $S$  - сечение захвата дырки ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , а  $R_3$  - расстояние, преодолеваемое дыркой до ее захвата.

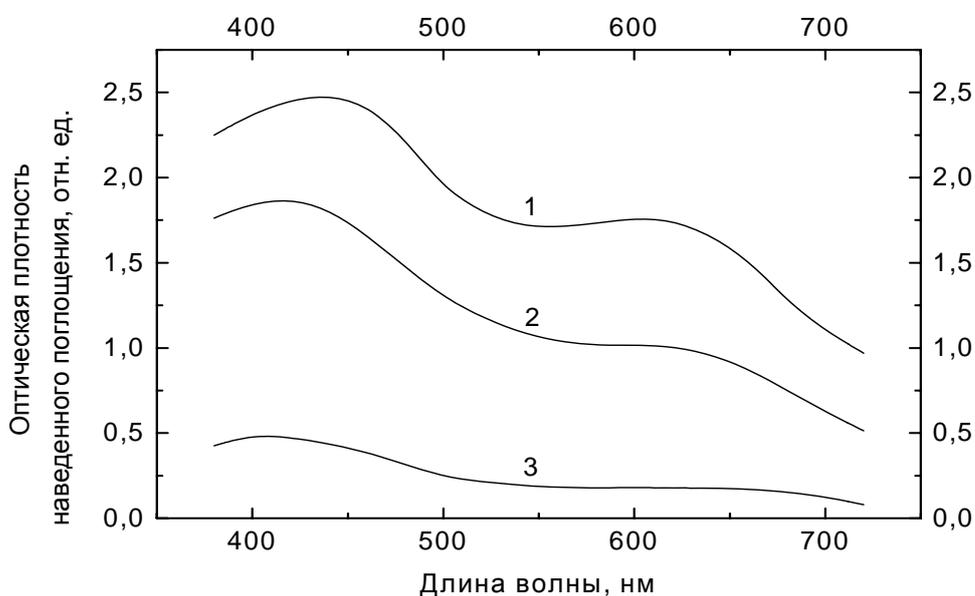


Рис. 6.1. Спектры наведенного  $\gamma$ -лучами (доза  $2.2 \cdot 10^5$  Р) поглощения в натриево-силикатных стеклах без (1) и с  $\text{Ce}^{3+}$  (2 и 3) при концентрации  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{см}^{-3}$ :  $8.7 \cdot 10^{18}$  (2) и  $22 \cdot 10^{18}$  (3).

Эти рассуждения с полным правом переносятся и на случай захвата электронов ионами  $\text{Ce}^{4+}$ . Поскольку полосы поглощения электронных и дырочных центров окраски в некоторых областях спектра перекрываются, то полное наведенное поглощение, обусловленное теми носителями, которые избежали захвата ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  и, следовательно, создали собственные центры окраски, равно:

$$a = \sum_i N_i \sigma_i, \quad (6.3)$$

где  $\sigma_i$  - сечение оптического поглощения собственных центров окраски того или иного типа, а  $N_i$  - их концентрация. Если в (6.3) подставить выражение (6.2) для дырочных и аналогичное выражение для электронных центров окраски, то можно получить зависимость наведенного поглощения в области полос дырочных или электронных центров окраски от концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  ( $C_3$ ) и  $\text{Ce}^{4+}$  ( $C_4$ ):

$$a = a_e \exp(-V_4 C_4) + a_h \exp(-V_3 C_3). \quad (6.4)$$

В (6.4)  $a_e$  и  $a_h$  - показатели поглощения в полосах электронных и дырочных центров окраски, соответственно,  $V_4$  - объем захвата электрона ионами  $\text{Ce}^{4+}$ . Для стекла, синтезированного в восстановительных условиях, когда  $C_4$  относительно низка, (6.4) превращается в:

$$a = a_e + a_h \exp(-V_3 C_3). \quad (6.5)$$

Это означает, что интенсивность наведенного поглощения в полосах дырочных центров окраски при малых  $C_3$  должна экспоненциально уменьшаться с ростом  $C_3$  и не должна зависеть от  $C_3$  в области больших концентраций  $\text{Ce}^{3+}$ .

Эта теория хорошо подтверждается экспериментально (рис. 6.2). Как следует из приведенного рисунка, амплитуда наведенного поглощения действительно по-разному зависит от концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  в разных концентрационных областях: значение  $\Delta a$  в полулогарифмическом масштабе в области низкого содержания  $\text{Ce}^{3+}$  линейно убывает с концентрацией  $C_3$  и не зависит от нее при больших концентрациях  $\text{Ce}^{3+}$ . По углу наклона линейного участка зависимости  $\Delta a = f(C_3)$  рис 6.2 можно получить величину объема захвата дырок ионами  $\text{Ce}^{3+}$ :  $V_3 = (9 \pm 2) \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$ . Из аналогичных зависимостей  $\Delta a = f(C_4)$  была получена и величина объема захвата электронов ионами  $\text{Ce}^{4+}$ :  $V_4 = (8 \pm 2) \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$ .

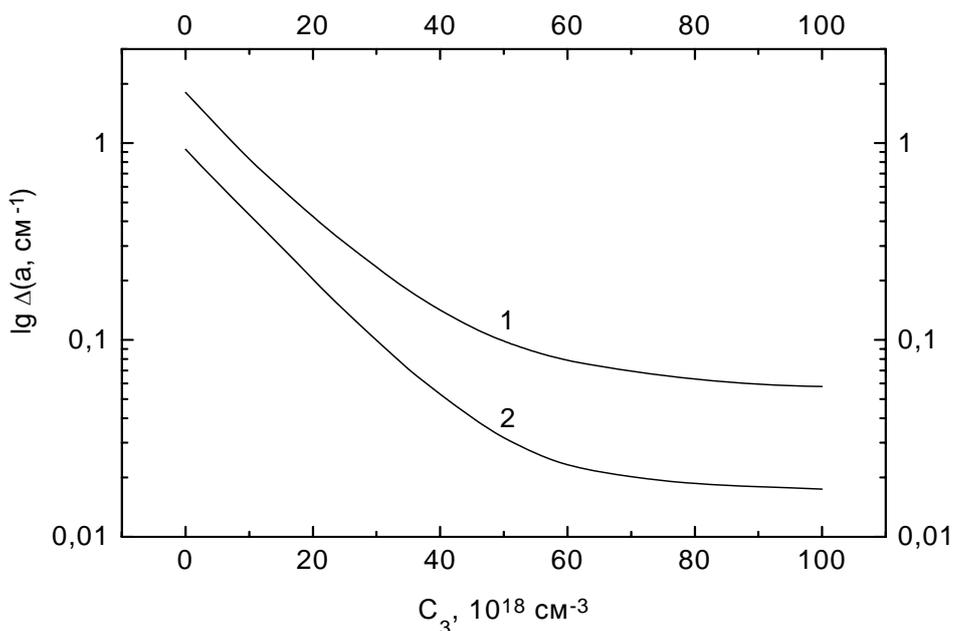


Рис. 6.2. Зависимость показателя наведенного поглощения в полосах дырочных центров окраски с максимумами при 2.8 (1) и 2.0 (2) эВ от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в натриево-силикатных стеклах.

Если представить, что объем захвата сферичен, то можно считать, что свободные носители обязательно будут захватываться ионами церия, если ион  $\text{Ce}^{3+}$  и дырка окажутся внутри сферы радиуса  $28 \text{ \AA}$ , а ион  $\text{Ce}^{4+}$  и электрон – внутри сферы радиуса  $27 \text{ \AA}$ . При этом, поскольку многозарядные ионы, в частности ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , при комнатной температуре в стекле остаются неподвижными, то обязательным условием для реализации захвата носителей заряда ионами церия становится способность электронов и дырок перемещаться по объему стекла на десятки  $\text{\AA}$ .

Для разных типов стекол эффективность протекторного действия  $\text{Ce}^{3+}$  может быть существенно различной. Так, объем захвата дырок во фторбериллатном стекле равен  $15 \cdot 10^3$ , а в алюмофосфатном стекле -  $10 \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$ , что близко к значению  $V_3$  в натриевосиликатном стекле. Это, очевидно, означает, что во фторидных стеклах эффективность протекторного действия  $\text{Ce}^{3+}$  заметно ниже, чем в оксидных стеклах.

Следует отметить, что соотношения между концентрацией собственных центров окраски и концентрацией протекторной добавки, подобные (6.1) и (6.4), наблюдались не только для церия, но также и для других элементов переменной валентности. Это обстоятельство со всей очевидностью говорит об универсальном характере указанных выше соотношений и физических процессов,

лежащих в их основе. Высокой эффективностью подавления дырочных центров окраски в стеклах характеризуются ионы  $Ni^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ .

Что касается примесей переменной валентности, играющих в радиационных процессах роль ловушек (акцепторов) электронов, то, кроме ионов  $Ce^{4+}$ , к ним относятся прежде всего ионы  $Fe^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ . Разумеется, захват электронов примесными акцепторами смещает баланс собственных центров окраски в сторону дырочных центров. При этом в случае ионов  $Fe^{3+}$  их фото- или радиационно-стимулированное восстановление сопровождается увеличением пропускающей способности стекла в области поглощения ионов  $Fe^{3+}$ . Причина такого поведения стекол с примесями  $Fe^{3+}$  в условиях облучения заключается в том, что сечение поглощения ионов  $Fe^{3+}$  в области 5.3 - 5.4 эВ из-за разрешенности электронных переходов, обуславливающих полосу переноса заряда в указанной области спектра, на порядки превосходит таковое для ионов  $Fe^{2+}$ , обладающих полосой, отвечающей запрещенным переходам электронов. Уменьшение концентрации  $Fe^{3+}$  под действием излучения подтверждается и данными ЭПР-спектроскопии: с дозой уменьшается интенсивность ЭПР-сигнала от ионов  $Fe^{3+}$  с  $g$ -фактором, равным 4.3.

Как оказалось, при прочих равных условиях наличие ионов  $Fe^{3+}$  в стекле повышает концентрацию дырочных центров окраски по сравнению со стеклом без железа. Еще эффективнее окрашиваются стекла с примесями железа в случае их синтеза в окислительных условиях, причем этот эффект наблюдается и для стекол с церием. Причины такого явления состоят в том, что, во-первых, при названных условиях синтеза понижается относительная концентрация  $Ce^{3+}$ , а во-вторых, повышается относительная концентрация  $Fe^{3+}$ .

Итак, мы рассмотрели механизм протекторного действия церия и других элементов переменной валентности, предложенный Строудом и сводящийся к тому, что обе валентные формы церия захватывают носители заряда и тем самым предотвращают образование в стекле собственных центров окраски. Существует и другая точка зрения на протекторное действие церия в стекле. В соответствии с этой точкой зрения, основная роль в предотвращении радиационного окрашивания стекла отводится ионам церия  $Ce^{3+}$ . Когда, будучи возбужденными в результате воздействия на стекло ионизирующего излучения, ионы кислорода отдают в зону проводимости электроны, то в валентной зоне появляется дырка. Если эта дырка возникла поблизости от иона  $Ce^{3+}$ , то он может отдать свой единственный слабосвязанный  $4f$ -

электрон ионизованному атому кислорода, что предотвращает возникновение собственного дырочного центра окраски в стекле. Такой межцентровой переход электрона может быть энергетически выгоден, поскольку дырка, расположенная в валентной зоне, занимает более низкое положение, чем электрон в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ , основное состояние которого находится на (3.7 - 4.0) эВ ниже дна зоны проводимости, т. е. примерно на 2 эВ выше потолка валентной зоны. Лишение электрона невозбужденным ионом  $\text{Ce}^{3+}$  как раз и может трактоваться как захват дырки, поскольку, отдав электрон, ион  $\text{Ce}^{3+}$  увеличивает на единицу свой положительный заряд. Что же касается свободных электронов, возникающих при ионизации кислорода в условиях облучения стекла ионизирующим излучением, то они захватываются ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , которые незадолго до этого захватили дырку по описанному выше механизму. Такой захват электронов препятствует образованию в стекле собственных электронных центров окраски. Таким образом, в рамках этих представлений полная протекторная роль ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в стекле при его облучении ионизирующим излучением сводится фактически к рекомбинации на них положительно заряженных дырок с электронами, что и препятствует образованию собственных центров окраски обоютого знака. Ионам  $\text{Ce}^{3+}$ , как видим, в этой модели отводится пассивная роль, что, по-видимому, не совсем оправдано.

Итак, материал, рассмотренный в настоящем разделе, убедительно указывает на то, что перезарядка элементов переменной валентности в стекле под действием излучения меняет баланс собственных центров окраски, смещая его в сторону дырочных или электронных центров в зависимости от того, восстанавливается или окисляется конкретный элемент переменной валентности. Казалось бы, тот факт, что с каждым актом такой перезарядки изменяется на единицу концентрация собственных электронных или дырочных центров окраски, позволяет по уменьшению концентрации протекторной добавки произвести оценку величины сдвига концентрационного баланса собственных центров окраски. А это в свою очередь должно было бы позволить количественно охарактеризовать эффективность радиационного окрашивания и кроме того – получить спектроскопические характеристики полос поглощения центров окраски. Более подробно на решении этой проблемы мы остановимся в следующих разделах настоящей главы, здесь же укажем лишь на результаты исследования радиационно-стимулированного окисления ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в фосфатных стеклах с целью построения на их основе дозиметров дополнительного поглощения. В данном случае ионы  $\text{Mn}^{2+}$  играют роль не протекторной, а сенсibiliзирующей добавки.

Дело в том, что в отличие от ионов  $Mn^{2+}$ , практически не окрашивающих стекло в видимой области спектра, ионы трехзарядного марганца придают облученному стеклу фиолетовую окраску из-за возникающей полосы поглощения центров  $(Mn^{2+})^+$  в зеленой области спектра. Кроме того, поскольку ионы  $Mn^{2+}$  обладают интенсивным сигналом ЭПР, то количество возникающих в результате воздействия излучения центров  $(Mn^{2+})^+$  можно оценить по изменению названного сигнала по следующей формуле:

$$N_{(Mn^{2+})^+} = N_{Mn^{2+}} (1 - I_{обл} / I_{необл}). \quad (6.6)$$

В приведенном выражении  $N_{Mn^{2+}}$  – известная по синтезу абсолютная концентрация ионов  $Mn^{2+}$  в необлученных стеклах,  $I_{обл}$  и  $I_{необл}$  – интенсивности сигналов ЭПР от ионов  $Mn^{2+}$  в облученных и необлученных стеклах соответственно.

Как показали измерения и расчеты, величина  $N_{(Mn^{2+})^+}$  достигает своего максимального значения в стекле с 0.08 мол.% MnO и равна  $2.28 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Поскольку, однако, центры  $(Mn^{2+})^+$  в облученном стекле играют роль примесных дырочных центров окраски и поскольку их концентрация для выполнения закона сохранения заряда должна быть равна концентрации электронных центров, то можно считать, что в марганецсодержащих фосфатных стеклах излучение может создать почти  $4.6 \cdot 10^{19}$  центров в  $1 \text{ см}^3$ . И коль скоро половина этой величины приходится на электронные центры окраски, можно было бы определить их спектроскопические характеристики, если бы полосы поглощения собственных электронных центров окраски в фосфатных стеклах были бы известны. Для корректного количественного описания радиационных процессов, протекающих в стеклах других систем, также недостает надежных данных о текущих и предельных концентрациях собственных радиационных центров окраски. Для получения таких данных представляется целесообразным изучение количественных аспектов перезарядки разных элементов переменной валентности в стеклах разных основ.

## **6.2. Фотостимулированная перезарядка элементов переменной валентности в стеклах и кристаллах**

В предыдущем разделе на обширном фактическом материале показано, что многие элементы переменной валентности меняют свое зарядовое состояние под действием высокоэнергетического фотонного излучения. При этом, если радиационное восстановление названных элементов может быть однозначно связано с процессом захвата электронов примесными акцепторами, то в случае их радиационно-стимулированного окисления такой однозначности нет. В самом деле, радиационно-стимулированное повышение

заряда элемента переменной валентности возможно в результате либо захвата дырки ионом переменной валентности, либо акта ионизации. Если же учесть, что захват дырки протекторной добавкой есть не что иное, как переход электрона от этой добавки к дырочному центру, то может показаться, что речь в обоих случаях идет об одном и том же процессе ионизации примесного центра. На самом же деле это не совсем так, ибо в модели захвата дырки ионом переменной валентности электрон понижает энергию, переходя из основного состояния иона к дырочному центру. Это случай так называемой “нижней” ионизации, которая не требует возбуждения иона протекторной добавки. В отличие от этого для реализации собственно (или “верхней”) ионизации требуется затратить энергию, под действием которой сначала осуществляется внутрицентральной переход электрона в возбужденное состояние протекторной добавки и лишь из него при определенных условиях электрон может покинуть ее.

Произвести обоснованный выбор между двумя вариантами ионизации – “нижней” и “верхней” – в случае облучения активированного стекла ионизирующим излучением не представляется возможным. Это объясняется тем, что это излучение генерирует в матрице стекла одновременно и электроны, и дырки, и при этом электроны, испущенные собственными центрами ионизации или протекторной добавкой, неотличимы друг от друга.

Принципиально другая ситуация может иметь место в случае селективного воздействия света на ионы активатора, реализованного в стекле в своей низшей валентной форме. Такой случай детально рассмотрен на примере стеклообразного трисиликата натрия с церием. Ионы  $\text{Ce}^{3+}$  в таком стекле обладают полосой  $4f - 5d$ -поглощения с максимумом при  $\sim 3.95$  эВ (314 нм). При облучении названного стекла светом с  $\lambda = 313$  нм наблюдается уменьшение интенсивности поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , появление широкой полосы дополнительного поглощения в УФ области спектра, максимум которой расположен примерно при 250 нм (4.96 эВ), а также дополнительного поглощения в видимой области спектра. Одновременно с этими изменениями спектра оптического поглощения регистрируется сигнал ЭПР с  $g \approx 1.95$ , указывающий на появление в стекле собственных электронных центров окраски. Весь этот набор данных приводит к выводу о реализации процесса ионизации  $\text{Ce}^{3+}$  под действием УФ света с длиной волны, соответствующей максимуму полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . При такой фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  в стекле возникают собственные электронные ЦО с поглощением в видимой области спектра и

центры четырехзарядного церия  $(\text{Ce}^{3+})^+$  с полосой поглощения при 4.96 эВ, которые образуются в стекле и при его  $\gamma$ -облучении как результат захвата дырок ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Однако в случае рассматриваемого нами УФ облучения центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$  никак не могли быть следствием захвата дырок ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , так как дырки не образуются в неактивированном стекле при его облучении светом с  $\lambda = 313$  нм.

Итак, сказанное однозначно свидетельствует о том, что натриево-силикатное стекло, активированное  $\text{Ce}^{3+}$ , обладает фотохромными свойствами. В процессе фотоокрашивания стекла ионы  $\text{Ce}^{3+}$  играют роль примесных доноров, с эффективностью, близкой к 0.1, поставляющих в матрицу стекла электроны. При этом область чувствительности стекла к УФ свету при введении в него церия сдвигается от края фундаментального поглощения на два с лишним электрон-вольта в низкоэнергетическую сторону. Кроме цериевых стекол, фотохромными свойствами обладают также силикатные стекла с добавками  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Фотоионизация  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , как и в случае с  $\text{Ce}^{3+}$ , имеет место при возбуждении в области примесного поглощения. На начальных этапах исследования процессов фотоионизации примесных доноров электронов в стеклах не было известно, зависит ли эффективность ионизации от энергии квантов возбуждающего света при ее варьировании в пределах спектров поглощения примесных доноров. Не были описаны в литературе и модели фотоионизации примесных доноров. В этом смысле стекла существенно уступали кристаллам. А поскольку фотостимулированные процессы в кристаллах и стеклах, активированных ионами переменной валентности, могут иметь общие черты, есть смысл рассмотреть данные о фотоионизации примесных доноров в кристаллах.

В качестве активируемой матрицы во многих работах использовались кристаллы фторидов щелочноземельных металлов. Такой выбор был обусловлен следующими соображениями. Во-первых, в эти кристаллы хорошо внедряются двухвалентные редкоземельные ионы, не требуя никакой зарядовой компенсации. Во-вторых, в случае обеспечения такой компенсации в эти кристаллы легко встраиваются и трехвалентные редкие земли. Наконец, в-третьих, названные фторидные кристаллы обладают высокой пропускающей способностью в области спектра, достаточной для проявления полос  $4f - 5d$ -поглощения многих редкоземельных ионов с низкорасположенными  $5d$ -состояниями.

На основе изучения закономерностей фотоионизации  $\text{TR}^{2+} \rightarrow (\text{TR}^{2+})^+$  или  $\text{TR}^{3+} \rightarrow (\text{TR}^{3+})^+$  соответственно двух- или трехвалентных редкоземельных ионов при возбуждении в пределах полос их  $f - d$ -

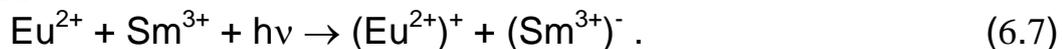
поглощения была сформулирована ее модель. В соответствии с этой моделью, фотоионизация становится возможной, только когда  $5d$ -состояния донора оказываются вырожденными с состояниями зоны проводимости, что, собственно, и делает отличной от нуля вероятность делокализации электрона, возбужденного в такие состояния. При этом следует отметить, что способностью отдавать электрон под действием света обладают не только доноры в стабильной валентной форме, реализованные в кристалле при синтезе. Оказалось, что фотоионизируются и ионы активатора в метастабильном зарядовом состоянии, полученном в результате их радиационно-стимулированного восстановления. Это означает, по-видимому, что и у таких радиационно-восстановленных доноров возбужденные  $5d$ -состояния расположены в зоне проводимости кристалла.

Из большого числа фотоионизирующихся двухвалентных ионов, которые могут быть получены во фторидных кристаллах (европий, неодим, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, с точки зрения получения их в стекле и способности ионизоваться под действием фотовозбуждения актуальными являются ионы  $\text{Eu}^{2+}$ . К числу трехвалентных доноров, которые в кристаллах могут под действием излучения переходить в четырехзарядовое состояние, относятся  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Эти ионы могут быть получены и в стеклах и, по крайней мере, ионы  $\text{Ce}^{3+}$  из этого перечня, как отмечалось выше, способны фотоионизоваться.

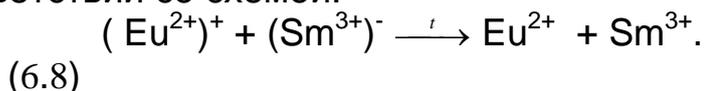
Если кристаллы наряду с примесными донорами электронов содержат также редкоземельные ионы, способные к восстановлению под действием облучения, то, как оказалось, электроны, отрываемые квантами УФ света от примесных доноров, могут захватываться не только дефектами структуры кристалла, но и названными примесными акцепторами электронов. Наиболее эффективными среди таких акцепторов являются ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Таким образом, в случае двуактивированных кристаллов речь уже может идти о реализации фотопереноса электрона между ионами соактиваторов. При этом, как показывают оценки, электроны могут переноситься на десятки ангстрем. Иными словами, они могут преодолевать расстояния, в десятки раз превышающие постоянную решетки. Процесс фотопереноса электрона в кристаллах сопровождается также фотопроводимостью, спектр возбуждения которой совпадает со спектром поглощения донора.

Примерами систем, в которых легко реализуется межактиваторный фотоперенос электрона, могут служить кристаллы  $\text{MeF}_2$  с  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , в которых ионы  $\text{Eu}^{2+}$  играют роль доноров, а ионы  $\text{Sm}^{3+}$  - акцепторов электронов, а  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ . Исходно все

кристаллы  $\text{MeF}_2$  бесцветны, поэтому трудно судить о том, есть в них или нет редкоземельные активаторы, однако наличие в них ионов  $\text{Eu}^{2+}$  подтверждается яркой синей люминесценцией. Кроме нее, при возбуждении в полосу  $f-d$ -поглощения  $\text{Eu}^{2+}$  с максимумом при 235 нм в кристаллах осуществляется следующая фотохимическая реакция:



За 5-10 минут облучения достигается практически полная перезарядка  $\text{Eu}^{2+}$ , что доказывается исчезновением в ходе облучения полосы поглощения при 235 нм. Одновременно появляется полоса поглощения центров  $(\text{Sm}^{3+})^-$ , придающая кристаллам  $\text{CaF}_2$  характерную зеленую окраску, кристаллам  $\text{SrF}_2$  – сине-зеленую и сине-фиолетовую – кристаллам  $\text{BaF}_2$ . При 300 К облученные кристаллы сохраняют приобретенную окраску неограниченно долгое время, но нагревание до 700 - 900 К приводит к их обесцвечиванию, что свидетельствует о термостимулированном возврате электрона от  $(\text{Sm}^{3+})^-$  к  $(\text{Eu}^{2+})^+$  в соответствии со схемой:



Процессы фотоокрашивания и обесцвечивания двуактивированных кристаллов можно повторять бесконечное число раз. В подобных системах электрон от фотовосстановленного акцептора может быть возвращен к фотоокисленному донору и при возбуждении светом в полосу поглощения перезаряженного акцептора.

Приведенный в настоящем и предыдущем разделах материал показывает, что поведение многих элементов переменной валентности в кристаллах и стеклах в условиях их облучения имеет много общих черт. Так, одни и те же элементы играют роль примесных акцепторов в радиационных процессах независимо от того, в кристалл или в стекло эти элементы внедрены. Далее, ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах и в стеклах могут отдавать электрон при возбуждении в полосы их УФ поглощения. Сказанное дает основания предполагать, что и другие явления, имеющие место в активированных кристаллах, будут или могут протекать и в активированных стеклах. В частности, не исключено, что фотоионизация  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  бывает возможной только потому, что возбужденные состояния названных ионов, как и в случае кристаллов, располагаются в зоне проводимости. Тогда, если это действительно так, то можно было бы ожидать изменения эффективности ионизации примесных доноров при варьировании энергии фотохимически активного света в пределах полос их поглощения. Можно было бы при таком варьировании попытаться

определить “красную” границу фотоионизации – ту минимальную энергию квантов, при которой свет еще способен ионизировать примесные доноры. Не исключено также, что фотоперенос электрона между ионами соактиваторов можно реализовать в двуактивированных стеклах, как это имеет место в кристаллах с двумя активаторами. В случае, если такой фотоперенос возможен, можно было бы на примере стекол с разной относительной концентрацией соактиваторов установить такую важную характеристику, как расстояния, на которые электрон может переноситься по матрице стекла. При этом можно было бы, по-видимому, выявить роль локализованных состояний матрицы в процессе транспорта электрона. Наконец, не исключено, что и в стеклах других систем, а не только в силикатных, можно реализовать фотоионизацию примесных доноров или фотоперенос электрона между ионами соактиваторов. Понятно, что перечисленные аспекты очень важны для построения моделей электронных процессов в неупорядоченных твердых телах.

### **6.3. Радиационно-стойкие стекла: составы, классификация, оптические и спектральные свойства**

В разделе 6.1 уже отмечалось, что, кроме обычных оптических стекол, существуют **радиационно-стойкие оптические стекла**, т. е. стекла, способные сохранять высокую пропускающую способность в видимой области спектра в условиях их облучения ионизирующим излучением. Понятно, что каталог радиационно-стойких стекол не должен уступать каталогу обычных стекол по числу марок, чтобы на их основе можно было рассчитывать и создавать оптические приборы специального назначения с высоким качеством формирования и передачи оптического изображения. Поскольку расчет оптической схемы прибора всегда был и остается делом трудоемким и дорогим, было заманчивым использовать одни и те же схемы в приборах как обычного, так и специального назначения. В этом случае простая замена оптических элементов прибора, выполненных из обычных стекол, геометрически точно такими же элементами, изготовленными из радиационно-стойких стекол, переводила бы прибор из первого разряда во второй. Для реализации такой замены требуются, однако, не просто радиационно-стойкие стекла, а стекла, которые, с одной стороны, обладали бы более высокой радиационно-оптической устойчивостью, чем обычные стекла, а с другой стороны, были бы их оптическими аналогами. Под **оптическими аналогами** понимаются стекла с одинаковым ходом дисперсионной кривой, т. е. зависимости показателя преломления от длины волны. Только в этом случае оптические постоянные – показатель преломления и коэффициенты дисперсии – обычных и радиационно-стойких стекол-

аналогов будут одинаковыми, только в этом случае возможно создание двух типов прибора по одной и той же оптической схеме.

Как уже отмечалось, роль протекторной добавки, заметно повышающей радиационно-оптическую устойчивость стекол, играет церий, вводимый в стекло в виде его диоксида. При этом следует иметь в виду, что появление в составе стекла диоксида церия с неизбежностью изменяет ход дисперсионной кривой. Поэтому от разработчиков радиационно-стойких аналогов обычных оптических стекол требуется таким образом изменить их основной состав, чтобы отклонение оптических постоянных от исходных значений, вызванное введением в стекло диоксида церия, было скомпенсировано их изменениями противоположного знака, возникшими за счет небольших изменений концентрации основных компонентов. С этой целью для каждой марки стекол обычного каталога вначале определяются значения изменения показателя преломления,  $\Delta n_e$ , и средней дисперсии,  $\Delta(n_F - n_C)$ , обусловленные введением диоксида церия в состав стекла. Затем исследуется зависимость этих величин от типа компонентов стекла при изменении их концентрации на 1 мас. % и выбираются компоненты, изменением массовой доли которых следует произвести корректировку состава обычного стекла для его перевода в разряд радиационно-стойких стекол. После этого рассчитываются поправки на массовые доли таких компонентов, которые должны привести к изменению показателя преломления и средней дисперсии на уже упоминавшиеся значения  $\Delta n_e$  и  $\Delta(n_F - n_C)$ , соответственно.

В зависимости от предельных радиационных нагрузок радиационно-стойкие стекла отечественного производства представлены в двух каталогах. Первый каталог насчитывает чуть более 60 марок радиационно-стойких стекол, которые называют оптическими стеклами серии 100. В этом каталоге 4 марки легких кронов (ЛК103, ЛК105, ЛК106 и ЛК107), 5 марок силикатных кронов (К100, не имеющее аналога в каталоге обычных стекол, К102, К108, К114 и К119) и 1 фосфатный крон (ФК114), 4 баритовых крона (БК104, БК106, БК108, БК110), 11 тяжелых кронов (ТК102, ТК104Ю ТК108, ТК109, ТК112, ТК113, ТК114, ТК116, ТК120, ТК121 и ТК123), 4 сверхтяжелых крона (СТК103, СТК109, СТК112 и СТК119), 4 кронфлинта (КФ100, не имеющий аналога в каталоге обычных стекол, КФ104, КФ106 и КФ107), 12 баритовых флинтов (БФ101, БФ104, БФ106, БФ107, БФ108, БФ111, БФ112, БФ113, БФ116, БФ121, БФ125 и БФ127), 2 легких флинта (ЛФ105 и ЛФ111), 7 флинтов (Ф101, Ф102, Ф104, Ф106, Ф108, Ф109 и Ф113), 8 тяжелых флинтов (ТФ101, ТФ102, ТФ103, ТФ104, ТФ105, ТФ107, ТФ108 и ТФ110) и 1 особый флинт (ОФ101). Стекла типа ТФК (тяжелых фосфатных кронов), ОК (особых кронов), ТБФ (тяжелых баритовых флинтов) и СТФ (сверхтяжелых флинтов) не имеют оптических аналогов в каталоге стекол серии 100. Второй каталог

радиационно-стойких стекол включает в себя 10 марок стекол, 8 из которых обладают повышенной радиационно-оптической устойчивостью к  $\gamma$ -излучению [1 крон (К208), 2 баритовых крона (БК200 и БК210), 1 тяжелый крон (ТК216), 2 баритовых флинта БФ200 и БФ219), 1 флинт (Ф200) и 1 тяжелый флинт (ТФ200)], а 2 оставшихся (ТКН1 и ТКН3) – к нейтронам. Эти стекла называют оптическими стеклами серий 200 и Н. Названия серий стекол 100 и 200 связаны с тем, что в обозначении марки радиационно-стойкого аналога того или иного обычного стекла к его номеру добавляется 100 или 200. Так, стекла К8, К108 и К208 являются оптическими аналогами, отличающимися друг от друга прежде всего степенью радиационно-оптической устойчивости к действию  $\gamma$ -излучения. То же самое можно сказать о триадах стекол БК10, БК110 и БК210, а также ТК16, ТК116 и ТК216. Стекла БК200, БФ200, Ф200 и ТФ200 не имеют аналогов среди обычных стекол. Стекла с обозначением ТКН1 и ТКН3 являются тяжелыми кронами, устойчивыми к нейтронам.

Принято считать, что стекла серии 100 выдерживают радиационные нагрузки, превосходящие таковые для обычных оптических стекол примерно на 1 порядок, а стекла серий 200 и Н – даже на 2 - 3 порядка. Повышение радиационно-оптической устойчивости стекол серии 100 по сравнению с обычными стеклами обеспечивается добавками в их состав  $\text{CeO}_2$  в концентрациях от 0.06 (стекло ЛК103) до 0.40 (К100) мол. %. Концентрации добавок диоксида церия в типовых радиационно-стойких стеклах серии 100 приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Содержание  $\text{CeO}_2$  (мол. %) в типовых стеклах серии 100.

Стекло	$\text{CeO}_2$	Стекло	$\text{CeO}_2$	Стекло	$\text{CeO}_2$
ЛК105	0.18	ТК20	0.15	ЛФ105	0.18
К108	0.19	СТК119	0.19	Ф104	0.17
БК106	0.17	БФ121	0.21	ТФ103	0.13

Как следует из этой таблицы, достаточно ввести в стекла разных марок в среднем (0.17 – 0.18) мол. %  $\text{CeO}_2$ , чтобы перевести их из разряда обычных оптических стекол в разряд радиационно-стойких стекол, характеризующихся приемлемой пропускающей способностью в видимой области спектра при экспозиционных дозах порядка  $10^5$  Р. Концентрация диоксида церия в стеклах серий 200 и Н (табл. 6.2) в среднем раза в 3 выше, чем в стеклах серии 100. Это означает, что стекла серий 200 и Н отличаются по составу от стекол обычного каталога в большей степени, чем их аналоги серии 100. Приведем в качестве примера, подтверждающего этот тезис, составы стекол К8, К108 и К208 (таблица 6.3).

Таблица 6.2. Содержание  $\text{CeO}_2$  (мол. %) в оптических стеклах серии 200 и Н.

Стекло	$\text{CeO}_2$	Стекло	$\text{CeO}_2$
К208	0.74	БФ219	0.47
БК200	0.43	Ф200	0.55
БК210	0.44	ТФ200	0.58
ТК216	0.77	ТКН1	0.52
БФ200	0.53	ТКН3	0.52

Таблица 6.3. Составы (мол. %) стекол-аналогов.

Компонент	К8	К108	К208
$\text{SiO}_2$	73.75	73.56	73.55
$\text{CeO}_2$	-	0.19	0.74
$\text{B}_2\text{O}_3$	9.83	10.34	10.89
$\text{BaO}$	1.28	0.92	-
$\text{K}_2\text{O}$	4.28	4.27	4.22
$\text{Na}_2\text{O}$	10.74	10.72	10.60
$\text{As}_2\text{O}_3$	0.12	-	-

Из таблицы 6.3 видно, что в той или иной степени изменения претерпевают концентрации всех основных компонентов стекла. При этом, например, стекло К208 совсем не содержит оксида бария, тогда как в составе его аналогов К108 и К8 он есть. Далее, обращает на себя внимание тот факт, что в составе радиационно-стойких стекол (К108 и К208) нет оксида мышьяка, который имеется в стекле К8. Дело в том, что оксид мышьяка является добавкой, понижающей вязкость расплава стекла и тем самым способствующей более эффективному осветлению стекломассы (избавлению ее от пузырей). Однако мышьяк относится к элементам переменной валентности и как таковой он участвует в радиационно-стимулированных процессах в стекле, понижая его радиационно-оптическую устойчивость. Именно по этой причине присутствие его в составе радиационно-стойких стекол нежелательно, что и подтверждает табл. 6.3.

При переходе от обычных стекол к их радиационно-стойким аналогам следует иметь в виду, что из-за наличия церия в стекле последние характеризуются более длинноволновой границей полупропускания  $\lambda_{0.5}$ , чем первые. В подтверждение этого тезиса обратимся к табл. 6.4, в которой приведены имеющиеся в нормативных документах значения  $\lambda_{0.5}$  для 8 пар и 3 триад стекол-аналогов. Из этой таблицы следует, например, что при переходе от стекла К8 к его радиационно-стойким аналогам К108 и К208 граница  $\lambda_{0.5}$  смещается на 43 и 58 нм, соответственно. В паре стекол ТК16

и ТК216 величина смещения границы достигает 72 нм. Такое смещение границы полупропускания радиационно-стойких аналогов обычных стекол в длинноволновую сторону по сравнению с границей исходных стекол вызвано тем, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , в виде которых церий существует в стекле, обладают интенсивными УФ полосами поглощения, длинноволновые крылья которых простираются в видимую область спектра, причем в тем большей степени, чем выше концентрация диоксида церия в конкретном стекле. При этом сечение поглощения и полуширина полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{4+}$  существенно превосходят аналогичные величины, характерные для ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . По этим причинам некоторые радиационно-стойкие стекла исходно имеют желтоватую окраску, которой лишены их аналоги из каталога обычных стекол, что, конечно же, следует учитывать при расчете оптической схемы прибора, который может создаваться в двух вариантах.

Таблица 6.4. Граница полупропускания оптических стекол.

Стекло	$\lambda_{0.5}$ , нм	Стекло	$\lambda_{0.5}$ , нм	Стекло	$\lambda_{0.5}$ , нм
ЛК5	342	ЛК105	371	–	–
ФК14	345	ФК114	365	–	–
К8	325	К108	368	К208	383
БК6	329	БК106	368	–	–
ТК20	348	ТК120	385	–	–
БФ21	337	БФ121	397	–	–
ЛФ5	340	ЛФ105	380	–	–
Ф4	353	Ф104	400	–	–
ТФ3	380	ТФ103	434	–	–
БК10	336	БК110	373	БК210	383
ТК16	352	ТК116	–	ТК216	424

Если отечественные каталоги радиационно-стойких стекол насчитывают более 70 марок стекол, то каталог аналогичных стекол, производимых фирмой Шотт (ФРГ), включает 32 марки стекол, половина из которых всегда имеется в продаже, а другая половина может поставляться заказчикам только по предварительным заказам. Для повышения радиационно-оптической устойчивости стекол в их состав также вводится диоксид церия, что указывается буквой “G” после обозначения марки исходного стекла. В зависимости от типа стекла концентрация  $\text{CeO}_2$  лежит в диапазоне от 0.5 до 4.0 мас. %, что помечается добавлением чисел от 5 до 40 к обозначению марки того или иного радиационно-стойкого стекла. Так, запись ВК 7 G25 означает, что в

качестве исходного для получения радиационно-стойкого стекла указанной марки взят крон ВК 7, в который введено 2.5 мас. %  $\text{CeO}_2$ .

Важным отличием каталогов германских и отечественных стекол друг от друга является то, что, как уже отмечалось, почти все радиационно-стойкие стекла отечественного производства разработаны оптическими аналогами обычных стекол, тогда как у немецких стекол это условие не соблюдено. Сошлемся для подтверждения этого утверждения на ряд обычных и радиационно-стойких стекол германского производства, приведя данные по их показателям преломления  $n_e$  и коэффициентам дисперсии  $v_e$  (табл. 6.5). Как следует из этой таблицы, значения показателя преломления для стекол одного типа при переходе от обычного стекла к радиационно-стойкому различаются в третьем, а иногда и во втором знаке после запятой, а значения коэффициента дисперсии – в первом. Это означает, что на диаграмме Аббе такие пары или триады стекол занимают хоть и близкое, но разное положение.

Таблица 6.5. Оптические постоянные стекол фирмы Шотт.

Стекло	$n_e$	$v_e$
ВК 7	1.51859	63.86
ВК 7 G18	1.52170	63.44
ВК 7 G25	1.52248	62.99
ВаК 1	1.57486	57.19
ВаК 1 G12	1.57397	57.34
СК 4	1.61521	58.36
СК 4 G13	1.61224	57.89
СК 10	1.62541	56.59
СК 10 G10	1.62494	56.58
F 2	1.62410	36.09
F 2 G12	1.62072	36.30
SF 5	1.67764	32.00
SF 5 G10	1.67814	32.04
SF 6	1.81262	25.26
SF 6 G05	1.81661	25.08
SF 8	1.69416	30.92
SF 8 G07	1.70012	30.46

Отметим, что немецкое стекло ВК 7 является практически полным оптическим аналогом отечественного стекла К8 ( $n_e = 1.51829$ ,  $v_e = 63.87$ ), которое является исходным стеклом для радиационно-стойких стекол К108 и К208. Для кронов этого состава массовая доля  $\text{CeO}_2$  в 2.63 раза выше его молярной доли. С учетом этого можно считать, что молярная

концентрация диоксида церия в стекле ВК 7 G25 равна 0.95 %, т. е. превосходит его концентрацию в стекле К208 (0.74 мол. %). Практически полным аналогом отечественного стекла Ф13 ( $n_e = 1.62408$ ,  $v_e = 36.09$ ) является немецкое стекло F 2. У радиационно-стойкого аналога первого из них массовая доля диоксида церия в 1.875 раза выше молярной. Если такое же количественное соотношение между массовой и молярной концентрациями  $\text{CeO}_2$  перенести на немецкий радиационно-стойкий флинт F 2 G12, то окажется, что он содержит 0.64 мол. % диоксида церия, т. е. больше, чем радиационно-стойкий отечественный флинт Ф200. Эти оценки молярной концентрации  $\text{CeO}_2$ , проведенные для кроновых и флинтовых стекол, со всей очевидностью говорят о том, что по устойчивости к ионизирующему излучению радиационно-стойкие стекла фирмы Шотт должны заметно превосходить отечественные стекла серии 100 и быть близкими к радиационно-стойким стеклам серий 200 и Н.

#### 6.4. Устойчивость радиационно-стойких стекол к действию $\gamma$ -излучения

Проанализируем имеющиеся в нормативно-технических документах данные о радиационно-оптической устойчивости отечественных стекол серий 100, 200 и Н, а также радиационно-стойких стекол германского производства. На рис. 6.3 – 6.13 представлены спектры пропускания типовых стекол серии 100 до и после  $\gamma$ -облучения дозами  $10^5$  и  $10^6$  Р.

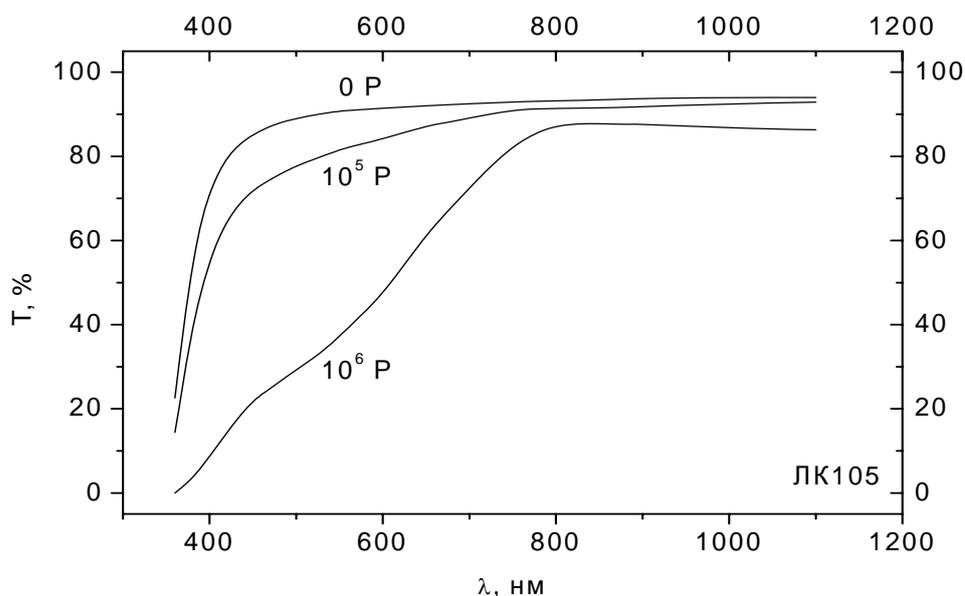


Рис. 6.3. Спектры пропускания стекла ЛК105 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Из-за отсутствия в нормативно-технических документах данных по спектрам пропускания всех облученных радиационно-стойких стекол в качестве типовых вместо стекол СТК119 и БФ121 выбраны стекла СТК112 и БФ125. Условием для такой замены первых стекол на вторые было сходство радиационно-оптической устойчивости их обычных аналогов. Для радиационно-стойкого аналога стекла ОФЗ это условие выполнить не удалось.

Из указанных рисунков следует, что радиационно-стойкие стекла разных типов окрашиваются под действием ионизирующего излучения по-разному. Это различие проявляется и в степени снижения пропускающей способности, и в структуре спектров пропускания стекол после облучения. Так, легко установить, что при дозе в  $10^5$  Р достаточно высокой пропускающей способностью характеризуются стекла К108, БК106, ТК120, СТК112, сильно утрачивают ее стекла КФ106, ЛФ105, Ф104, а стекла ЛК105, ФК114, БФ123 и ТФ103 занимают промежуточное положение.

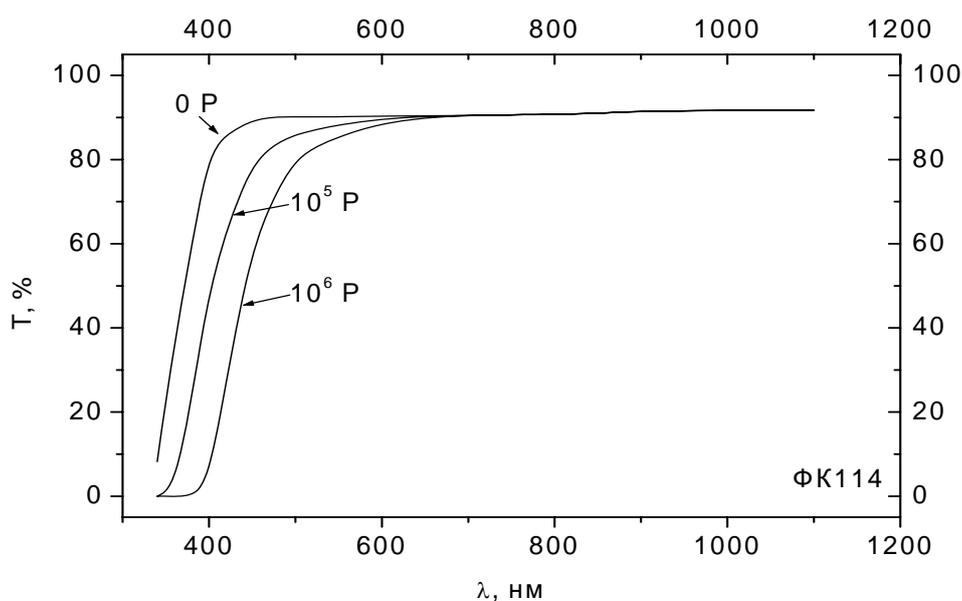


Рис. 6.4. Спектры пропускания стекла ФК114 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

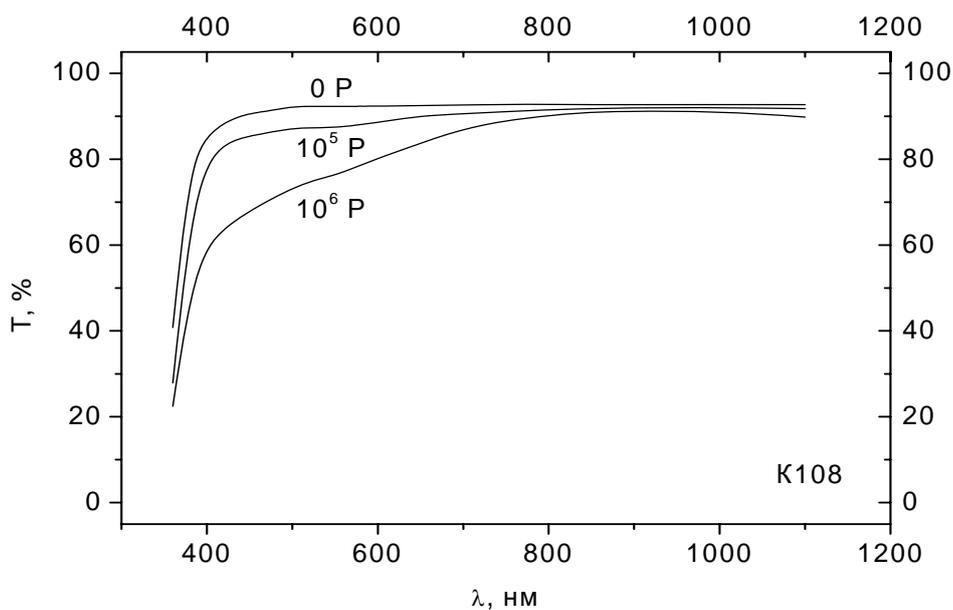


Рис. 6.5. Спектры пропускания стекла K108 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

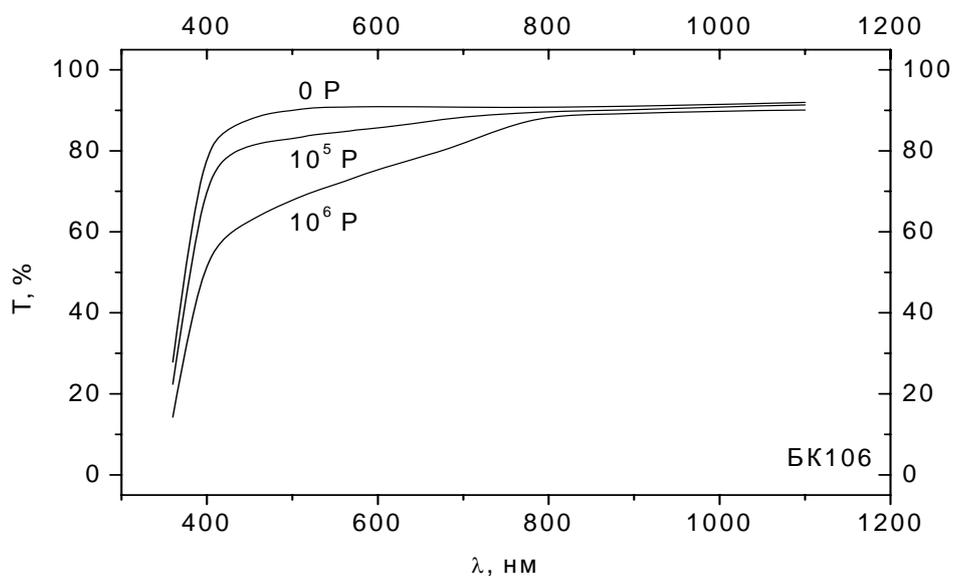


Рис. 6.6. Спектры пропускания стекла BK106 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

При увеличении экспозиционной дозы до  $10^6$  P стекло ЛК105 переходит в разряд стекол с сильным снижением пропускающей способности, т. е. оказывается в одной группе со стеклами КФ106, ЛФ105 и Ф104. Остальные стекла отличаются более-менее умеренным уменьшением пропускания при переходе от  $10^5$  к  $10^6$  P, хотя и они едва ли могут считаться устойчивыми к столь высоким дозам облучения.

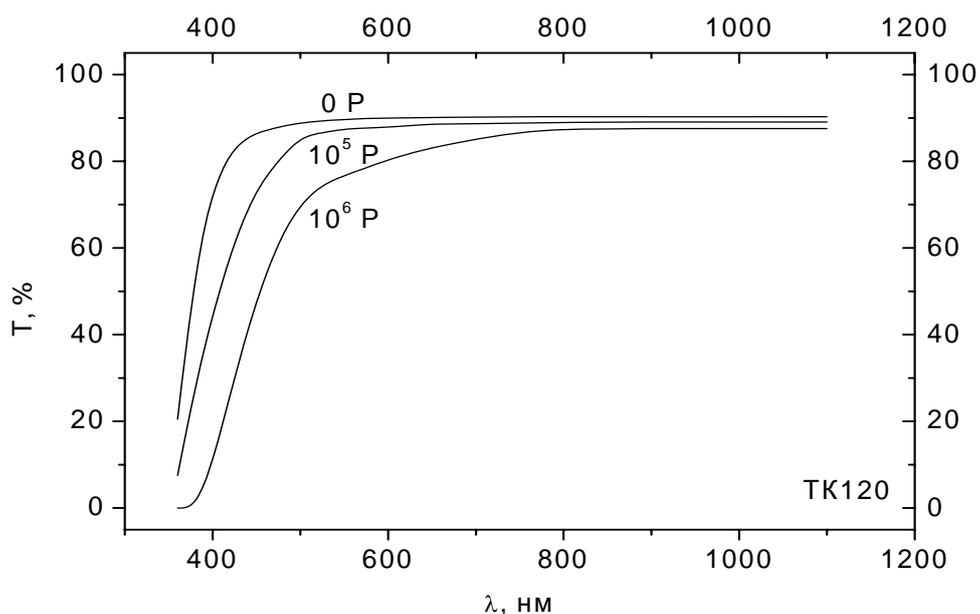


Рис. 6.7. Спектры пропускания стекла ТК120 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

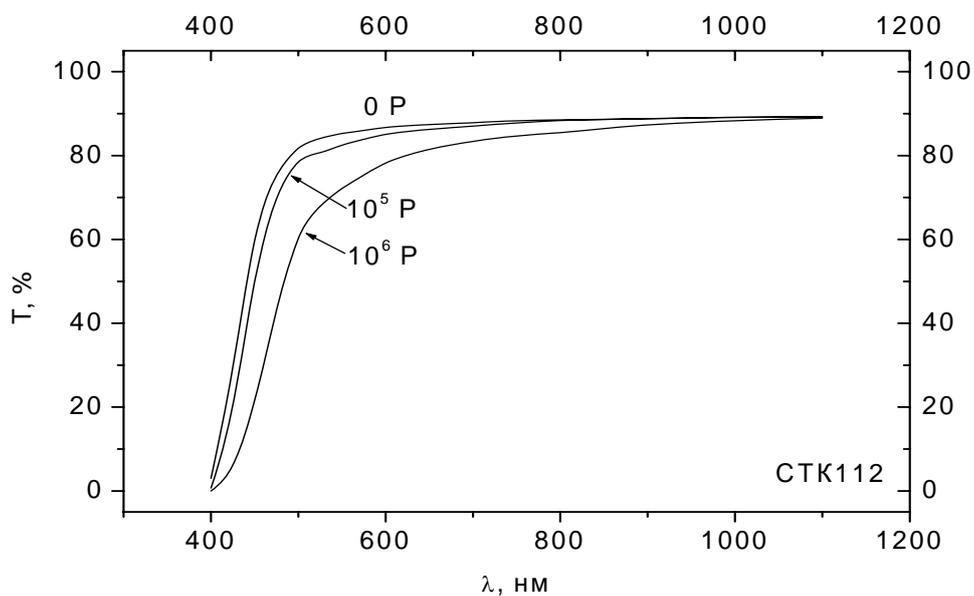


Рис. 6.8. Спектры пропускания стекла СTK112 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Если говорить о структуре спектров пропускания облученных стекол, то у стекла ФК114 с ростом дозы облучения наблюдается практически параллельный сдвиг края пропускания в длинноволновую сторону. Стекла БК106, К108, ТК120, СTK112 и ТФ103 демонстрируют монотонный рост пропускающей способности с увеличением длины

волны, а край пропускания с ростом дозы смещается в сторону больших длин волн.

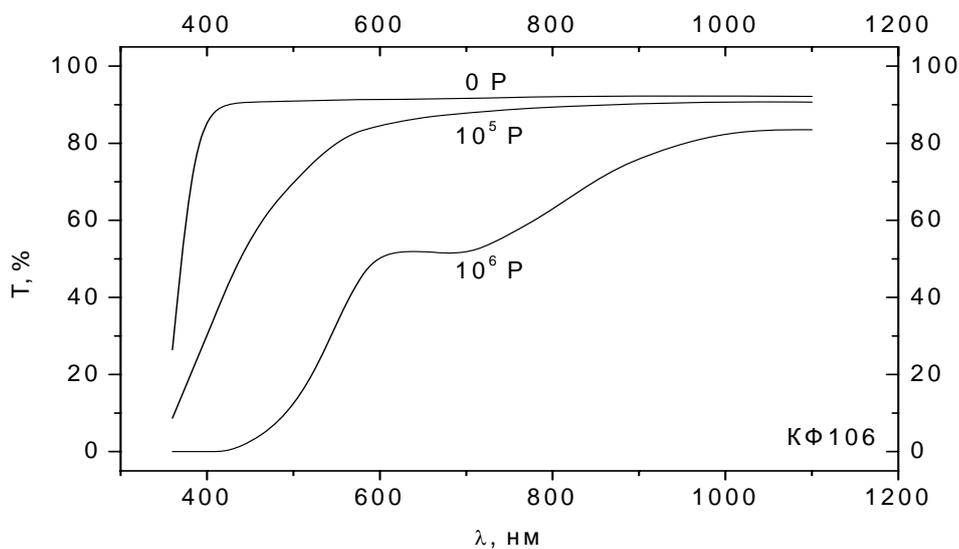


Рис. 6.9. Спектры пропускания стекла КФ106 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

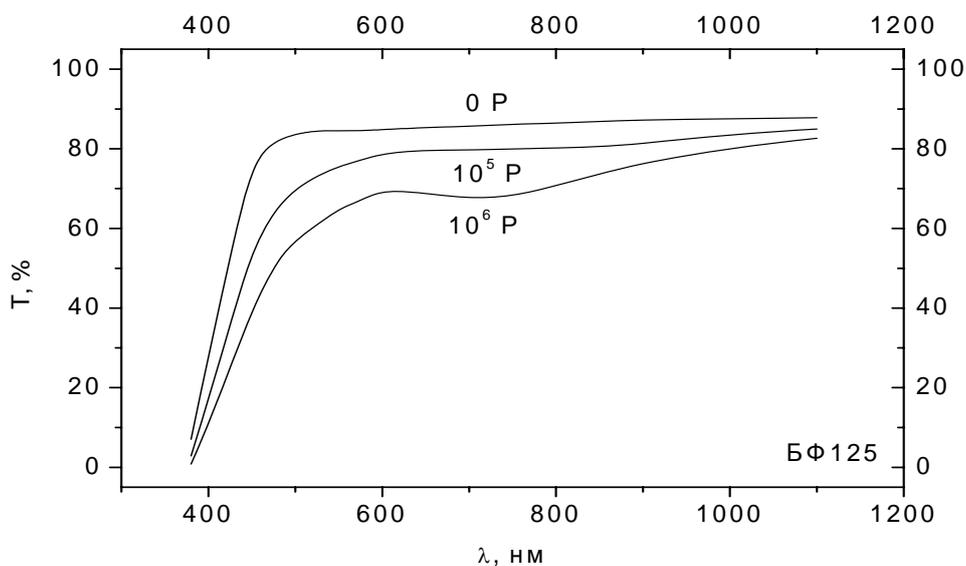


Рис. 6.10. Спектры пропускания стекла БФ125 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Спектры пропускания остальных типовых стекол после облучения уже нельзя считать бесструктурными. Так, вид спектра пропускания стекла ЛК105 позволяет говорить о наличии полос поглощения центров окраски с максимумами при 580 и 110 нм. Центры окраски имеют полосы поглощения с максимумами при 420 и 700 нм в стекле КФ106, при 540 и 730 нм в стекле БФ125, при 400, 500 и 730 нм в стекле ЛФ105 и при 550 и 720 нм в стекле Ф104.

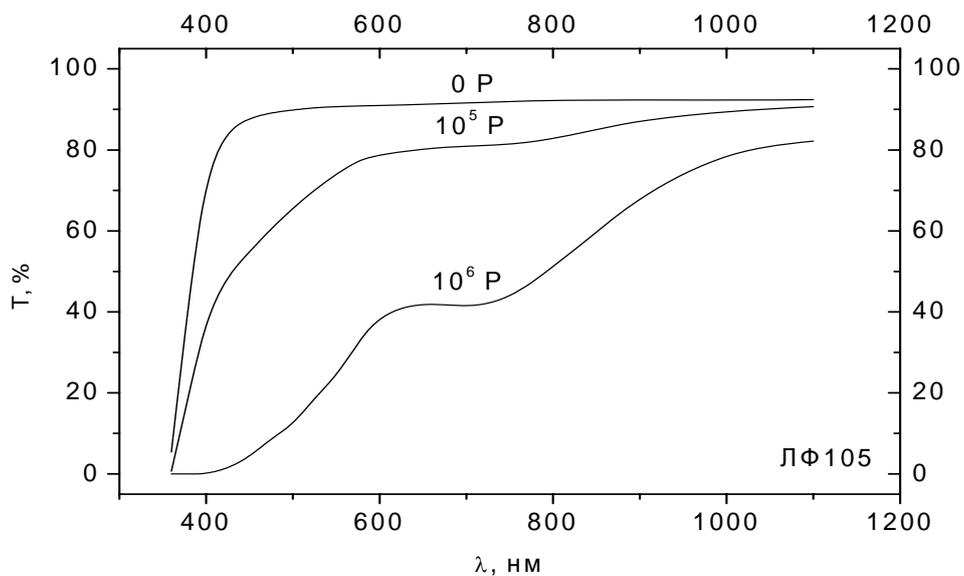


Рис. 6.11. Спектры пропускания стекла ЛФ105 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

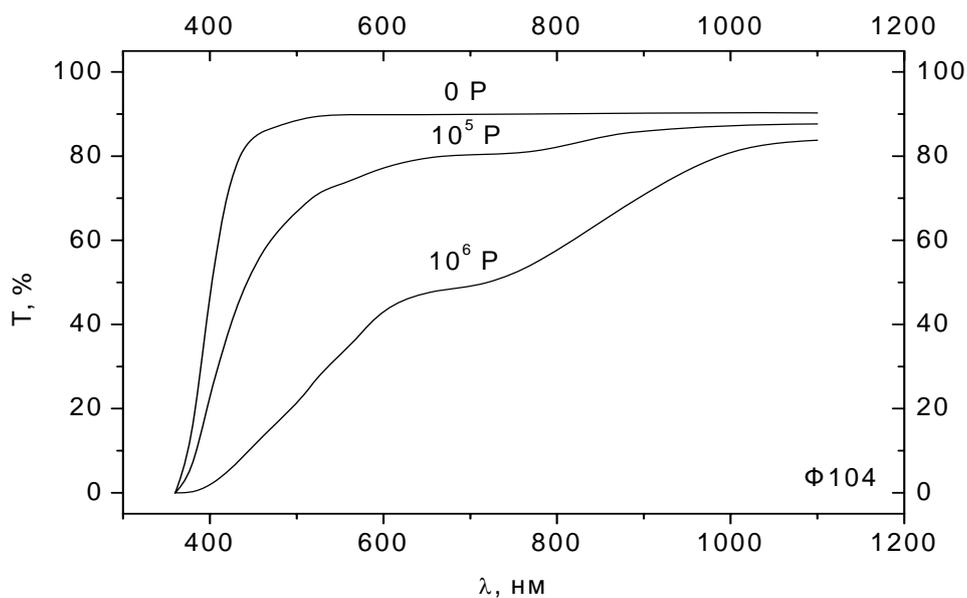


Рис. 6.12. Спектры пропускания стекла Ф104 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

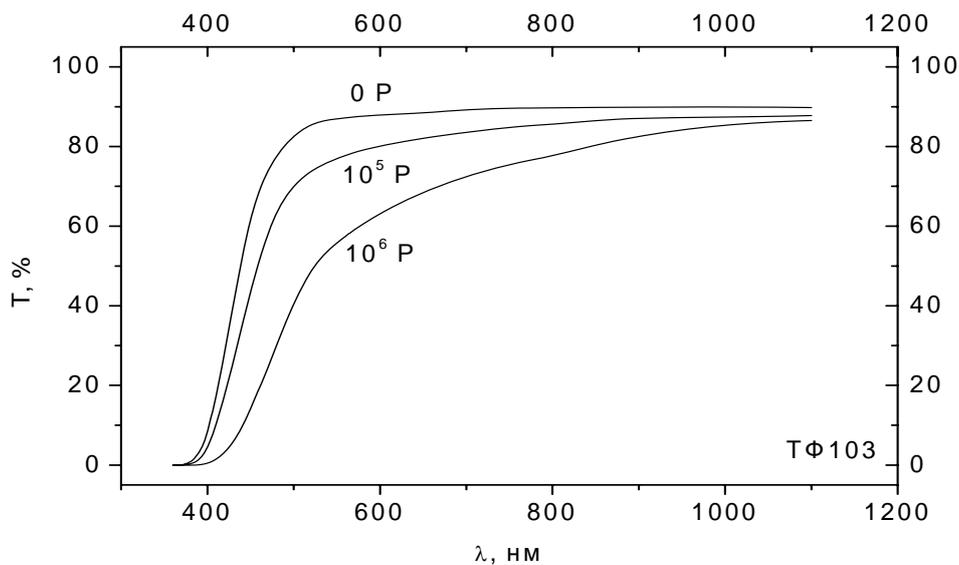


Рис. 6.13. Спектры пропускания стекла ТФ103 до и после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Как следует из рис. 6.3 – 6.13, по представленным на них спектрам пропускания трудно дать количественную оценку вызванного облучением снижения пропускающей способности стекол в видимой области спектра. Вместе с тем такая информация бывает нужна при выборе марок стекол для вновь разрабатываемых визуальных оптических приборов специального назначения. Однако, если имеются данные о радиационно-стимулированном приращении интегральной оптической плотности  $\Delta d$ , то снижение пропускающей способности  $\Delta T$  можно легко рассчитать. В таблице 6.6 приведены данные об интегральной оптической плотности в видимой области спектра для стекол серии 100 после их  $\gamma$ -облучения с экспозиционной дозой в  $10^5$  Р.

Таблица 6.6. Интегральная оптическая плотность наведенного поглощения оптических стекол серии 100 в видимой области спектра после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р.

Сильно окрашивающиеся стекла ( $\Delta T$ от 20 до 30 %)		Средне окрашивающиеся стекла ( $\Delta T$ от 10 до 20 %)		Слабо окрашивающиеся стекла ( $\Delta T \leq 10$ %)	
Стекло	$\Delta d$	Стекло	$\Delta d$	Стекло	$\Delta d$
Ф104	0.103	ЛК105, ТК121, БФ111	0.048	ФК113, ФК114, К119	0.010

ЛФ111, ТФ102	0.120	БФ101, БФ104, ТФ108	0.050	БК108, ТК116, СТК103	0.012
		БФ125, Ф109	0.054	ТК114, ТК123	0.016
ТФ101	0.130	Ф108, БФ107, ТФ104, ТФ110,	0.058	БК104, СТК112	0.017
		ТФ104, ТФ110,		ЛК107, ТК109	0.018
БФ113	0.160	БФ119		К108	0.020
		ЛК115	0.060	ТК104, ТК112,	0.023
		БФ116	0.062	ТК120, СТК110,	
		БФ103	0.064	БК106	
		КФ106, БФ121	0.066	ЛК103, СТК109,	0.027
		ТФ103	0.069	КФ107	
		ЛК106, ЛФ105	0.075	К114, ТК108	0.028
		БФ106, БФ112,	0.082	ТК101	0.030
		Ф113		ТК102, ТК113	0.032
		ТФ105	0.088	К102, БК110,	0.037
		Ф101, Ф106	0.096	КФ104, ОФ101, ТФ107	
				БФ127	0.045

Для удобства знакомства с данными таблицы 6.6 стекла условно разбиты на 3 класса. Первый класс из 32 марок стекол – класс слабо окрашивающихся стекол, для которых значения  $\Delta d$  не превышают 0.045, а снижение пропускающей способности меньше 10 %. Иными словами, стекла именно этого класса только и могут быть с полным правом названы радиационно-стойкими для указанной выше дозе облучения. Во втором классе – классе средне окрашивающихся стекол – перечислено 27 марок стекол, значения  $\Delta d$  для которых находятся в диапазоне от 0.048 до 0.096, а соответствующие значения  $\Delta T$  – от 10 до 20 %. И наконец, в третий класс входит 5 марок сильно окрашивающихся стекол. У этих стекол  $\Delta d$  изменяется при переходе от стекла к стеклу от 0.103 до 0.160, а  $\Delta T$  – от 20 до 30 %.

Из этой таблицы хорошо видно, что первый класс формируют за редким исключением стекла кроновой группы, третий класс представлен стеклами только флинтавой группы, а в промежуточный второй класс попадают стекла как той, так и другой групп. С ростом дозы облучения до  $10^6$  Р только 2 стекла серии 100 – ФК114 и К119 – остаются в классе слабо окрашивающихся стекол, как это следует из таблицы 6.7. Вместе с тем отметим, что вместе с названными двумя рекордсменами 24 марки стекол серии 100 утрачивают пропускающую способность в видимой области спектра при дозе  $10^6$  Р не более чем на 20 %. Стекла 7 марок изменяют визуальное пропускание на 20 - 30 % и 34 марок – на 30 - 60 %.

Наименьшей радиационно-оптической устойчивостью к  $\gamma$ -облучению дозой в  $10^6$  Р отличаются стекла ЛФ111 и БФ113, для которых

значение  $\Delta d$  превосходит 0.7, что означает, что пропускающая способность этих стекол уменьшается более чем в 4 раза.

Стекла серии 200 и Н при облучении фотонным излучением заметно превосходят по радиационно-оптической устойчивости стекла серии 100 (таблица 6.8). Два факта обращают на себя внимание при анализе данных этой таблицы. Во-первых, при всех дозах облучения ни у одного из стекол значение  $\Delta d$  не превосходит 0.045. Это означает, что их пропускающая способность снижается в результате облучения меньше чем на 10 %. Во-вторых, по мере увеличения дозы облучения наблюдается рост величины  $\Delta d$ , однако при превышении определенных доз облучения у некоторых стекол наблюдается уменьшение значений  $\Delta d$  по сравнению с максимальными значениями. В этом находит проявление эффект радиационного отжига центров окраски.

Как следует из таблицы 6.8, в наибольшей степени окрашиваются под действием  $\gamma$ -облучения дозой  $10^7$  Р стекла БК210 и Ф200, спектры пропускания которых до и после облучения приведены на рис. 6.14 и 6.15. У других стекол пропускающая способность после облучения названной дозой изменяется в значительно меньшей степени. С учетом этого обстоятельства в результате сопоставления спектров рисунков 6.14 и 6.15 с аналогичными спектрами стекол серии 100 (рис. 6.3 – 6.13) можно прийти к выводу о том, что стекла серий 200 и Н выдерживают радиационные нагрузки, на 1 – 2 порядка превосходящие таковые для стекол серии 100. По этой причине стекла серий 200 и Н используются в таких приборах специального назначения, которые должны функционировать в радиационных полях с очень высокими экспозиционными дозами.

**Таблица 6.7.** Интегральная оптическая плотность наведенного поглощения оптических стекол серии 100 в видимой области спектра после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^6$  Р.

Очень сильно окрашивающиеся стекла ( $\Delta T > 30$ %)		Сильно окрашивающиеся стекла ( $\Delta T$ от 20 до 30 %)		Слабо и средне окрашивающиеся стекла ( $\Delta T$ от 7 до 20 %)	
Стекло	$\Delta d$	Стекло	$\Delta d$	Стекло	$\Delta d$
ТК121	0.163	БК106	0.102	ФК114	0.033
ТФ104	0.166	БФ125	0.120	К119	0.042
БФ127	0.175	К114	0.142	СТК103	0.048
БК110	0.183	Ф109,	0.148	ФК113, БК108	0.057
ТФ103, ОФ101	0.188	ТФ110		БК104,	0.062
БФ104, ТФ108	0.197	БФ119	0.152	СТК112	
ЛК103, Ф108	0.205	К102	0.156	ТК116, ТК109	0.066
БФ107, БФ116	0.235			ЛК107,	0.069

БФ103	0.250			TK114,	
КФ104, БФ111	0.265			СТК110	
БФ101, ТФ105	0.283			TK108,	0.075
ЛК105, БФ121, Ф113	0.300			TK112,	
Ф102	0.310			TK120,	
БФ112	0.320			TK123,	
БФ106, Ф101, Ф106	0.360			СТК109	
ЛК115, КФ106, ТФ102	0.375			К108, КФ107	0.081
ЛК106, Ф104, ТФ101,	> 0.380			TK104, TK113	0.091
ЛФ105, ЛФ111, БФ113				TK101,	0.100
				TK102, ТФ107	

Таблица 6.8. Приращение интегральной оптической плотности стекол серий 200 и Н после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

Марка стекла	$\Delta d$ при дозах, Р				
	$5 \cdot 10^5$	$10^6$	$2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$10^7$
К208	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008
БК200	0.007	0.010	0.013	0.013	0.014
БК210	0.019	0.020	0.025	0.027	0.027
TK216	0.004	0.008	0.013	0.016	0.014
БФ219	0.004	0.006	0.009	0.012	0.012
Ф200	0.020	0.030	0.040	0.035	0.032
ТФ200	0.010	0.013	0.026	0.024	0.018
TKH3	0.002	0.003	0.004	0.005	0.005

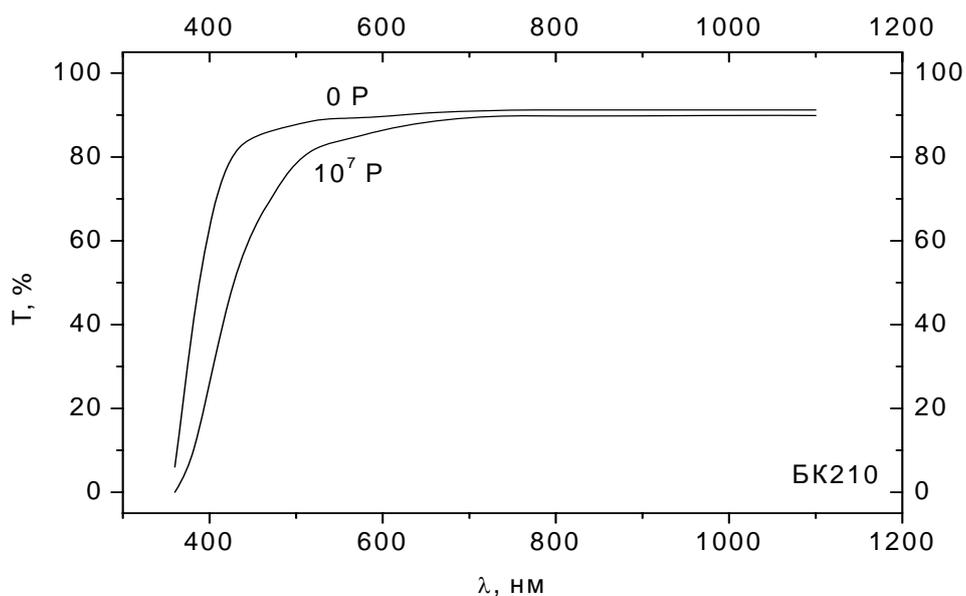


Рис. 6.14. Спектры пропускания стекла БК210 до и после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^7$  Р.

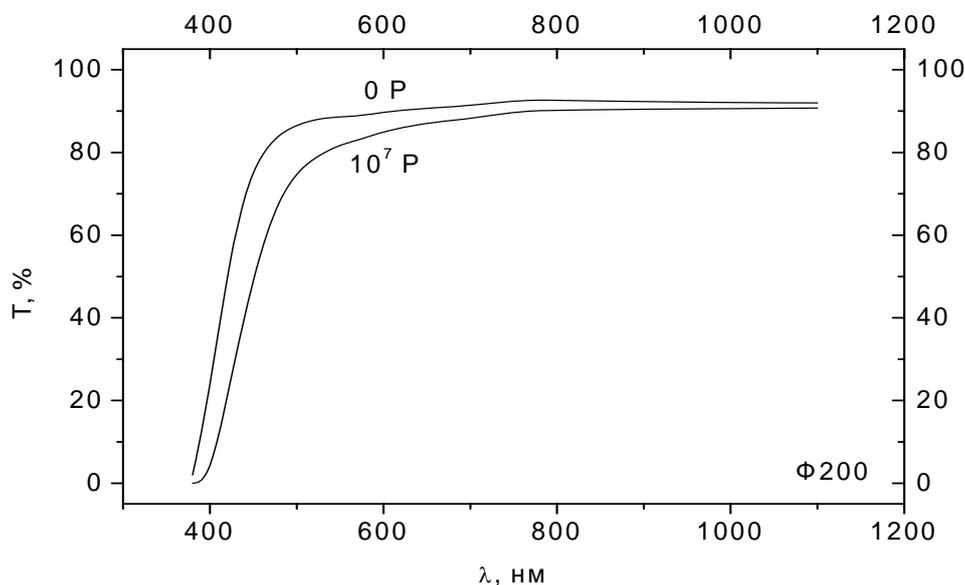


Рис. 6.15. Спектры пропускания стекла Ф200 до и после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^7$  Р.

### 6.5. Действие корпускулярного излучения на радиационно-стойкие стекла

В таблице 6.9 приведены данные о пропускании в видимой области спектра некоторых типовых радиационно-стойких стекол серии 100 после облучения разными потоками электронов с энергией в 2 МэВ и – для сравнения – после облучения  $\gamma$ -квантами дозой  $10^5$  Р.

Таблица 6.9. Пропускание стекол серии 100 в видимой области спектра после облучения  $\gamma$ -квантами и электронами.

Марка стекла	$\lambda$ , нм	Пропускание, %, при облучении			
		$\gamma$ -квантами при дозе $10^5$ Р (10 мм)	электронами ( $E_e = 2$ МэВ, 4 мм) при потоках		
			$10^{12}$ см $^{-2}$	$10^{13}$ см $^{-2}$	$10^{14}$ см $^{-2}$
ЛК105	400	56.0	72.6	36.6	0.0
	500	77.6	91.0	58.1	3.33
	600	83.1	91.3	72.0	22.7
	700	89.1	91.7	83.0	49.3
К108	400	80.0	87.3	85.3	69.3
	500	87.4	89.3	88.3	81.4
	600	89.0	91.4	89.3	84.0

	700	91.0	91.5	91.3	86.5
БК106	400	75.5	75.5	65.7	37.8
	500	82.4	82.8	75.5	62.8
	600	84.1	87.6	82.0	74.5
	700	88.0	89.5	83.3	79.0
КФ106	400	30.9	40.0	12.1	0.0
	500	65.0	89.7	60.6	14.9
	600	83.5	90.2	89.8	40.5
	700	87.5	90.5	90.2	43.0
Ф104	400	22.9	79.1	51.0	–
	500	67.0	82.8	73.8	–
	600	77.4	85.5	80.5	–
	700	80.4	87.0	82.9	–
ТФ103	400	1.5	70.1	36.8	3.5
	500	71.1	78.7	73.5	45.2
	600	80.6	82.7	81.2	57.0
	700	83.2	83.5	83.2	62.7

При анализе данных этой таблицы следует иметь в виду разную толщину образцов стекол для случаев их облучения фотонным (10 мм) и корпускулярным (4 мм) излучениям. Легко установить, что, если при потоке электронов в  $10^{12}$  см<sup>-2</sup> можно говорить о примерно такой же степени окрашивания, что и в случае  $\gamma$ -облучения дозой  $10^5$  Р, то при более высоких потоках эффективность окрашивания стекол электронами превосходит таковую при  $\gamma$ -облучении. Далее, можно считать, что относительные концентрации центров окраски разного типа в стеклах одних и тех же марок при облучении  $\gamma$ -квантами и электронами отличаются друг от друга, о чем свидетельствуют разные степени снижения пропускающей способности стекол в фиолетовой и красной областях спектра.

Стекла серий и 200 и Н окрашиваются электронами с энергией 2.0 МэВ существенно слабее, чем стекла серии 100. Так, пропускающая способность стекла К208 на границе УФ и видимой области (400 нм) при потоке электронов в  $2.6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> снижается не более чем на 2 % и практически остается без изменений при длинах волн, превышающих 500 нм. При увеличении потока до  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> максимальное снижение пропускания стекла при 400 нм не превышает 10 %, уменьшаясь почти до нуля при увеличении длины волны до 500 нм. Это означает, что стекло К208 устойчиво к действию электронов с указанной энергией вплоть до потоков, достигающих  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Высокой устойчивостью к электронам с указанными энергией и потоками характеризуется также стекло БК210. Так, при потоках в  $2.6 \cdot 10^{13}$  и  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> снижение его пропускающей способности при 400 нм не превосходит 3 и 4 %, соответственно. На длине

волны в 500 нм при обоих значениях потока практически уже не наблюдается никакого изменения пропускающей способности стекла БК210. При потоке в  $2.6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> электроны почти не окрашивают стекло БФ219 в видимой области спектра, тогда как при потоке в  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> его пропускающая способность понижается процентов на 30. Наименее устойчивым к электронам с энергией 2.0 МэВ является стекло ТК216: при потоке в  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> пропускание понижается до 28.2 (400 нм), 46.7 (440 нм), 56.2 (500 нм) и 63.1 (700 нм) % от исходных (89 – 90) %. Все остальные стекла серии 200 занимают промежуточное положение между упомянутыми наиболее и наименее устойчивыми к электронам с энергией 2.0 МэВ стеклами.

**Нейтронное облучение.** Надежные нормативные данные по действию нейтронного излучения на пропускающую способность радиационно-стойких стекол имеются только для отдельных стекол, производимых фирмой Шотта (табл. 6.10). Как следует из этой таблицы, наиболее сильное снижение пропускающей способности у стекол наблюдается в фиолетовой части спектра (400 нм). При этом при одинаковых условиях облучения степень снижения пропускающей способности стекол тем больше, чем меньше в них концентрация CeO<sub>2</sub> (сравним, например, стекла одной и той же марки ВК 7 G18 и ВК 7 G25, концентрация диоксида церия в которых равна 1.8 и 2.5 %, соответственно). С ростом длины волны разница между значениями  $T_0$  и  $T_n$  у всех стекол уменьшается, тем не менее нельзя все эти стекла отнести к устойчивым к нейтронному облучению с флюенсом до  $1.5 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>.

Таблица 6.10. Пропускающая способность слоя в 10 мм германских радиационно-стойких стекол в видимой области спектра до ( $T_0$ ) и после ( $T_n$ ) облучения нейтронами (флюенс  $< 1.5 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>).

Стекло	400 нм		500 нм		600 нм		700 нм	
	$T_0$	$T_n$	$T_0$	$T_n$	$T_0$	$T_n$	$T_0$	$T_n$
ВК 7 G18	79	20	97	77	98	87	99	89
ВК 7 G25	68	14	95	75	97	85	99	90
LF 5 G15	51	26	97	93	98	94	99	98
SF 6 G05	–	–	56	15	95	83	98	87
SF 8 G07	–	–	94	83	98	93	98	96

## **Глава 7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АСПЕКТ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В СТЕКЛАХ**

Как было установлено, элементы переменной валентности принимают активное участие в фото- и радиационно-стимулированных процессах в стеклах и кристаллах, изменяя свое зарядовое состояние под действием ионизирующего излучения. Если электрон, созданный в матрице оптического материала, захватывается элементом переменной валентности, находящимся, скажем, в стекле в своей высшей валентной форме, то каждый такой акт его радиационно-химического восстановления означает, что в матрице стекла не возник один собственный электронный центр окраски. Иными словами, можно считать, что по ходу облучения стекла ионизирующим излучением в каждой его микрообласти собственные и примесные акцепторы электронов конкурируют друг с другом за их захват. То же самое можно сказать и о радиационно-химическом окислении элемента переменной валентности, находящегося в стекле в низшей валентной форме: каждый акт такой перезарядки уменьшает на единицу количество собственных дырочных центров окраски, т. е. можно говорить о конкуренции собственных и примесных акцепторов дырок за захват последних. Таким образом, если мы знаем характеристики полос поглощения элементов переменной валентности в их исходных валентных формах (длину волны или энергию квантов максимумов полос поглощения, их полуширины, сечения поглощения), то по уменьшению их коэффициента поглощения, вызванного радиационно-стимулированной перезарядкой, можно оценить число перезаряженных ионов элемента переменной валентности, а, следовательно, мы сможем сказать, насколько по сравнению с чистым стеклом уменьшилась концентрация собственных центров окраски соответствующего знака. Именно эта идея была положена в основу исследований ряда научных групп по определению концентраций и сечений поглощения собственных центров окраски в стеклах с добавками таких элементов переменной валентности, как тербий, европий, церий и железо.

### **7.1. Методика исследования фото-и радиационно-стимулированной перезарядки элементов переменной валентности в стекле**

Поскольку оптические стекла, как уже отмечалось, в своем большинстве являются силикатными стеклами, основной упор при описании результатов исследования закономерностей фото- и радиационно-стимулированной перезарядки элементов переменной валентности, а также их влияния на образование собственных ЦО будет сделан на модельные особо чистые силикатные стекла составов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  и  $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$  без добавок элементов переменной валентности и с такими добавками, которые вводились в стекло в виде оксидов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Стекла с содержанием оксидов тербия или церия до 0.2 мол.% синтезировались в восстановительных условиях, чтобы реализовать названные элементы в их низших валентных формах  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$ . Восстановительные условия варки обеспечивались введением в шихту небольших количеств крахмала или сахара. Часть стекол с церием или с церием и железом варились в окислительных условиях, что достигалось пропусканием кислорода через расплав стекла. Силикатные стекла с европием или железом варились в окислительных условиях, чтобы перевести эти элементы в форму  $Eu^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ .

Предметом исследования были спектры исходного и наведенного поглощения, кинетика накопления центров окраски, а также их спектроскопические характеристики – концентрации  $n$ , энергии  $E_{max}$  максимумов полос поглощения, их полуширины  $\Delta U$ , сечения поглощения  $\sigma$  (натуральный коэффициент поглощения, рассчитанный на 1 поглощающий центр в  $1\text{ см}^3$ ) собственных центров окраски и фото- или радиационно-восстановленных или окисленных ионов переменной валентности. В ходе исследования стекла облучались  $\gamma$ -квантами или УФ светом в области края фундаментального поглощения. В качестве источников УФ света служили ртутная лампа ДРК-120 или водородная лампа ДДС-400. Для выделения света с энергией квантов от 5.5 до 6.0 эВ, который использовался для создания центров окраски за счет фотоионизации ионов  $Tb^{3+}$  или структурных фрагментов самой матрицы стекла, применялся широкополосный светосильный призмный монохроматор или фокальный монохроматор. Призма и линза названных монохроматоров были изготовлены из кварцевого стекла КУ-1. Облучение стекол  $\gamma$ -квантами производилось на установке РХ- $\gamma$ -20 с источником  $^{60}\text{Co}$  (средняя энергия квантов  $E = 1.25\text{ МэВ}$ , мощность экспозиционной дозы в облучательном канале была близка к  $150\text{ Р/с}$ ). При исследовании фотоперезарядки  $Ce^{3+}$  свет ртутной лампы пропускаться через решеточный монохроматор МДР-12.

По спектрам поглощения до и после облучения вычислялись спектры наведенного поглощения, которые раскладывались с помощью минимизирующей программы на элементарные компоненты, аппроксимированные контурами Гаусса. С использованием известных из литературы параметров контуров полос центров окраски в натриевосиликатном стекле вычислялся расчетный спектр наведенного поглощения, который затем сравнивался с экспериментальным спектром в точках, отстоящих друг от друга по шкале энергий на 0.1 эВ. Параметры рассчитанных контуров варьировались до тех пор, пока по методу наименьших квадратов не обеспечивалось его наилучшее совпадение с

экспериментальным спектром, т. е. пока не достигался минимумом выражения:

$$F = \frac{\left[ \sum_{j=1}^k [X(E_j) - Y(E_j)]^2 \right]^{1/2}}{\sum_{j=1}^k Y(E_j)}, \quad (7.1)$$

где

$$X(E_j) = \sum_{i=1}^N \left[ D_{oi} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\Delta U_i^2} (E_i - E_{oi})^2\right) \right]. \quad (7.2)$$

$X(E_j)$  и  $Y(E_j)$  в (7.1) - точки вычисленного и экспериментального спектров наведенного поглощения,  $D_{oi}$  - амплитуда контура Гаусса (оптическая плотность в максимуме полосы),  $\Delta U_i$  - ее полуширина, а  $E_{oi}$  - энергия максимума,  $E_j$  - текущая точка спектра (эВ). Обычно удавалось достигнуть совпадения спектров при  $F < 0.005$ , т. е. когда отклонение в точке было меньше 0.5%. Для установления спектроскопических характеристик элементов переменной валентности исследовались концентрационные ряды стекол, для которых точно определялись положение максимумов полос и их полуширины ( $E_{max}$  и  $\Delta U$ ) и измерялись концентрационные зависимости коэффициентов поглощения добавок в максимумах их полос и в случае линейности названной зависимости рассчитывались коэффициенты удельного поглощения и сечения поглощения.

## 7.2. Влияние восстановления элементов переменной валентности под действием УФ излучения на образование центров окраски в стекле

На рисунках 7.1 и 7.2 приведены соответственно спектры наведенного поглощения номинально чистого стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  и стекла того же состава с добавкой 0.086 мол. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Стекла в течение 20 минут облучались УФ светом из области края фундаментального поглощения при 293 К. Стекло без европия после этого облучалось видимым светом в области (1.5 - 3.0) эВ с целью разрушения электронных центров окраски  $E_1^-$  и  $E_2^-$ . Спектр наведенного поглощения в этом стекле можно разложить на составляющие полосы центров окраски с параметрами (максимум, эВ; полуширина, эВ):  $H_3^+$  (1.98±0.03; 0.46±0.02),  $H_2^+$  (2.76±0.03; 1.02±0.05),  $H_4^+$  (4.10±0.01; 1.41±0.07),  $E_4^-$  (5.40±0.04; 1.43±0.09) и полосу просветления, обусловленную фотовосстановлением железа по схеме  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{Fe}^{3+})^-$ : (5.48±0.03; 1.51±0.03).

Наведенное поглощение в области 5.0 - 6.0 эВ является результатом двух противоположных процессов: возрастания поглощения центров окраски  $E_4^-$  (полоса 5 на рисунке 7.1) и уменьшения поглощения примеси  $\text{Fe}^{3+}$  (полоса 6 на рисунке 7.1)

вследствие фотоперезарядки  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{Fe}^{3+})^-$ . Из-за этого наблюдаемое наведенное поглощение в указанной области занижено. При разложении спектра 1 на составляющие компоненты амплитуда полосы 6 была принята равной оптической плотности при  $\sim 5.4$  эВ в спектре исходного поглощения стекла, поскольку из литературы было известно, что примесное поглощение в этой области спектра в исследуемом стекле обусловлено ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , которые при малой концентрации могут полностью перезарядиться при облучении.

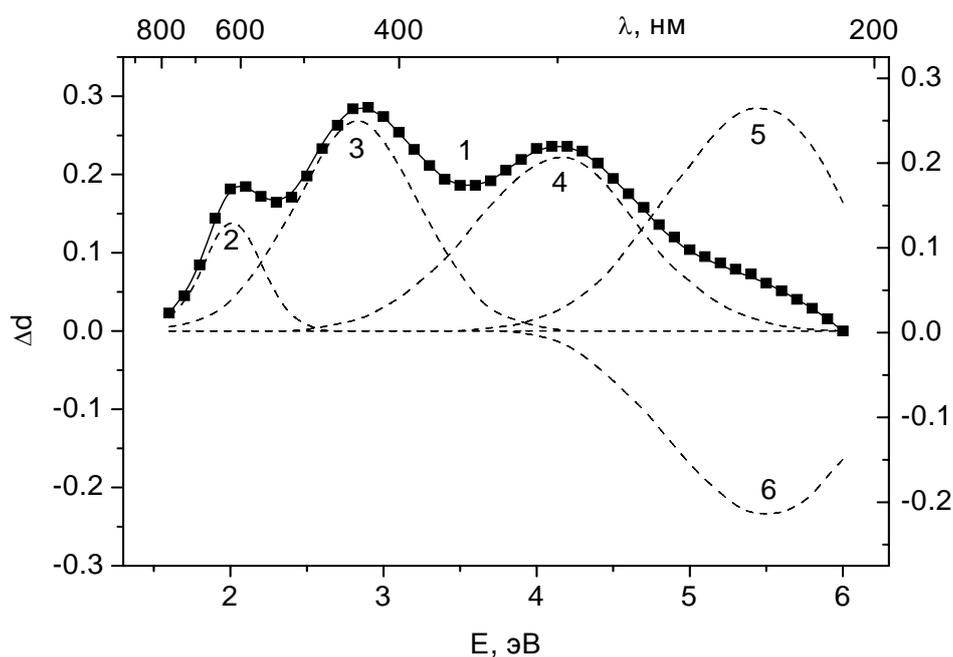


Рис. 7.1. Спектр наведенного поглощения (1, сплошная линия) номинально чистого стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  и его разложение на составляющие компоненты – полосы поглощения центров  $H_3^+$  (2),  $H_2^+$  (3),  $H_4^+$  (4),  $E_4^-$  (5) и полосу просветления  $\text{Fe}^{3+}$  (6). Точками в спектре 1 представлена сумма контуров 2 – 6.

В стекле с добавками европия почти весь европий находится в состоянии  $\text{Eu}^{3+}$ , поскольку в его спектре поглощения с точностью до  $d \approx 0.003$  не обнаруживаются характерные для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  широкие полосы поглощения. Однако возбуждение светом в областях 3.6 и 5.2 эВ вызывает слабую  $5d-4f$ -люминесценцию ионов  $\text{Eu}^{2+}$  с максимумом при 420 нм (3.0 эВ) на фоне интенсивного линейчатого спектра  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Как следует из рис. 7.1 и 7.2, низкоэнергетическая часть спектров наведенного поглощения стекла с европием хорошо

аппроксимируется контурами полос дырочных центров  $H_2^+$  и  $H_3^+$ . Нестабильное поглощение центров окраски  $E_2^-$  в стекле с  $\text{Eu}^{3+}$  в 9 – 12 раз меньше, чем в стекле без европия. Этот результат объясняется, видимо, тем, что трехвалентный европий является более активной ловушкой электронов, чем предшественники собственных электронных центров окраски. По этой причине при разложении экспериментального спектра наведенного поглощения стекла с  $\text{Eu}^{3+}$  на элементарные компоненты центры  $E_4^-$  не учитывались (рис. 7.2).

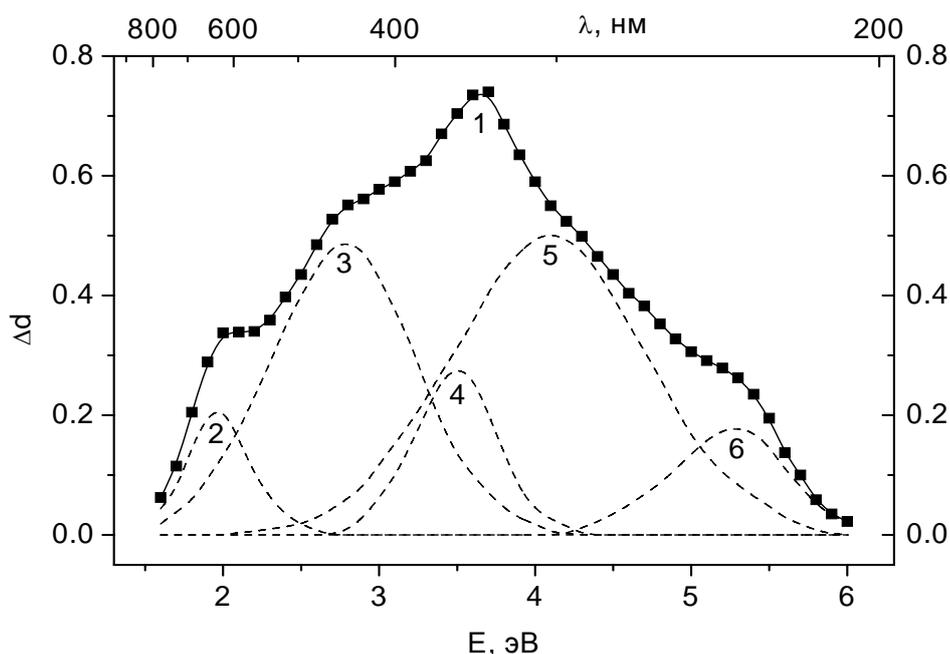


Рис. 7.2. Спектр наведенного поглощения (1, сплошная линия) стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  с добавками  $\text{Eu}^{3+}$  и его разложение на составляющие компоненты - полосы поглощения центров  $H_3^+$  (2),  $H_2^+$  (3),  $(\text{Eu}^{3+})^-$  (4 и 6),  $H_4^+$  (5). Точками в спектре 1 представлена сумма контуров 2 – 6.

В области 3.5 - 6.0 эВ спектр наведенного поглощения стекла с  $\text{Eu}^{3+}$  сложнее аналогичного спектра стекла без европия. Полоса 4.1 эВ ( $H_4^+$ ) в спектре наведенного поглощения стекла с европием не проявляется в виде отдельного максимума, однако оказалось, что ее все же следует учитывать при анализе спектра наведенного поглощения, поэтому он разлагался на компоненты в предположении дырочного характера полосы 4.1 эВ.

В результате такого разложения спектра наведенного поглощения стекла с европием проявляются две дополнительные полосы с максимумами при 3.61 и 5.2 эВ. (рис. 7.2) и полуширинами

порядка 0.64 и 0.95 эВ. Поскольку полосы с близкими значениями  $E_{max}$  обнаруживаются в спектре возбуждения люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , то это позволяет отнести названные полосы наведенного поглощения к поглощению центров  $(\text{Eu}^{3+})^-$ , полученных фотовосстановлением ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Полоса 3.6 эВ в литературе приписывается двухзарядным ионам европия, как содержащимся в исходном стекле, так и возникающим при фотовосстановлении  $\text{Eu}^{3+}$ . Наличие второй полосы  $f-d$ -поглощения двухвалентного европия, отстоящей примерно на 1.6 эВ от полосы 3.6 эВ, неудивительно. Действительно, во внешнем поле лигандов низшая группа термов  $4f^65d$ -конфигурации  $\text{Eu}^{2+}$  расщепляется на две группы -  $^8(\text{HDF})$  и  $^8(\text{PG})$ , отстоящие друг от друга на (0.5 – 1.5 эВ) в зависимости от величины силы поля лигандов. Известные спектры поглощения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  как в стеклах, так и в кристаллах состоят из двух широких  $f-d$ -полос: в спектре кварцевого стекла они расположены при 4.1 и 4.9 эВ и сильно перекрываются; в спектрах кристаллов расположение полос меняется в пределах 3.3 – 4.2 эВ и 3.9 – 5.5 эВ соответственно в зависимости от величины кристаллического поля основы. Таким образом, спектр наведенного поглощения натриевосиликатного стекла с  $\text{Eu}^{3+}$  представляет собой суперпозицию спектров поглощения собственных дырочных центров окраски  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  и  $\text{H}_4^+$  и примесных электронных центров  $(\text{Eu}^{3+})^-$ , полученных фотовосстановлением ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Для определения абсолютных характеристик центров окраски необходимо знать их количество. В процессе облучения УФ светом в стекле с  $\text{Eu}^{3+}$  возникают, как было показано выше, только дырочные центры окраски и центры  $(\text{Eu}^{3+})^-$ . Поскольку ион  $\text{Eu}^{3+}$  может захватить только один электрон, то каждому фотовосстановленному иону европия соответствует не более одного собственного дырочного центра окраски. Таким образом, количество собственных дырочных центров окраски определяется количеством перезарядившихся ионов европия. Из спектра наведенного поглощения (рис. 7.2) можно определить количество  $n_{(\text{Eu}^{3+})^-}$  перезарядившихся ионов  $(\text{Eu}^{3+})^-$ , если известен показатель их удельного поглощения  $k_{(\text{Eu}^{3+})^-}$  (или сечение поглощения  $\sigma_{(\text{Eu}^{3+})^-}$ ). Удельный натуральный показатель поглощения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  [которые характеризуются таким же зарядом, что и центры  $(\text{Eu}^{3+})^-$ ] в максимуме полосы 3.61 эВ в спектре стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  равен  $450 \text{ см}^{-1}/\text{мас. \% Eu}_2\text{O}_3$  или  $2620 \text{ см}^{-1}/\text{мол. \% Eu}_2\text{O}_3$ , а для кварцевого стекла -  $345 \text{ см}^{-1}/\text{мас. \% Eu}_2\text{O}_3$ . Однако следует учесть, что даже в кварцевом стекле, в котором европий легче всего

восстанавливается до двухзарядного состояния, определенная доля европия всегда находится в состоянии  $\text{Eu}^{3+}$ , поэтому вышеприведенные значения могут рассматриваться как оценки снизу.

Считая, что концентрация  $n_{(\text{Eu}^{3+})^-}$  возникших центров  $(\text{Eu}^{3+})^-$  известна, а натуральный показатель  $a_{(\text{Eu}^{3+})^-}$  поглощения центров  $(\text{Eu}^{3+})^-$  в полосе 3.61 эВ равен интенсивности полосы 4 на рис. 7.2, деленной на толщину образца, можно вычислить (табл. 7.1 и 7.2) сечение их поглощения:

$$\sigma_{(\text{Eu}^{3+})^-} = \frac{a_{(\text{Eu}^{3+})^-}}{n_{(\text{Eu}^{3+})^-}} .$$

(7.3)

Далее, поскольку  $n_{(\text{Eu}^{3+})^-}$  равна концентрации  $n_H$  возникших собственных дырочных центров окраски, то

$$n_H = n_{(\text{Eu}^{3+})^-} = \frac{a_{(\text{Eu}^{3+})^-}}{\sigma_{(\text{Eu}^{3+})^-}} ,$$

(7.4)

Таблица 7.1. Исходные данные для расчета сечений поглощения дырочных центров окраски в стекле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

Физическая величина	Значение	Источник
$n_{\text{Eu}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	4.2	наст. работа
$k_{\text{Eu}^{2+}}, \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$	450	литература
$\sigma_{E_4^-}, 10^{-18} \text{ см}^2$	8.8	наст. работа
$\sigma_{\text{Fe}^{3+}}, 10^{-17} \text{ см}^2$	2.9	литература
$a_{\text{Eu}^{2+}}, \text{ см}^{-1}$	$1.50 \pm 0.05$	рис. 7.2, наст. работа
$a_{E_4^-}, \text{ см}^{-1}$	$1.80 \pm 0.07$	рис. 7.1, наст. работа
$a_{\text{Fe}^{3+}}, \text{ см}^{-1}$	$1.60 \pm 0.07$	рис. 7.1, наст. работа

До определения  $n_H$  следует учесть, что дискуссионным является вопрос о том, сколько типов дырочных центров окраски ответственно за наведенное поглощение щелочносиликатного стекла. Так, полосы 1.98, 2.76 и 4.1 эВ могут приписаны разным оптическим переходам в одном типе дырочных центров окраски. Данных, надежно подтверждающих или опровергающих эту точку зрения, в литературе, посвященной идентификации дырочных

центров окраски, не было. Не было также определено соотношение количества центров окраски разного типа в названных полосах, если оно различно. С учетом этих обстоятельств можно определить значения сечений поглощения  $\sigma$  собственных дырочных центров окраски в исследуемом натриевосиликатном стекле в предположении, что:

1) существует один тип дырочных центров (обозначим его  $H^+$ ), для которого

$$\sigma_{H^+} = \frac{a_{2.8}}{n_{H^+}} = \frac{a_{2.8}}{a_{(Eu^{3+})^-}} \sigma_{(Eu^{3+})^-},$$

(7.5)

где  $a_{2.8}$  - натуральный показатель поглощения в максимуме полосы 2.8 эВ;

2) дырки поровну распределены между центрами  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  и  $H_4^+$  (индексы  $H_j^+$ ), тогда

$$\sigma_{H^+} = \frac{a_{2.8}}{n_{H^+}} = \frac{a_{2.8}}{a_{(Eu^{3+})^-}} \sigma_{(Eu^{3+})^-}.$$

(7.6)

Определенное таким способом значение  $\sigma_{H^+}$  является оценкой снизу, т. к. в стекле с европием последний невозможно получить только в виде ионов  $Eu^{2+}$ , какая-то часть европия в стекле будет всегда реализована в виде ионов  $Eu^{3+}$ .

С другой стороны, для определения  $\sigma_{H^+}$  можно использовать значение  $\sigma_{E_4^-}$  (как его получить, будет описано в разделе 7.3, посвященном изучению фотоионизации ионов  $Tb^{3+}$  в стекле того же состава. Общее количество электронных и дырочных центров окраски должно быть одинаково, тогда с учетом захвата электронов на микропримесях  $Fe^{3+}$ , содержащихся в исследованном стекле в количестве  $1 \cdot 10^{-4}$  мас. %, получаем для случая существования только одного типа дырочных центров

$$\sigma_{H^+} = \frac{a_{2.8}}{\frac{a_{E_4^-}}{\sigma_{E_4^-}} + \frac{a_{Fe^{3+}}}{\sigma_{Fe^{3+}}}}, \quad (7.7)$$

где  $a_{Fe^{3+}}$ ,  $a_{E_4^-}$  - показатели поглощения в полосах поглощения  $Fe^{3+}$  и  $E_4^-$ . Значения  $a_{2.8}$ ,  $a_{Fe^{3+}}$  и  $a_{E_4^-}$  определялись из соответствующих составляющих спектра наведенного поглощения, представленного на рис. 7.1.

Как видно из табл. 7.2, значения  $\sigma_{H^+}$  для стекол без европия и с европием в пределах погрешностей совпадают друг с другом. Это означает, что полученные значения сечений поглощения

собственных дырочных центров окраски можно рассматривать как надежно установленные, следовательно, ими можно пользоваться при анализе реальных спектров наведенного поглощения натриевосиликатных стекол с целью определения концентрации образующихся собственных дырочных центров окраски, зная которые, можно судить и об общей концентрации центров окраски электронного типа, поскольку суммарные концентрации центров окраски обоих знаков равны друг другу.

Обработка спектра наведенного поглощения стекла с европием (рис. 7.2) показывает, что перезаряжается малая доля ионов европия, содержащихся в исследуемом образце стекла - всего  $(1.0 \div 1.5)$  %. Однако это является усредненной величиной, так как центры окраски при УФ облучении неравномерно распределены по глубине образца из-за сильного поглощения активирующего излучения. Тогда, как показывает расчет, концентрация центров окраски максимальна в слое  $(0.25 \div 0.50)$  мм от поверхности, где степень перезарядки европия достигает  $(4 \div 7)$  % или  $(1.7 \div 2.9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Понятно, что такой же величиной может быть охарактеризована и суммарная концентрация собственных дырочных центров окраски в поверхностном слое стекла с европием.

За высокую чувствительность активированного стекла к свету в области края фундаментального поглощения ответственны высокая эффективность захвата электронов, отрывааемых квантами УФ света от собственных доноров, примесными акцепторами – ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , – а также высокая стабильность при комнатной температуре образующихся при этом примесных электронных ЦО ( $\text{Eu}^{3+}$ )<sup>-</sup>. Эти же причины лежат в основе повышения чувствительности исследуемого натриевосиликатного стекла к  $\gamma$ -излучению при введении в него другого типа примесных акцепторов электронов – ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако необходимо отметить, что примерно такой же, как и в случае стекла с  $\text{Eu}^{3+}$ , количественный эффект в исследуемом силикатном стекле с добавками железа достигается при существенно более низкой (почти в 30 раз) концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ . По-видимому, это означает, что эффективность захвата электронов ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в рассматриваемом стекле заметно превосходит таковую для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Итак, в случае натриевосиликатного стекла примесные акцепторы электронов, такие как ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , активно участвуют в процессах захвата электронов, которые возникают в матрице стекла при ионизации собственных доноров под действием ионизирующего излучения или УФ света из области края фундаментального поглощения стекла.

Таблица 7.2. Результаты вычислений спектроскопических параметров собственных дырочных центров окраски в стекле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

а). Дырочные ЦО одного типа.

Физическая величина	Стекло с $\text{Eu}^{3+}$	Стекло без европия
$\Delta n_{(\text{Eu}^{3+})^-}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	2.9±0.1	-
$n_{E_4^-}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	-	2.00±0.07
$n_{Fe^{3+}}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	-	0.55±0.02
$K_{2.8}, \text{ см}^{-1}$	2.25±0.05	-
$n_{H^+}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	2.9±0.1	2.5±0.3
$\sigma_{H^+}, 10^{-18} \text{ см}^{-2}$	7.7±0.9	7.2±0.9
$\Delta U_{H^+} (1.97 \text{ эВ}), \text{ эВ}$	0.47±0.01	0.47±0.01
$\Delta U_{H^+} (2.76 \text{ эВ}), \text{ эВ}$	1.07±0.02	0.92±0.03
$\Delta U_{H^+} (4.10 \text{ эВ}), \text{ эВ}$	1.47±0.02	1.44±0.03
$\sigma_{(\text{Eu}^{3+})^-}, 10^{-18} \text{ см}^{-2}$	5.3±0.3	-

Продолжение таблицы 7.2.

б). Дырочные ЦО трех типов.

Физическая величина	Стекло с $\text{Eu}^{3+}$	Стекло без европия
$a_{H_2^+}, \text{ см}^{-1}$	2.25±0.05	1.80±0.07
$a_{H_3^+}, \text{ см}^{-1}$	1.00±0.05	0.90±0.07
$a_{H_4^+}, \text{ см}^{-1}$	2.10±0.05	1.70±0.07
$n_{H_2^+}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	0.96±0.03	0.83±0.01
$n_{H_3^+}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	0.96±0.03	0.83±0.01
$n_{H_4^+}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	0.96±0.03	0.83±0.01
$\sigma_{H_2^+}, 10^{-17} \text{ см}^2$	2.3±0.2	2.2±0.2

$\sigma_{H_3^+}, 10^{-17} \text{ см}^2$	1.0±0.1	1.1±0.1
$\sigma_{H_4^+}, 10^{-17} \text{ см}^2$	2.2±0.2	2.0±0.2
$\Delta U_{H_2^+}, \text{ эВ}$	1.07±0.02	0.92±0.03
$\Delta U_{H_3^+}, \text{ эВ}$	0.47±0.01	0.47±0.01
$\Delta U_{H_4^+}, \text{ эВ}$	1.47±0.02	1.44±0.03

### 7.3. Влияние окисления элементов переменной валентности под действием УФ и $\gamma$ -излучения на образование центров окраски в стекле

В настоящем разделе описываются эксперименты по фото- и радиационно-стимулированной перезарядке ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в натриевосиликатных стеклах. На рис. 7.3, кривая 1, приведен исходный спектр поглощения стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  с 0.22 мол. %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . Полоса с максимумом при  $\sim 5.5$  эВ в этом спектре обусловлена межконфигурационными электронными переходами в ионах  $\text{Tb}^{3+}$ . В результате облучения стекла при 293 К в течение 10 мин. УФ светом с энергией возбуждающих квантов  $E_e \approx 5.5$  эВ в стекле наводятся центры окраски. Заметим, что УФ излучение с данной энергией квантов в стекле без тербия не создает никаких центров окраски. Кривая 2 рис. 7.3 описывает спектр наведенного поглощения облученного стекла с тербием, измеренный через 10 мин после выключения УФ облучения. Кривые 3 - 6 представляют собой контуры составляющих полос, наиболее точно описывающие данный спектр наведенного поглощения. Так, кривая 3 – это полоса поглощения нестабильных при комнатной температуре центров окраски с  $E_{max} \approx 2.1$  эВ; 4 и 5 – контура Гаусса с  $E_{max} \approx 3.87 \pm 0.03$  эВ и полушириной  $\Delta U = 1.37 \pm 0.03$  эВ (4) и  $E_{max} \approx 5.36 \pm 0.04$  эВ и  $\Delta U = 1.50 \pm 0.07$  эВ (5). Из литературы известно, что полосы 2.1 и 5.36 эВ обусловлены электронными центрами окраски  $E_2^-$  и  $E_4^-$ .

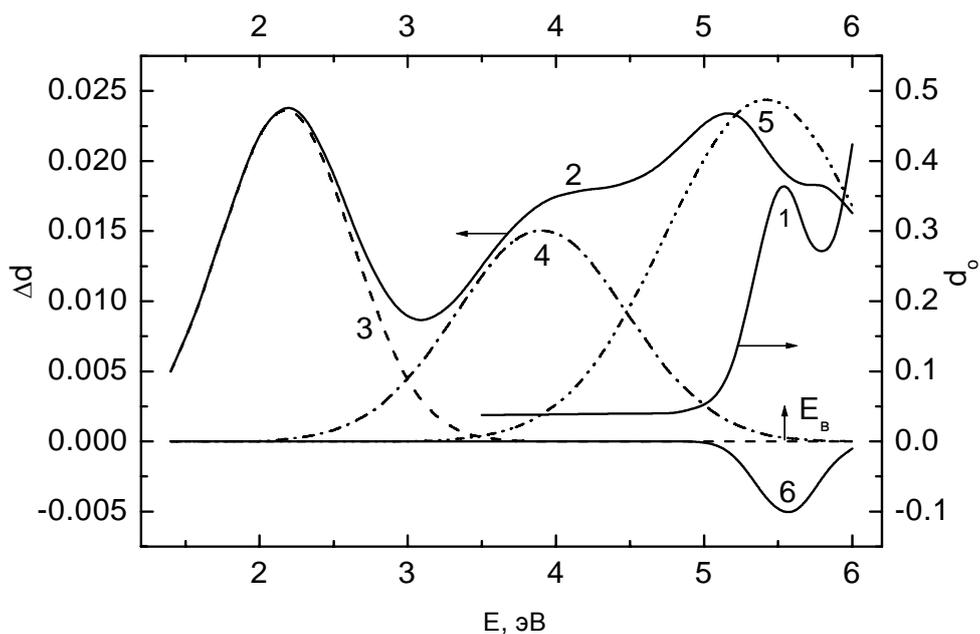


Рис. 7.3. Спектры исходного (1) и наведенного УФ облучением поглощения (2) стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  с добавками  $\text{Tb}^{3+}$  и его разложение на Гауссовы компоненты – полосы поглощения центров  $E_2^-$  (3),  $(\text{Tb}^{3+})^+$  (4),  $E_4^-$  (5) и полосу просветления ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (6), вызванного их фотоперезарядкой.

Факт окрашивания стекла с тербием при возбуждении в полосу поглощения последнего заставляет предположить, что квант света с  $E_e \approx 5.5$  эВ возбуждает ионы  $\text{Tb}^{3+}$  на уровни смешанной электронной конфигурации  $4f^7 5d$ , которые в исследуемом натриевосиликатном стекле находятся, как было установлено исследованиями под руководством автора, выше границы подвижности электронов  $E_c$ . Поэтому возбужденные ионы  $\text{Tb}^{3+}$  могут ионизоваться, и оторванные от них электроны локализуются на электронных ловушках, приводя к образованию в стекле с  $\text{Tb}^{3+}$  собственных центров окраски только электронного типа. В рамках такой модели можно, по-видимому, предположить, что возникновение полосы 3.87 эВ в облученном УФ светом стекле с тербием может быть вызвано центрами перезаряженного тербия  $(\text{Tb}^{3+})^+$ , которые образуются при фотоионизации  $\text{Tb}^{3+}$ . В пользу отнесения полосы наведенного поглощения при 3.87 эВ центрам четырехзарядного тербия  $(\text{Tb}^{3+})^+$  свидетельствует и тот факт, что после УФ облучения стекла с  $\text{Tb}^{3+}$  регистрируется спектр магнитного циркулярного дихроизма, совпадающий по положению с полосой наведенного поглощения при 3.87 эВ. Такая идентификация тем более оправдана, что полоса магнитного циркулярного дихроизма в облученном тербиевом стекле по форме, положению и

полуширине близка к аналогичной полосе стекла с парамагнитными ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , которые изоэлектронны с четырехзарядным тербием.

Измерение количества образовавшихся центров окраски возможно, если установлена доля ионов активатора, перезарядившихся под действием УФ света. При определении этой величины трудности создает перекрытие полосы  $f-d$ -поглощения  $\text{Tb}^{3+}$  ( $E_{\max} \approx 5.5$  эВ;  $\Delta U \approx 0.5$  эВ) с полосой наведенных ЦО  $E_4^-$ . Наведенное поглощение этих центров превышает уменьшение поглощения  $\text{Tb}^{3+}$ , и результатом этих двух противоположных процессов является провал в районе 5.5 эВ в спектре наведенного поглощения (кривая 2 рис. 7.3). Такой характер спектра наведенного поглощения имеют все стекла с различным содержанием  $\text{Tb}^{3+}$ . Спектральная зависимость разности между экспериментальным спектром наведенного поглощения (кривая 2 на рис. 7.3) и контуром Гаусса с  $E_{\max} \approx 5.4$  эВ и  $\Delta U \approx 1.4$  эВ (кривая 5) в энергетическом диапазоне от 5.0 до 6.2 эВ представлена в виде кривой 6. Сопоставление этого разностного спектра и нормированного к его амплитуде спектра  $f-d$ -полосы поглощения  $\text{Tb}^{3+}$  выявляет их хорошее совпадение по положению максимума и полуширине, что дает основание объяснить провал в области 5.5 эВ в спектре наведенного поглощения стекла с тербием уменьшением поглощения  $\text{Tb}^{3+}$  из-за его фотоионизации.

Отношение величины просветления  $\Delta d_{\text{Tb}^{3+}}$  полосы 5.5 эВ (кривая 6 на рис. 7.3) к оптической плотности в этой полосе  $d_{\text{Tb}^{3+}}$  дает степень перезарядки  $P$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$ :

$$P = \frac{\Delta N_{\text{Tb}^{3+}}}{N_{\text{Tb}^{3+}}} = \frac{\sigma_{\text{Tb}^{3+}} + \Delta N_{\text{Tb}^{3+}}}{\sigma_{\text{Tb}^{3+}} + N_{\text{Tb}^{3+}}} = \frac{\Delta d_{\text{Tb}^{3+}}}{d_{\text{Tb}^{3+}}}, \quad (7.8)$$

где  $N_{\text{Tb}^{3+}}$  – количество ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , находящихся под облучением в пучке единичного сечения,  $\sigma_{\text{Tb}^{3+}}$  – сечение поглощения ионов  $\text{Tb}^{3+}$ .

Зная количество ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в единице объема  $n_{\text{Tb}^{3+}}$ , можно вычислить количество  $n_{(\text{Tb}^{3+})^+}$  возникающих в единице объема ионов  $(\text{Tb}^{3+})^+$  и их сечение поглощения  $\sigma_{(\text{Tb}^{3+})^+}$  в полосе 3.87 эВ.

$$n_{(\text{Tb}^{3+})^+} = \Delta n_{\text{Tb}^{3+}} = P * n_{\text{Tb}^{3+}}, \quad (7.9)$$

$$\sigma_{(\text{Tb}^{3+})^+} = \frac{2.3 * a_{(\text{Tb}^{3+})^+}(E_{\max})}{n_{(\text{Tb}^{3+})^+}}, \quad (7.10)$$

где  $a_{(\text{Tb}^{3+})^+}(E_{\max})$  – десятичный показатель поглощения в полосе центров  $(\text{Tb}^{3+})^+$ ,  $E_{\max} \approx 3.87$  эВ. Результаты вычислений спектроскопических характеристик обобщены в табл. 7.3.

За несколько десятков минут после облучения значительная часть центров окраски  $E_2^-$  термически разрушается. Если измерить спектр наведенного поглощения нестабильной окраски, то окажется, что, кроме

полосы центров  $E_2^-$ , он имеет составляющую, простирающуюся в область полосы поглощения 3.87 эВ. По-видимому, нестабильное поглощение в этой области обусловлено рекомбинацией электронов, термоактивационным путем высвобождающихся из электронных центров окраски  $E_2^-$ , с дырочными примесными центрами  $(Tb^{3+})^+$ . Факт такой рекомбинации подтверждается не только уменьшением интенсивности нестабильного поглощения, но и наличием фосфоресценции – длительного послесвечения со спектром  $Tb^{3+}$ . В результате этой рекомбинации уменьшается поглощение как собственных центров окраски  $E_2^-$ , так и примесных центров  $(Tb^{3+})^+$ . По изменению интенсивности поглощения в полосе  $(Tb^{3+})^+$  можно определить количество распавшихся центров  $E_2^-$ :

$$\Delta n_{E_2^-} = \Delta n_{(Tb^{3+})^+} * \frac{\Delta a_{(Tb^{3+})^+}(E_{max}) * 2.3}{\sigma_{(Tb^{3+})^+}}, \quad (7.11)$$

а также  $\sigma_{E_2^-}$  (см. табл. 7.3), подставив в (7.5) величины  $n_{E_2^-}$ ,  $a_{E_2^-}(E)$  и  $E_{max} \approx 2.01$  эВ, определяемые из спектра на рис. 7.3.

Таблица 7.3. Характеристики ЦО в стекле  $Na_2O*3SiO_2$  с тербием.

Концентрация и степень перезарядки тербия			
$[Tb_2O_3]$ , мол. %	$n_{Tb^{3+}}$ , $10^{18} \text{ см}^{-3}$	$\Delta n_{Tb^{3+}} = n_{(Tb^{3+})^+}$ , $10^{17} \text{ см}^{-3}$	$P_{max}$ , %
0.220	120	8.4±3.5	0.7±0.3
0.100	55	5.5±1.5	1.0±0.3
0.011	6	1.6±0.2	2.4±0.3
Сечение поглощения			
$\sigma_{Tb^{3+}}$ , $10^{-18} \text{ см}^2$	$\sigma_{(Tb^{3+})^+}$ , $10^{-18} \text{ см}^2$	$\sigma_{E_2^-}$ , $10^{-18} \text{ см}^2$	$\sigma_{E_4^-}$ , $10^{-18} \text{ см}^2$
1.2	3.5±0.6	22±3	8.8±1.5

После полного распада нестабильные центры окраски  $E_2^-$  в первом приближении можно считать, что количество стабильных центров окраски  $E_4^-$  пропорционально оставшемуся количеству центров  $(Tb^{3+})^+$ . Однако при определении количества электронов, создающих полосу поглощения центров  $E_4^-$ , следует учитывать, что исследуемые стекла содержат примесь  $Fe^{3+}$  на уровне  $10^{-4}$  мас. %  $Fe_2O_3$  ( $2.4*10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), поглощающую свет в той же области 5.3 – 5.5 эВ. Оторванные от ионов  $Tb^{3+}$  электроны могут быть захвачены ионами  $Fe^{3+}$ , что, как показано исследованиями под руководством Л. Б. Глебова, происходит с большей вероятностью, чем захват электронов ловушками матрицы. И только при больших концентрациях тербия, когда число отрывааемых от ионов тербия

электронов велико, доля электронов, захваченных ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , будет малой по сравнению с концентрацией образовавшихся  $E_4^-$ -центров. Роль  $\text{Fe}^{3+}$  проявляется в нелинейности начальной части зависимости, представленной на рис. 7.4. При концентрации  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , равной 0.011 мол. %, влияние  $\text{Fe}^{3+}$  на баланс электронов значительно. Поэтому поглощение в полосе  $E_4^-$ -центров оказывается заниженным как вследствие перехвата электронов железом и нарушения таким образом пропорциональности между центрами  $(\text{Tb}^{3+})^+$  и  $E_4^-$ , так и вследствие просветления в полосе  $\text{Fe}^{3+}$  с максимумом при 5.4 эВ. Большая полуширина полосы  $\text{Fe}^{3+}$  не позволяет обнаружить это просветление в виде провала, как в случае  $\text{Tb}^{3+}$ .

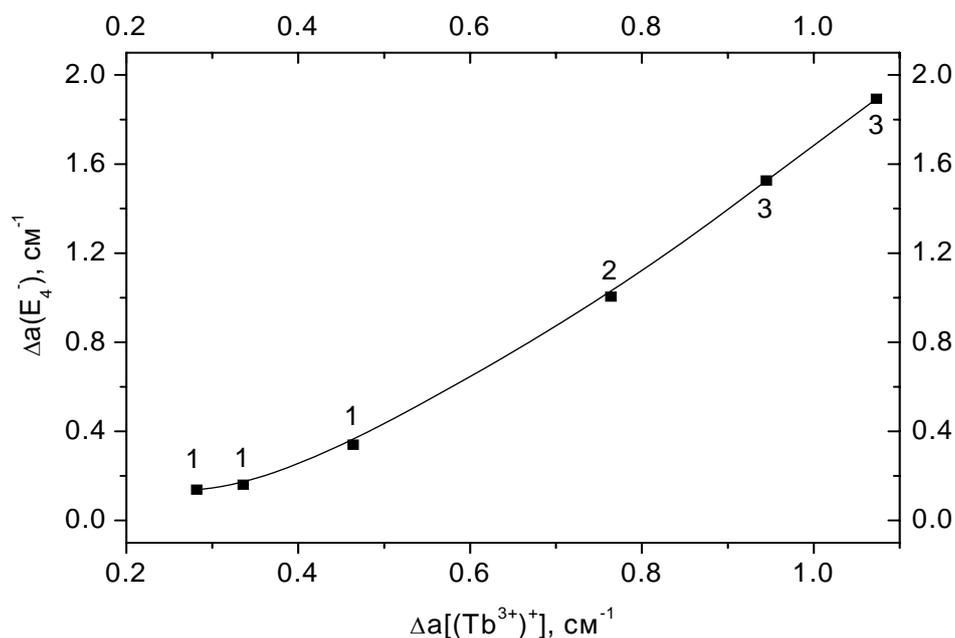


Рис. 7.4. Соотношение десятичных коэффициентов поглощения собственных электронных центров окраски  $E_4^-$  и примесных дырочных центров  $(\text{Tb}^{3+})^+$  в натриевосиликатных стеклах с 0.011 (1), 0.10 (2) и 0.22 (3) мол. %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

Когда же концентрация  $\text{Tb}^{3+}$  (0.2 мол. %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ) намного превышает концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$ , влияние железа на рост поглощения центров  $E_4^-$  незначительно (хотя просветление  $\text{Fe}^{3+}$  дает вклад в общее наведенное поглощение), и зависимость  $a_{E_4^-}$  от  $a_{(\text{Tb}^{3+})^+}$  выходит на линейный участок.

При этом

$$\sigma_{E_4^-} = \sigma_{(\text{Tb}^{3+})^+} * \frac{da_{E_4^-}}{da_{(\text{Tb}^{3+})^+}} \text{ при } n_{(\text{Tb}^{3+})^+} \gg n_{\text{Fe}^{3+}}, \quad (7.12)$$

а величина  $da_{E_4^-} / da_{(\text{Tb}^{3+})^+}$  определяется из рис. 7.4 в линейной области, где  $n_{(\text{Tb}^{3+})^+} \gg n_{\text{Fe}^{3+}}$ . Значения  $\sigma_{E_4^-}$  приведены в табл. 7.3.

Для определения величин  $\sigma_{Ce^{3+}}$  и  $\sigma_{Ce^{4+}}$  проанализируем спектры поглощения натриевокальциевосиликатных стекол с 0.05 мол.%  $CeO_2$  (рис. 7.5, кривые 1), сваренных из одной и той же шихты в окислительных (а) и восстановительных (б) условиях. Эти спектры разложены на составляющие компоненты: полосы поглощения ионов  $Ce^{4+}$  (2),  $Ce^{3+}$  (3) и  $Fe^{3+}$  (4). Поскольку в восстановленном стекле микропримеси железа присутствуют в основном в виде ионов  $Fe^{2+}$ , слабо поглощающих свет по сравнению с ионами  $Ce^{4+}$ , то в разложении спектра 1 на рис. 7.5,б полоса 4 отсутствует. Что же касается окисленного стекла, то, конечно, примеси железа существуют в нем преимущественно в виде ионов  $Fe^{3+}$ . Как было установлено группой исследователей под руководством Л. Б. Глебова, в стеклах с малой концентрацией  $Fe^{3+}$  возможна полная перезарядка  $Fe^{3+}$  под действием  $\gamma$ -излучения, что проявляется в наведенном просветлении образца в области поглощения трехвалентного железа. По этой причине была исследована зависимость коэффициента наведенного просветления в полосе  $Fe^{3+}$  от дозы  $\gamma$ -облучения, и предельное значение этого коэффициента было принято за величину исходного поглощения  $Fe^{3+}$  при разложении спектра поглощения окисленного стекла на элементарные компоненты (рис. 7.5,а).

Понятно, что при изменении окислительно-восстановительных условий синтеза уменьшение концентрации церия в одной валентной форме равно ее приращению в другой. Поэтому, пользуясь выражением

$$\sigma = \frac{2.3a(E_{\max})}{n}, \quad (7.13)$$

можно записать следующее соотношение:

$$\frac{|\Delta a_{Ce^{4+}}|}{\sigma_{Ce^{4+}}} = \frac{|\Delta a_{Ce^{3+}}|}{\sigma_{Ce^{3+}}}, \quad (7.14)$$

справедливое по знакам для перехода от восстановленного стекла к окисленному. В этом выражении  $|\Delta a_{Ce^{4+}}|$  – модуль приращения десятичного показателя поглощения ионов  $Ce^{4+}$  при изменении условий синтеза стекла в указанном направлении, а  $|\Delta a_{Ce^{3+}}|$  – соответствующий этому изменению модуль уменьшения показателя поглощения ионов  $Ce^{3+}$ . Найдя из спектров 2 и 3 на рис. 7.5 величины  $|\Delta a_{Ce^{4+}}|$  и  $|\Delta a_{Ce^{3+}}|$ , можно установить, что

$$\sigma_{Ce^{4+}} = 5.3 * \sigma_{Ce^{3+}}. \quad (7.15)$$

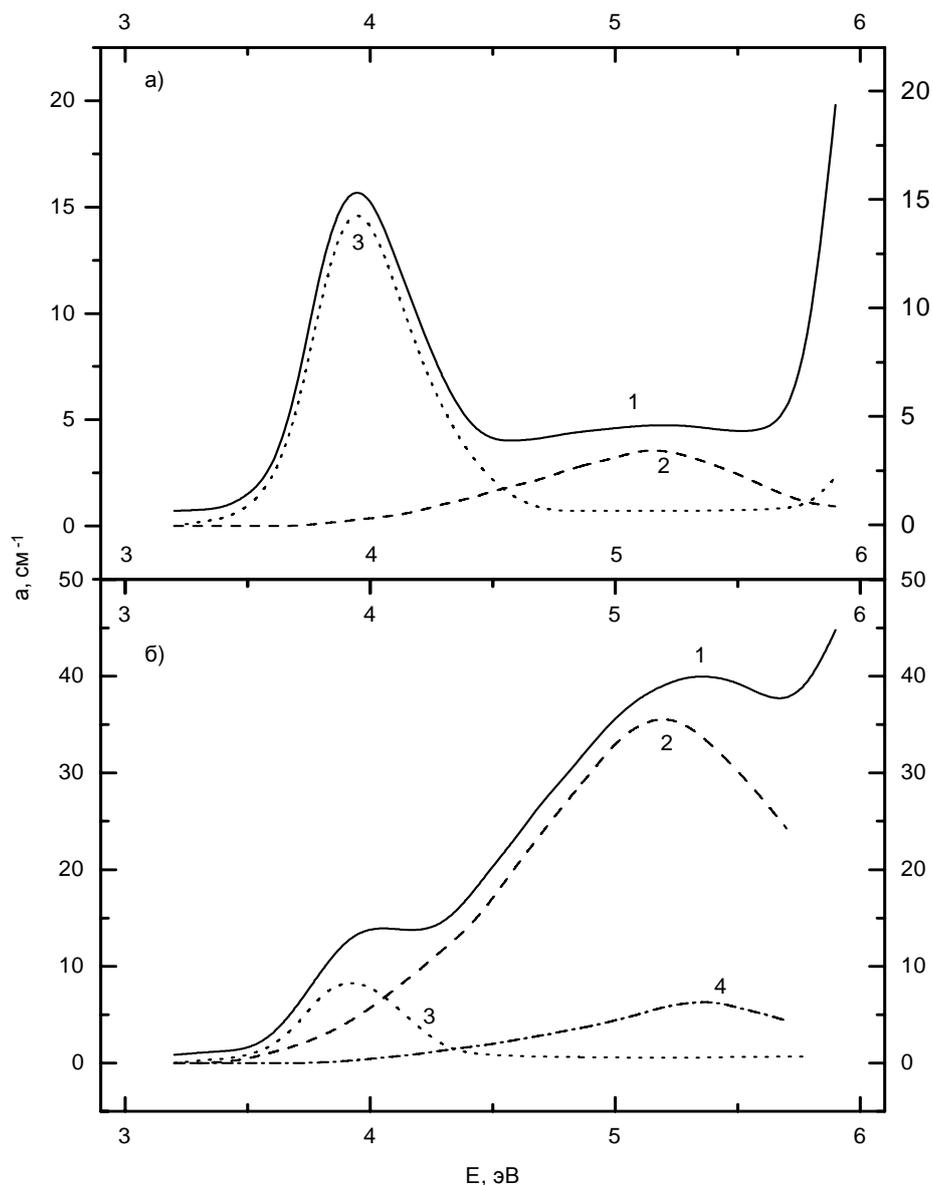


Рис. 7.5. Спектры поглощения (1) образцов натриевокальциево-силикатного стекла с 0.05 мол. %  $\text{CeO}_2$ , сваренного в восстановительных (а) и окислительных (б) условиях, и их разложение на составляющие компоненты – полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{4+}$  (2),  $\text{Ce}^{3+}$  (3) и  $\text{Fe}^{3+}$  (4).

Теперь вспомним, что для каждого стекла сумма концентраций  $n_{\text{Ce}^{3+}}$  и  $n_{\text{Ce}^{4+}}$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  должна быть равна суммарной концентрации  $N$  церия, введенного в стекло. Иными словами, должно выполняться следующее условие, записанное с учетом (7.13):

$$\frac{2.3a_{Ce^{3+}}}{\sigma_{Ce^{3+}}} + \frac{2.3a_{Ce^{4+}}}{\sigma_{Ce^{4+}}} = N. \quad (7.16)$$

Величина  $N$  в (7.16) рассчитывается по числу Авогадро, полному составу стекла и его плотности. Подставив в (7.16) выражение (7.15) и значения  $a_{Ce^{3+}}$  и  $a_{Ce^{4+}}$ , взятые из спектров 2 и 3 рис. 7.5, получим искомые величины сечений поглощения:

$$\sigma_{Ce^{3+}} = 2.8 * 10^{-18} \text{ см}^2, \quad (7.17)$$

$$\sigma_{Ce^{4+}} = 14.8 * 10^{-18} \text{ см}^2, \quad (7.18)$$

Следует отметить, что значение  $\sigma_{Ce^{3+}}$  может быть рассчитано и по литературным данным, при этом получается величина, равная  $2.83 * 10^{-18} \text{ см}^2$ . Столь хорошее совпадение результатов определения сечения поглощения трехвалентного церия, полученных по литературным данным и по данным настоящей работы, свидетельствует, по-видимому, о высокой степени надежности определения величины  $\sigma_{Ce^{3+}}$  и позволяет пользоваться ею, равно как и значением  $\sigma_{Ce^{4+}}$ , при анализе фото- и радиационно-химических превращений в силикатных стеклах с церием.

Пользуясь значениями  $\sigma_{Ce^{3+}}$  и  $\sigma_{Ce^{4+}}$ , можно по спектрам поглощения, представленным на рис. 7.6 кривыми 1-4 и кривыми 2 и 3 на рис. 7.7 определить концентрации ионов  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  в концентрационном ряду восстановленных и окисленных стекол (табл. 7.4). Как видно из этой таблицы, от 90 до 95 % ионов церия в исследуемые восстановленные стекла вошло в форме  $Ce^{3+}$ . Это говорит о высокой степени жесткости восстановительных условий, создаваемых добавками крахмала в шихту. При переходе же к окислительным условиям синтеза доля ионов  $Ce^{4+}$  возрастает с 5 (табл. 7.4, стекло 2) до 43% (стекло 5). Этот результат говорит о том, что даже в случае пропускания кислорода через расплав стекла предпочтительной формой существования церия в силикатном стекле является  $Ce^{3+}$ .

При анализе результатов табл. 7.4 обращает на себя внимание тот факт, что с ростом концентрации вводимого в стекла диоксида церия доля ионов  $Ce^{4+}$  возрастает. По-видимому, это обусловлено тем, что одной и той же количественной добавки крахмала становится недостаточно для того, чтобы поддерживать в стеклах с большей концентрацией  $CeO_2$  (стекла 3 и 4) относительную концентрацию ионов  $Ce^{3+}$  на том же уровне, что и в стеклах с меньшей концентрацией диоксида церия (стекла 1 и 2).

Изменение относительных концентраций  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  в ряду восстановленных стекол (табл. 7.4, стекла 1 – 4) наиболее наглядно проявляется в отклонении от закона Бугера – Ламберта – Бера реальных концентрационных зависимостей показателей поглощения в полосах  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  (рис. 7.7, кривые 2 и 3, соответственно).

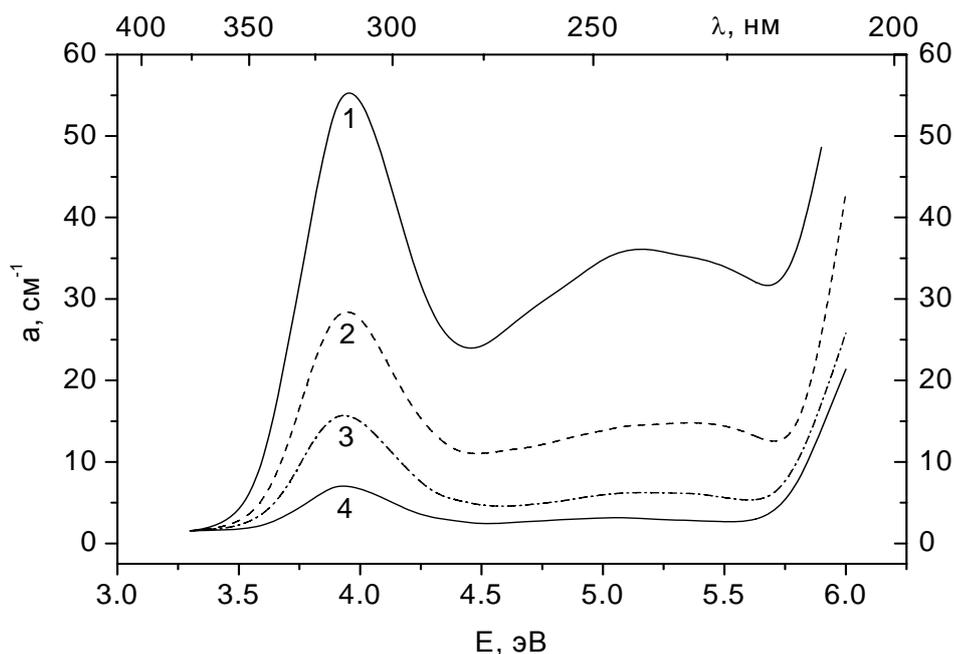


Рис. 7.6. Спектры поглощения восстановленных натриевокальциево-силикатных стекол с 0.20 (1), 0.10 (2), 0.05 (3) и 0.05 (4) мол. %  $\text{CeO}_2$ .

Таблица 7.4. Абсолютные [ $n$  и  $N$  ( $10^{18}\text{см}^{-3}$ )] и относительные концентрации церия в силикатных стеклах.

Номер стекла	$\text{CeO}_2$ , мол. %	Расчет по спектрам					Расчет $N$ по синтезу
		$n_{\text{Ce}^{3+}}$	$n_{\text{Ce}^{4+}}$	$n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}}$	$\frac{n_{\text{Ce}^{3+}}}{n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}}}$	$\frac{n_{\text{Ce}^{4+}}}{n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}}}$	
1	0.02	4.52	0.25	4.77	0.947	0.053	4.92
2	0.05	11.90	0.67	12.57	0.947	0.053	12.30
3	0.10	23.50	1.48	24.98	0.941	0.059	24.60
4	0.20	44.10	5.20	49.30	0.894	0.106	49.20
5	0.05	7.26	5.31	12.57	0.570	0.430	12.30
K108	0.19	24.80	23.30	48.10	0.520	0.480	44.50

Как видно из табл. 7.4, соотношение  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  одинаково только для стекол 1 и 2, т. е. только для них названный закон соблюдается для обеих валентных форм церия. Если теперь аппроксимировать зависимости  $a = f([\text{CeO}_2])$  в полосах поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , имеющие место для стекол 1 и 2, на всю область концентраций  $\text{CeO}_2$  (кривые 2 и 3 на рис. 7.7), то можно заметить, что по мере увеличения содержания  $\text{CeO}_2$  нарастание

поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  (кривая 2) начинает отставать, а нарастание поглощения  $\text{Ce}^{4+}$  (кривая 3) опережать таковые для случая соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера (кривые 1 и 4). Важно отметить, что такие отклонения от названного закона для стекол с 0.10 и 0.20 мол. %  $\text{CeO}_2$  связаны следующим соотношением:

$$\frac{|\Delta a_{\text{Ce}^{4+}}|}{|\Delta a_{\text{Ce}^{3+}}|} = 5.3, \quad (7.19)$$

откуда мы снова получаем соотношение между величинами  $\sigma_{\text{Ce}^{4+}}$  и  $\sigma_{\text{Ce}^{3+}}$ , полностью совпадающее с соотношением (7.15). Это обстоятельство также служит подтверждением надежности установления сечений поглощения церия в разных валентных формах.

При изучении процессов фотоперезарядки церия в стекле необходимо, по-видимому, различать две существенно разные с точки зрения фотохимических процессов и роли в них церия спектральные области. Во-первых, это область края фундаментального поглощения стекла, при возбуждении в которой в стекле генерируются электронно-дырочные пары. Церий в этом случае выполняет, по-видимому, ту же протекторную роль, что и при облучении стекла ионизирующим излучением. Во-вторых, это прежде всего интересующая нас область поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , которая перекрывается с областью прозрачности матрицы и при облучении в которой происходит фотоионизация  $\text{Ce}^{3+}$ .

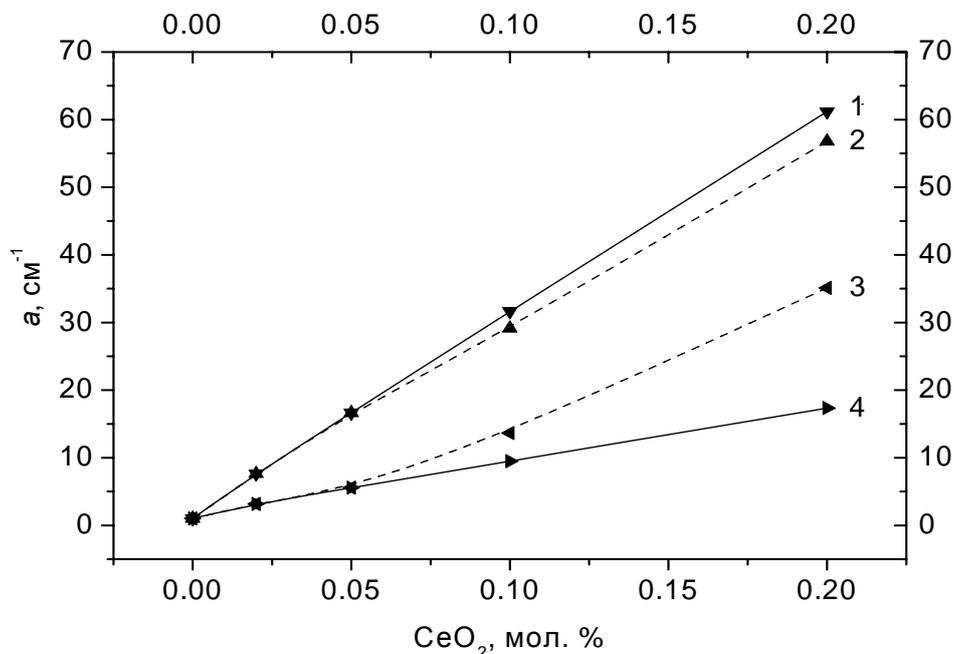
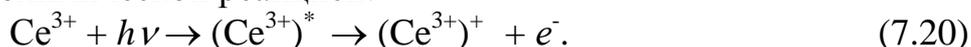


Рис. 7.7. Зависимость показателя поглощения при 3.96 и 5.15 эВ ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (1, 2) и  $\text{Ce}^{4+}$  (3, 4), соответственно, от концентрации диоксида

церия в натриевокальциевосиликатных стеклах, сваренных в восстановительных условиях, при соблюдении (1, 4) и отклонениях (2, 3) от закона Бугера – Ламберта – Бера.

Спектр поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в силикатном стекле простирается примерно от 3.2 эВ вплоть до границы фундаментального поглощения и, по-видимому, частично перекрывается с последним. Оказалось, что при облучении силикатного стекла во всей этой области реализуется фотоионизация  $\text{Ce}^{3+}$ , что подтверждается появлением, во-первых, фосфоресценции со спектром  $\text{Ce}^{3+}$ , а во-вторых, – наведенного поглощения. Для установления спектроскопических характеристик центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , возникающих в результате фотоокисления ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , проанализируем спектр наведенного поглощения, представленный на рис. 7.8, кривая 2. Для его регистрации силикатное стекло с 0.10 мол. %  $\text{CeO}_2$  облучалось УФ светом в полосу  $f-d$ -поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  с максимумом при 3.96 эВ. В процессе облучения часть ионов перезарядалась в соответствии с фотохимической реакцией:



В этом выражении звездочкой помечено возбужденное состояние ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , возникающее под действием УФ света ( $h\nu$ ). Такие возбужденные ионы могут отдать в матрицу стекла электрон ( $e^-$ ), превращаясь в примесные дырочные центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$ . В свою очередь электроны захватываются сначала преимущественно микропримесями  $\text{Fe}^{3+}$  (как и в случае фотоионизации  $\text{Tb}^{3+}$ ), а затем – предшественниками собственных электронных центров окраски  $E_2^-$  и  $E_4^-$ . Центры  $E_2^-$  при комнатной температуре распадаются за несколько минут, способствуя рекомбинационному исчезновению соответствующего числа центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , что сопровождается фосфоресценцией со спектром  $\text{Ce}^{3+}$ . По этой причине центры  $E_2^-$  можно не рассматривать при анализе стационарного спектра наведенного поглощения, представленного на рис. 7.8 кривой 2. Поскольку в области максимума полосы поглощения  $\text{Fe}^{3+}$  при 5.4 эВ сечение поглощения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  примерно на порядок превосходит таковое для центров  $(\text{Fe}^{3+})^-$  (ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , захвативших электроны), постольку перезарядка  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{Fe}^{3+})^-$  проявляется в спектре наведенного поглощения в виде просветления в полосе поглощения  $\text{Fe}^{3+}$  (на рис. 7.8 не показано). В отличие от этого появление в стекле центров  $E_4^-$  сопровождается приращением поглощения при 5.4 эВ (на рис. 7.8 также не показано). На определенной стадии облучения, когда перезарядка железа практически завершается и электроны начинают расходоваться только на образование собственных электронных центров окраски, просветление в полосе  $\text{Fe}^{3+}$  полностью компенсируется наведенным поглощением центров  $E_4^-$ . Именно для такого момента времени представлен спектр наведенного поглощения на рис. 7.8. Это позволяет в неискаженном виде получить высокоэнергетическое крыло спектра поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , по

которому в предположении о симметричности контура полосы поглощения восстанавливается и его низкоэнергетическое крыло (рис. 7.8, кривая 1). Следует отметить, что такая компенсация становится возможной потому, что, во-первых, концентрация микропримесей  $\text{Fe}^{3+}$  в исследуемом стекле мала, а во-вторых, полосы поглощения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и центров  $E_4^-$  в натриевосиликатном стекле практически совпадают по положению максимума и полуширине.

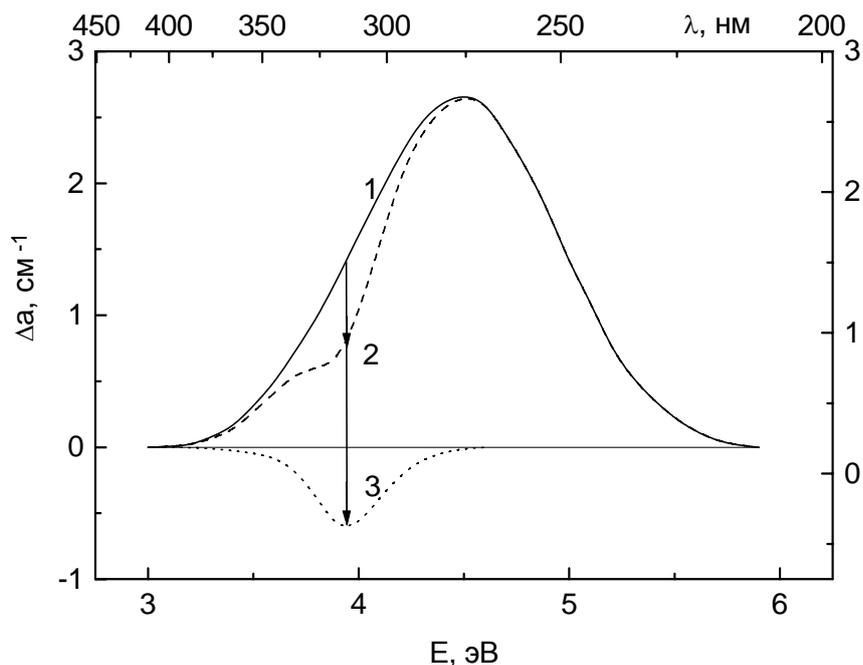


Рис. 7.8. Спектр наведенного поглощения (2) и его разложение на полосу поглощения примесных дырочных центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  (1) и полосу просветления ионов  $\text{Ce}^{3+}$  (3).

Как видно из рис. 7.8, центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$  обладают широкой полосой поглощения с максимумом при 4.5 эВ (кривая 1). В реально измеренном спектре 2 на низкоэнергетическом крыле этой полосы наблюдается провал (от кривой 1 до кривой 2). Спектр этого “провала”, равный разности спектров 1 и 2, изображен на рис. 7.8 кривой 3. Как по своему расположению, так и по полуширине он совпадает с полосой поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при 3.96 эВ (рис. 7.6). Это, очевидно, означает, что названный провал есть результат наложения на спектр поглощения образующихся центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  спектра просветления  $\text{Ce}^{3+}$ , обусловленного его фотоионизацией. Поскольку с каждым актом фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  появляется один центр  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , то сечения поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  и  $\text{Ce}^{3+}$  должны относиться друг к другу так же, как величина приращения  $\Delta a$  (4.5 эВ) НП в полосе 4.5 эВ (рис. 7.8, кривая 1) относится к величине

просветления  $\Delta\alpha$  (3.96 эВ) в полосе поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  при 3.96 эВ (рис. 7.8, кривая 3). С учетом этого соображения получаем, что

$$\sigma(\text{Ce}^{3+})^+ = 4.0 \sigma_{\text{Ce}^{3+}} = 11.2 * 10^{-18} \text{ см}^2. \quad (7.21)$$

Как видим,  $\sigma_{(\text{Ce}^{3+})^+} \neq \sigma_{\text{Ce}^{4+}}$ , хотя по величине заряда  $(\text{Ce}^{3+})^+$  и  $\text{Ce}^{4+}$  являются аналогами. По-видимому, такое различие спектроскопических свойств этих аналогов (табл. 7.5) свидетельствует о том, что эти центры находятся в стекле в разном кристаллическом поле. Как следует из этой таблицы, центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$  и  $\text{Ce}^{4+}$  различаются не только значениями  $\sigma$ , но и полушириной и положением полос их поглощения. При этом полоса поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , возникших в результате фотоокисления ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , сдвинута более чем на 0.6 эВ в сторону меньших энергий по сравнению со спектром поглощения стабильных ионов  $\text{Ce}^{4+}$ . В литературе полоса поглощения четырехвалентного церия рассматривается как полоса переноса заряда. Поскольку такие полосы сильно реагируют на изменение ближайшего окружения, то обнаруженное нами различие спектров поглощения изозарядных центров  $\text{Ce}^{4+}$  и  $(\text{Ce}^{3+})^+$  подтверждает то, что ближайшее окружение ионов  $\text{Ce}^{4+}$ , сформировавшееся в процессе синтеза стекла, отличается от такового центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , которое является равновесным для исходных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и не релаксирует к окружению, соответствующему новому заряду активатора. Это утверждение следует из того, что спектры поглощения примесных дырочных центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  качественно не изменяются даже по прошествии нескольких месяцев после облучения. Это и понятно, поскольку трудно себе представить, что количество и расположение лигандов – атомов немостикового кислорода, в поле которых находятся ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в стекле, – может быть изменено при комнатной температуре, поскольку структурная перестройка ближайшего окружения ионов церия возможна только в условиях малой вязкости вмещающей редкоземельные элементы матрицы стекла, т. е. тогда, когда стекло находится в расплавленном состоянии.

Таблица 7.5. Спектроскопические характеристики фото- и химически окисленного церия.

Центр	$E_{max}$ , эВ	$\Delta U$ , эВ	$\sigma$ , $10^{-18} \text{ см}^2$
$(\text{Ce}^{3+})^+$	4.48	1.05	11.2
$\text{Ce}^{4+}$	5.15	1.25	14.8

Возникает вопрос о влиянии центров окраски, образующихся при фотоперезарядке активатора поблизости от него, на спектральные свойства фотоперезаряженного активатора. На наш взгляд, описанные свойства активаторов в стабильной и метастабильной валентных формах обусловлены в первую очередь различием у них типа ближайшего

окружения, а не воздействием на перезарядившийся редкоземельный центр локализованных вблизи него собственных центров окраски. В самом деле, если бы центры окраски изменяли структуру высоких возбужденных состояний редкоземельных ионов, то следовало бы ожидать и обратного влияния типа добавки на спектры поглощения центров окраски, и тогда эти спектры в стеклах без добавок и с добавками, а также в стеклах с разными типами добавок различались бы. Однако таких различий обнаружить не удалось.

Теперь, пользуясь величиной  $\sigma_{(Ce^{3+})^+}$  и спектром  $I$  на рис. 7.8, находим, что в восстановленном стекле с 0.10 мол. %  $CeO_2$  под действием УФ света образовалось

$$n_{(Ce^{3+})^+} = \frac{2.26 * 2.31 cm^{-1}}{11.2 * 10^{-18} cm^{-2}} = 0.54 * 10^{18} * \frac{(Ce^{3+})^+}{cm^3}. \quad (7.22)$$

Это означает, что именно такое количество электронов в  $1 cm^3$  распределилось между ионами  $Fe^{3+}$  и предшественниками центров  $E_4^-$ . Поскольку  $\sigma_{Fe^{3+}} = 29.5 * 10^{-18} cm^2$  и  $\sigma_{E_4^-} = 8.8 * 10^{-18} cm^2$ , а поглощение центров  $E_4^-$  должно быть скомпенсировано просветлением в полосе поглощения микропримесей  $Fe^{3+}$ , то понятно, что концентрация образовавшихся центров  $E_4^-$  должна быть в 3.35 раза выше концентрации фотовосстановленного железа. С учетом этого получаем

$$n_{(Fe^{3+})^-} = 0.124 * 10^{18} cm^{-3}, \quad (7.23)$$

$$n_{E_4^-} = 0.416 * 10^{18} cm^{-3}, \quad (7.24)$$

откуда легко можно было бы установить величины десятичного показателя поглощения в максимумах полосы поглощения центров  $E_4^-$  и полосы просветления ионов  $Fe^{3+}$ , не представленных на рис. 7.8, чтобы не усложнять его:

$$\Delta a = \frac{0.124 * 10^{18} cm^{-3} * 29.5 * 10^{-18} cm^2}{2.31} = 1.6 cm^{-1}. \quad (7.25)$$

Так же можно установить концентрации центров окраски в стеклах с церием после их  $\gamma$ -облучения, поскольку полоса 4.5 эВ регистрируется и в спектрах  $\gamma$ -наведенного поглощения.

#### 7.4. Влияние железа на образование центров окраски в церийсодержащих силикатных стеклах

На рис. 7.9 представлены спектры исходного поглощения двух стекол, содержание церия в которых одинаково (0.05 мол. %  $CeO_2$ ), а концентрация  $Fe^{3+}$  различна. В первое стекло (кривая 1) железо вводилось специально в количестве 0.005 мол. %  $Fe_2O_3$ , а во втором стекле (кривая 2) оно находилось на уровне технологических микропримесей. Поглощение ионов  $Fe^{3+}$  в первом стекле описывается кривой 3. Несмотря на равную концентрацию ионов  $Ce^{3+}$  в этих двух стеклах при их облучении в полосу

поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  при 3.96 эВ в первом стекле в пределе перезаряжается почти в два раза больше ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , чем во втором. Это видно из рис. 7.10, на котором приведены кинетики накопления центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в названных стеклах. Поскольку концентрацию собственных электронных ловушек в них можно считать одинаковой (стекла синтезировались в одинаковых условиях и из одних и тех же реактивов), то причину указанных выше различий в предельных концентрациях перезаряженного церия следует, по-видимому, искать в различии концентраций примесных акцепторов электронов, т. е. ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

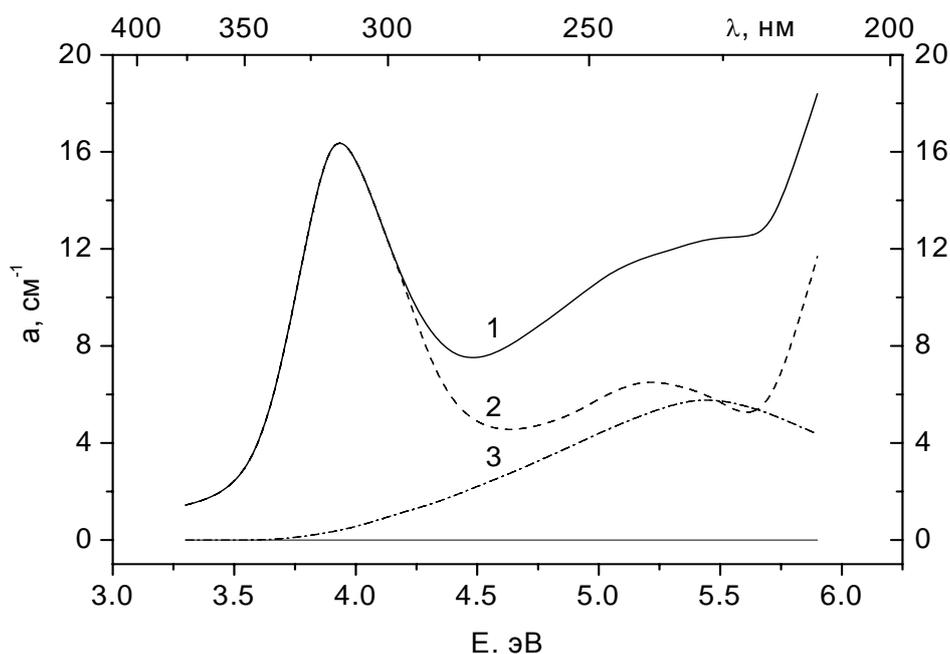


Рис. 7.9. Спектры поглощения стекол с 0.05 мол. %  $\text{CeO}_2$  и содержанием железа на уровне 0.005 мол.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1) или на уровне микропримесей (2).

Как было показано в исследованиях под руководством автора настоящего пособия, эффективность фотопереноса электрона между ионами добавок разного типа тем выше, чем меньше средние расстояния между примесными донорами и акцепторами электронов. Поскольку в нашем случае с ростом концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  такое уменьшение как раз и имеет место, то, очевидно, это обстоятельство и приводит к увеличению числа пар  $\text{Ce}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ , в которых может реализоваться фотоперенос электрона от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Fe}^{3+}$ . Последнее утверждение доказывается при сопоставлении спектров наведенного поглощения восстановленных церийсодержащих стекол с добавками железа и без них (рис. 7.11 и 7.12, кривые 1).

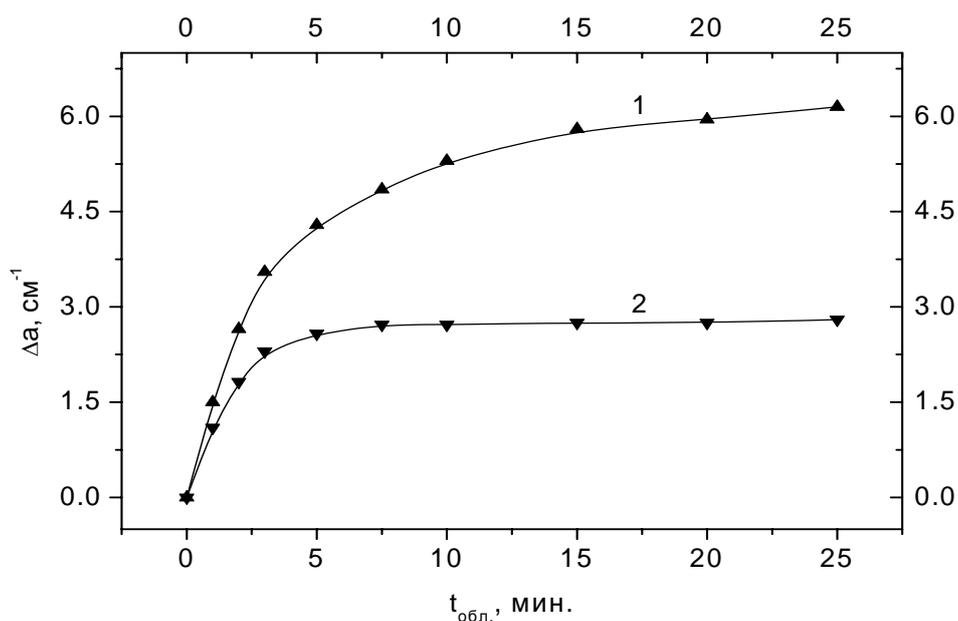


Рис. 7.10. Кинетика накопления примесных дырочных центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в стеклах с 0.05 мол. %  $\text{CeO}_2$  и содержанием железа на уровне 0.005 мол.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1) или на уровне микропримесей (2).

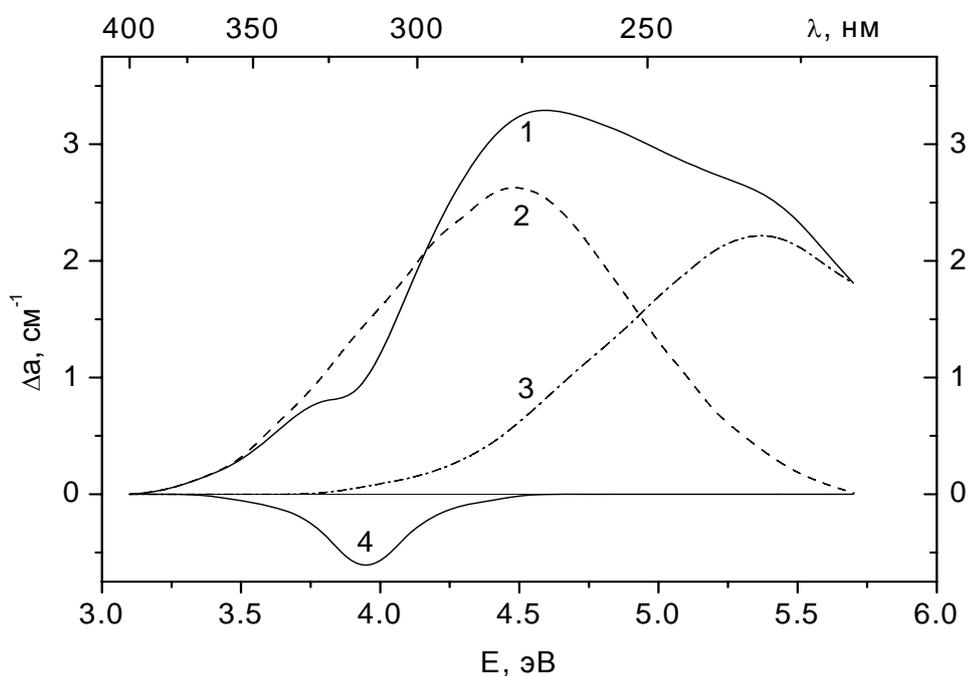


Рис. 7.11. Разложение спектра наведенного поглощения (1) восстановленного натриевокальциевосиликатного стекла с 0.05 мол. %  $\text{CeO}_2$  без добавок железа на элементарные компоненты: полосы поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  (2) и  $E_4^-$ -центров (3), а также полосу просветления  $\text{Ce}^{3+}$  (4).

В номинально чистом стекле (рис. 7.11) спектр наведенного поглощения (кривая 1) формируется полосами поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  (кривая 2) с максимумом при 4.5 эВ и  $E_4^-$ -центров (кривая 3) с максимумом при ~5.4 эВ, а также полосой просветления  $\text{Ce}^{3+}$  при 3.96 эВ (кривая 4). При фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  помимо  $E_4^-$ -центров в чистом стекле образуются и центры  $E_2^-$  с максимумом поглощения при 2.1 эВ, однако при 300 К они быстро распадаются. В стекле же с добавками железа в спектре наведенного поглощения (кривая 1), кроме названных полос, появляется полоса просветления  $\text{Fe}^{3+}$  (кривая 5 на рис. 7.12). Это просветление компенсирует наведенного поглощения в полосе поглощения центров  $E_4^-$ , из-за чего суммарное наведенное поглощение в области 5.4 эВ в стекле с железом (кривая 1 на рис. 7.12) становится пренебрежимо малым по сравнению с наведенным поглощением в области поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в отличие от стекла без железа (рис. 7.11), где величины  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  и  $\Delta a(5.4 \text{ эВ})$  близки друг к другу.

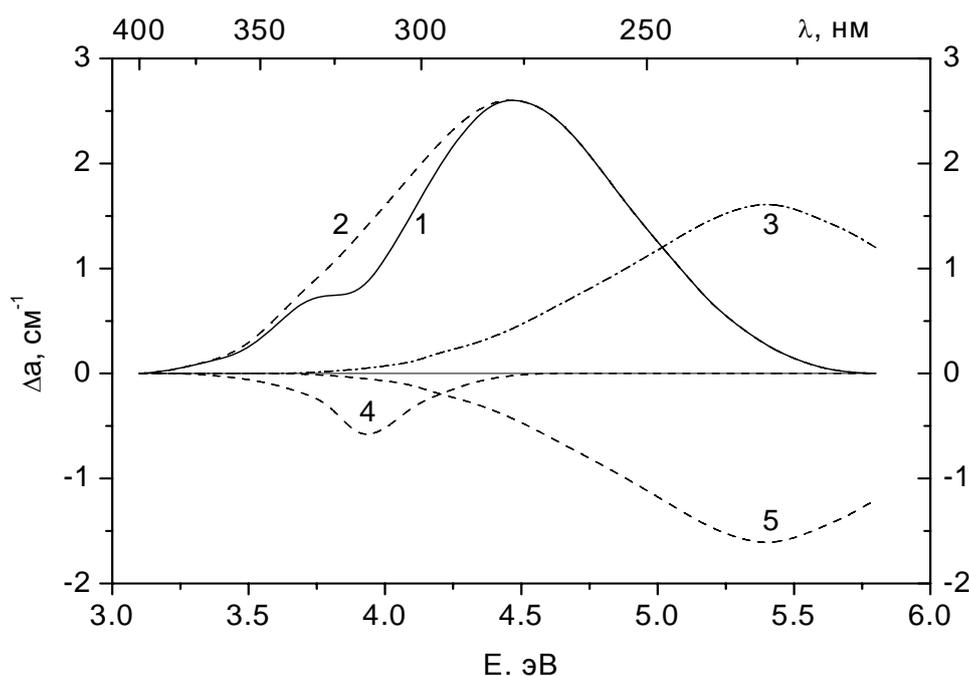


Рис. 7.12. Разложение спектра наведенного поглощения (1) восстановленного натриевокальциевосиликатного стекла с 0.05 мол. %  $\text{CeO}_2$  с добавками железа на элементарные компоненты: полосы поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  (2) и  $E_4^-$ -центров (3), а также полосы просветления  $\text{Ce}^{3+}$  (4) и  $\text{Fe}^{3+}$  (5).

Влияние железа на эффективность фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  проявляется более наглядно при переходе от восстановленного стекла с церием и

железом к окисленному. При сравнении исходных спектров поглощения таких стекол обращает на себя внимание то, что интенсивность поглощения в области 5.4 эВ в окисленном стекле (рис. 7.13, кривая 1) существенно выше, чем в стекле восстановленном (рис. 7.9, кривая 1). Поскольку концентрация железа в шихте обоих стекол была одинакова, то отмеченное различие в спектрах поглощения говорит о том, что в первом стекле концентрация ионов  $Fe^{3+}$  выше, чем во втором. Следствием этого является различие вида спектров наведенного поглощения в области поглощения  $E_d^-$ -центров и ионов  $Fe^{3+}$ , с одной стороны, и предельных уровней наведенного поглощения в области поглощения центров  $(Ce^{3+})^+$ , – с другой. При этом, поскольку в спектре наведенного поглощения окисленного стекла (рис. 7.13, кривая 2) отчетливо наблюдается просветление в области 5.4 эВ, то повышение предельной величины  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  с 6.2 (рис. 7.10, кривая 1) до 10.0 (рис. 7.14)  $\text{см}^{-1}$  при переходе от восстановленного стекла к окисленному естественно связать с тем, что при этом возрастает доля электронов, захватываемых ионами  $Fe^{3+}$ .

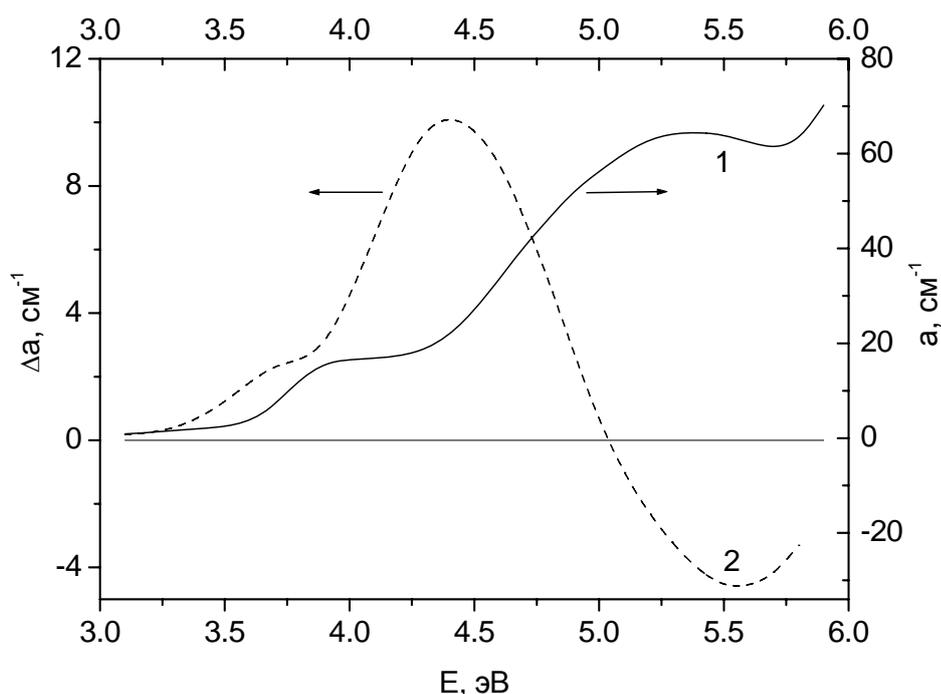


Рис. 7.13. Спектры исходного (1) и наведенного (2) поглощения в окисленном натриевокальциевосиликатном стекле с 0.05 мол. %  $CeO_2$  и 0.005 мол. %  $Fe_2O_3$ .

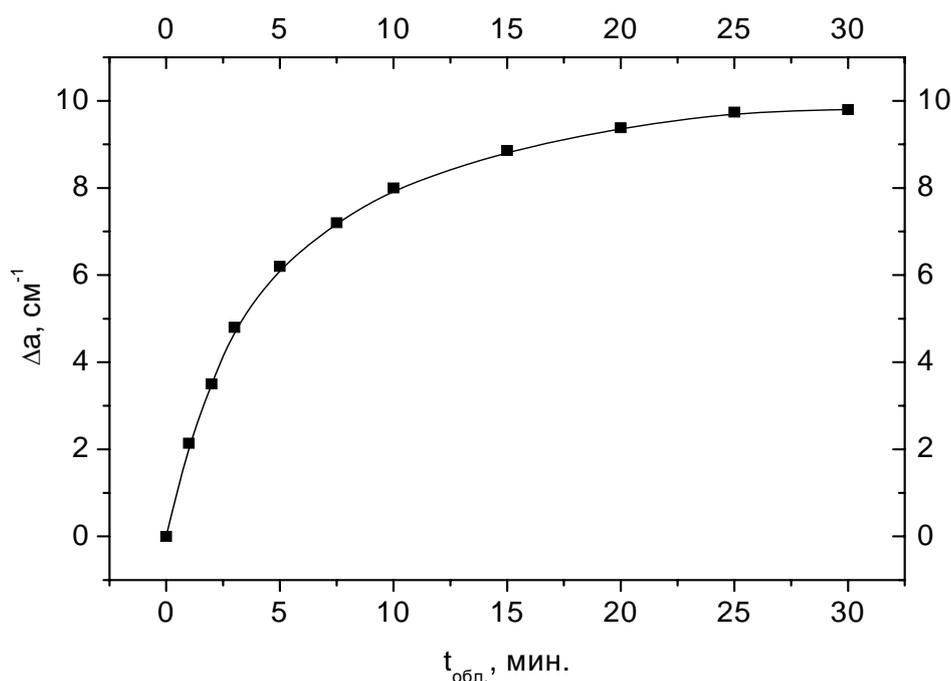


Рис. 7.14. Кинетика накопления примесных дырочных центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в окисленном натриевокальциевосиликатном стекле с 0.05 мол. %  $\text{CeO}_2$  и 0.005 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

При сопоставлении приведенных величин  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  для восстановленного и окисленного стекол следует иметь в виду то, что их соотношение не передает соотношения предельных концентраций центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в названных стеклах. В самом деле, если в восстановленном стекле измеряемая величина  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  равна амплитуде полосы поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , поскольку просветление железа полностью компенсируется поглощением  $\text{E}_4^-$ -центров (рис. 7.12), то в окисленном стекле она меньше амплитуды полосы центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ . Последнее обусловлено тем, что во-первых, в окисленном стекле существенно выше роль просветления железа в формировании спектра наведенного поглощения, а во-вторых, спектр этого просветления простирается практически до 3.75 эВ. Иными словами, в окисленном стекле предельная концентрация образующихся примесных дырочных центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  превышает таковую для восстановленного стекла более чем в  $10.0/6.2 = 1.62$  раза. При этом следует иметь в виду еще и то, что больший эффект в окисленном стекле обеспечивается меньшим исходным количеством  $\text{Ce}^{3+}$ . Действительно, расчет относительных концентраций церия в разных валентных формах, проведенный по методике, описанной в предыдущем разделе, показывает, что в окисленном стекле только 57% церия находится

в форме  $\text{Ce}^{3+}$ , тогда как в восстановленном стекле их доля в суммарной концентрации церия достигает почти 95%.

Чтобы установить связь между предельной концентрацией центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  и исходным содержанием  $\text{Ce}^{3+}$ , были проведены эксперименты по УФ облучению стекол, в которых концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  была одинаковой (кривая 3 рис. 7.15, а содержание  $\text{Ce}^{3+}$  различалось в 2 раза (кривые 2 и 1 рис. 7.15)). Как видно из рис. 7.16, в стекле с большей (0.10 мол. %  $\text{CeO}_2$ ) концентрацией  $\text{Ce}^{3+}$  (кривая 1) значение  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  примерно в два раза превосходит таковое для стекла с меньшим (0.05 мол. %  $\text{CeO}_2$ ) содержанием церия (кривая 2). Иными словами, повышение концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  в стекле с железом приводит к практически пропорциональному росту величины  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ . Кроме того, следует отметить, что качественно такой же результат наблюдается и в стеклах без железа, однако величина  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  в них значительно ниже, чем в стеклах с добавками железа.

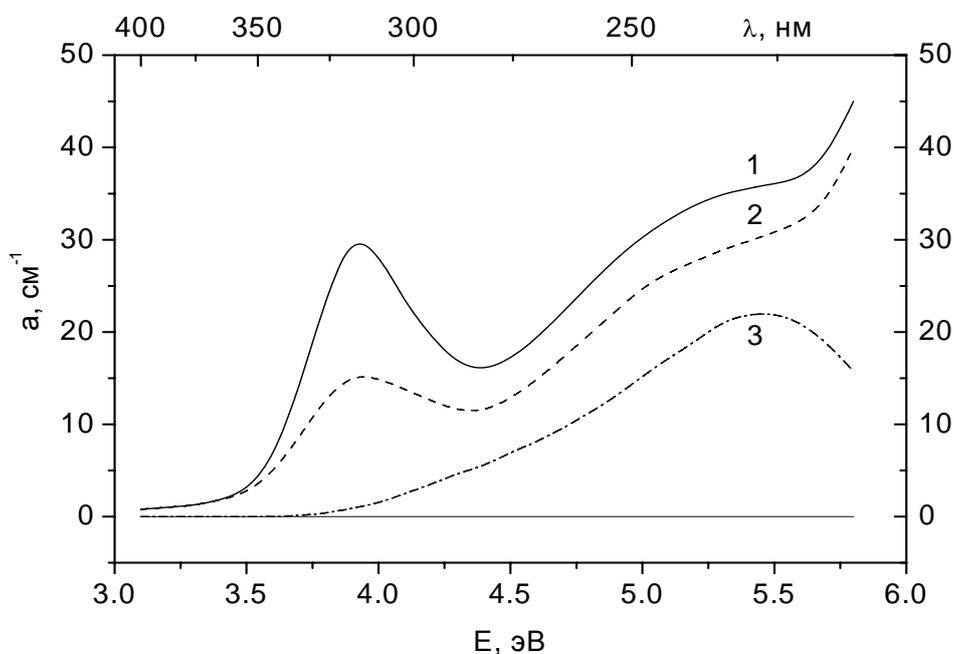


Рис. 7.15. Спектры поглощения в натриевокальциевосиликатных стеклах с 0.10 (1) и 0.05 (2) мол. %  $\text{CeO}_2$  и с равной концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (3).

Таким образом, можно констатировать, что в диапазоне концентраций  $\text{CeO}_2$  от 0 до 0.20 мол. % в чистых стеклах и от 0 до 0.10 мол.% в стеклах с добавками железа предельная концентрация центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , создаваемых за счет фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$ , пропорциональна исходной концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в стекле. Такой эффект имеет место, по-видимому, потому, что с ростом содержания  $\text{Ce}^{3+}$  в радиусе действия все большего числа электронных акцепторов, причем не только

примесных, но и собственных, появляются доноры электронов (ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ), вследствие чего во все увеличивающемся числе сочетаний “донор – акцептор” становится возможной реализация фотопереноса электрона, что и способствует накоплению центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  до все более высокого уровня.

Сводя воедино весь изложенный в настоящем разделе материал, мы приходим к выводу, что эффективность накопления примесных дырочных центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в модельных церийсодержащих стеклах в условиях их облучения УФ светом в полосу поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  тем выше, чем выше концентрация доноров электронов (ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ) и/или их наиболее распространенных примесных акцепторов (ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ).

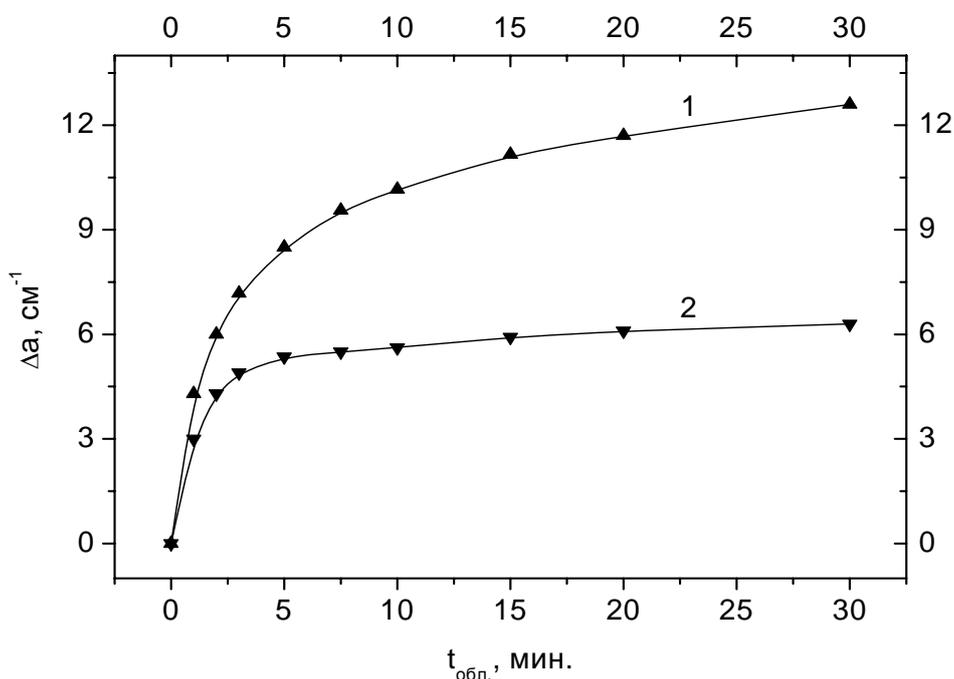


Рис. 7.16. Кинетика накопления примесных дырочных центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в натриевокальциевосиликатных стеклах с 0.10 (1) и 0.05 (2) мол. %  $\text{CeO}_2$  и с равной концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 7.5. Изучение кинетики накопления центров окраски в стекле К108 при УФ и $\gamma$ -облучении

С учетом факторов, влияние которых на закономерности фотохимических процессов было установлено при исследовании модельных стекол, можно проанализировать результаты экспериментов по УФ облучению промышленного радиационно-стойкого стекла К108. Исходный спектр поглощения этого стекла и его разложение на составляющие компоненты изображен на рис. 7.17.

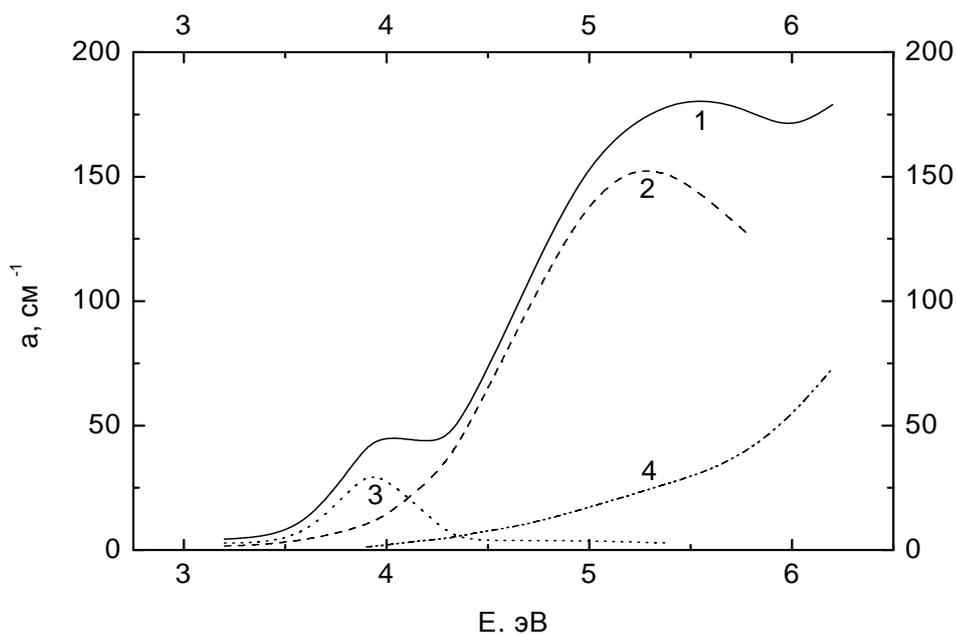


Рис. 7.17. Спектр поглощения стекла K108 (1) и его разложение на составляющие компоненты – полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{4+}$  (2),  $\text{Ce}^{3+}$  (3) и  $\text{Fe}^{3+}$  (4).

Спектр наведенного поглощения стекла K108 по своей форме близок к аналогичному спектру окисленного модельного стекла с церием и железом (рис. 7.13, кривая 2), различия сравниваемых спектров носят количественный характер и обусловлены тем, что в стекле K108 по сравнению с модельным стеклом выше концентрация как церия, так и железа. Для оценки поглощения примесей  $\text{Fe}^{3+}$  в стекле K108 измерялся спектр поглощения стекла K8 – оптического аналога стекла K108. При этом считалось, что содержание ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в стеклах K8 и K108 одинаково, поскольку они варятся в одинаковых условиях и из реактивов одинаковой квалификации чистоты. Оказалось, что примесное поглощение в стекле K8 характеризуется величиной  $\Delta a(5.4 \text{ эВ}) \approx 30 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку для этого стекла регистрировался интенсивный сигнал ЭПР с  $g \approx 4.27$ , то названное выше примесное поглощение было приписано микропримесям  $\text{Fe}^{3+}$ .

Кинетика накопления центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в стекле K108 при его облучении УФ светом описывается кривой 1 на рис. 7.18. Видно, что показатель наведенного поглощения в полосе этих центров в пределе достигает  $25 \text{ см}^{-1}$ , что по крайней мере в 2 раза выше тех значений  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ , которые наблюдались в случае модельных стекол. Поскольку наведенное поглощение в области максимума поглощения  $E_4^-$ -центров и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в случае УФ облучения стекла K108 отрицательно на протяжении всего эксперимента (кривая 3 рис. 7.18), то можно считать, что в стекле имеется достаточно высокая концентрация примесей  $\text{Fe}^{3+}$ ,

которые и восстанавливаются при фотоокислении церия. Именно это обстоятельство и обуславливает повышение уровня предельной концентрации  $(\text{Ce}^{3+})^+$  при переходе от модельных стекол с церием и железом к промышленному стеклу К108. С другой стороны, повышению названного уровня способствует и то, что в стекле К108 выше, чем в упомянутых модельных стеклах, и концентрация  $\text{CeO}_2$  (0.19 мол. %).

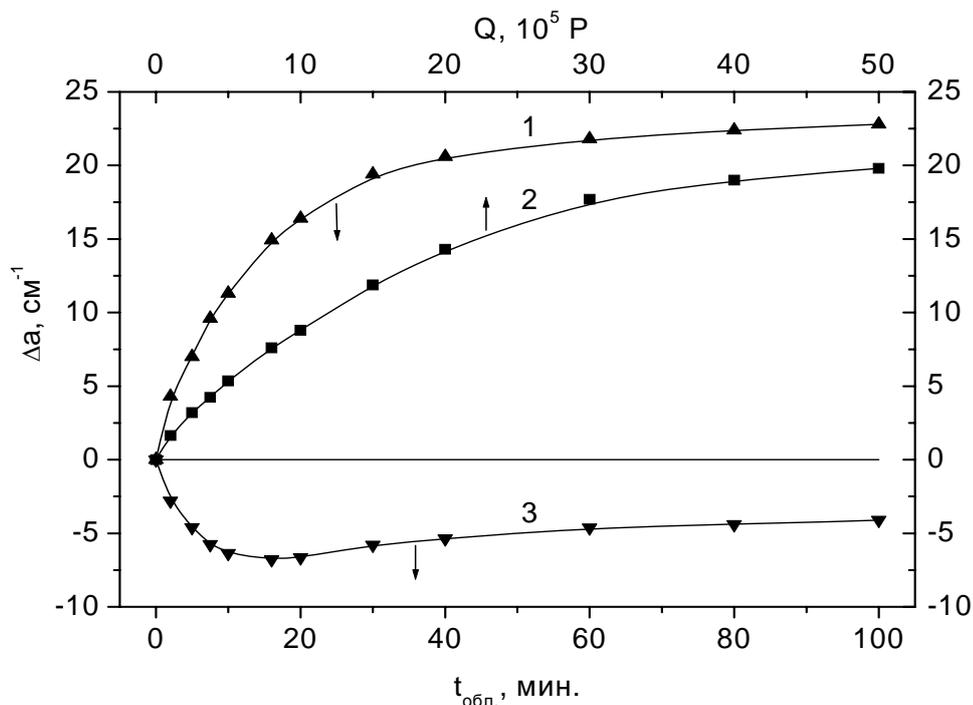


Рис. 7.18. Зависимость показателей наведенного поглощения в области 4.5 (1 и 2) и 5.4 (3) эВ от длительности УФ (1 и 3) или дозы  $\gamma$ -облучения (2) стекла К108.

Как видно из рис. 7.18, кривые 1 и 3, наиболее эффективно восстановление железа реализуется на начальных стадиях облучения, когда по мере нарастания показателя наведенного поглощения в полосе центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  (кривая 1) увеличивается величина просветления  $\Delta a(5.4 \text{ эВ})$  в области 5.4 эВ (кривая 3). Перезарядка  $\text{Fe}^{3+}$  на этих стадиях фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  подтверждается не только появлением просветления в области 5.4 эВ, но и методом ЭПР (кривая 2 на рис. 7.19): с ростом экспозиции увеличивается доля перезаряженного железа  $P(\text{Fe}^{3+})$ .

На некоторой стадии облучения, когда  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  приближается к  $15 \text{ см}^{-1}$ , снижение  $\Delta a(5.4 \text{ эВ})$  замедляется, затем прекращается, и на последующих стадиях облучения наблюдается уже рост величины  $\Delta a(5.4 \text{ эВ})$ . Поскольку с этого момента перестает увеличиваться и степень перезарядки железа (кривая 2 на рис. 7.19), то можно полагать, что, когда  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  достигает по величине  $15 \text{ см}^{-1}$ , перезарядка железа завершается,

и на последующих стадиях УФ облучения электроны, отрываемые квантами УФ света от ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , расходуются уже только на образование  $E_4^-$ -центров, хотя в стекле остается еще достаточно много непerezаряженных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (как следует из рис. 7.19, кривая 2, в пределе при УФ облучении стекла К108 Perezаряжается не более 12% ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющих в стекле). Такой результат объясняется тем, что при  $E_g = 3.96$  эВ энергия электрона  $\Delta E$  в зоне проводимости, приобретаемая им в результате фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$ , очень низка, она не превышает 0.06 эВ. Из-за малости энергии длина пробега электрона оказывается меньше среднего расстояния между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , что и не позволяет добиться полной Perezарядки  $\text{Fe}^{3+}$ .

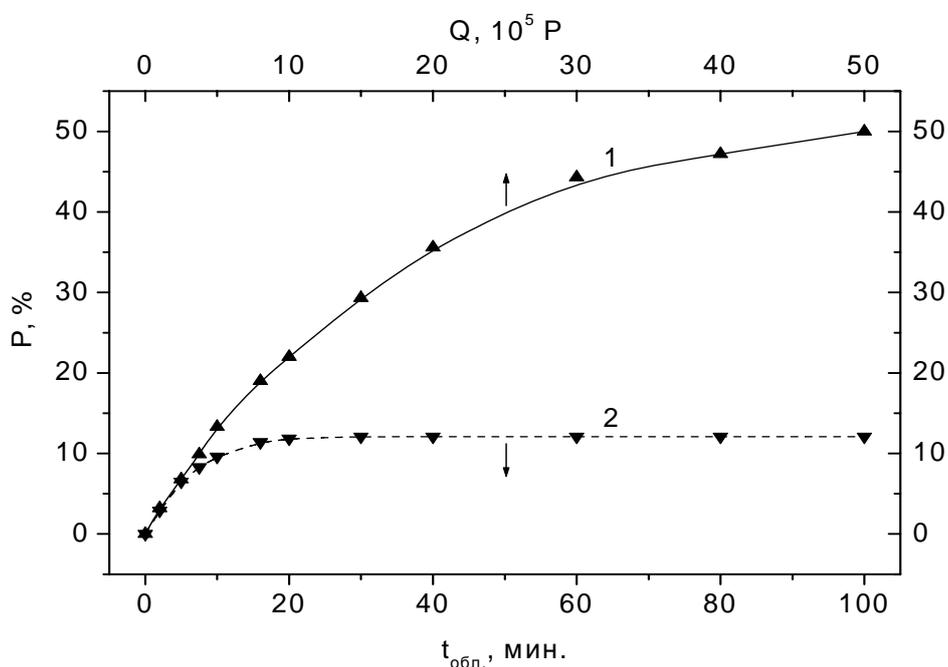
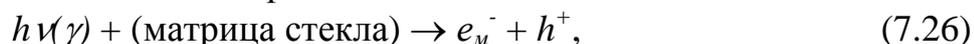


Рис. 7.19. Зависимость степени Perezарядки ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от дозы  $\gamma$ -облучения (1) или от длительности УФ облучения (2).

То, что причина низкой степени Perezарядки железа при фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  светом с энергией квантов 3.96 эВ заключена в малости энергии электрона  $\Delta E = E_g - E_c$  в зоне проводимости, подтверждается экспериментами по облучению стекол с церием и железом светом с энергией квантов, превышающей 3.96 эВ. Оказалось, что на начальных стадиях облучения по мере увеличения  $\Delta E$  величина отношения  $\Delta a(5.4 \text{ эВ})/\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  для одного и того же стекла становится все больше, а зависимость  $\Delta a(5.4 \text{ эВ}) = f[\Delta a(4.5 \text{ эВ})]$  достигает экстремума при все более высоких значениях  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ . Представляется, что эти результаты убедительно говорят о том, что при увеличении  $\Delta E$  вероятность захвата

электронов ионами  $\text{Fe}^{3+}$  возрастает, приводя к росту предельной степени перезарядки  $\text{Fe}^{3+}$ . Следует, правда, отметить, что в отличие от модельных стекол для стекла К108 так и не удалось добиться полной перезарядки железа даже при  $\Delta E \approx 0.7$  эВ. Поскольку, однако, при всех величинах  $\Delta E > 0.06$  эВ накопление центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в этом стекле достигало уровней насыщения, то изложенные выше результаты указывают на то, что дальнейшую фотоперезарядку  $\text{Ce}^{3+}$  в стекле К108 лимитирует вовсе не концентрация электронных акцепторов, которые существовали в стекле еще до облучения (ионы железа, предшественники собственных электронных ЦО), а скорее всего создаваемые при облучении центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , которые по достижении определенной концентрации начинают перехватывать вновь создаваемые электроны и тем самым препятствуют дальнейшему накоплению центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  за счет фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$ . В пользу такого предположения свидетельствует еще одно обстоятельство, суть которого может быть понята из сравнения результатов облучения модельного окисленного стекла с церием и железом (рис. 7.14) и стекла К108 (рис. 7.18, кривая 1). Распределение церия по валентным формам в этих стеклах примерно одинаково (53% ионов церия в модельном стекле присутствует в виде  $\text{Ce}^{3+}$  и 43% - в виде  $\text{Ce}^{4+}$ , а для стекла К108 52% и 48%, соответственно), при этом абсолютная концентрация  $\text{Ce}^{3+}$  в К108 примерно в 3.5 раза выше, чем в модельном стекле. А выше уже отмечалось, что предельная концентрация центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  пропорциональна исходной концентрации  $\text{Ce}^{3+}$ . С учетом соотношений концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  в этих двух стеклах можно, казалось бы, ожидать, что величина  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  для стекла К108 будет достигать в пределах  $35 \text{ см}^{-1}$ , поскольку для модельного стекла оно равно  $10 \text{ см}^{-1}$  (рис. 7.14). В действительности же ни в одном эксперименте по УФ облучению стекла К108 величина показателя наведенного поглощения в полосе центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  не превысила  $25 \text{ см}^{-1}$ . По этой причине можно считать, что фотоперенос электрона в системе  $\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{e^-} (\text{Ce}^{3+})^+$  становится доминирующим, когда отвечающая указанному предельному значению  $\Delta a(4.5 \text{ эВ}) = 25 \text{ см}^{-1}$  концентрация центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  достигает  $5.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Многие закономерности образования центров окраски в стеклах с церием, выявленные при облучении стекла УФ светом, обнаруживаются и в случае воздействия на такие стекла  $\gamma$ -излучения, при этом, исходя из качественного подобия спектров наведенного поглощения при облучении стекла УФ светом и  $\gamma$ -квантами, можно говорить о том, что  $\gamma$ -кванты создают в стекле те же центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , что и кванты УФ света. Такие примесные центры окраски могут быть образованы по двум принципиально различающимся механизмам, описываемым следующими радиационно-химическими реакциями:





В рамках первого – дырочно-акцепторного – механизма предполагается (реакция 7.27), что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  захватывают дырки ( $h^+$ ), которые наряду с электронами ( $e_m^-$ ) образуются в матрице стекла при ее взаимодействии с  $\gamma$ -квантами ( $h\nu(\gamma)$ ) в реакции 7.26. Именно этот механизм лежит в основе традиционного объяснения протекторного действия церия, проявляющегося в понижении интенсивности поглощения собственных дырочных центров окраски в церийсодержащих стеклах по сравнению со стеклом без церия. Однако может быть предложен и второй – электронно-рекомбинационный – механизм (реакция 7.28), в соответствии с которым ионы  $\text{Ce}^{3+}$  при облучении стекла  $\gamma$ -квантами переходят в возбужденное состояние  $(\text{Ce}^{3+})^*$  и затем ионизируются, рождая центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$ . Появляющиеся в результате такой ионизации электроны ( $e_u^-$  в реакции 7.28) захватываются либо предшественниками собственных электронных центров окраски, либо ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , либо собственными дырочными центрами окраски. Понятно, что в последнем случае концентрация собственных дырочных центров окраски будет снижаться по сравнению с бесцериевым стеклом. Иными словами, электронно-рекомбинационный механизм, так же как и дырочно-акцепторный, может объяснить протекторное действие церия при воздействии на стекло  $\gamma$ -излучения. При этом, если возможность захвата дырок ионами  $\text{Ce}^{3+}$  экспериментально никак не доказана, то в пользу способности  $\text{Ce}^{3+}$  ионизоваться существуют, как было только что показано, экспериментальные свидетельства. И все же для внесения ясности в вопрос о механизме протекторного действия церия требуются дополнительные исследования (речь об этом пойдет в главе 8).

Зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения при 4.5 эВ от экспозиционной дозы описывается кривой 2 рис. 7.18. Из этого рисунка видно, что в исследованном диапазоне доз величина  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  хоть и приближается к предельному значению, достигаемому при фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  (кривая 1), но не превосходит его даже при дозах, превышающих  $10^6 \text{ Р}$ . На наш взгляд, такое соотношение предельных значений  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  в случае УФ- и  $\gamma$ -облучения может служить дополнительным свидетельством в пользу электронно-рекомбинационного механизма протекции. В самом деле, выше уже высказывалось предположение, что при УФ облучении накопление центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  в стекле К108 лимитируется развитием процесса переноса электрона от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $(\text{Ce}^{3+})^+$ . Понятно, что такой перенос должен реализоваться вне зависимости от способа перевода  $\text{Ce}^{3+}$  в возбужденное состояние. В отличие от этого, если бы центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$  образовывались по дырочно-акцепторному механизму, то трудно было бы объяснить, почему

предельная концентрация центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  при  $\gamma$ -облучении стекла не может быть выше, чем при УФ облучении.

Отличительной особенностью воздействия на стекло  $\gamma$ -квантов является более высокая степень перезарядки железа (рис. 7.19, кривая 1). Из сравнения этой кривой с кривой 2 вытекает, что при  $\gamma$ -облучении стекла К108 в нем в пределе перезарядается примерно в 3 раза больше железа, чем при УФ облучении. Одна из причин такого различия может заключаться в том, что  $\gamma$ -кванты ионизуют не только ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , но и прежде всего ионы кислорода. О том, что такая ионизация имеет место, свидетельствует наличие в спектре наведенного поглощения  $\gamma$ -облученного стекла полос поглощения собственных дырочных центров окраски в видимой области спектра (см. рис. 8.1 и 8.2). Если измерения осуществлять на тонких (до 100 мкм) стеклах, то и методом абсорбционной спектроскопии – по просветлению в области поглощения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  – удастся показать, что степень перезарядки железа при  $\gamma$ -облучении значительно выше, чем в случае воздействия на стекло света ближнего УФ диапазона. Поскольку, как уже отмечалось, степень перезарядки железа увеличивается с ростом энергии электронов  $\Delta E$  в зоне проводимости, то можно, по-видимому, считать, что поток электронов, создаваемых в стекле под действием  $\gamma$ -квантов, обладает в среднем более высокой энергией, чем электроны  $e_u^-$ , получаемые при фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$  УФ светом с энергиями квантов из исследованного диапазона. Такую разницу в энергиях электронов, на наш взгляд, могут обеспечить только электроны  $e_m^-$ , отрываемые от центров ионизации матрицы, т. е. от ионов кислорода. Будучи захваченными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , эти электроны в стекле с церием, так же как и в стекле без церия, способствуют накоплению собственных дырочных центров окраски до гораздо более высокого уровня, чем в стеклах без железа. Эксперименты по  $\gamma$ -облучению стекол с постоянной концентрацией церия и варьируемой концентрацией железа показали, что, как и при УФ облучении, предельно достижимая интенсивность полосы поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  тем выше, чем выше содержание примесей  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### **7.6. Количественный аспект образования радиационных центров окраски в стеклах К8 и К108**

Полученные значения  $\sigma_{\text{Ce}^{3+}}$  и  $\sigma_{\text{Ce}^{4+}}$  были использованы для определения концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в промышленном стекле К108. Для этого было проведено разложение спектра поглощения этого стекла (рис. 7.17), который по своему виду напоминает спектр модельного окисленного стекла, на составляющие компоненты: полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Для моделирования спектров  $\text{Fe}^{3+}$  в стекле К108

был измерен спектр поглощения стекла К8 в предположении, что концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в стеклах К8 и К108 близки.

По интенсивностям полос  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  (31 и  $154 \text{ см}^{-1}$ , соответственно) и полученным нами значениям  $\sigma_{\text{Ce}^{3+}}$  и  $\sigma_{\text{Ce}^{4+}}$  были найдены абсолютные концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в стекле К108 (табл. 7.4). Как видно из таблицы, сумма  $n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}} = 48.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  несколько превышает значение  $N = 44.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Это различие может быть связано, во-первых, с тем, что в стекле К108 доля ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в суммарном поглощении железа из-за окисляющего действия церия выше, чем в стекле К8. По-видимому, если бы эту разницу концентраций  $\text{Fe}^{3+}$  в стеклах К8 и К108 можно было учесть, мы получили бы такое же соответствие величин  $(n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}})$  и  $N$  для стекла К108, как и для модельных стекол (стекол 1 – 5). Установить концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  в стекле К108 с помощью анализа спектра наведенного поглощения после  $\gamma$ -облучения, как это было сделано для стекла 5, не удастся, поскольку концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в промышленном стекле столь велика, что при его  $\gamma$ -облучении перезаряжается, по данным ЭПР спектроскопии, только часть примесей  $\text{Fe}^{3+}$ . Во-вторых, полученная нами разница между значениями  $(n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}})$  и  $N$  для боросиликатного стекла К108 может быть обусловлена тем, что для него были использованы значения  $\sigma$ , полученные для чисто силикатного стекла. В принципе из-за различия в составах у модельного и промышленного стекол можно ожидать различия в значениях  $\sigma$  и для ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и для ионов  $\text{Ce}^{4+}$ , поскольку  $5d$ -состояния ( $\text{Ce}^{3+}$ ) и состояния переноса заряда ( $\text{Ce}^{4+}$ ) очень чувствительны к составу активируемой матрицы.

Если, однако, совпадение величин  $(n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}})$  и  $N$  с точностью до 10 % признать приемлемым, тогда значениями  $\sigma$  для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , полученными в настоящей работе для натриевокальциевосиликатного стекла, можно пользоваться для анализа спектров исходного и наведенного поглощения не только модельных церийсодержащих стекол, но и промышленных радиационно-стойких стекол, близких по составу к стеклу К108. В качестве дополнительного аргумента, обосновывающего подобное допущение, можно привести совпадение таких параметров, как  $E_{\text{max}}$  и  $\sigma$  для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  в модельном натриевокальциевосиликатном стекле, с одной стороны, и в промышленном стекле К108, – с другой.

Теперь обратимся к количественным характеристикам перезарядки церия в радиационно-стойком стекле. Как показывают эксперименты, при дозе  $\gamma$ -облучения, равной  $5 \cdot 10^6 \text{ Р}$ , перезаряжается ~20% имеющихся в стекле ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Если учесть, что исходно стекло К108 содержит  $24.8 \cdot 10^{18}$  ионов  $\text{Ce}^{3+}/\text{см}^3$ , то получается, что воздействие  $\gamma$ -излучения с названной дозой приводит к перезарядке  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  ионов  $\text{Ce}^{3+}/\text{см}^3$ . При дальнейшем увеличении экспозиционной дозы величина степени

перезарядки церия,  $P(\text{Ce}^{3+})$ , может быть в незначительных пределах повышена, но она всегда остается меньше предельной степени перезарядки, достигаемой за счет фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$ . Эта предельная степень, как уже отмечалось в предыдущем разделе, близка к 25%.

Интересно отметить, что в стекле, рассчитанном на эксплуатацию при радиационных нагрузках до  $1 \cdot 10^5$  Р, указанной дозе соответствует степень перезарядки церия, не превышающая 2%. Это означает, что при этом перезарядается около  $0.5 \cdot 10^{18}$  ионов  $\text{Ce}^{3+}/\text{см}^3$  и что именно на такую величину сокращается количество собственных дырочных ЦО в стекле К108 по сравнению со стеклом К8. А поскольку при упомянутой дозе облучения интенсивность поглощения собственных дырочных центров окраски в видимой области спектра в стекле К108 примерно в 13 – 14 раз меньше, чем в стекле К8, то можно считать, что перезарядка  $0.5 \cdot 10^{18}$  ионов  $\text{Ce}^{3+}/\text{см}^3$  обеспечила снижение в те же 13 – 14 раз и концентрации собственных дырочных центров окраски в стекле К108. Используя эти данные, легко получить, что при дозе  $1 \cdot 10^5$  Р в стекле К8 образуется  $0.54 \cdot 10^{18}$  собственных дырочных центров окраски в  $1 \text{ см}^3$ , а в стекле К108 – только  $0.04 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Однако полные концентрации дырочных центров окраски (собственных и примесных) в обоих стеклах одинаковы и равны  $0.54 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Понятно, что этой же величине в сравниваемых стеклах равны и концентрации электронных центров окраски. Тогда при дозе  $1 \cdot 10^5$  Р в стеклах К8 и К108 суммарная концентрация центров окраски разного типа достигает  $1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Зная эту величину, можно попытаться оценить радиационный выход ЦО,  $\eta(\gamma)$ , в пересчете на один поглощенный  $\gamma$ -квант. Для определения количества поглощенных  $\gamma$ -квантов надо знать натуральный линейный коэффициент ослабления  $\gamma$ -излучения,  $\mu$ , а также соотношение между дозой и потоком  $\gamma$ -квантов, создающих ее. Величину  $\mu$  можно найти на основе данных по массовым коэффициентам поглощения  $\gamma$ -излучения атомами, по составу стекла и его плотности (речь об этом пойдет в главе 9). Расчеты, выполненные для стекол К8 и К108 для случая  $\gamma$ -квантов  $\text{C}_0^{60}$  ( $E \approx 1.25$  МэВ) дают близкие друг к другу значения  $\mu \approx 0.140 \text{ см}^{-1}$ . Тогда для случая тонкого образца ( $\mu l < 0.15$ ) поглощенная доза,  $Q_{\text{погл}}$ , может быть определена по формуле:

$$Q_{\text{погл}} = Q_{\text{эксн}} [1 - \exp(-\mu l)], \quad (7.29)$$

где  $Q_{\text{эксн}}$  – экспозиционная доза, а  $l$  – толщина в см. Для  $Q_{\text{эксн}} = 1 \cdot 10^5$  Р,  $\mu = 0.140 \text{ см}^{-1}$  и  $l = 1$  см получаем  $Q_{\text{погл}} = 0.13 \cdot 10^5$  Р. Далее, используя соотношение

$$W = \mu_e * F * E \quad (7.30)$$

между мощностью дозы  $W$ , коэффициентом поглощения излучения сухим воздухом  $\mu_e$ , плотностью потока  $\gamma$ -квантов  $F$ , и их энергией  $E$ , находим, что в случае  $\text{C}_0^{60}$  мощность дозы в 1 Р/с обеспечивается плотностью

потока, равной  $1.63 \cdot 10^9$   $\gamma$ -квантов/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ . Таким образом, можно считать, что при дозе  $1 \cdot 10^5$  Р стекло К108 толщиной 1 см поглощает  $21 \cdot 10^{12}$   $\gamma$ -квантов. Тогда квантовый радиационный выход (число образовавшихся центров окраски на один поглощенный  $\gamma$ -квант)  $\eta(\gamma) = 5.2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ . Повышая дозу облучения, можно обеспечить выход кривой кинетики накопления центров окраски на уровень насыщения, который наблюдается при дозе  $\sim 5 \cdot 10^6$  Р и которому будет соответствовать предельная концентрация центров, примерно на порядок превышающая приведенную выше оценку для дозы  $1 \cdot 10^5$  Р и достигающая  $1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При этом  $\eta(\gamma) = 1.06 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ , что почти в 5 раз меньше, чем выход при дозе  $1 \cdot 10^5$  Р. Падение вычисляемой величины  $\eta(\gamma)$  с ростом дозы, по-видимому, означает, что в ходе облучения все меньшая и меньшая доля энергии первичного возбуждения тратится на накопление центров окраски, а все возрастающая ее часть расходуется на перенос новых порций электронов, возникающих в матрице стекла при ионизации  $\text{Ce}^{3+}$  или атомов кислорода, к собственным и примесным дырочным центрам окраски. Иными словами, если считать, что при дозе  $1 \cdot 10^5$  Р почти вся энергия поглощенных  $\gamma$ -квантов тратится на образование и накопление центров окраски, то в случае дозы  $5 \cdot 10^6$  Р мы вынуждены признать, что на это расходуется только 20% от суммарной энергии  $\gamma$ -квантов, а 80% обеспечивают упомянутый перенос электронов к дырочным центрам собственного и примесного типа.

В радиационной химии эффективность процессов создания центров окраски часто характеризуется величиной  $G(100 \text{ эВ})$ , равной числу атомов, молекул или химических связей, испытавших изменения при поглощении 100 эВ энергии первичного излучения. Для многих химических реакций, протекающих под действием излучения,  $G(100 \text{ эВ}) \approx 3$ . Для исследуемых нами стекол К8 и К108 эта величина, вычисленная для начального этапа облучения, когда имеет место в основном накопление центров окраски, равна 2.1. Иными словами, создание одной электронно-дырочной пары в названных стеклах требует  $\sim 50$  эВ поглощенной энергии, а не  $\sim 34$  эВ, как, например, в случае воздуха, где, как и в стекле, ионизируется преимущественно кислород. Причины такого различия в величинах  $G(100 \text{ эВ})$  могут заключаться либо в наличии в стекле упоминавшихся каналов переноса вновь создаваемых электронов к уже имеющимся собственным или примесным дырочным центрам окраски, либо в затрудненности транспорта носителей зарядов по объему стекла, вызванной неупорядоченностью его структуры. Для получения более адекватного объяснения различия  $G(100 \text{ эВ})$  для стекла и воздуха требуются, очевидно, дополнительные исследования.

## Глава 8. МЕХАНИЗМЫ ПРОТЕКТОРНОГО ДЕЙСТВИЯ ЦЕРИЯ В РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ СТЕКЛАХ

Как уже отмечалось, ионизирующее излучение создает в матрице стекла собственные электронные и дырочные центры окраски. Последние доставляют наибольшую неприятность с точки зрения практического использования стекла в оптическом приборостроении специального назначения, поскольку прежде всего они обладают полосами поглощения в видимой области спектра. Предельно достижимая концентрация этих центров может существенно возрасти при попадании в стекло примесей  $\text{Fe}^{3+}$ .

Эффективность образования названных центров окраски может быть, однако, существенно понижена введением в стекло церия. В литературе его протекторное действие связывают с тем, что, будучи элементом переменной валентности, церий под действием излучения способен перезаряжаться, уменьшая с каждым актом перезарядки количество собственных центров окраски на единицу. Наибольший интерес с практической точки зрения представляет перезарядка  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^+$ , поскольку именно она препятствует накоплению собственных дырочных центров окраски. Относительно механизма перезарядки  $\text{Ce}^{3+}$ , а следовательно, и механизма его протекторного действия единая точка зрения отсутствует. Существует мнение, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  переходят в состояние  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , перехватывая несущие единичный положительный заряд дырки и понижая тем самым вероятность образования собственных дырочных центров окраски. Наряду с таким – дырочно-акцепторным – механизмом протекции может быть, однако, предложен и другой, а именно электронно-рекомбинационный, в соответствии с которым ионы  $\text{Ce}^{3+}$  при действии на стекло квантов фотонного излучения ионизируются до состояния  $(\text{Ce}^{3+})^+$ . Появляющиеся в результате такой ионизации электроны захватываются собственными дырочными центрами окраски, способствуя исчезновению последних в ходе рекомбинации.

При сопоставлении двух названных механизмов протекции следует иметь в виду, что, если возможность захвата дырок ионами  $\text{Ce}^{3+}$  экспериментально никак не доказана, то способность  $\text{Ce}^{3+}$  ионизоваться, по крайней мере, под действием УФ света, может быть, как мы видели, легко подтверждена на опыте. Это обстоятельство, а также то, что подвижность дырок в силикатном стекле значительно ниже подвижности электронов, казалось бы, свидетельствует о большей степени обоснованности электронно-рекомбинационного механизма подавления собственных дырочных центров окраски по сравнению с дырочно-акцепторным. Вместе с тем до некоторого времени не доставало прямых экспериментальных доказательств существования одного необходимого звена в цепи процессов, которые, как представлялось, должны составлять физическую

основу электронно-рекомбинационного механизма протекторного действия  $\text{Ce}^{3+}$ . Речь идет о радиационно-стимулированном переносе электронов от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к собственным дырочным центрам окраски. В настоящем разделе описываются эксперименты автора пособия, доказывающие реализацию такого переноса электрона в силикатных стеклах с церием. Поскольку церий и железо по отдельности оказывают противоположное влияние на образование дырочных центров окраски, представлялось целесообразным исследовать их совместное действие на радиационные процессы в стекле.

### **8.1. Методика изучения фотопереноса электрона от ионов церия к собственным дырочным центрам окраски в силикатных стеклах**

Объектами исследования были модельные натриевокальциево-силикатные стекла состава (мол. %)  $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ , сваренные в различных окислительно-восстановительных условиях, а также оптическое радиационно-стойкое стекло К108 и его бесцериевый аналог – стекло К8. В модельные стекла вводилось до 0.20 мол. %  $\text{CeO}_2$  и 0.02 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Восстановительные условия синтеза обеспечивались добавками крахмала в шихту, окислительные – пропусканьем кислорода через расплав стекла. Для доказательства возможности радиационно-стимулированного переноса электрона от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к собственным дырочным центрам окраски в качестве действующего на стекло излучения был выбран УФ свет с энергией квантов 3.96 эВ из области fotocувствительности ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Для создания собственных дырочных центров окраски стекла предварительно облучались  $\gamma$ -квантами, при этом с практической точки зрения интерес представляли дырочные центры  $H_2^+$  и  $H_3^+$  с полосами поглощения при 2.8 и 2.0 эВ, поскольку только они поглощают свет в видимой области спектра. При подготовке стекол к изучению переноса электрона от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к названным собственным дырочным центрам окраски доза  $\gamma$ -облучения выбиралась такой, чтобы концентрация возникших центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  была заметно меньше предельно возможной (что допускало бы впоследствии еще и реализацию фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$ ), а интенсивность наведенного поглощения в полосах центров  $H_2^+$  и  $H_3^+$  была бы достаточной для их надежной регистрации как до, так и после воздействия УФ света на  $\gamma$ -облученное стекло.

Для того чтобы установить, может ли электрон под действием излучения переноситься от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к собственным дырочным центрам окраски, анализировались спектры наведенного поглощения облученных стекол. При этом было понятно, что возможны два случая. Так, если упомянутый перенос электрона возможен, то после оптического возбуждения  $\gamma$ -облученного стекла в его спектре наведенного поглощения должно одновременно обнаруживаться увеличение интенсивности поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  и уменьшение интенсивности полос

поглощения центров  $H_2^+$  и  $H_3^+$ , вызванное рекомбинацией последних с электронами, оторванными квантами УФ света от ионов  $Ce^{3+}$ . Если же – напротив – перенос электрона от  $Ce^{3+}$  к собственным дырочным центрам окраски не реализуется, то по мере накопления центров  $(Ce^{3+})^+$  при фотоионизации  $Ce^{3+}$  будет регистрироваться прирост наведенного поглощения в полосе электронных  $E_4^-$ -центров, а в случае стекол с примесями или добавками  $Fe^{3+}$  – еще и просветление в этой же области спектра, вызванное их фотостимулированным восстановлением.

## 8.2. Стимулированный излучением перенос электронов от ионов $Ce^{3+}$ к собственным дырочным центрам в стекле K108

Спектр наведенного поглощения стекла K108 после  $\gamma$ -облучения дозой  $3 \cdot 10^6$  Р представлен на рисунке 8.1 кривой 1. В области от 4.6 до 3.3 эВ этот спектр определяется в основном полосой поглощения центров  $(Ce^{3+})^+$  с максимумом при 4.5 эВ, а в спектральном диапазоне от 3.3 до 1.8 эВ – собственными дырочными ЦО  $H_2^+$  и  $H_3^+$ . При воздействии на  $\gamma$ -облученное стекло света с энергией квантов 3.96 эВ по мере увеличения экспозиции (рис. 8.1, кривые 2 и 3) наблюдается, с одной стороны, возрастание интенсивности полосы поглощения при 4.5 эВ, а с другой стороны, – уменьшение интенсивности полос поглощения  $H_j^+$ -центров, причем, как видно из рис. 8.1, кривые 1 и 3, интенсивность наведенного поглощения в видимой области спектра понизилась почти в 2 раза. Такая фотостимулированная эволюция спектра наведенного поглощения  $\gamma$ -облученного стекла со всей очевидностью доказывает реализуемость стимулированного излучением переноса электрона от ионов  $Ce^{3+}$  к  $H_j^+$ -центрам и свидетельствует о достаточно высокой эффективности этого процесса. Понятно, что последняя констатация носит лишь качественный характер. Для количественной же оценки эффективности переноса электрона от ионов  $Ce^{3+}$  к  $H_j^+$ -центрам необходимо учитывать все возможные каналы переноса электрона от ионов  $Ce^{3+}$ . Рассмотрим их более детально.

Во-первых, в стекле K108 электроны, поставляемые ионами  $Ce^{3+}$  в матрицу, эффективно захватываются технологическими примесями  $Fe^{3+}$ . Во-вторых, они захватываются собственными ловушками матрицы стекла. В ходе этих процессов образуются примесные  $[(Fe^{3+})^-]$  и собственные (в основном  $E_4^-$ ) электронные центры окраски. В-третьих, сравнительно большое содержание  $Fe^{3+}$  в исследуемом стекле, а также достаточно высокая стабильность названных электронных центров окраски при комнатной температуре довольно скоро приводят к достижению такого уровня концентрации примесных дырочных центров  $(Ce^{3+})^+$ , при котором становится эффективным перенос электрона еще и в системе  $Ce^{3+} \rightarrow (Ce^{3+})^+$ . И наконец, в-четвертых, акцепторами электронов могут быть и ионы  $Ce^{4+}$ . Однако доля электронов, расходуемых в конечном счете на

их радиационное восстановление, по-видимому, не может быть большой, поскольку центры  $(\text{Ce}^{4+})^-$  не отличаются высокой устойчивостью к излучению.

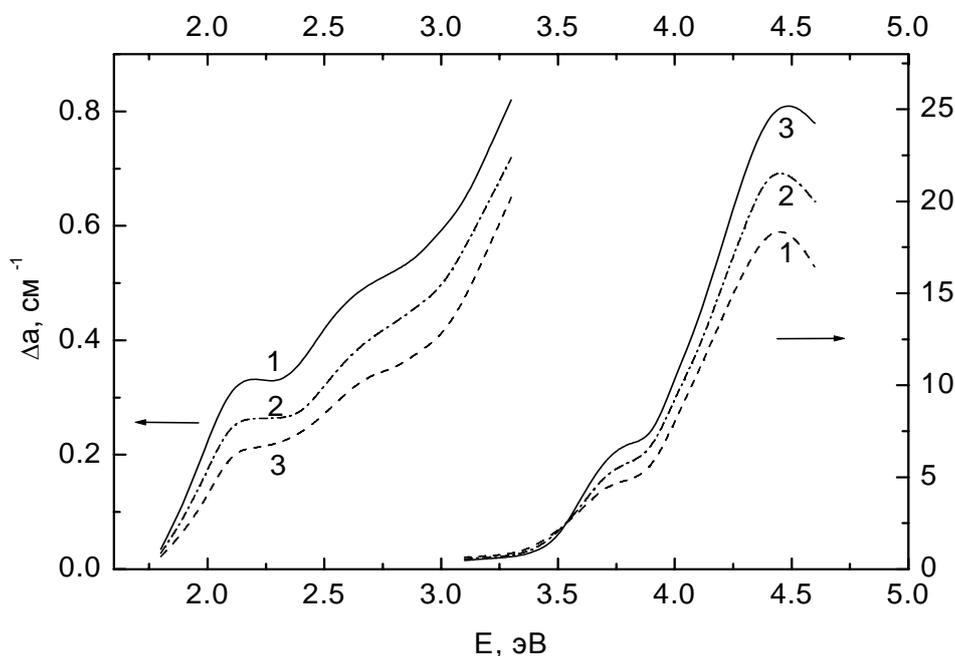
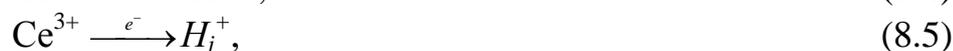


Рис. 8.1. Спектры наведенного поглощения стекла K108 после  $\gamma$ -облучения дозой  $3 \cdot 10^6$  Р (1) и дополнительного облучения УФ светом ( $E = 3.96$  эВ) в течение 10 (2) и 30 (3) минут.

Таким образом, с учетом данных, изложенных в настоящем разделе, можно констатировать, что в стекле с церием возможен перенос электрона по следующим каналам:



где символом  $E_k$  в (8.1) обозначены электронные ловушки – предшественники собственных электронных ЦО  $E_i^-$  ( $i = 1, 2, 4$ ).

Как показало изучение кинетики перезарядки  $\text{Ce}^{3+}$ , даже в том случае, когда мы имеем дело только с первыми двумя фотохимическими реакциями (8.1 и 8.2), отношение эффективности накопления центров  $E_4^-$ , с одной стороны, и центров  $(\text{Fe}^{3+})^-$  – с другой, со временем облучения не остается одинаковым, а сильно меняется: на одних стадиях облучения более эффективно протекает процесс фотовосстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $(\text{Fe}^{3+})^-$ , а на других – образование  $E_4^-$ -центров. По этой причине становится

понятным, что корректное количественное описание сразу пяти фотохимических процессов (8.1 - 8.5) представляет собой весьма сложную задачу, что не позволяет количественно оценить эффективность переноса электрона от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $H_j^+$ -центрам. Следует лишь указать, что процесс рекомбинационного уничтожения  $H_j^+$ -центров электронами, отрываемыми от ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , имеет естественное ограничение, связанное с достижением уже упоминавшейся предельной концентрации центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , при которой преобладающим становится межцериевый перенос электронов (реакция 8.5).

Как установлено в предыдущей главе, этой концентрации соответствует десятичный показатель поглощения в максимуме полосы центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , близкий к  $25 \text{ см}^{-1}$ . Нетрудно видеть, что интенсивность полосы при 4.5 эВ, представленной на рис. 8.1 кривой 3, как раз отвечает этой величине. По этой причине при экспозициях УФ облучения, превышающих 30 минут, никаких изменений спектра наведенного поглощения больше не обнаруживается, а следовательно, и никакого дальнейшего уменьшения интенсивности поглощения собственных дырочных центров окраски в видимой области спектра ожидать не приходится. По-видимому, для повышения эффективности рекомбинационного подавления  $H_j^+$ -центров желательно добиваться снижения суммарной концентрации электронных акцепторов. При этом проще и естественнее всего понизить концентрацию микропримесей  $\text{Fe}^{3+}$  – использованием ли особо чистых реактивов и тиглей, недопущением ли их загрязнения в процессе подготовки к варке, обеспечением ли должной атмосферы варочных печей, созданием ли восстановительных условий синтеза. Понижение концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ , очевидно, приведет сразу к двойному эффекту. Во-первых, в стекле под действием  $\gamma$ -излучения будет меньше наводиться собственных дырочных центров окраски, а во-вторых, будет резко уменьшена вероятность выхода концентрации центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  на упоминавшийся предельный уровень, а тем самым будет обеспечено и поддержание необходимого протекторного потенциала ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , т. е. их способности подавлять  $H_j^+$ -центры.

### **8.3. Сопоставление дырочно-акцепторного и электронно-рекомбинационного механизмов протекторного действия церия в стекле K108**

Рассмотрим теперь влияние концентрации электронных акцепторов на эффективность электронно-рекомбинационного механизма протекторного действия церия. Поскольку накопление собственных ( $H_j^+$ ) или примесных  $[(\text{Ce}^{3+})^+]$  дырочных центров окраски в силикатном стекле связано в основном с захватом электронов примесями  $\text{Fe}^{3+}$  и предшественниками  $E_4^-$ -центров, то возникает вопрос: что будет в результате  $\gamma$ -облучения стекла, если его предварительно облучить УФ

светом, ионизирующим ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ? Поскольку электроны, поставляемые ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , будут при этом расходоваться преимущественно на фотовосстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и образование  $E_4^-$ -центров, то понятно, что общая концентрация незаполненных электронных акцепторов в стекле воздействием УФ света может быть заметно понижена. Понизится ли при этих условиях эффективность окрашивания стекла под действием  $\gamma$ -квантов по сравнению со стеклом, не подвергнутым предварительному УФ облучению? Для ответа на этот вопрос был поставлен эксперимент со стеклом К108, результаты которого отражены на рис. 8.2.

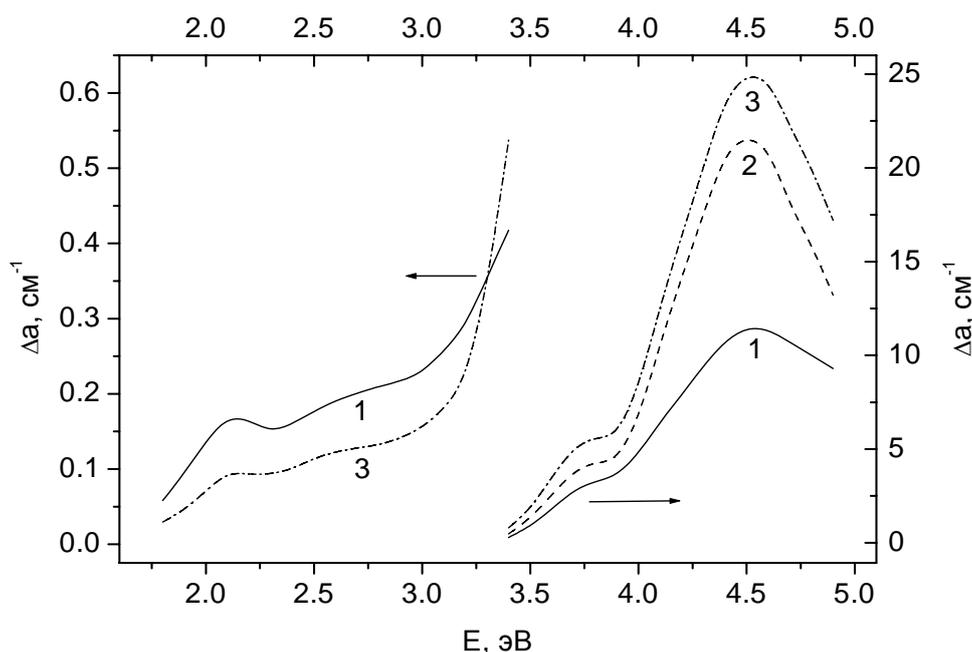


Рис. 8.2. Спектры наведенного поглощения образцов стекла К108, измеренные сразу после облучения  $\gamma$ -квантами (1), УФ светом с энергией квантов 3.96 эВ в течение 45 минут с каждой стороны (2) и после этого  $\gamma$ -квантами (3). Доза  $\gamma$ -облучения –  $1 \cdot 10^6$  Р.

Кривая 1 демонстрирует спектр наведенного поглощения образца стекла после его облучения  $\gamma$ -квантами дозой  $1 \cdot 10^6$  Р. Другой такой же образец сначала был облучен УФ светом с энергией квантов, равной 3.96 эВ, спектр наведенного поглощения для этого случая представлен кривой 2. Продолжительность облучения выбиралась так, чтобы обеспечить близкую к предельной степень перезарядки  $\text{Fe}^{3+}$  и в максимальной степени заполнить электронами ловушки – предшественницы  $E_4^-$ -центров. Свидетельством выполнения этих условий была близость к  $25 \text{ cm}^{-1}$  величины показателя наведенного поглощения  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  в максимуме полосы центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ . Как видно из рис. 8.2, кривая 2, после УФ облучения  $\Delta a(4.5 \text{ эВ}) = 22 \text{ cm}^{-1}$  (что можно считать близким к предельной

величине  $\Delta\alpha(4.5 \text{ эВ})$ ). Затем облученный УФ светом образец подвергся воздействию  $\gamma$ -излучения. При сопоставлении результатов выясняется, что при одной и той же дозе  $\gamma$ -облучения интенсивность наведенного поглощения в видимой области спектра для предварительно облученного УФ светом образца (кривая 3) раза в 1.5 ниже, чем для образца, сразу облученного  $\gamma$ -квантами (кривая 1). Иными словами, получается, что эффективность протекторного действия не является характеристикой только самих ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а есть функция еще и концентрации глубоких электронных ловушек, имеющих в стекле до его облучения и являющихся предшественницами стабильных при заданной температуре электронных центров окраски. Но если это так, то данное предположение входит в противоречие с одним из основных представлений традиционного дырочно-акцепторного механизма протекторного действия церия. Попробуем пояснить это утверждение. Американским физиком Й. Струудом при изучении радиационного окрашивания стекол, близких по составу к исследуемым нами, было установлено, что в широком диапазоне концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  хорошо выполняется соотношение:

$$n = n_0 * \exp(-VC), \quad (8.6)$$

где  $n$  и  $n_0$  - концентрация собственных дырочных ЦО, образующихся при одной и той же дозе облучения в стеклах с церием и без церия соответственно;  $C$  - абсолютная концентрация ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а  $V$  - это объем вокруг ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , появляясь в котором, дырки захватываются не собственными ловушками, а ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Легко видеть, что в полулогарифмическом масштабе зависимость (8.6) представляется в виде прямой, по наклону которой может быть вычислена величина объема захвата дырок:

$$V = \frac{1}{C_j - C_k} * \ln \frac{n_k}{n_j}, \quad (8.7)$$

где  $n_k$  и  $n_j$  - концентрация собственных дырочных центров окраски в стеклах с концентрациями  $\text{Ce}^{3+}$ , равными  $C_k$  и  $C_j$  соответственно. Тогда, если верно высказанное выше утверждение о том, что величина эффективности протекторного действия церия зависит от начальной концентрации глубоких электронных ловушек, то представляется, что и величина  $V$  должна быть различной в стеклах с существенно различающимися концентрациями предшественников стабильных при комнатной температуре электронных центров окраски. Для проверки этого предположения автором пособия были синтезированы и подвергнуты  $\gamma$ -облучению стекла двух отличающихся друг от друга концентрационных рядов. При этом стекла первого ряда содержали только церий, а во все стекла второго ряда помимо церия было добавлено железо - поставщик ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Концентрация железа (0.004 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) выбиралась так,

чтобы суммарное количество электронных ловушек в сравниваемых рядах цериевых стекол различалось примерно вдвое.

Результаты сравнительных исследований стекол двух рядов сводятся к следующему. По спектрам исходного поглощения и по величине сечения поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  были определены их абсолютные концентрации в каждом стекле, а по спектрам наведенного поглощения - величины показателей наведенного поглощения  $\Delta a$  в полосах  $\text{H}_3^+$ - и  $\text{H}_2^+$ -центров. Поскольку они пропорциональны концентрациям центров окраски, то вместо величин  $n$  для графических построений и вычислений величины  $V$  использовались соответствующие им значения  $\Delta a(2.0 \text{ эВ})$  и  $\Delta a(2.8 \text{ эВ})$ . При этом, несмотря на то, что для каждого стекла  $\Delta a(2.8 \text{ эВ})$  всегда больше, чем  $\Delta a(2.0 \text{ эВ})$ , для удобства сопоставления и анализа получаемых кривых  $\ln \Delta a = f(C)$  в пределах каждого ряда стекол величины  $\Delta a(2.0 \text{ эВ})$  домножались на величину отношения  $\Delta a(2.8 \text{ эВ})/\Delta a(2.0 \text{ эВ})$  при  $C = 0$ . Результаты эксперимента представлены на рис. 8.3 для экспозиционной дозы  $1 \cdot 10^6 \text{ Р}$ , однако качественно аналогичный результат наблюдается и для других доз.

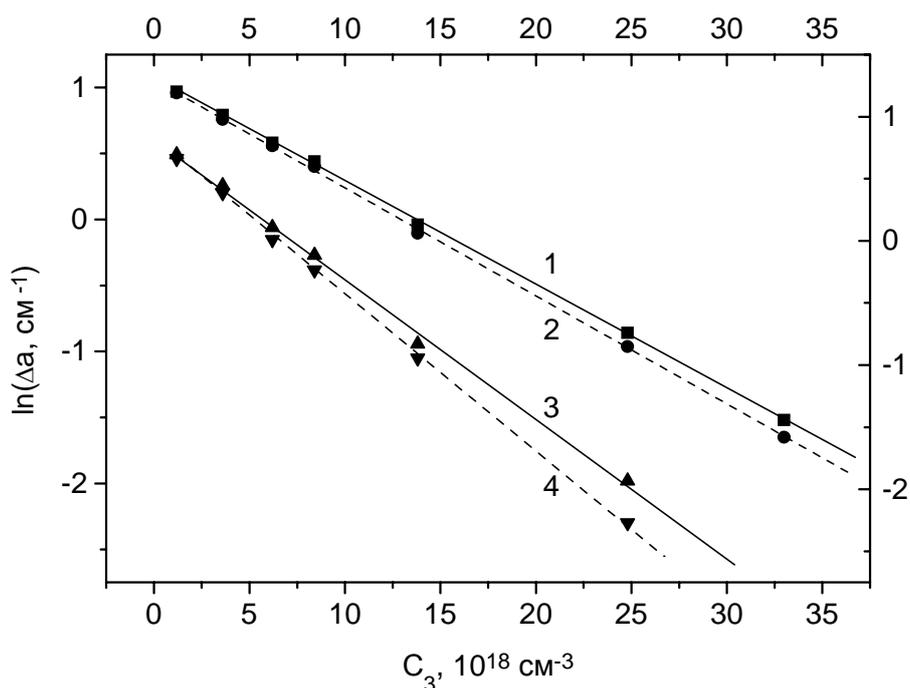


Рис. 8.3. Зависимость натурального логарифма коэффициента наведенного поглощения в максимумах полос центров  $\text{H}_2^+$  (1 и 3) и  $\text{H}_3^+$  (2 и 4) от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в натриевокальциевосиликатном стекле без (3 и 4) и с добавками (1 и 2) 0.004 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Как видно из рис. 8.3, экспериментальные точки в полулогарифмическом масштабе укладываются на 4 прямых. При этом обращают на себя внимание два немаловажных обстоятельства. Во-

первых, углы наклона кривых, а следовательно, и величины  $V$  для стекол с железом ( $V_{жс}$ ) отличаются от таковых для чистых стекол ( $V_c$ ) как для  $H_2^+$ -, так и для  $H_3^+$ -центров. Во-вторых, для каждого ряда стекол изменяются и углы наклона кривых  $\ln \Delta a = f(C)$  при переходе от полосы 2.8 эВ (кривые 1 и 3) к полосе 2.0 эВ (кривые 2 и 4).

Вычисления величины  $V$  дали следующие результаты:

$$V_c(2.0 \text{ эВ}) = 11.6 * 10^4 \text{ А}^3; \quad V_{жс}(2.0 \text{ эВ}) = 8.4 * 10^4 \text{ А}^3;$$

$$V_c(2.8 \text{ эВ}) = 9.7 * 10^4 \text{ А}^3; \quad V_{жс}(2.8 \text{ эВ}) = 7.4 * 10^4 \text{ А}^3;$$

Из этих данных следует, что величины  $V_c$  для обеих полос поглощения дырочных центров окраски превосходят соответствующие значения  $V_{жс}$  примерно на 35 %, а величины  $V(2.0 \text{ эВ})$  больше, чем  $V(2.8 \text{ эВ})$ , приблизительно на 16% как для чистых стекол, так и для стекол с железом.

Проанализируем полученные соотношения по отдельности. Итак,  $V_c > V_{жс}$ . Если строго придерживаться положений дырочно-акцепторного механизма протекторного действия церия, то мы вынуждены будем признать, что вероятность захвата дырок ионами  $Ce^{3+}$  уменьшается от введения в стекло небольших по сравнению с концентрацией  $Ce^{3+}$  количеств ионов  $Fe^{3+}$ . Но этого не может быть, поскольку железо в этой валентной форме может взаимодействовать только с электронами, но никак не с дырками, хотя и способствует накоплению существенно больших количеств собственных дырочных центров окраски в стеклах с  $Fe^{3+}$  по сравнению с чистыми стеклами. В процессах же с участием дырок могут участвовать лишь ионы  $Fe^{2+}$ , которые наряду с ионами  $Fe^{3+}$ , конечно, могут быть в стекле и которые, конкурируя с ионами  $Ce^{3+}$  за захват дырок, в принципе могли бы изменить величину  $V(Ce^{3+})$ . Однако такая конкуренция могла бы быть ощутимой только при сопоставимых концентрациях  $Ce^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , тогда как в нашем случае концентрация  $Ce^{3+}$  более чем на порядок превосходит даже суммарную концентрацию вводимого железа, не говоря уже о концентрации ионов  $Fe^{2+}$ . Более того, анализ спектров НП и исследование сигналов ЭПР от трехзарядного железа указывают на то, что в исследуемых цериевых стеклах с железом в ходе облучения протекает преимущественно процесс восстановления железа  $[Fe^{3+} \rightarrow (Fe^{3+})^-]$ , а не его окисления  $[Fe^{2+} \rightarrow (Fe^{2+})^+]$ . Таким образом, нельзя, по-видимому, считать, что, во-первых, величины  $\exp(-V \cdot C)$  пропорциональны вероятности того, что дырка избежит захвата ионами  $Ce^{3+}$  и создаст собственный дырочный центр окраски, и что, во-вторых, по физическому смыслу  $V$  – это объем захвата дырок ионами  $Ce^{3+}$ . Скорее всего следует признать, что величина  $V$  имеет другой смысл. В частности, не исключено, что  $\exp(-V \cdot C)$  есть вероятность того, что при концентрации  $Ce^{3+}$ , равной  $C$ , в окрестности  $H_j^+$ -центра объемом  $V$  не окажется ни одного иона  $Ce^{3+}$ , способного под действием излучения поставить в матрицу стекла электрон для рекомбинационного уничтожения этого центра. В рамках таких представлений, введение ионов  $Fe^{3+}$  в стекло с церием просто

добавляет еще один – причем очень эффективный – канал радиационно-стимулированного переноса электрона [реакция (8.2)] и тем самым уменьшает вероятность рекомбинационного подавления возникающих  $H_j^+$ -центров.

А теперь попробуем понять, что означает соотношение  $V(2.0 \text{ эВ}) > V(2.8 \text{ эВ})$ . По-видимому, можно предположить только один ответ: полосы наведенного поглощения при 2.0 и 2.8 эВ обусловлены разными типами собственных дырочных центров окраски, а не различными электронными переходами в одном типе центров. А если это так, то различие эффективностей подавления разных типов собственных дырочных центров окраски в стекле с церием представляется скорее естественным, чем неожиданным. Ответственными же за возникновение собственных дырочных центров окраски разного типа могут быть, например, атомы немостикового кислорода в различных структурных позициях. Вывод о различной природе центров окраски с полосами поглощения при 2.0 и 2.8 эВ, сделанный на основе изучения протекторных свойств церия, согласуется с литературными данными о том, что в силикатных стеклах центры с полосой поглощения при 2.8 эВ по своей природе отличаются от других дырочных центров окраски. Основания для такого вывода были получены при изучении анизотропии поглощения дырочных центров окраски.

Как отмечалось в главе 7, при дозе  $1 \cdot 10^5 \text{ Р}$  степень перезарядки церия в стекле К108 близка к 2%. Это означает, что требуемые эксплуатационные свойства при этой дозе обеспечивает перезарядка лишь 1 из каждых 50 ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , имеющихся в стекле, остальным же 49 отводится на первый взгляд пассивная роль. На самом же деле это, конечно, не так, и протекторное действие оказывают все ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , как об этом свидетельствует рис. 8.3, на котором по оси абсцисс отложена полная концентрация  $\text{Ce}^{3+}$ . По-видимому, для снятия этого кажущегося противоречия мы должны признать, что сфера протекторного действия у каждого иона  $\text{Ce}^{3+}$  ограничена. По этой причине радиационно-стимулированный перенос электронов от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к тому или иному  $H_j^+$ -центру будет эффективно реализоваться только для таких пар ( $\text{Ce}^{3+} - H_j^+$ ), в которых расстояние  $R(\text{Ce}^{3+}, H_j^+)$  от иона  $\text{Ce}^{3+}$  до  $H_j^+$ -центра меньше или равно предельным расстояниям переноса электрона  $R_{lim}(\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{e} H_j^+)$ . Для оценки же этих величин примем их равными радиусам шаров, объемы которых равны полученным значениям  $V$ . Тогда для чистых стекол в случае  $H_2^+$ -центров мы получим  $R_{lim}(\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{e} H_2^+)_ч = 2.85 \text{ нм}$ , а для стекла с железом  $R_{lim}(\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{e} H_2^+)_{жс} = 2.60 \text{ нм}$ . Иными словами, можно считать, что электроны, отрываемые под действием излучения от ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , будут переноситься к  $H_2^+$ -центрам и уничтожать их в ходе рекомбинации, если эти центры удалены от возбуждаемых ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на расстояния, не превышающие 2.85 нм в чистых стеклах и 2.6 нм в стеклах

с 0.004 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В случае же H<sub>3</sub><sup>+</sup>-центров аналогичные оценки дают  $R_{lim}(Ce^{3+} \xrightarrow{e^-} H_3^+)_ч = 3.02$  нм и  $R_{lim}(Ce^{3+} \xrightarrow{e^-} H_3^+)_{жс} = 2.72$  нм. При увеличении концентрации добавок железа протекторный потенциал церия будет сохраняться на одном уровне только, по-видимому, для пар (Ce<sup>3+</sup> – H<sub>*j*</sub><sup>+</sup>) со все меньшими и меньшими межцентровыми расстояниями  $R(Ce^{3+}, H_j^+)$ . В парах же, в которых эти расстояния в случае H<sub>2</sub><sup>+</sup>- и H<sub>3</sub><sup>+</sup>-центров равны соответственно 2.60 и 2.72 нм, перенос электрона в стеклах с увеличенной концентрацией железа будет осуществляться уже с меньшей эффективностью, чем в стеклах с 0.004 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Причина этого – повышение вероятности переноса электрона в системе Ce<sup>3+</sup> – Fe<sup>3+</sup>, которое вызвано уменьшением средних расстояний  $R(Ce^{3+}, H_j^+)$  между ионами Ce<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>.

## **Глава 9. ОСЛАБЛЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМИ СТЕКЛАМИ. ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЧЕЛОВЕКА ОТ ИОНИЗУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Материал, изложенный в главах 5 и 6, убедительно показывает, что при одной и той же экспозиционной дозе  $\gamma$ -облучения радиационно-оптическая устойчивость варьируется в очень широких пределах при переходе от стекол одного типа к другому. Так, можно уверенно говорить о том, что легкие кроны в гораздо меньшей степени окрашиваются ионизирующим излучением, чем, скажем, тяжелые флинты. Промежуток между этими крайними с точки зрения эффективности радиационного окрашивания типами стекол заполнен стеклами других типов. При этом, однако, наблюдается вполне определенная закономерность: по мере увеличения плотности стекол падает их радиационно-оптическая устойчивость. Плотность же стекол определяется номенклатурой и относительными концентрациями химических элементов, входящих в их состав. Более тяжелые химические элементы, как оказывается, сильнее ослабляют рентгеновское и  $\gamma$ -излучение, чем элементы с меньшей атомной массой. Это значит, что при одной и той же экспозиционной дозе облучения более плотные стекла в среднем поглощают больше энергии падающего на них ионизирующего излучения, чем менее плотные стекла. Соответственно, в первых может генерироваться гораздо больше носителей зарядов, а следовательно, больше образовываться центров окраски, чем в последних. Понятно, что для корректного сопоставления стекол разных типов по эффективности образования радиационных центров окраски под действием фотонного излучения с разными энергиями квантов нужно знать их линейные коэффициенты ослабления излучения. Порядок их расчета, проведенного автором данного пособия для нескольких десятков оптических и радиационно-стойких стекол, а также результаты таких расчетов описываются в данной главе. Далее, для некоторых специальных применений оптических материалов в условиях воздействия на них мощных потоков рентгеновского или  $\gamma$ -излучения (смотровые окна «горячих» или изотопных камер, облучательных установок технического и медицинского назначения, машин радиационной разведки), кроме их высокого визуального пропускания и высокой радиационно-оптической устойчивости, важную роль играют так называемые защитные свойства. В данном случае речь идет о способности окна, выполненного из того или иного оптического материала, защитить операторов названных устройств от вредного действия ионизирующего излучения и одновременно дать им возможность вести наблюдения за объектами в поле ионизирующего излучения. Понятно, что защитная способность тем выше, чем больше коэффициент ослабления излучения слоем материала. Как правило, более эффективно роль защитных

материалов играют свинецсодержащие стекла флинтовой группы. Как изменяются их защитные свойства, а также спектры их пропускания и радиационно-оптическая устойчивость при переходе от одного стекла к другому, каковы тенденции в разработке защитных материалов нового поколения, читатель поймет при ознакомлении с материалом данной главы.

### 9.1. Методика расчета коэффициента ослабления рентгеновского и гамма-излучения оптическими стеклами

Расчет натуральных линейных коэффициентов,  $\mu$ , ослабления ионизирующего излучения стеклами разных составов производился для диапазона энергий квантов от 20 кэВ до 3 МэВ. В этот диапазон попадает и рентгеновское излучение разной природы, и  $\gamma$ -излучение наиболее распространенных радионуклидных источников. Для проведения расчетов требуется знать для каждого стекла его плотность,  $\rho$ , и массовые доли,  $\alpha_i$ , атомов каждого типа, входящих в состав стекла. Заметим, что в составе оксидных стекол (а ими являются все оптические стекла) преобладающими являются массовые доли кислорода в стеклах кроновой группы и свинца в стеклах флинтовой группы, особенно в случае стекол типа ТФ. Приведем для подтверждения этого утверждения значения массовых долей элементов, входящих в состав стекол К8 и ТФ10 как представителей кроновой и флинтковой групп, соответственно (табл.9.1).

Значения  $\mu$  для разных энергий квантов излучения,  $E_k$ , определялись по формуле

$$\mu(E_k) = \sum \rho * [\alpha_i * (\mu_i(E_k) / \rho_i(E_k))]. \quad (9.1)$$

Суммирование в (9.1) велось по всем типам атомов в составе стекла. Как следует из табл. 9.1, основной вклад в значение  $\mu$  в случае стекла К8 вносят кислород, кремний и щелочные элементы, а в случае стекла ТФ10 – свинец, кислород и кремний. В составе стекол типа БК, ТК и СТК велика массовая доля бария, а в составе стекла СТК119 – лантана и бора. Поэтому понятно, что в каждом конкретном случае те или иные 3 – 4 химических элемента из состава стекла будут определять его суммарные значения коэффициентов ослабления фотонного излучения, тогда как остальные элементы будут лишь незначительно изменять их величину.

Таблица 9.1. Массовые доли атомов в оптических стеклах.

Элемент в стекле	Si	B	Sb	As	Ba	Pb	K	Na	O
К8	0.323	0.033	–	0.003	0.028	–	0.052	0.077	0.485
ТФ10	0.127	–	0.003	0.002	–	0.656	0.008	0.004	0.201

Данные по полным массовым коэффициентам ослабления фотонного излучения без учета когерентного рассеяния квантов ( $\mu_i(E_k) / \rho_i(E_k)$ ) брались из литературы, где они приведены для всех элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Укажем их значения для тех элементов, которые наиболее часто используются в оптическом стекловарении и которые вносят основной вклад в значение  $\mu$  оптических стекол в интересующем нас диапазоне энергий от 20 кэВ до 3 МэВ (табл. 9.2). Погрешность их определения для всех элементов, кроме бария, лантана, церия и свинца, в области энергий до 0.2 МэВ равна 10 %, а при  $E > 0.2$  МэВ – 5 %. Для бария, лантана и церия эта погрешность составляет 25 % в области энергий до 0.04 МэВ, а при больших энергиях – 5 %, как у всех остальных элементов. Наконец, спектральная зависимость погрешности определения  $\mu$  для свинца выглядит следующим образом: 25% в диапазоне энергий квантов от 0.02 до 0.088 МэВ, 10 % - от 0.088 до 0.2 МэВ и 5 % - при  $E > 0.2$  МэВ.

Таблица 9.2. Массовые коэффициенты ослабления ( $\mu/\rho$ , см<sup>2</sup>/г) фотонного излучения химическими элементами.

$E$ , МэВ	<sub>5</sub> V	<sub>8</sub> O	<sub>11</sub> Na	<sub>13</sub> Al	<sub>14</sub> Si	<sub>15</sub> P	<sub>19</sub> K	<sub>20</sub> Ca
0.02	0.238	0.715	1.85	3.19	4.18	5.03	10.6	12.7
0.03	0.177	0.308	0.605	0.973	1.25	1.49	3.14	3.82
0.04	0.162	0.218	0.330	0.473	0.592	0.684	1.36	1.65
0.05	0.156	0.187	0.237	0.308	0.367	0.412	0.753	0.896
0.06	0.151	0.173	0.196	0.237	0.272	0.295	0.487	0.574
0.08	0.143	0.158	0.163	0.179	0.196	0.202	0.283	0.319
0.10	0.136	0.149	0.148	0.156	0.167	0.168	0.208	0.225
0.15	0.123	0.133	0.129	0.131	0.137	0.135	0.147	0.155
0.20	0.113	0.122	0.117	0.119	0.123	0.121	0.125	0.130
0.30	0.0980	0.106	0.102	0.102	0.106	0.103	0.105	0.108
0.40	0.0880	0.0952	0.0909	0.0917	0.0950	0.0923	0.0930	0.0950
0.50	0.0802	0.0869	0.0831	0.0839	0.0868	0.0842	0.0847	0.0873
0.60	0.0747	0.0805	0.0770	0.0775	0.0802	0.078	0.0784	0.0806
0.80	0.0652	0.0708	0.0676	0.0681	0.0703	0.0684	0.0687	0.0706
1.0	0.0591	0.0636	0.0608	0.0612	0.0632	0.0614	0.0619	0.0636
1.5	0.0479	0.0516	0.0498	0.0500	0.0517	0.0502	0.0505	0.0519
2.0	0.0410	0.0444	0.0427	0.0431	0.0446	0.0434	0.0439	0.0451
3.0	0.0328	0.0359	0.0348	0.0355	0.0367	0.0358	0.0365	0.0376

Продолжение таблицы 9.2.

$E$ , МэВ	$_{30}\text{Zn}$	$_{33}\text{As}$	$_{40}\text{Zr}$	$_{51}\text{Sb}$	$_{56}\text{Ba}$	$_{57}\text{La}$	$_{58}\text{Ce}$	$_{82}\text{Pb}$
0.02	35.8	44.1	72.6	21.3	27.8	29.50	31.3	83.10
0.03	11.5	14.3	24.0	6.78	4.87	9.63	10.2	28.60
0.04	5.13	6.47	10.9	19.6	24.20	25.60	4.60	13.30
0.05	2.73	3.49	5.93	10.8	13.30	14.00	14.7	7.30
0.06	1.63	2.09	3.58	6.58	8.20	8.63	9.07	4.48
0.08	0.766	0.948	1.64	3.03	3.79	3.98	4.21	2.07
0.10	0.451	0.555	0.911	1.65	2.08	2.19	2.31	5.32
0.15	0.214	0.241	0.353	0.599	0.737	0.776	0.817	1.90
0.20	0.150	0.158	0.208	0.317	0.381	0.399	0.419	0.993
0.30	0.109	0.109	0.123	0.157	0.177	0.183	0.190	0.369
0.40	0.0921	0.0900	0.0970	0.111	0.120	0.124	0.127	0.215
0.50	0.0825	0.0803	0.0845	0.0905	0.0947	0.0967	0.00993	0.150
0.60	0.0755	0.0732	0.0753	0.0787	0.0807	0.0824	0.0842	0.117
0.80	0.0658	0.0635	0.0645	0.0648	0.0653	0.0663	0.0670	0.0840
1.0	0.0589	0.0567	0.0572	0.0569	0.0566	0.0572	0.0580	0.0680
1.5	0.0480	0.0462	0.0465	0.0457	0.0452	0.0460	0.0464	0.0508
2.0	0.0422	0.0407	0.0412	0.0406	0.0403	0.0407	0.0412	0.0451
3.0	0.0361	0.0352	0.0362	0.0365	0.0365	0.0369	0.0375	0.0416

Из таблицы 9.2 следует, что с ростом атомного номера химического элемента (левый нижний индекс у его символа в таблице) возрастают значения массовых коэффициентов ослабления фотонного излучения практически во всем указанном выше диапазоне энергий квантов. Наиболее сильные отличия в значениях массовых коэффициентов ослабления фотонного излучения химическими элементами отмечаются в низкоэнергетической части указанного диапазона энергий, т. е. для рентгеновского излучения. Именно в этой области энергий у некоторых из приведенных в табл. 9.2 элементов (свинец, лантан и барий) обнаруживаются  $L_1$ - и  $K$ -линии характеристического рентгеновского

излучения, которым отвечают максимумы значений массовых коэффициентов ослабления излучения. Так, например, у свинца максимум  $L_1$ -линии находится при 0.00158 МэВ, т. е. уже вне интересующего нас диапазона энергий, а К-линии – при 0.088 МэВ. У бария и лантана максимум К-линии приходится на 0.0374 и 0.0389 МэВ, соответственно, а энергия максимума  $L_1$ -линии уже заметно меньше 0.02 МэВ.

Таким образом, знание плотности стекол, массовых долей входящих в состав стекол химических элементов и их значений массовых коэффициентов ослабления позволило рассчитать энергетические зависимости линейных коэффициентов ослабления фотонного излучения оптическими и радиационно-стойкими стеклами.

## 9.2. Характеристика ослабления рентгеновского и $\gamma$ -излучения оптическими и радиационно-стойкими стеклами

Объем пособия не позволяет привести данные по линейным коэффициентам ослабления рентгеновского и  $\gamma$ -излучения для всех стекол, поэтому, как и в предыдущих главах, ограничимся лишь типовыми стеклами (табл. 9.3).

Таблица 9.3. Линейные коэффициенты ослабления ( $\text{см}^{-1}$ ) фотонного излучения оптическими стеклами.

$E$ , МэВ	$\text{SiO}_2$	ЛК7	К8	БК6	ТК20	СТК19	КФ4
0.02	5.161	6.4921	8.2772	25.024	48.698	83.056	19.333
0.03	1.651	2.0670	2.3741	5.9855	9.9269	27.311	6.5252
0.04	0.986	1.0491	2.7263	13.691	35.900	39.566	3.1404
0.05	0.599	0.6984	1.6309	7.6286	19.939	21.835	1.8567
0.06	0.485	0.5463	1.1300	4.8077	12.392	13.523	1.2649
0.08	0.388	0.4210	0.7024	2.3869	5.8794	6.9582	0.7622
0.10	0.348	0.3697	0.5332	1.4485	3.3528	3.9326	1.2404
0.15	0.298	0.3116	0.3812	0.6957	1.3546	1.5959	0.6311
0.20	0.271	0.2815	0.3253	0.4831	0.8157	0.9479	0.4540
0.30	0.234	0.2430	0.2705	0.3380	0.4808	0.5552	0.2947
0.40	0.210	0.2178	0.2397	0.2830	0.3751	0.4314	0.2504
0.50	0.192	0.1988	0.2178	0.2508	0.3210	0.3673	0.2231
0.60	0.178	0.1840	0.2011	0.2286	0.2870	0.3285	0.2037
0.80	0.156	0.1614	0.1762	0.1979	0.2435	0.2786	0.1764
1.0	0.140	0.1450	0.1583	0.1768	0.2155	0.2467	0.1575
1.5	0.114	0.1181	0.1288	0.1435	0.1743	0.1996	0.1278
2.0	0.0983	0.1018	0.1111	0.1245	0.1521	0.1739	0.1102
3.0	0.0802	0.0837	0.0908	0.1036	0.1320	0.1479	0.0916

Продолжение табл. 9.3.

$E, \text{МэВ}$	БФ21	ЛФ5	Ф4	ТФ3	ОФ1	ТКН3	ТФ200
0.02	109.85	99.330	142.33	215.90	13.704	69.446	155.42
0.03	36.400	33.876	48.798	74.144	4.4046	15.777	53.282
0.04	22.108	16.294	22.759	34.702	8.8347	43.342	24.837
0.05	12.227	9.0501	12.596	19.149	5.1147	24.278	14.115
0.06	7.6052	5.6595	7.8321	11.849	3.2330	15.044	8.7655
0.08	3.6653	2.7675	3.7668	5.6155	1.6489	7.0946	4.1978
0.10	6.6603	6.2641	9.0238	13.770	1.0293	4.3118	9.8872
0.15	2.5473	2.4010	3.3816	5.0682	0.5389	1.6932	3.6883
0.20	1.4440	1.3632	1.8723	2.7482	0.3937	0.9915	2.0314
0.30	0.5532	0.5060	0.6290	0.8445	0.2911	0.5474	0.6706
0.40	0.3939	0.3590	0.4252	0.5424	0.2485	0.4180	0.4484
0.50	0.3185	0.2893	0.3317	0.4078	0.2223	0.3537	0.3473
0.60	0.2745	0.2486	0.2790	0.3341	0.2037	0.3142	0.2906
0.80	0.2245	0.2028	0.2222	0.2581	0.1767	0.2653	0.2301
1.0	0.1952	0.1760	0.1905	0.2178	0.1582	0.2343	0.1967
1.5	0.1555	0.1400	0.1503	0.1968	0.1285	0.1891	0.1548
2.0	0.1354	0.1216	0.1308	0.1482	0.1111	0.1655	0.1349
3.0	0.1156	0.1034	0.1127	0.1302	0.0934	0.1428	0.1167

К сожалению, линейные коэффициенты ослабления были рассчитаны автором пособия не для всех марок стекол, поэтому нам придется заменить некоторые марки стекол, которые мы уже описывали в предыдущих главах, другими марками стекол того же типа, чтобы у читателя сформировалось представление об ослаблении фотонного излучения всеми типами стекол. Отметим при этом, что в парах или триадах аналогов оптических и радиационно-стойких стекол энергетические зависимости  $\mu$  с высокой точностью совпадают друг с другом.

Анализ данных таблицы 9.3 позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, более тяжелые стекла характеризуются более высокими значениями  $\mu$  для любой энергии квантов во всем диапазоне от 0.02 до 3.0 МэВ. Поэтому, например, при переходе от легких кронов к кронам, от тяжелых кронов к сверхтяжелым, от легких флинтгов к флинтам и тяжелым флинтам наблюдается повышение линейных коэффициентов ослабления излучения. А это означает, что более тяжелые стекла поглощают больше энергии первичного фотонного излучения, чем более легкие стекла. Во-вторых, для всех типов стекол значения  $\mu$  для рентгеновского излучения многократно выше таковых для  $\gamma$ -излучения. В-третьих, у значительной части стекол спектральный ход зависимости  $\mu(E)$  в области энергий

квантов от 0.02 до 0.1 МэВ не является монотонным из-за проявления линий характеристического поглощения фотонного излучения.

Как известно, ослабление фотонного излучения слоем материала толщиной  $l$  и линейным коэффициентом ослабления  $\mu$  описывается экспоненциальным законом:

$$Q_6 = Q_0 * e^{-\mu l}, \quad (9.2)$$

где  $Q_0$  и  $Q_6$  – экспозиционные дозы перед слоем материала и на его выходе, соответственно. Как показывает опыт, такой формулой можно пользоваться при определении толщины стекла, ослабляющей излучение заданной энергии квантов в определенное число раз. В нормативных документах чаще всего указываются толщины половинного ( $L_{0.5}$ ) и десятикратного ( $L_{0.1}$ ) ослабления излучения. В таблице 9.4 эти значения, рассчитанные автором, приведены для ослабления  $\gamma$ -излучения  $^{137}\text{Cs}$  (0.663 МэВ) и  $^{60}\text{Co}$  (1.25 МэВ) стеклами разных типов. Как следует из этой таблицы, одно и то же стекло ослабляет  $\gamma$ -излучение  $^{137}\text{Cs}$  сильнее, чем аналогичное излучение  $^{60}\text{Co}$ . При этом самыми малыми значениями  $L_{0.5}$  и  $L_{0.1}$ , т. е. наибольшей ослабляющей способностью характеризуется стекло ТФ10 с максимальной плотностью, в составе которого 40 мол. % PbO. Кварцевое стекло как стекло с наименьшей из всех представленных в таблице 9.4 стеклом плотностью отличается максимальными значениями толщин половинного и десятикратного ослабления, т. е. наименьшей ослабляющей способностью. Далее, в табл. 9.4 представлены данные для стекол-аналогов К8 и К208 как крайних элементов триады К8 – К108 – К208. Следует сказать, что стекло К108 имеет точно такие же характеристики, что и названные К8 и К208. Чтобы не занимать места в таблице, для всех других типов стекол приведены данные по линейным коэффициентам ослабления излучения и по толщинам  $L_{0.5}$  и  $L_{0.1}$  только для стекол основного каталога, однако нужно помнить, что их радиационно-стойкие аналоги имеют те же самые характеристики по ослаблению излучения.

Данные по коэффициентам линейного ослабления фотонного излучения оптическими и радиационно-стойкими стеклами полезны не только при расчете толщин многократного ослабления ими рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, но и при оценке доли экспозиционной дозы, затраченной в стекле на образование радиационных центров окраски. Формула 9.2 справедлива при этом только для случая тонкого слоя ( $\mu l \ll 1$ ) ослабляющего излучение материала, когда Комптоновским рассеянием квантов можно пренебречь. Так, например, для слоев толщиной в 1 см кварцевого стекла ( $\text{SiO}_2$ ), а также стекол ЛК7, К8, КФ4 и ОФ1 значение  $\mu l$  не превосходит 0.1, что допускает использование формулы 9.2. Тогда разница между  $Q_0$  и  $Q_0 * e^{-\mu l}$  как раз и даст ту часть дозы, которая ответственна за образование центров окраски в облученном стекле.

Таблица 9.4. Количественные характеристики ослабления  $\gamma$ -излучения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{60}\text{Co}$  оптическими стеклами.

Параметр	SiO <sub>2</sub>	ЛК7	К8	К208	БК6	ТК2	ТК21
$^{137}\text{Cs}$ (0.663 МэВ)							
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.1700	0.1765	0.2122	0.2122	0.2251	0.2437	0.3008
L <sub>0.5</sub> , см	4.08	3.93	3.27	3.27	3.08	2.84	2.30
L <sub>0.1</sub> , см	13.54	13.05	10.85	10.85	10.23	9.45	7.65
$^{60}\text{Co}$ (1.25 МэВ)							
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.1270	0.1315	0.1435	0.1435	0.1602	0.1770	0.2134
L <sub>0.5</sub> , см	5.46	5.27	4.83	4.83	4.33	3.92	3.25
L <sub>0.1</sub> , см	18.66	17.51	16.05	16.05	14.37	13.01	10.79

Параметр	СТК3	СТК19	КФ4	БФ21	ЛФ11	ЛФ5	Ф1
$^{137}\text{Cs}$ (0.663 МэВ)							
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.2980	0.3119	0.1946	0.2578	0.2215	0.2234	0.2540
L <sub>0.5</sub> , см	2.36	2.22	3.56	2.69	3.13	2.97	2.73
L <sub>0.1</sub> , см	7.73	7.38	11.83	8.93	10.40	9.86	9.07
$^{60}\text{Co}$ (1.25 МэВ)							
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.2111	0.2692	0.1426	0.1753	0.1540	0.1580	0.1674
L <sub>0.5</sub> , см	3.29	2.57	4.86	3.95	4.50	4.39	4.14
L <sub>0.1</sub> , см	10.90	8.55	16.15	13.14	14.95	14.57	13.75

Параметр	Ф4	ТФ3	ТФ5	ТФ10	ОФ1	ТКН3	ТФ200
$^{137}\text{Cs}$ (0.663 МэВ)							
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.2600	0.3088	0.3274	0.3531	0.1947	0.2979	0.2704
L <sub>0.5</sub> , см	2.67	2.24	2.12	1.96	3.56	2.33	2.56
L <sub>0.1</sub> , см	8.57	7.46	7.03	6.52	11.86	7.73	8.52
$^{60}\text{Co}$ (1.25 МэВ)							
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	0.1704	0.1938	0.2019	0.2141	0.1433	0.2117	0.1757
L <sub>0.5</sub> , см	4.07	3.58	3.43	3.24	4.84	3.27	3.95
L <sub>0.1</sub> , см	13.51	11.88	11.40	10.75	16.07	10.88	13.11

Если же соотношение  $\mu l \ll 1$  не выполняется, что имеет место в случае толстого слоя ослабляющего излучение материала (например, при увеличении толщины названных стекол, скажем, до 10 см), то ослабление дозы облучения рассчитывается по другой формуле:

$$Q_e = Q_0 * e^{-\mu_{\gamma} l}, \quad (9.3)$$

где  $\mu_{\gamma}$  – так называемый эквивалентный коэффициент ослабления излучения. Его значение связано с  $\mu$  следующим соотношением:

$$\mu_{\gamma} l = \mu l - \ln B, \quad (9.4)$$

где  $B$  – фактор дозового накопления, зависящий от плотности ослабляющего излучение материала, энергии квантов падающего на него излучения и числа длин свободного пробега излучения ( $\mu l$ ) в толще материала (рис. 9.1 и 9.2). Как видно из этих рисунков, для материалов с малой плотностью значения дозового фактора накопления слабо зависят от энергии квантов, тогда как в материалах с большой плотностью его значения для квантов с большей энергией (рис. 9.1) заметно выше, чем для квантов излучения с меньшей энергией (рис. 9.2).

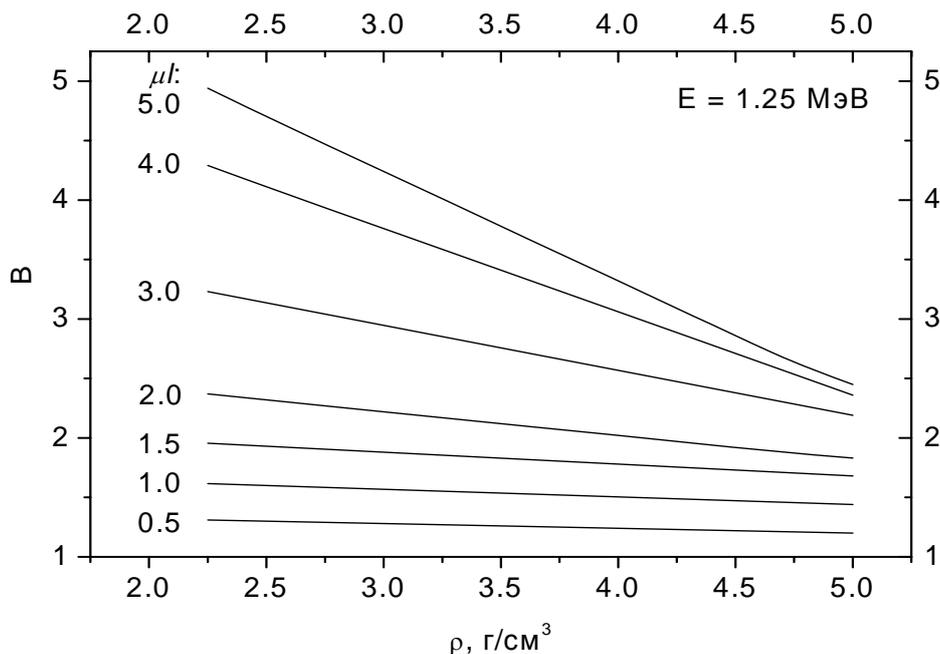


Рис. 9.1. Зависимость дозового фактора накопления излучения с энергией квантов 1.25 МэВ от плотности стекла при разных значениях длин свободного пробега квантов излучения в материале.

Необходимость введения понятия дозового фактора накопления и его учета при анализе последствий облучения оптических материалов рентгеновским и  $\gamma$ -излучением связана с тем, что не все кванты фотонного излучения, избежавшие поглощения пройденным слоем материала, сохраняют первоначальное направление своего распространения при прохождении через последующие слои материала, часть из них рассеивается – как упруго, так и неупруго, – способствуя накоплению дозы в материале и увеличению числа образуемых радиационных центров окраски. Отметим при этом, что, как следует из рис. 9.1 и 9.2, в оптических материалах с большой плотностью (правые части рисунков) накопление дозы высокоэнергетического излучения (1.25 МэВ) выражено более сильно, чем излучения с меньшей энергией квантов (0.5 МэВ).

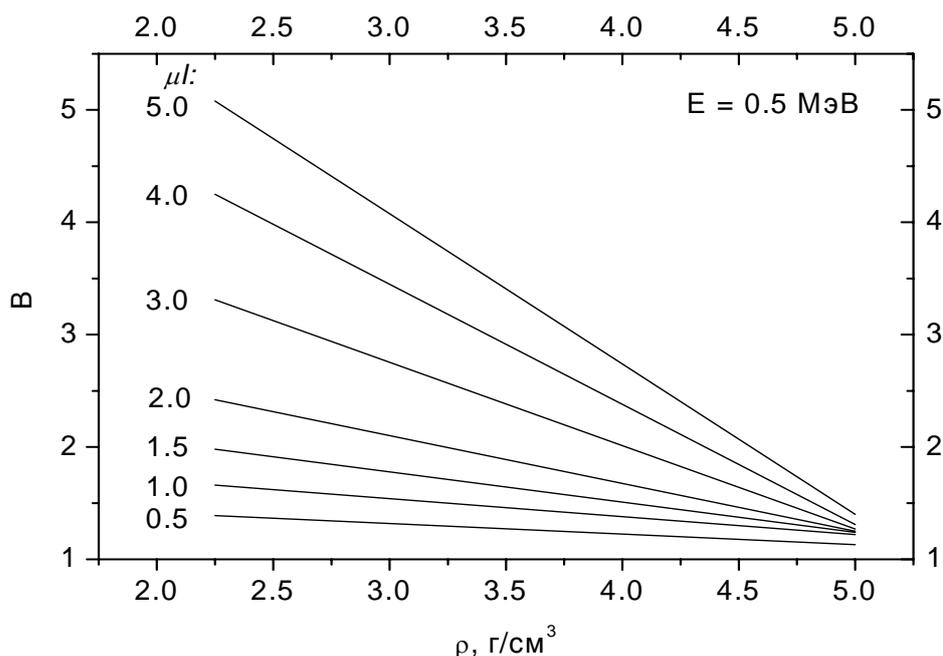


Рис. 9.2. Зависимость дозового фактора накопления излучения с энергией квантов 0.5 МэВ от плотности стекла при разных значениях длин свободного пробега квантов излучения в материале.

### 9.3. Требования к оптическим стеклам для защиты человека от ионизирующего излучения

Поскольку смотровые защитные окна должны функционировать в условиях очень высоких радиационных нагрузок, главным требованием, которое предъявляется к окнам «горячих» и изотопных камер, машин радиационной разведки, является требование обеспечения достаточно больших кратностей ослабления излучения. Например, в случае аварий на атомных станциях экспозиционные дозы могут быть столь высокими, что требуемая кратность ослабления может достигать значений порядка  $10^3 - 10^6$  раз. Ясно, что для выполнения этого требования нужно и увеличивать толщину смотрового окна, и брать для его изготовления стекло с максимально возможным значением линейного коэффициента ослабления излучения. Как мы видели, флинтовые многосвинцовые стекла превосходят все другие типы стекол по этому параметру. Однако даже в случае использования таких стекол толщина смотровых окон может достигать десятков сантиметров. Это обстоятельство сразу обуславливает выдвигание достаточно жесткого требования максимально высокой пропускающей способности стекла в видимой области спектра. В противном случае сквозь большой слой защитного стекла трудно будет что-либо рассмотреть. Кроме того, желательно, чтобы граница пропускания стекла лежала в УФ области спектра, иначе смотровое окно

большой толщины практически не будет пропускать свет в фиолетово-синей части видимой области спектра. Далее, радиационно-оптическая устойчивость защитных стекол должна быть достаточно высокой, чтобы радиационные центры окраски не лишили операторов специальных устройств возможности получать оптическую информацию об объектах наблюдения в мощном радиационном поле. Отметим, что для снижения нагрузки на глаза оператора, повышения комфортности наблюдения через смотровое окно, обеспечения возможности получения оптической информации во всей видимой области желательно для изготовления смотровых окон использовать исходно бесцветные стекла, которые бы одновременно слабо окрашивались под действием рентгеновского или  $\gamma$ -излучения. Наконец, следует учитывать, что при большой толщине смотровых окон их масса может быть также большой, что может стать ограничением, если смотровые окна устанавливаются на каких-то носителях. Понятно, в этом случае более предпочтительным будет защитный материал с меньшей плотностью.

Понятно, что реальность не всегда совпадает с желаниями, тем не менее требования к защитным материалам, сколь бы жесткими они ни были, должны быть сформулированы, поскольку только в этом случае есть к чему стремиться при выборе материала для смотрового окна того или иного устройства специального назначения или при разработке защитных материалов нового поколения. Именно эти требования позволили группе ученых НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова» под руководством автора пособия разработать новые защитные стекла с повышенными функциональными свойствами.

#### **9.4. Радиационно-стойкие защитные стекла нового поколения**

Существующие тяжелые силикатные флинты, а также их радиационно-стойкие аналоги (стекла серий 100 и 200) характеризуются, как мы видели, недостаточно высокой радиационно-оптической устойчивостью, а также наличием желтизны, вызванной пониженным светопропусканием в фиолетово-синей и ближней УФ областях спектра. Это ограничивает возможности их использования для изготовления защитных смотровых окон современных «горячих» и изотопных камер, облучательных установок технического и медицинского назначения и машин радиационно-химической разведки. По этой причине требовалось найти составы новых стекол, прозрачных в более широком спектральном диапазоне, включающем ближнюю УФ область спектра, и обладающих радиационно-оптической устойчивостью и защитными свойствами, превосходящими таковые существующих тяжелых силикатных флинтов.

Из литературы известно, что граница фундаментального поглощения фосфатных стекол сильно сдвинута в коротковолновую сторону по сравнению с таковой у стекол других основ. В ту же сторону при переходе

к фосфатным стеклам смещаются и полосы поглощения свинца, придающего стеклу оптические свойства флинта, а также церия, ответственного за повышенную радиационно-оптическую устойчивость стекла. По этим причинам поиск перспективных составов защитных радиационно-стойких флинтových стекол с повышенной прозрачностью в ближней УФ и в фиолетово-синей областях спектра представлялось целесообразным вести в области многосвинцовых стекол фосфатной системы. Разумеется, кроме обеспечения высокой прозрачности в синей и ближней УФ областях спектра, высокой радиационно-оптической устойчивости и больших коэффициентов ослабления  $\gamma$ -излучения, найденный состав стекла должен был характеризоваться низкой склонностью к кристаллизации при остывании выработанного в формы расплава стекла. Необходимость оптимизации состава нового стекла по всем этим параметрам привела к тому, что в лабораторных условиях были синтезированы многосвинцовые фосфатные стекла более чем 150 составов, исследованы их спектральные, оптические, физико-химические, радиационно-оптические и защитные свойства. По полученным данным было выбрано стекло с оптимальным соотношением параметров (мол. %)  $49.6 \text{ P}_2\text{O}_5 * 40.0 \text{ PbO} * 4.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 * 3.0 \text{ K}_2\text{O} * 2.0 \text{ ZnO} * 0.5 \text{ Nb}_2\text{O}_5 * 0.2 \text{ Sb}_2\text{O}_3 * 0.2 \text{ CeO}_2$  (далее будет обозначаться как стекло 112 состава), которое было опробовано на опытном производстве НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова». Ознакомимся с его спектральными, радиационно-оптическими и защитными свойствами более детально.

На рис. 9.3 представлены спектры поглощения стекла 112 состава (кривая 1) и того же стекла без добавок оксида церия (кривая 2). Кривая 3, полученная вычитанием кривой 2 из кривой 1, демонстрирует спектр, по форме типичный для поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  – протекторной добавки, снижающей эффективность радиационного окрашивания стекла в видимой области спектра дырочными центрами матрицы. Максимум полосы поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в свинцовофосфатном стекле находится при  $E = 4.2$  эВ (295 нм), т. е. смещен в высокоэнергетическую (коротковолновую) сторону примерно на 0.25 эВ (18 нм) по сравнению с таковой в свинцовосиликатных стеклах. Из представленных на рис. 9.3 спектров нетрудно видеть, что даже стекло с церием (кривая 1) характеризуется сравнительно малым светопоглощением и, следовательно, высокой пропускающей способностью в области энергий, превышающих 3.6 – 3.7 эВ ( $\lambda > 340 - 350$  нм). Последнее утверждение более наглядно демонстрирует рис. 9.4, на котором приведены спектры пропускания фосфатного стекла 112 состава с церием (кривая 1) и промышленных многосвинцовых радиационно-стойких силикатных стекол ТФ103 (кривая 2), ТФ105 (кривая 3) и ТФ110 (кривая 4), которые имеют в своем составе по 30.76, 35.02 и 40.05 мол. % PbO, соответственно, табл. 9.5).

Как следует из рис. 9.4, граница пропускания у стекла 112 состава сдвинута в коротковолновую сторону примерно на 80 нм даже по сравнению с таковой у силикатного стекла ТФ103, которое содержит почти на 10 мол. % меньше оксида свинца, чем фосфатное стекло 112 состава. Эта разница возрастает до 115 нм, если сравнить стекло 112 состава со стеклом ТФ110, имеющим практически то же количество оксида свинца (табл. 9.5).

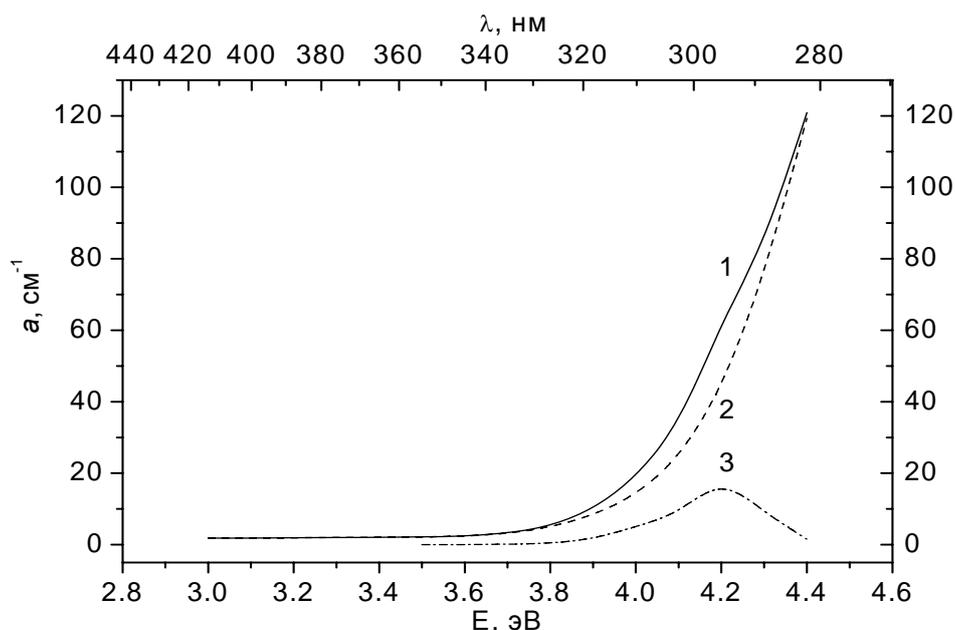


Рис. 9.3. Спектры поглощения стекла 112 состава с церием (1) и без (2) церия. Кривая 3 – разность спектров 1 и 2.

Таблица 9.5. Оптические, физические и химические свойства многосвинцовых стекол.

Стекло	112	ТФ103	ТФ105	ТФ110
$n_e$	1.6965	1.7232	1.7617	1.8138
$R$ , %	6.67	7.05	7.60	8.36
[PbO], мол.%	40.00	30.76	35.02	40.05
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	4.31	4.46	4.77	5.19

Сопоставление данных табл. 9.5 приводит к выводу о том, что традиционные многосвинцовые радиационно-стойкие силикатные стекла уступают фосфатному стеклу 112 состава по ряду функционально важных свойств. В самом деле, это стекло характеризуется минимальным значением коэффициента Френелевского отражения, т. е. минимальными Френелевскими потерями света на границе «стекло – воздух». Далее,

меньшая, чем у других стекол из табл. 9.5, плотность стекла 112 состава означает меньшую массу защитного окна даже при одной и той же толщине. Если же учесть, что для обеспечения одинаковых защитных свойств стекла ТФ103, ТФ105 и ТФ110 должны быть большей толщины, чем стекло 112 состава, то разница в массе окна возрастет еще больше.

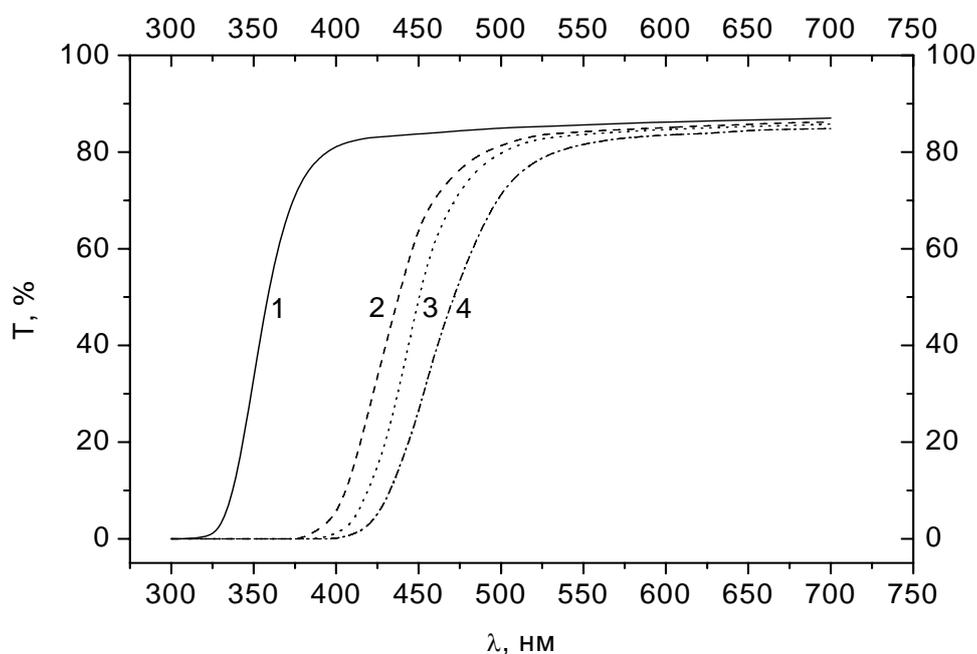


Рис. 9.4. Спектры пропускания многосвинцовых стекол: фосфатного стекла 112 состава (1) и тяжелых силикатных флинтов ТФ103 (2), ТФ105 (3) и ТФ110 (4).

Рис. 9.5 демонстрирует спектры наведенного радиацией поглощения стекол 112 состава с добавками церия (кривая 1) и без них (кривая 2). Из этого рисунка хорошо видно, что стекло с церием обладает существенно более низким наведенным поглощением в видимой области спектра, чем стекло без церия, зато более интенсивным поглощением в области энергий с  $E > 3.1$  эВ. Это вызвано тем, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  подавляют образование собственных дырочных центров окраски, которые возникают в стекле без церия за счет захвата дырок структурными фрагментами самой матрицы. Представление о виде спектра поглощения собственных центров окраски матрицы дает кривая 2 на рис. 9.5. Что же касается увеличения наведенного поглощения в области энергий, превышающих 3.1 эВ, при переходе от стекла с церием (кривая 1) к стеклу без церия (кривая 2), то оно обусловлено радиационно-стимулированным окислением ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с образованием примесных дырочных центров окраски  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , которые характеризуются очень интенсивной и широкой полосой поглощения с максимумом в ближней УФ-области спектра (глава 7).

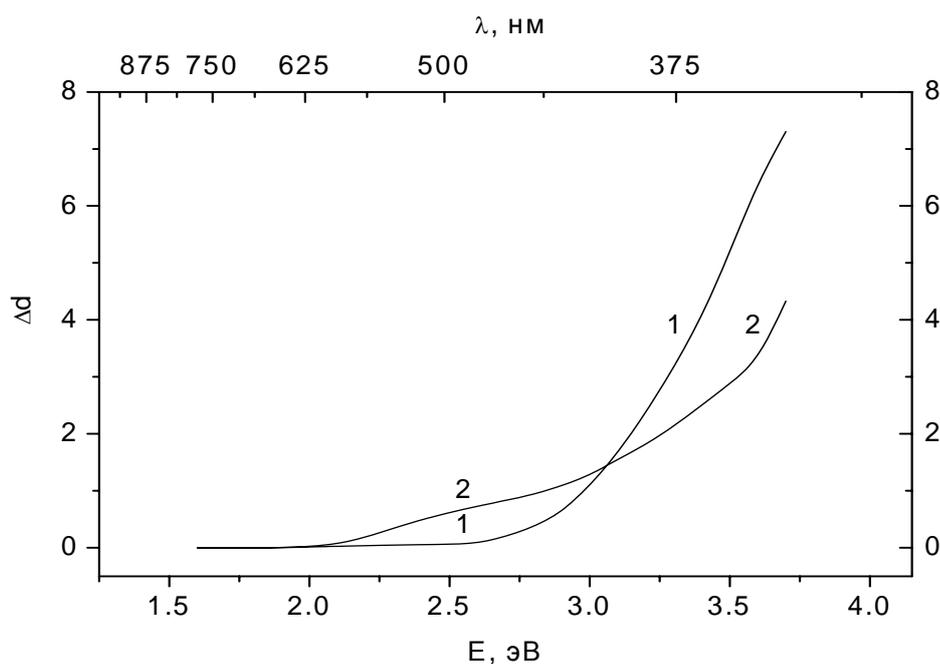


Рис. 9.5. Спектры наведенного радиацией поглощения стекол 112 состава с (1) и без (2) церия после 4 часов облучения рентгеновскими квантами (W-катод, 40 кВ, 20 мА) при комнатной температуре.

Сравнительные измерения радиационно-оптической устойчивости стекла состава 112 и многосвинцовых силикатных стекол выявляют его существенное преимущество перед традиционными радиационно-стойкими флинтами (табл. 9.6). В самом деле, пропускающая способность стекла 112 состава даже при дозе в  $10^7$  Р уменьшается в значительно меньшей степени, чем у стекол ТФ103, ТФ105 и ТФ110 при дозе в  $10^6$  Р и лишь немногим превосходит ее снижение у стекла ТФ105 при дозе в  $10^5$  Р. При этом, разумеется, следует помнить, что и исходная пропускающая способность стекла 112 состава в ближней УФ и синей областях спектра существенно выше, чем у силикатных радиационно-стойких многосвинцовых стекол. Иными словами, стекло 112 состава при облучении  $\gamma$ -квантами характеризуется меньшим снижением пропускающей способности в гораздо более широком спектральном диапазоне, включающем видимую область спектра, чем традиционные радиационно-стойкие многосвинцовые силикатные стекла. Пожалуй, в ряду отечественных силикатных свинецсодержащих стекол более устойчивым к излучению является стекло ТФ200:  $\Delta d = 0.026$  при дозе в  $2 \cdot 10^6$  Р, а при более высоких дозах наблюдается даже снижение значения  $\Delta d$  до 0.018 при дозе  $1 \cdot 10^7$  Р (в этом находит свое проявление эффект радиационного отжига центров окраски). Однако по другим параметрам стекло ТФ200 как защитный материал сильно уступает стеклу 112 состава:

граница его полупропускания находится при 420 нм, что говорит о исходно низком визуальном светопропускании, а концентрация PbO равна всего 22.46 мол. %, что означает существенно более низкое значение коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения.

Таблица 9.6. Радиационно-оптическая устойчивость (интегральное светопропускание в видимой области спектра) многосвинцовых стекол.

Экспозиц. доза облучения, Р:	$\Delta d$ (Т, %) для образцов стекол толщиной 1 см			
	112	ТФ103	ТФ105	ТФ110
$10^5$	0.018 (95.9)	0.069 (85.3)	0.088 (81.7)	0.058 (87.5)
$10^6$	0.070 (85.1)	0.187 (65.0)	0.285 (51.9)	0.147 (71.2)

На рис. 9.6 представлены спектры линейного коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения многосвинцовых стекол, спектры пропускания которых приведены на рис. 9.4. Из рис. 9.6 следует, что во всем диапазоне энергий  $\gamma$ -квантов от 0.5 до 3.0 МэВ стекло 112 состава (кривая 1) характеризуется более высокими значениями  $\mu$ , чем стекла ТФ110 (кривая 2), ТФ105 (кривая 3) и ТФ103 (кривая 4). Так, значения  $\mu$  для  $\gamma$ -квантов  $\text{Cs}^{137}$  равны, соответственно, 0.391, 0.355, 0.325 и 0.316  $\text{см}^{-1}$ , а для  $\gamma$ -квантов  $\text{Co}^{60}$  – 0.252, 0.218, 0.191 и 0.166  $\text{см}^{-1}$ . (Для примера укажем значения линейного коэффициента ослабления  $\gamma$ -квантов указанных источников воздухом при 20 °С и атмосферном давлении в 101.3 кПа:  $9.3 \cdot 10^{-5}$  и  $6.8 \cdot 10^{-5}$   $\text{см}^{-1}$ ). Значения толщины половинного и десятикратного ослабления излучения  $\text{Co}^{60}$  для стекла 112 состава равны 2.75 и 9.14 мм, а излучения  $\text{Cs}^{137}$  – 1.77 и 5.89 мм, соответственно. Эти данные превосходят аналогичные данные даже стекла ТФ110 (см. табл. 9.4), которое характеризуется максимальным содержанием оксида свинца в ряду радиационно-стойких тяжелых флинтгов, и убедительно свидетельствуют о том, что в ряду сравниваемых многосвинцовых стекол фосфатное стекло 112 состава характеризуется наиболее высокими защитными свойствами. Иными словами, достижение одних и тех же кратностей ослабления  $\gamma$ -излучения могло бы быть обеспечено стеклом 112 состава при меньшей толщине, чем в случае использования стекла ТФ110, не говоря уже о стеклах ТФ103 и ТФ105, которые отличаются от ТФ110 меньшими концентрациями PbO. Сочетание уникальных спектральных свойств, высокой радиационно-оптической устойчивости и повышенных защитных

свойств делают стекло 112 состава перспективным материалом для изготовления защитных смотровых окон специального назначения.

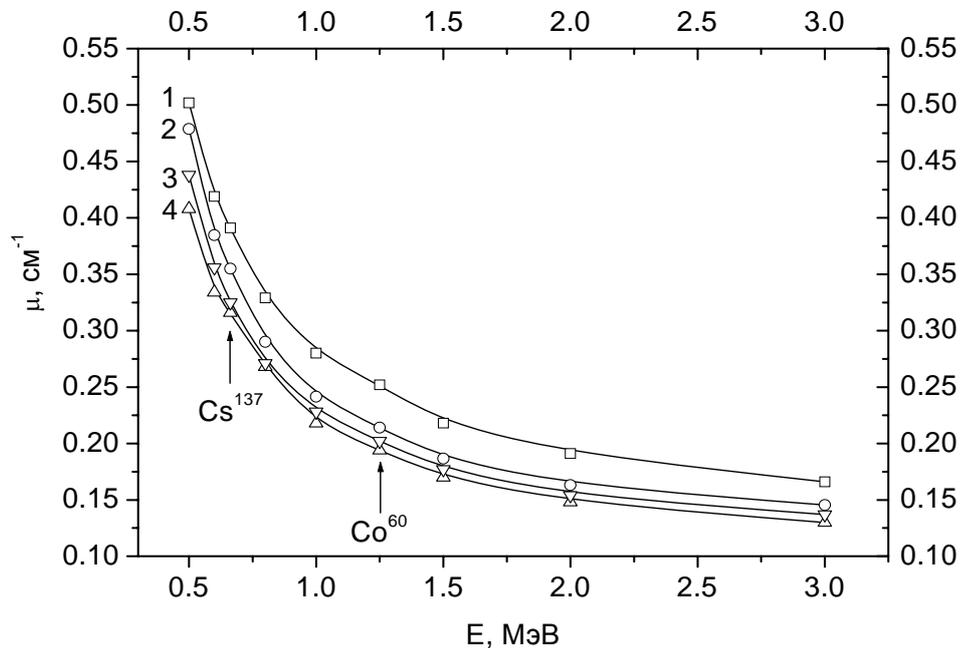


Рис. 9.6. Спектры линейного коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения многосвинцовыми стеклами: стеклом 112 состава (1) и тяжелыми флинтами ТФ110 (2), ТФ105 (3) и ТФ103 (4).

Этот тезис хорошо подтверждается данными рис. 9.7, на котором для того же диапазона энергий  $\gamma$ -квантов, что и на рис. 9.6, приведены значения толщины стекол, эквивалентных по линейному коэффициенту ослабления слою металлического свинца толщиной в 1 см. Для  $\gamma$ -квантов Cs<sup>137</sup> 1 см свинца по защитным свойствам может быть заменен слоями в 3.06 см стекла 112 состава, в 3.37 см стекла ТФ110, в 3.68 см стекла ТФ105 и в 3.79 см стекла ТФ103. Для  $\gamma$ -квантов Co<sup>60</sup> эти толщины равны 2.67, 3.15, 3.34 и 3.48 см, соответственно. При этом немаловажно отметить и то обстоятельство, что стекло 112 состава среди сравниваемых многосвинцовых стекол имеет плотность, равную 4.31 г/см<sup>3</sup>, тогда как у других стекол она выше: 4.46 г/см<sup>3</sup> у ТФ103, 4.77 г/см<sup>3</sup> у ТФ105 и 5.19 г/см<sup>3</sup> у ТФ110. Это означает, что и масса окон из стекла 112 состава при тех же защитных свойствах будет существенно ниже, чем в случае их изготовления из многосвинцовых силикатных стекол.

Чтобы понять причину более высоких значений линейного коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения в энергетической области от 0.5 до 3.0 МэВ у фосфатного флинт-стекла 112 состава по сравнению с таковыми у многосвинцовых силикатных флинтов ТФ103, ТФ105 и ТФ110,

проанализируем данные, во-первых, по массовым коэффициентам ослабления фотонного излучения (табл. 9.7) тех химических элементов, которые не представлены в таблице 9.2, но входят в состав 112 стекла, и, во-вторых, по числу атомов разного типа в  $1 \text{ см}^3$  сравниваемых стекол (табл. 9.8).

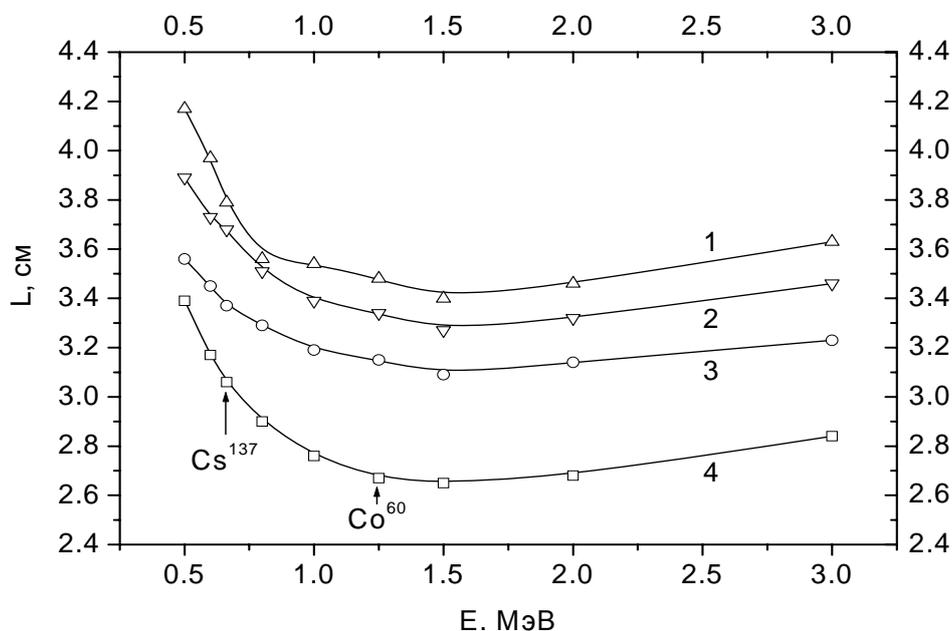


Рис. 9.7. Зависимость толщины стекол ТФ103 (1), ТФ105 (2), ТФ110 (3) и стекла 112 состава (4), эквивалентных по коэффициенту ослабления излучения 1 см свинца, от энергии квантов.

Сопоставление данных табл. 9.2 с таковыми табл. 9.7 показывает, что все элементы, представленные в ней, в энергетическом диапазоне от 0.5 до 3.0 МэВ характеризуются практически такими же значениями массового коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения, как кислород, но несколько уступающими значениям  $\mu$  свинца. А теперь рассчитаем абсолютные концентрации атомов элементов, входящих в состав сравниваемых стекол. Зная молярный состав стекла 112, легко получить, что его молярная масса равна  $170.5 \text{ г/моль}$ . Поскольку плотность стекла —  $4.31 \text{ г/см}^3$ , то сказанное выше означает, что молярный объем стекла составляет  $39.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Если учесть, что 1 моль вещества содержит  $6.02 \cdot 10^{23}$  структурных единиц (молекул), то получается, что абсолютная концентрация молекул в стекле 112 состава равна  $15.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Аналогичные расчеты для тяжелых силикатных стекол ТФ103, ТФ105 и ТФ110 дают следующие значения молярного объема ( $25.1$ ,  $24.8$  и  $24.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) и абсолютной концентрации молекул ( $24.0 \cdot 10^{21}$ ,  $24.3 \cdot 10^{21}$  и  $24.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Тогда, зная состав молекул, можно произвести и расчет числа атомов элементов в  $1 \text{ см}^3$  стекол. Данные по абсолютным концентрациям атомов в сравниваемых радиационно-

стойких многосвинцовых силикатных и фосфатных стеклах представлены в табл. 9.8.

Таблица 9.7. Массовые коэффициенты ослабления ( $\mu/\rho$ , см<sup>2</sup>/г) фотонного излучения химическими элементами, входящими в состав стекла 112.

$E$ , МэВ	<sup>13</sup> Al	<sup>30</sup> Zn	<sup>41</sup> Nb	<sup>51</sup> Sb
0.02	3.19	35.8	78.4	21.3
0.03	0.973	11.5	25.7	6.78
0.04	0.473	5.13	11.8	19.6
0.05	0.308	2.73	6.41	10.8
0.06	0.237	1.63	3.86	6.58
0.08	0.179	0.766	1.76	3.03
0.10	0.156	0.451	0.972	1.65
0.15	0.131	0.214	0.374	0.599
0.20	0.119	0.150	0.218	0.317
0.30	0.102	0.109	0.127	0.157
0.40	0.0917	0.0921	0.0992	0.111
0.50	0.0839	0.0825	0.0856	0.0905
0.60	0.0775	0.0755	0.0765	0.0787
0.80	0.0681	0.0658	0.0648	0.0648
1.0	0.0612	0.0589	0.0578	0.0569
1.5	0.0500	0.0480	0.0469	0.0457
2.0	0.0431	0.0422	0.0415	0.0406
3.0	0.0355	0.0361	0.0366	0.0365

Таблица 9.8. Абсолютные концентрации ( $10^{20}$  см<sup>-3</sup>) атомов элементов в многосвинцовых силикатных и фосфатных стеклах.

Стекло	Si	P	O	Pb	Al	K	Na	Zn	Nb	Sb	Ce	Всего
ТФ103	152	–	396	74	–	24	–	–	–	–	0.3	646.3
ТФ105	149	–	393	85	–	16	–	–	–	–	0.3	643.3
ТФ110	143	–	390	99		6.4	5	–	–	–	0.2	643.6
112	–	150	471	61	14	9	–	3	1.5	0.6	0.3	710.4

Для проверки правильности проделанных расчетов определим массу 1 см<sup>3</sup> стекла 112. Для этого число атомов каждого типа умножим на его атомную массу и полученные величины сложим. Это будет выглядеть следующим образом:  $(150 \cdot 30.97 + 471 \cdot 16 + 61 \cdot 207 + 14 \cdot 27 + 9 \cdot 39.1 + 3 \cdot 65.4 + 1.5 \cdot 92.9 + 0.6 \cdot 121.75 + 0.3 \cdot 140) \cdot 10^{20}$  а. е. м. (атомных единиц массы) =  $25984.9 \cdot 10^{20}$  а. е. м. Чтобы выразить полученную массу в граммах, надо умножить результат вычислений на  $1.66 \cdot 10^{-24}$  г/а. е. м.. В

итоге получим:  $25984.9 \cdot 10^{20} \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 4.31 \text{ г}$ . Поскольку мы определяли массу  $1 \text{ см}^3$  стекла 112, мы получили тем самым его расчетную плотность, которая полностью совпала с плотностью, определенной экспериментально ( $4.31 \text{ г/см}^3$ ). Для силикатных тяжелых флинтос аналогичные расчеты также дают значения их экспериментально определенной плотности, что свидетельствует о корректности проведенных вычислений концентраций атомов элементов, входящих в состав стекол.

Как видно из табл. 9.8, суммарная концентрация атомов всех типов в стекле 112 состава примерно на 10 % выше, чем в силикатных стеклах ТФ103, ТФ105 и ТФ110. Это обеспечивается прежде всего атомами кислорода, абсолютная концентрация которых в стекле 112 состава более чем на 20 % превосходит таковую в названных силикатных тяжелых флинтос. Именно это – столь сильное – преобладание атомов кислорода в 112 стекле является причиной более высоких, чем у стекол ТФ103, ТФ105 и ТФ110, значений его линейного коэффициента ослабления фотонного излучения в рассматриваемом энергетическом диапазоне. Отмеченное преобладание атомов кислорода в составе стекла 112 приводит к еще двум следствиям. Во-первых оно компенсирует тот проигрыш в значениях  $\mu$  стекла 112, который вызывается более низкой, чем у названных силикатных тяжелых флинтос, абсолютной концентрацией атомов свинца. Во-вторых, оно обуславливает более низкую плотность стекла 112 ( $4.31 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с плотностью стекол ТФ110 ( $5.19 \text{ г/см}^3$ ), ТФ105 ( $4.77 \text{ г/см}^3$ ) и ТФ103 ( $4.46 \text{ г/см}^3$ ).

Приведем кривые ослабления  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  (рис. 9.8 и 9.9) и  $\text{Cs}^{137}$  (рис. 9.10 и 9.11) стеклом 112 состава. По защитным характеристикам стекло 112 состава уступает только двум многосвинцовым стеклам – RS520 и RS620, – производимым фирмой Шотт, Германия. Так, значения коэффициента ослабления  $\gamma$ -квантов  $\text{Cs}^{137}$  у этих стекол равны  $0.48$  и  $0.59 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Однако эти стекла не являются радиационно-стойкими, так как не содержат в своем составе оксида церия, что не позволяет использовать их для изготовления защитных смотровых окон устройств, работающих в условиях высоких радиационных нагрузок. Кроме того, их граница полупропускания находится при  $421$  и  $470 \text{ нм}$ , соответственно, что говорит о наличии у них исходной желтой окраски. Если же для повышения их радиационно-оптической устойчивости ввести в их состав оксид церия, интенсивность исходной желтой окраски только усилится. Далее, они характеризуются более высокой, чем стекло 112 состава, плотностью –  $5.20$  и  $6.20 \text{ г/см}^3$ , – что может рассматриваться как недостаток при использовании смотровых защитных окон из этих стекол в устройствах с лимитированной массой. Наконец, эти стекла имеют более высокий показатель преломления ( $1.80$  и  $1.95$ ), что означает более высокие потери за счет Френелевского отражения света от границ «стекло –

воздух» (по 8.2 и 10.4 % на каждой границе вместо 6.67 % у стекла 112 состава).

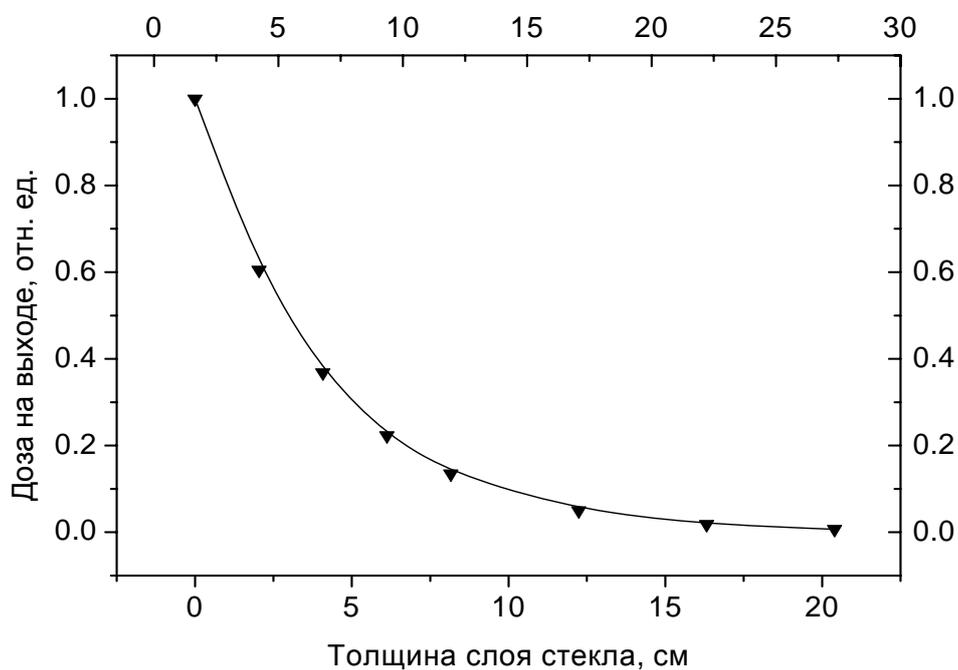


Рис. 9.8. Ослабление  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  стеклом 112 состава в линейном масштабе.

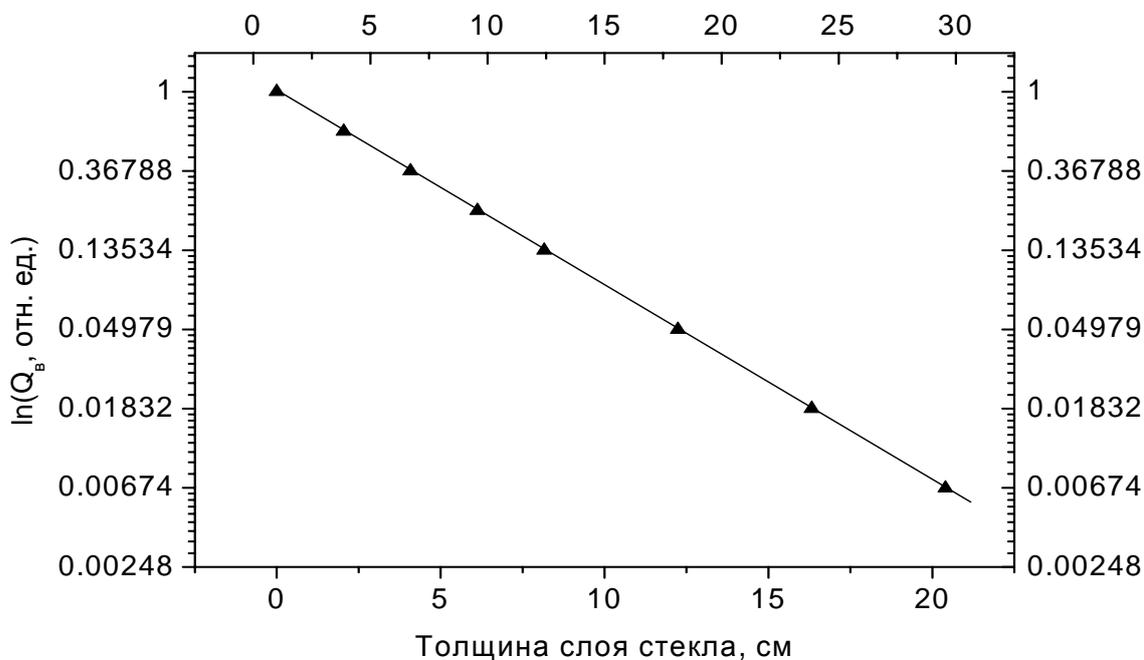


Рис. 9.9. Ослабление  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  стеклом 112 состава в полулогарифмическом масштабе.

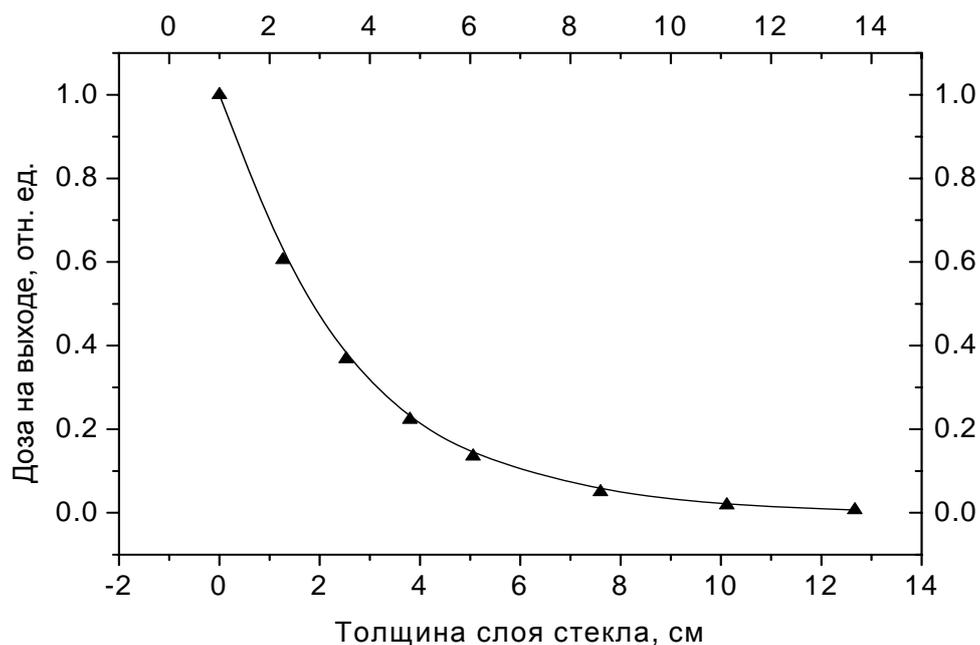


Рис. 9.10. Ослабление  $\gamma$ -излучения  $\text{Cs}^{137}$  стеклом 112 состава в линейном масштабе.

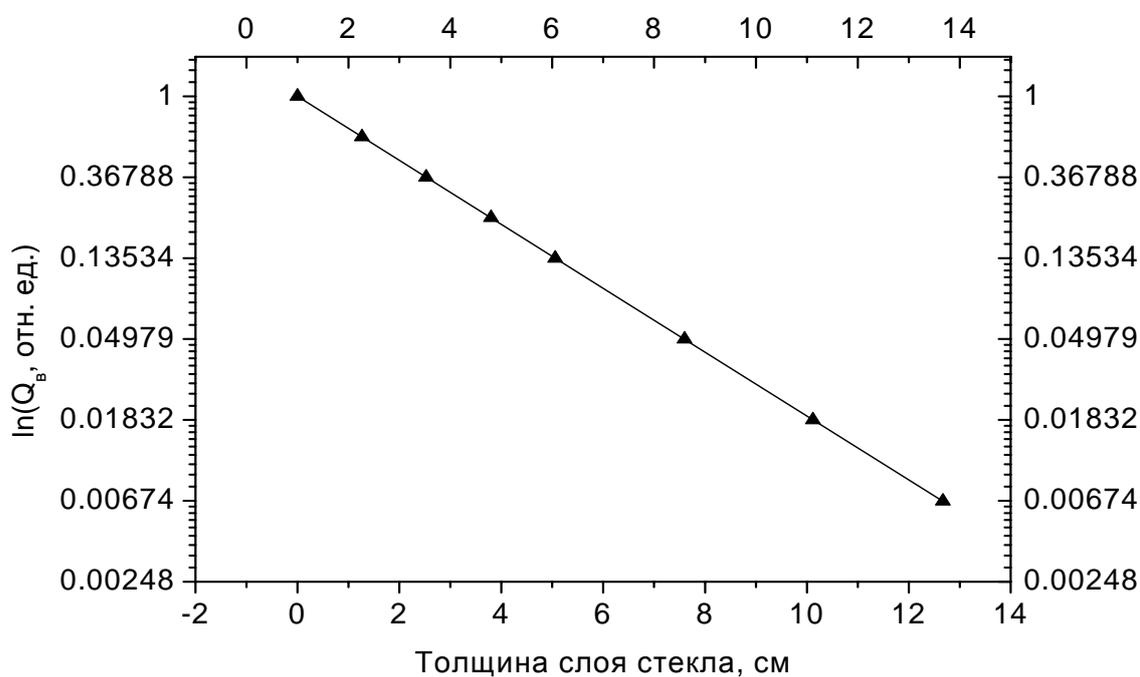


Рис. 9.11. Ослабление  $\gamma$ -излучения  $\text{Cs}^{137}$  стеклом 112 состава в полулогарифмическом масштабе.

Таким образом, на основе сказанного можно считать, что найден состав бесцветного фосфатного радиационно-стойкого многосвинцового

стекла, которое по комплексу спектральных, радиационно-оптических и защитных свойств значительно превосходит все существующие радиационно-стойкие тяжелые отечественные силикатные флинты серий 100 и 200 и защитные стекла типа RS германского производства. Заметим также, что по оптическим параметрам новое стекло на диаграмме Аббе попадает в промежуток между тяжелыми флинтами и тяжелыми баритовыми флинтами, восполняя отсутствие последних в каталогах радиационно-стойких стекол.

## Глава 10. СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ ОКРАСКИ ОПТИЧЕСКИХ И РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ СТЕКОЛ

Как следует из предыдущих глав, закономерности образования центров окраски относятся к числу наиболее хорошо изученных вопросов радиационной физики стекла и сводятся к следующему. Во-первых, в любом облученном стекле всегда существует по несколько типов электронных и дырочных центров окраски. При этом разные типы центров окраски отличаются друг от друга как положением, полушириной и относительной амплитудой полос поглощения, так и своей стабильностью при заданной температуре. Во-вторых, элементарные полосы поглощения радиационных центров окраски обладают сравнительно большой полушириной, а их суммарный спектр простирается от УФ вплоть до ближней ИК области. При этом в зависимости от состава стекла спектр наведенного поглощения характеризуется разной степенью спектрального разрешения элементарных полос поглощения, обусловленных отдельными типами центров окраски. В-третьих, элементы переменной валентности, присутствующие в стекле в том или ином количестве в виде намеренно введенных добавок или примесей технологического происхождения (церий, европий, тербий, железо и т. д.), под действием облучения могут изменять свое зарядовое состояние, выступая в радиационных процессах в роли примесных акцепторов или доноров электронов и дырок. Каждый акт радиационно-стимулированного восстановления  $[Me^{n+} \rightarrow (Me^{n+})^-]$  или окисления  $[Me^{m+} \rightarrow (Me^{m+})^+]$  названных элементов приводит к появлению в стекле одного примесного центра окраски электронного  $[(Me^{n+})^-]$  или дырочного  $[(Me^{m+})^+]$  типа и – тем самым – к изменению на единицу абсолютной концентрации собственных центров окраски соответствующих знаков в стекле с ионами элементов переменной валентности по сравнению с концентрацией собственных центров окраски в стекле без них. Следствием процессов перезарядки названных элементов в стеклах является существенное отличие структуры и интенсивности их спектров наведенного поглощения от аналогичных характеристик спектров наведенного поглощения номинально чистых стекол.

Наряду с закономерностями образования центров окраски закономерности пост-радиационной релаксации наведенного облучением поглощения и способы ее аналитического описания и графического представления также имеет большое значение с точки зрения прогнозирования поведения радиационной окраски оптических материалов. При более детальном ознакомлении с проблемой стабильности радиационной окраски облученных стекол возникает целый ряд вопросов. Можно ли ускорить релаксацию радиационной окраски в облученном стекле и, если да, то каким образом? Будут ли элементы переменной валентности оказывать влияние на скорость релаксации наведенного поглощения? Зависит ли характер кинетики релаксации

радиационной окраски стекол от продолжительности или дозы облучения? Может ли быть одинаковой стабильность радиационных центров окраски разного типа в стекле одного и того же состава? Цель материала, излагаемого в настоящей главе, дать ответы на эти и им подобные вопросы.

### **10.1. Модели рекомбинационных процессов в кристаллах и стеклах**

Как показывает анализ литературы по вопросу о стабильности радиационных центров окраски, к числу наиболее действенных факторов, вызывающих их разрушение и уменьшение радиационной окраски облученных стекол, относятся термическая и оптическая стимуляция. В первом случае речь идет о нагревании стекла, окрашенного излучением, а во втором - об его облучении светом с энергией квантов из области поглощения центров окраски. Как правило, в результате такого воздействия возбуждается термо- или фотостимулированная рекомбинационная люминесценция облученного стекла. По схеме электронных процессов и своим последствиям названные виды рекомбинации схожи, поэтому их можно рассмотреть на примере более исследованных термостимулированных процессов в облученных стеклах.

В литературе наличие термостимулированной люминесценции в радиационно окрашенном стекле рассматривается как следствие выброса электронов в зону проводимости в ходе термического разрушения электронных центров окраски и последующего возврата электронов к ионизированным донорам. При этом важно отметить, что в процессе термической стимуляции облученного стекла, с одной стороны, уменьшается интенсивность радиационной окраски, а с другой стороны, понижается и интенсивность термостимулированной люминесценции. Этот факт убедительно говорит о том, что разрушение радиационной окраски и термостимулированная люминесценция стекла есть две стороны одного и того же явления – термостимулированного возврата электрона к ионизированным донорам. В случае щелочносиликатного стекла в пользу этого свидетельствует и тот факт, что энергия активации отжига радиационной окраски близка к энергии активации термостимулированной люминесценции. В наиболее хорошо изученном натриевосиликатном стекле характеристики термического распада центров окраски не зависят от того, под действием какого вида излучения эти центры окраски были созданы. Названное стекло после облучения при 300 К характеризуется пиком термовысвечивания с максимумом в области от 350 до 375 К. При этом в ходе нагревания одновременно отжигаются полосы наведенного поглощения при 2.0, 2.8 и ~4 эВ, однако до четверти центров окраски остаются стабильными вплоть до 520 или даже 720 К.

В литиевосиликатном и в литиевонатриевосиликатном стеклах также наблюдался одновременный отжиг всех трех полос наведенного

поглощения при температурах  $\sim 350$  К. В последнем случае, однако, кроме пика термовысвечивания при 350 К, появляется еще один с максимумом при 450 К. Возможно, этот максимум связан с наличием в этом тройном стекле оксида натрия, поскольку известно, что в чисто натриевом стекле при названной температуре распадаются электронные центры  $E_4^-$ . При повышении температуры облучения интенсивность и ширина низкотемпературного пика уменьшается и при  $T_{обл} > 350$  К остается только один высокотемпературный пик. Аналогичный эффект наблюдается также в плавленном кварце и в стеклообразном  $GeO_2$ . Этот результат говорит о том, что при повышении температуры часть центров окраски, бывших стабильными при 300 К, переходит в разряд нестабильных. Кроме того, он доказывает наличие дисперсии электронных ловушек по термической глубине. При этом можно говорить сразу и о дискретном, и о непрерывном характере этой дисперсии, в результате чего, например, в натриевосиликатном стекле выделяются соответственно электронные центры окраски  $E_i^-$  с разными температурами разрушения, а в пределах каждого типа электронные центры окраски различаются по своей термической глубине.

Итак, когда речь идет о неактивированном силикатном стекле, в качестве основной модели процесса разрушения радиационной окраски в литературе рассматривается рекомбинация электронов, освобождаемых из ловушек под действием термической или оптической стимуляции, с собственными дырочными центрами окраски. Если же облучению подвергается стекло с примесными донорами электронов, то после прекращения облучения может наблюдаться фосфоресценция со спектром активатора. Именно такая фосфоресценция регистрируется в силикатном стекле, активированном  $Tb^{3+}$ , после его облучения коротковолновым светом ( $\lambda < 310$  нм). При 300 К интенсивность линейчатой фосфоресценции  $Tb^{3+}$  затухает со временем в соответствии с гиперболическим законом  $I(t) \sim \frac{1}{t^\alpha}$ , где  $\alpha$  - некий параметр. Этот эффект объясняется тем, что под действием УФ света происходит ионизация ионов  $Tb^{3+}$  с испусканием электронов (реакция 10.1), которые локализуются на ловушках матрицы, образуя собственные электронные центры окраски:



Термо- или фотостимулированное разрушение собственных электронных центров окраски, сопровождающееся освобождением электронов, обуславливает рекомбинацию последних с центрами ионизованного тербия  $[(Tb^{3+})^+]$ , в результате чего последний восстанавливает исходное зарядовое состояние, при этом оказываясь в возбужденном состоянии, излучательный распад которого как раз и проявляется в виде фосфоресценции со спектром  $Tb^{3+}$ . В реакции

рекомбинации центры  $(\text{Tb}^{3+})^+$  играют роль примесных дырочных центров окраски. Иными словами, центрами рекомбинации в стекле с примесными донорами – ионами  $\text{Tb}^{3+}$  – выступают ионизованные под действием первичного облучения активаторные центры, а не собственные доноры электронов, как в случае неактивированного стекла. В основу модели термостимулированной люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в силикатных стеклах также положена рекомбинация электронов с центрами примесного донора, перезаряженного под действием ионизирующего излучения.

Приведенная выше модель рекомбинационной фосфоресценции активатора в стекле согласуется с моделью аналогичного процесса в активированных кристаллах. Так, щелочно-галогидные кристаллы, активированные ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , после облучения демонстрируют фосфоресценцию, спектр которой совпадает со спектром внутрицентральной флюоресценции двухвалентного европия. При облучении интенсивность поглощения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  падает, одновременно с этим в кристаллах наводятся электронные центры окраски ( $F$ -центры). Эти факты обусловлены конверсией  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow (\text{Eu}^{2+})^+$ , в результате которой появляются электроны, ответственные за возникновение  $F$ -центров. Нагрев облученных кристаллов или подсветка в пределах полос поглощения  $F$ -центров приводит к их разрушению и излучательной рекомбинации электронов с центрами  $(\text{Eu}^{2+})^+$ .

Данные о стабильности примесных дырочных центров  $(\text{Tb}^{3+})^+$  в литературе отсутствуют, вместе с тем их аналоги – центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , образующиеся в результате радиационного окисления  $\text{Ce}^{3+}$ , – стабильны до температур  $\sim 725$  К, тогда как значительная часть собственных дырочных центров окраски исчезает в рекомбинационном процессе при температурах  $\sim 375$  К. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о том, что на эффективность рекомбинации электронов с дырочными центрами сильное влияние оказывает природа последних, т. е. их принадлежность к разряду собственных или примесных. Что же касается электронных центров окраски, то и в этом случае собственные и примесные центры могут различаться своей термической стабильностью. Так, если в натриевосиликатном стекле без элементов переменной валентности термический распад значительной части электронных центров окраски реализуется при температурах до 375 К, то примесные электронные центры  $(\text{Eu}^{3+})^-$  в этом же стекле стабильны до 525 К. На примере натриевокальциевосиликатного стекла было обнаружено, что добавки оксида железа оказывают сильное влияние на термостимулированную люминесценцию матрицы стекла: с увеличением концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ее интенсивность падает и практически исчезает при 0.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Поскольку в силикатном стекле ионы  $\text{Fe}^{3+}$  эффективно захватывают электроны, то отмеченная выше взаимосвязь интенсивности термостимулированной люминесценции с концентрацией  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  может быть объяснена лишь при

условии, что образующиеся при захвате электронов ионами  $Fe^{3+}$  центры ( $Fe^{3+}$ ) термически более стабильны, чем собственные электронные центры окраски, которые образуются в стекле без добавок  $Fe_2O_3$ . Наличие же в стекле термически стабильных примесных электронных центров окраски автоматически означает повышение стабильности дырочных центров в стекле с примесными акцепторами электронов по сравнению с их стабильностью в номинально чистых стеклах.

Наряду с термо- или фотостимулированной рекомбинацией радиационных центров окраски в облученном стекле при определенных условиях удастся наблюдать и температурнонезависимую рекомбинацию, которая в литературе получила название туннельной. Отличительной особенностью туннельной рекомбинации является то, что переход электрона осуществляется между энергетическими состояниями электронного и дырочного центров окраски, расположенными в запрещенной зоне стекла ниже границы подвижности электронов  $E_c$ . Основные закономерности этого вида рекомбинации были установлены для натриевосиликатного стекла  $Na_2O \cdot 3SiO_2$ , в которое в ряде случаев для повышения его химической устойчивости вводилось до 5 мас. % CaO. Одной из важных особенностей этого вида рекомбинационного процесса является то, что из достаточно широкой номенклатуры собственных электронных ( $E_i^-$ ) и дырочных ( $H_j^+$ ) центров окраски в нем участвуют лишь центры  $E_i^-$  и  $H_1^+$ , о которых уже шла речь ранее. Наблюдается туннельная рекомбинация как после возбуждения стекол светом в области края фундаментального поглощения, так и после их рентгеновского облучения.

Интенсивность туннельной люминесценции затухает со временем в соответствии с законом Беккереля:

$$I(t) = \frac{I(0)}{(1 + bt)^\alpha}, \quad (10.2)$$

где  $b$  и  $\alpha$  – постоянные,  $I(0)$  – интенсивность туннельной люминесценции в момент выключения возбуждения. В двойном логарифмическом масштабе зависимость (10.2) описывается спадающей прямой, тангенс угла наклона которой равен  $\alpha$ . Величина  $\alpha$  определяется средними расстояниями между партнерами рекомбинации: чем меньше эти расстояния, тем больше  $\alpha$ , и наоборот. Обычно  $\alpha$  близко к 1, а само послесвечение может наблюдаться при низкой температуре в течение нескольких тысяч секунд.

Светосуммы, высвечиваемые через термостимулированную и туннельную люминесценцию, как оказалось, по порядку величины близки друг к другу. Это означает, что и число центров окраски, исчезающих в ходе термостимулированной и туннельной рекомбинации есть величины одного порядка. Поскольку эффективность туннельных переходов сильно зависит от расстояния между партнерами рекомбинации, то близость светосумм термостимулированной и туннельной люминесценции означает,

что в ходе облучения заметная доля электронов после ионизации собственных доноров оказывается локализованной на близких расстояниях от образовавшихся дырочных центров. Это означает также, что туннельная рекомбинация центров окраски в силикатных стеклах способствует релаксации наведенного поглощения при низкой температуре и повышает радиационную стойкость стекла.

Подводя итог изложенному в настоящем разделе, можно констатировать, что наиболее изученными с точки зрения моделей рекомбинационных процессов являются натриево-силикатные стекла. В этих стеклах эффективно протекают процессы фото- или термостимулированной рекомбинации с транспортом электронов от электронных центров через зону проводимости к ионизованным собственным или примесным донорам электронов. Результатом рекомбинации является попарное исчезновение электронных и дырочных центров окраски, с одной стороны, и термо- или фотостимулированная рекомбинационная люминесценция, – с другой. Наличие общих черт в характере термостимулированного отжига радиационных центров окраски в стеклах разных основ позволяет считать, что описанная выше модель термо- или фотостимулированной рекомбинации является универсальной. Кроме термо- или фотостимулированной рекомбинации центров окраски, в натриевосиликатных стеклах осуществляется и температурнонезависимая или туннельная рекомбинация центров окраски, сопровождающаяся туннельной рекомбинационной фосфоресценцией матрицы стекла.

## **10.2. Хроноспектроскопия радиационных центров окраски в стеклах**

Проследим за закономерностями релаксации радиационной окраски на примере модельных стекол простых составов  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2, 22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2]$ , а также типовых оптических стекол и их радиационно-стойких аналогов, наиболее часто используемых в оптическом приборостроении специального назначения. Отметим, во-первых, что все промышленные стекла содержат в том или ином количестве микропримеси железа технологического происхождения, а, во-вторых, что радиационно-стойкие стекла содержат добавки  $\text{CeO}_2$ , понижающие эффективность радиационного окрашивания стекол в видимой области спектра. Исследуемые образцы стекол каждого состава – полированные пластинки толщиной 1 или 2 мм для модельных стекол и 10 мм для оптических стекол – облучались при варьировании длительности облучения рентгеновскими лучами трубок с медными антикатадами, работавшими в режимах 40 кВ \* 30 мА или 50 кВ \* 160 мА, или гамма-квантами источника  $\text{Co}^{60}$ , характеризующегося мощностью дозы в  $10^4$  Р/час. В первом случае продолжительность облучения была равна 5 или 24 часам, во втором – в зависимости от дозы – она составляла от 1 до 100

часов. В качестве основного метода исследования был выбран метод пост-радиационной хроноспектроскопии центров окраски. Суть этого метода составляют измерение спектров наведенного поглощения и кинетики его релаксации, проводимое в режиме временного разрешения, а также анализ динамики изменения интенсивности и структуры этих спектров в ходе обесцвечивания облученного стекла при заданной температуре. Для каждого такого стекла определяются спектры наведенного поглощения  $\Delta d(E)$  и для разных участков этих спектров ( $E_i = \text{varia}$ ) строятся кинетические кривые  $\Delta d(E_i) = f(t)$  пост-радиационной релаксации наведенного поглощения. Спектры  $\Delta d(E)$  и кривые  $\Delta d(E_i) = f(t)$  определяются для разных моментов времени  $t$  в диапазоне от 1 до нескольких тысяч часов, прошедших после окончания облучения. Сравнение кривых  $\Delta d(E_i) = f(t)$ , отвечающих разным участкам спектра наведенного поглощения одного и того же стекла, позволяет делать выводы об относительных скоростях пост-радиационной релаксации поглощения разных типов центров окраски, а сравнение кривых релаксации наведенного поглощения в разных типах стекол дает возможность ранжировать их по стабильности радиационной окраски.

Для выбора наиболее удобных способов аналитического описания и графического представления кинетики релаксации наведенного радиацией поглощения в облученных стеклах обратимся к конкретным результатам по спектру наведенного поглощения (рис. 10.1) модельного стекла состава  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , измеренному через 1 час после рентгеновского облучения в течение 5 час (40 кВ \* 30 мА).

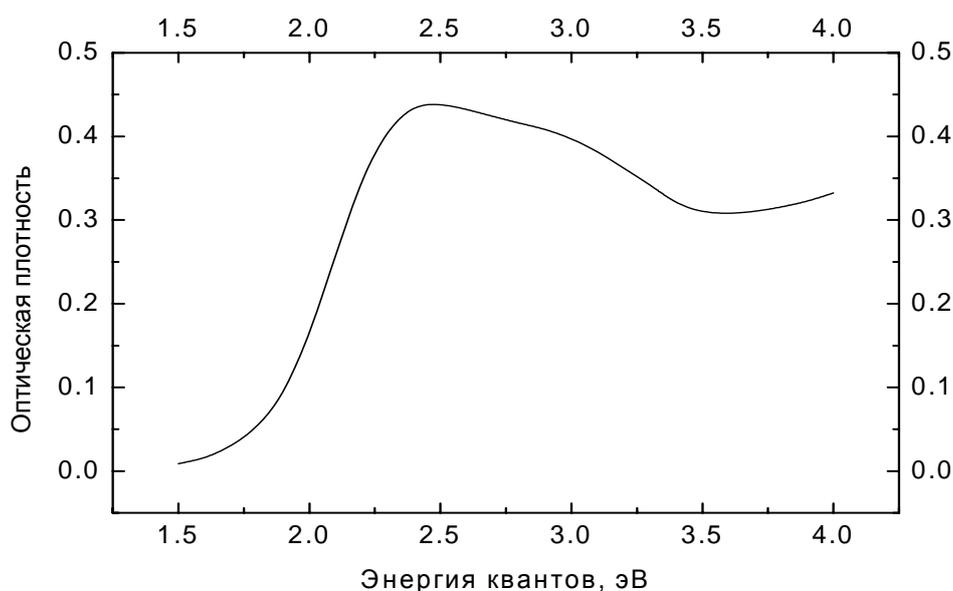


Рис. 10.1. Спектр наведенного поглощения модельного фосфатного стекла состава  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  через 1 час после рентгеновского облучения в течение 5 час. Толщина образца – 1 мм.

Из рис. 10.1 видно, что в спектре наведенного поглощения можно выделить по меньшей мере два отчетливых максимума при 2.45 и 2.95 эВ, а также часть низкоэнергетического крыла следующей полосы, максимум которой расположен при  $E > 4.0$  эВ. Как оказалось, функции  $\Delta d(E_i) = f(t)$ , измеренные в указанных спектральных точках  $E_i$  и нормированные на исходные величины наведенного поглощения в этих точках, с хорошей точностью совпадают друг с другом. Для выбора скоростных параметров, с помощью которых можно было бы однозначно охарактеризовать кинетику обесцвечивания облученных стекол на всех ее стадиях, построим полученные зависимости  $\Delta d(E_i) = f(t)$  в трех различных системах координат.

Для начала выберем масштаб реального времени по оси абсцисс и нормированной оптической плотности наведенного поглощения по оси ординат (рис. 10.2). Как следует из этого рисунка, скорость релаксации наведенного поглощения уменьшается со временем, о чем свидетельствует изменение угла наклона касательных, проведенных к кинетической кривой в разных ее точках (точки 1, 2, 3). При этом наиболее быстрое изменение скорости релаксации наведенного поглощения наблюдается на начальных стадиях рекомбинационного процесса. Все это говорит о том, что выбранная система координат не дает возможности описать процесс обесцвечивания облученного стекла с помощью одного-единственного скоростного параметра.

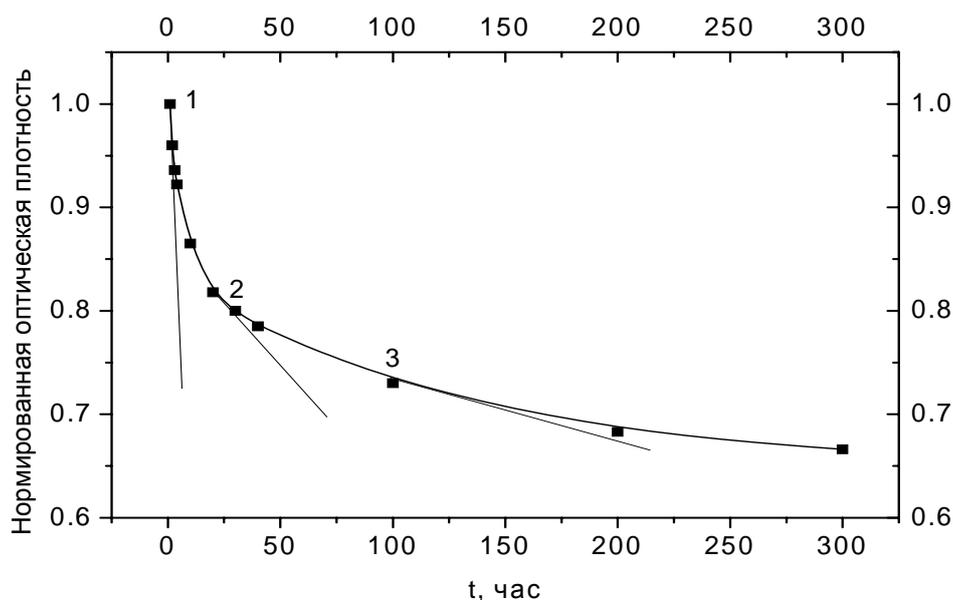


Рис. 10.2. Кинетика релаксации радиационной окраски при 2.45, 2.95 и 4.0 эВ стекла  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  в линейном масштабе. Точки 1, 2 и 3 – пояснения в тексте. Толщина образца – 1 мм.

В связи со сказанным попытаемся подогнать экспериментальные кинетические кривые под экспоненциальный закон релаксации наведенного поглощения:  $\Delta d(t) = \Delta d(0) \cdot \exp(-t/\tau)$ , где  $\Delta d(0)$  и  $\Delta d(t)$  – оптическая плотность наведенного поглощения в момент прекращения облучения и в любой текущий момент времени  $t$  пост-радиационной релаксации наведенного поглощения, а  $\tau$  – время, в течение которого величина  $\Delta d(0)$  уменьшается в  $e$  раз.

Если бы релаксационный процесс подчинялся экспоненциальному закону, то в полулогарифмическом масштабе он описывался бы прямой линией, наклон которой определялся бы величиной  $\tau$ , которую и можно было бы выбрать в качестве искомого параметра скорости релаксации. Однако и в данном масштабе кинетика обесцвечивания облученного стекла не является прямой линией, как это следует из рис. 10.3. В лучшем случае кинетическую кривую на рис. 10.3 можно было бы представить в виде суммы большого числа экспонент, каждая из которых характеризовалась бы своей величиной  $\tau$ , что, конечно, неудобно с практической точки зрения. Таким образом, и полулогарифмический масштаб не обеспечивает описание кинетики релаксации наведенного поглощения в облученном стекле с помощью одного скоростного параметра.

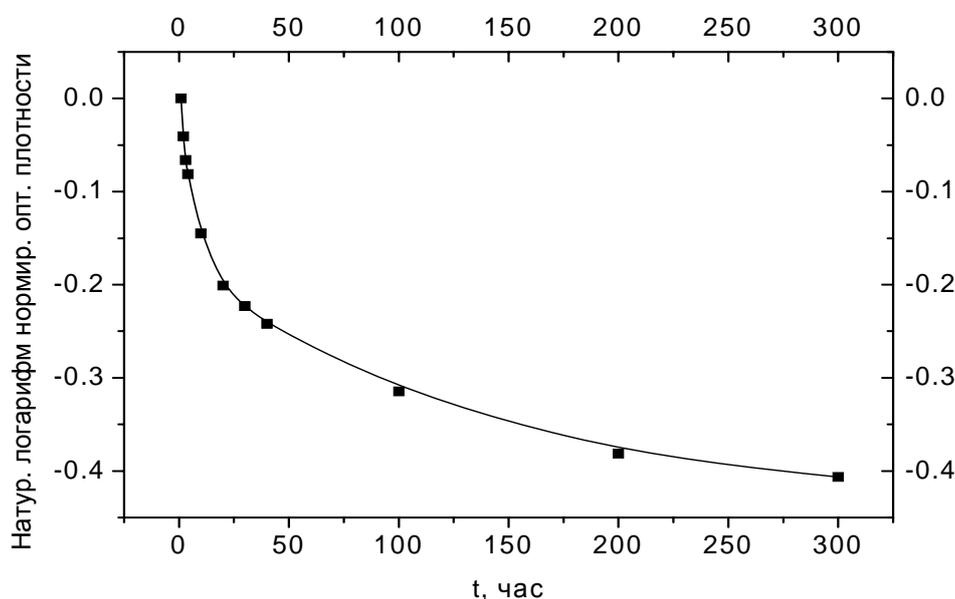


Рис. 10.3. Кинетика релаксации радиационной окраски при 2.45, 2.95 и 4.0 эВ стекла  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  в полулогарифмическом масштабе. Толщина образца – 1 мм.

Из рисунка 10.3 хорошо видно, что в полулогарифмическом масштабе релаксационный процесс со временем постепенно замедляется. Во многих случаях подобные релаксационные процессы принято описывать с помощью так называемой дробной экспоненты с использованием уравнения Кольрауша. Применительно к нашему случаю это уравнение может быть записано в следующем виде:

$$\Delta d(t) = \Delta d(0) * \exp(-t/\tau_K)^\beta, \quad (10.3)$$

где  $\tau_K$  – время релаксации Кольрауша, а  $\beta$  есть некий постоянный параметр, лежащий в пределах от 0 до 1. Представляется, однако, что в случае продолжительного облучения величина  $\Delta d(0)$  должна быть с неизбежностью заниженной из-за протекания рекомбинации центров окраски еще в ходе облучения, поэтому, строго говоря, в третьем случае в законе релаксации наведенного поглощения имеется три неизвестных величины:  $\Delta d(0)$ ,  $\tau_K$  и  $\beta$ .

Покажем, как из уравнения Кольрауша можно вывести его модифицированный вариант, который может быть применен для описания кинетики релаксации наведенного поглощения в облученных стеклах. Отметим прежде всего, что имеет смысл рассматривать кинетику релаксации наведенного поглощения не с нулевого, а с некоторого момента времени  $t_l$ , отсчитанного от момента прекращения облучения. Это оправдано потому, что, как правило, между окончанием облучения и началом измерения спектра наведенного поглощения всегда проходит какое-то конечное время. Это тем более оправдано, что во временной шкале облучение чаще всего не может быть представлено мгновенной  $\delta$ -функцией (такой случай реализуется, например, при ядерном взрыве или при импульсном облучении со сверхвысокой мощностью дозы), когда можно считать, что весь ансамбль центров окраски создается в один и тот же момент времени, который и может рассматриваться в качестве нулевого момента для процесса релаксации наведенного поглощения. В обычной практике радиационных экспериментов или испытаний оптических материалов на радиационно-оптическую устойчивость облучение продолжается какое-то время, порой очень значительное, и в течение этого времени на всех стадиях облучения в стекле возникают центры окраски, для которых начальными временными точками отсчета процесса их взаимной рекомбинации следовало бы считать моменты их создания, а вовсе не момент окончания облучения. Иными словами, в случае облучения стекол на установках с конечными значениями мощности экспозиционной дозы неопределенность определения момента  $t = 0$  начала рекомбинационного процесса следует признать равной продолжительности облучения. По этой причине к моменту начала измерения кинетики релаксации величина  $\Delta d(0)$  уже оказывается заниженной, вследствие чего в выражение (10.3) в качестве исходной величины наведенного поглощения

следует подставить  $\Delta d(0)$ , выраженную через  $\Delta d(t_1)$ , т. е. величину оптической плотности наведенного поглощения в момент времени  $t_1$ :

$$\Delta d(0) = \Delta d(t_1) / \exp[-(t_1/\tau_K)^\beta]. \quad (10.4)$$

Подставив (10.4) в (10.3), получаем уравнение

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * \exp[-(t/\tau_K)^\beta] / \exp[-(t_1/\tau_K)^\beta], \quad (10.5)$$

связывающее величину оптической плотности наведенного поглощения в текущий момент времени  $t$  с таковой в выбранный нами момент времени  $t_1$  начала измерения кинетики релаксации наведенного поглощения.

Проанализируем показатели экспонент. Обычно  $\tau_K \gg t$ , поэтому даже несмотря на то, что  $\beta < 1$ , оба показателя могут быть много меньше единицы. Это позволяет разложить экспоненты в ряд и ограничиться только двумя первыми членами разложения:

$$\exp[-(t/\tau_K)^\beta] \approx 1 - (t/\tau_K)^\beta, \quad (10.6)$$

$$\exp[-(t_1/\tau_K)^\beta] \approx 1 - (t_1/\tau_K)^\beta. \quad (10.7)$$

В свою очередь  $(t/\tau_K)^\beta$  и  $(t_1/\tau_K)^\beta$  можно представить в виде экспонент с показателями, равными  $\beta * \ln(t/\tau_K)$  и  $\beta * \ln(t_1/\tau_K)$ , соответственно. Разложив эти экспоненты в ряд и опять ограничившись только первыми двумя членами, получим

$$\exp[\beta * \ln(t/\tau_K)] \approx 1 + \beta * \ln(t/\tau_K), \quad (10.8)$$

$$\exp[\beta * \ln(t_1/\tau_K)] \approx 1 + \beta * \ln(t_1/\tau_K). \quad (10.9)$$

После подстановки (10.8) и (10.9) в выражения (10.6) и (10.7) последние приобретают вид:

$$\exp[-(t/\tau_K)^\beta] \approx -\beta * \ln(t/\tau_K), \quad (10.10)$$

$$\exp[-(t_1/\tau_K)^\beta] \approx -\beta * \ln(t_1/\tau_K), \quad (10.11)$$

и тогда для (10.5) будет справедлива следующая запись:

$$\begin{aligned} \Delta d(t) &= \Delta d(t_1) * [-\beta * \ln(t/\tau_K)] / [-\beta * \ln(t_1/\tau_K)] = \\ &= \Delta d(t_1) * \ln(t/\tau_K) / \ln(t_1/\tau_K) = \Delta d(t_1) * [\ln t - \ln \tau_K] / [\ln t_1 - \ln \tau_K]. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Но поскольку  $\ln \tau_K > \ln t$  (и  $\ln t_1$ ), то (10.12) можно переписать в виде:

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * [\ln \tau_K - \ln t] / [\ln \tau_K - \ln t_1]. \quad (10.13)$$

Вынеся  $\ln \tau_K$  в числителе и знаменателе за скобки, получим

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * (1 - \ln t / \ln \tau_K) / (1 - \ln t_1 / \ln \tau_K). \quad (10.14)$$

В знаменателе дроби этого выражения стоит постоянная величина  $(1 - \ln t_1 / \ln \tau_K)$ , которая при  $t_1 = 1$  обращается в 1, тогда (10.14) может быть преобразовано в следующее равенство:

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * (1 - \ln t / \ln \tau_K) = \Delta d(t_1) * (1 - \lg t / \lg \tau_K). \quad (10.15)$$

В уравнении (10.15)  $1/\lg \tau_K$  есть величина постоянная, обозначим ее через  $\alpha$  и тогда окончательно получим модифицированный вариант уравнения Кольрауша для случая релаксации радиационной окраски облученных стекол:

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * (1 - \alpha \lg t) = \Delta d(t_1) * (1 - \lg t^\alpha), \quad (10.16)$$

Если величину  $\Delta d(t_1)$  нормировать на 1, то (10.16) приобретет более простой вид:

$$\Delta d(t)_{\text{норм}} = (1 - \lg t^\alpha). \quad (10.17)$$

Из этого выражения следует, что  $t$  не может быть равным нулю, поскольку логарифма нуля не существует. Как мы помним, мы пришли к невозможности равенства текущего времени нулю из совсем других соображений.

Использование именно этого выражения для графического представления кинетики релаксации наведенного поглощения облученных стекол дает возможность легко находить величину параметра скорости релаксации  $\alpha$ , которая позволяет однозначно описать пост-радиационное поведение радиационной окраски стекол. Рис. 10.4 демонстрирует возможности использования модифицированного уравнения Кольрауша для описания релаксации наведенного поглощения на примере кальциевометафосфатного стекла. Как следует из этого рисунка, параметр  $\alpha$  скорости релаксации радиационной окраски равен 0.135, причем независимо от того, в каком участке спектра наведенного поглощения производилось измерение кинетики релаксации радиационной окраски. Это означает, что за каждую временную декаду интенсивность радиационной окраски в широком спектральном диапазоне в названном стекле уменьшается на 13.5%. Указанный пример убедительно показывает, что релаксацию наведенного поглощения в облученных стеклах действительно можно характеризовать одним-единственным параметром, роль которого играет параметр  $\alpha$ .

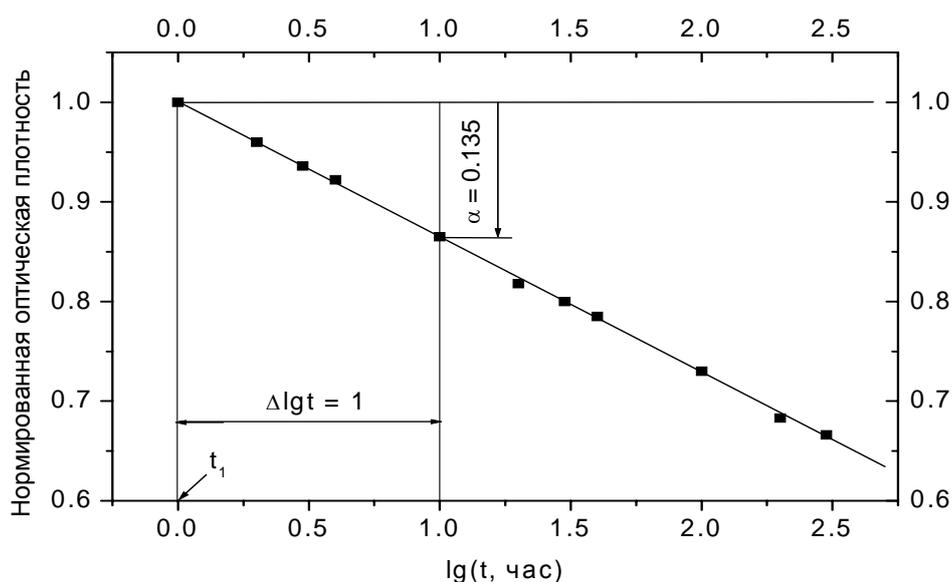


Рис. 10.4. Аппроксимация кинетики релаксации радиационной окраски при 2.45, 2.95 и 4.0 эВ стекла  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  модифицированным уравнением Кольрауша.

### 10.3. Закономерности пост-радиационных процессов в облученных стеклах

Анализ результатов исследования стабильности радиационной окраски широкого ряда стекол позволяет выявить ряд факторов, оказывающих влияние на скорость релаксации наведенного поглощения и на графическое представление ее кинетики. К этим факторам применительно к стеклу одного и того же состава или одной и той же марки относятся: 1). энергия квантов  $E_i$  в пределах спектра наведенного поглощения, для которой производится регистрация зависимости  $\Delta d(lgt)$ ; 2). продолжительность (экспозиционная доза) облучения; 3). наличие или отсутствие элементов переменной валентности в составе стекла. Рассмотрим действие этих факторов по очереди.

**Спектральная зависимость скорости релаксации радиационной окраски.** Напомним, что при описании релаксации наведенного поглощения в кальциевометафосфатном стекле (рис. 10.1 – 10.4) мы отмечали, что скоростной параметр  $\alpha$  релаксации радиационной окраски был одним и тем же для трех разных значений  $E_i$ . В этом случае спектр наведенного поглощения не меняет своей формы в ходе рекомбинационного уменьшения интенсивности окраски. Следует, однако, заметить, что доля стекол, характеризующихся таким свойством, не очень велика. Большинству изученных стекол присуще другое свойство, а именно зависимость скорости релаксации наведенного поглощения от величины  $E_i$ . Чтобы более наглядно продемонстрировать это свойство, обратимся к примеру модельного натриевокальциевосиликатного стекла состава  $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ , которое фактически является основой многих оптических стекол типа кронов и закономерности радиационных процессов в котором изучены достаточно полно. Как следует из рис. 10.5, спектр наведенного поглощения этого стекла, измеренный через 1 час 45 минут после прекращения рентгеновского облучения, продолжавшегося 24 часа, имеет хорошо выраженную структуру. В этом спектре можно выделить хорошо известные полосы поглощения собственных дырочных центров окраски с максимумами приблизительно при 2.0, 2.8 и 4.1 эВ и полосу поглощения собственных электронных центров окраски с максимумом при 5.3 эВ. В отличие от только что упоминавшегося кальциевометафосфатного стекла в натриевокальциевосиликатном стекле (рис. 10.6) релаксация радиационной окраски, измеренная в разных участках спектра наведенного поглощения, происходит с разными скоростями. Это означает, во-первых, что каждый тип центров окраски характеризуется своей стабильностью и своим временем жизни, а, во-вторых, что спектр наведенного поглощения со временем будет менять не только свою амплитуду, но и форму (структуру). Поэтому для повышения надежности прогнозирования пост-радиационного поведения

радиационной окраски стекол в рабочей области спектра не достаточно знать спектр наведенного поглощения, измеренный сразу после облучения, необходимо проводить измерения его формы и интенсивности для разных моментов времени.

**Зависимость скорости релаксации радиационной окраски от длительности (дозы) облучения.** При исследовании влияния длительности (дозы) облучения на кинетику релаксации радиационной окраски облученных стекол было обнаружено два явления, заслуживающих внимания. Оказалось, что при увеличении продолжительности облучения одного и того же стекла, во-первых, изменяется вид графика  $\Delta d = f(lgt)$ , а, во-вторых, ускоряется процесс релаксации наведенного поглощения. Остановимся на рассмотрении этих явлений более подробно.

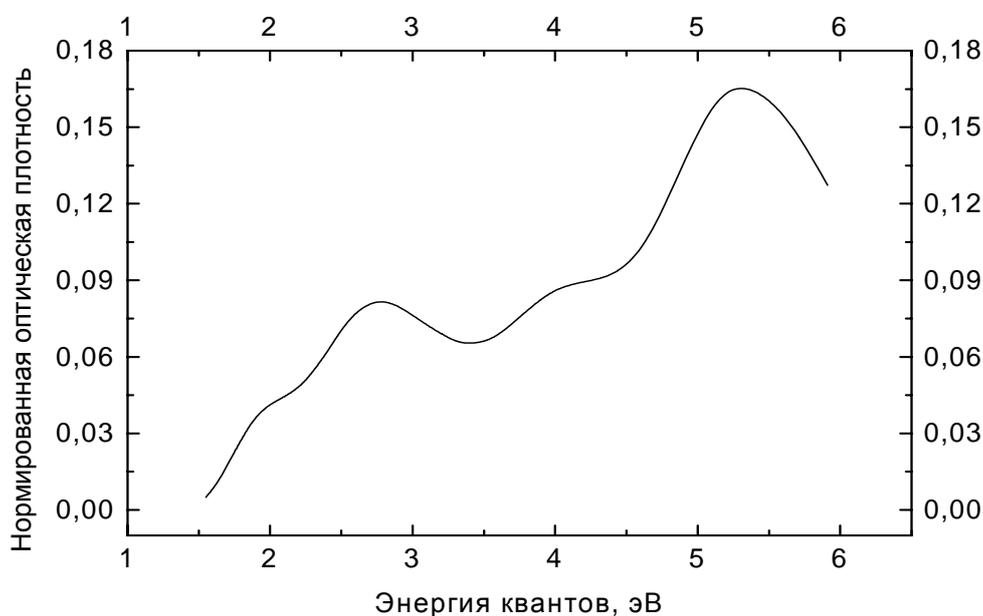


Рис. 10.5. Спектр наведенного поглощения натриевокальциево-силикатного стекла, измеренный через 1 час 45 минут после окончания рентгеновского облучения в течение 24 часов. Толщина образца 2 мм.

На рис. 10.6 представлены релаксационные кривые, измеренные в разных участках спектра наведенного поглощения натриевокальциево-силикатного стекла, облученного в течение 24 часов рентгеновскими квантами. На всех трех приведенных кривых отчетливо наблюдаются изломы, проявляющиеся примерно через 30 часов после конца облучения. Для каждой релаксационной кривой величина параметра скорости релаксации  $\alpha_1$  в промежутке времени от  $t_1$  до 30 часов оказывается заметно меньше значения параметра  $\alpha_2$  на последующих стадиях рекомбинационного процесса, т. е. при  $t > 30$  часов. В то же самое время,

как оказалось, после более короткого облучения (5 часов) кинетические кривые исследуемого модельного силикатного стекла не демонстрируют никаких изломов. Что же касается величин параметра скорости релаксации в этом случае, то для каждой из трех кинетических кривых они равны соответствующим величинам  $\alpha_2$ .

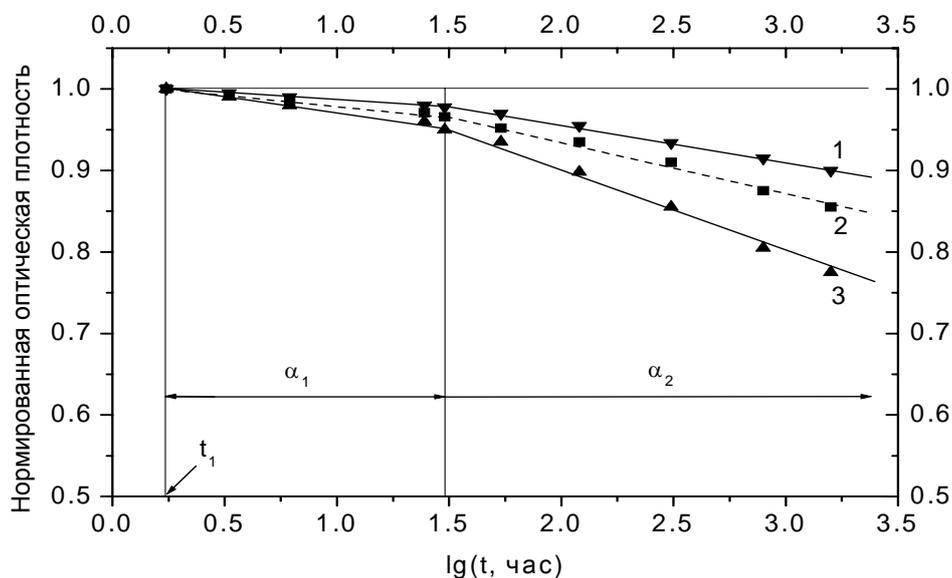


Рис. 10.6. Кинетические кривые релаксации радиационной окраски модельного натриевокальциевосиликатного стекла при 4.1 и 5.0 (1), 2.0 (2) и 2.8 (3) эВ после рентгеновского облучения в течение 24 часов.

Если сопоставлять стекла разных составов и марок по наличию точек излома на зависимостях  $\Delta d = f(\lg t)$ , то они делятся на две группы. Для стекол первой группы характерно наличие названных точек излома, стекла второй группы никаких точек излома не обнаруживают даже при достаточно большой продолжительности облучения. У некоторых стекол график зависимости  $\Delta d = f(\lg t)$  для одной энергии регистрации имеет излом, а для другой — нет.

При варьировании дозы облучения наблюдается и второе явление — ускорение процесса релаксации наведенного поглощения с ростом экспозиционной дозы. Масштаб этого явления демонстрирует рис. 10.7 на примере стекла ЛК105. Как следует из этого рисунка, увеличение дозы облучения от  $3 \cdot 10^4$  (верхняя кривая) до  $10^6$  (нижняя кривая) Р приводит к возрастанию параметра скорости релаксации от 0.035 до 0.082. Аналогичным образом ведет себя стекло К108: рост дозы облучения от  $10^4$  до  $10^6$  Р оборачивается изменением величины  $\alpha$  от 0.089 до 0.26 (рис. 10.8). Такой сильной зависимостью параметра скорости релаксации радиационной окраски от экспозиционной дозы облучения стекла ЛК105 и К108 заметно отличаются от упоминавшегося ранее модельного

натриевокальциевосиликатного стекла, параметр скорости релаксации наведенного поглощения которого остается тем же самым при изменении дозы в несколько раз.

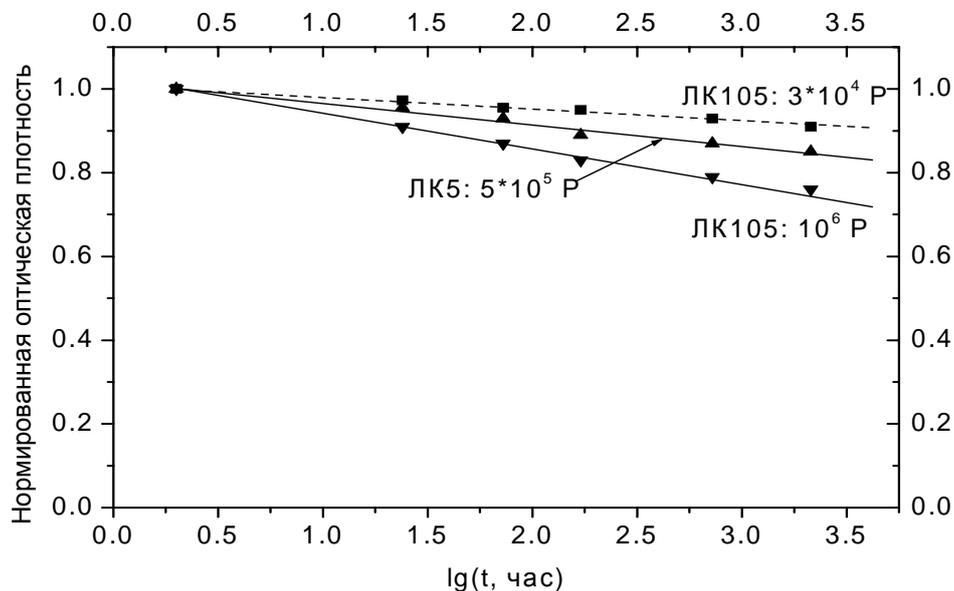


Рис. 10.7. Кинетические кривые релаксации радиационной окраски при 2.5 и 3.1 эВ стекол ЛК5 и ЛК105 после облучения разными дозами.

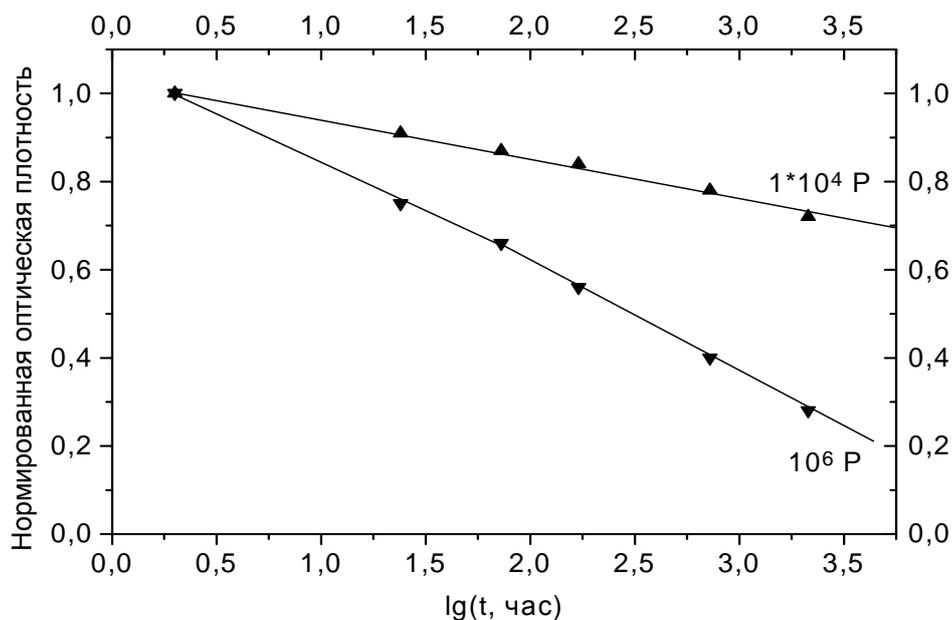


Рис. 10.8. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.5 эВ стекла К108 после  $\gamma$ -облучения разными дозами.

**Влияние церия на спектры и кинетику релаксации радиационной окраски стекол.** При исследовании оптических стекол одинаковых марок, отличающихся друг от друга наличием или отсутствием оксида церия в их составах, выясняется, что церий оказывает влияние на скорость пост-радиационного рекомбинационного обесцвечивания облученных стекол. При этом для всех исследованных пар стекол-аналогов действие церия качественно одно и то же: релаксация наведенного поглощения в стеклах с церием протекает существенно быстрее, чем в стеклах без него (рис. 10.7, 10.9).

Проанализируем представленные закономерности релаксации радиационной окраски, начав анализ с обсуждения вопроса о пригодности модифицированного уравнения Кольрауша для аналитического описания и графического представления кинетики релаксации наведенного поглощения в облученных стеклах.

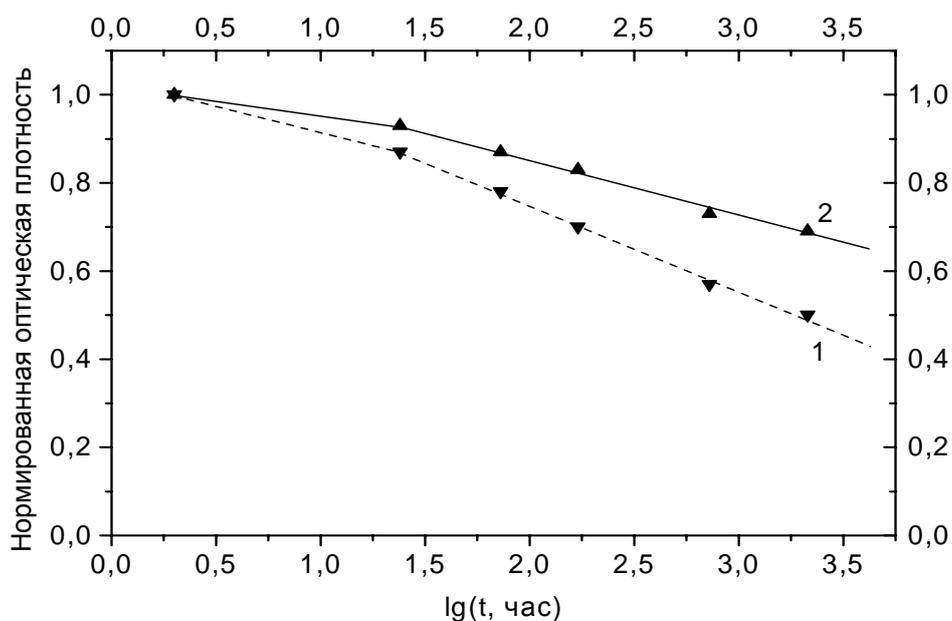


Рис. 10.9. Кривые релаксации радиационной окраски при 2,5 эВ стекло БФ101 (1) и БФ1 (2) после  $\gamma$ -облучения дозами  $10^6$  и  $5 \cdot 10^5$  Р, соответственно.

Как отмечалось, зависимость величины оптической плотности наведенного поглощения от логарифма времени, отсчитываемого от момента окончания облучения стекла, представляется спадающей прямой линией. Тангенс угла наклона этой прямой, величина которого легко определяется из графика  $\Delta d = f(\lg t)$ , фактически является единственным параметром, с помощью которого можно охарактеризовать скорость изотермического обесцвечивания радиационной окраски облученных стекол. При переходе от стекла к стеклу параметр  $\alpha$  изменяется в широких пределах (от 0,075

для стекла ЛК5 до 0.40 для стекла БФ121). При этом, как это видно, например, из рис. 10.10, кинетика релаксации наведенного поглощения при временах  $t > t_1$  хорошо описывается прямой линией при уменьшении оптической плотности по крайней мере на порядок, т. е. в достаточно большом динамическом диапазоне. Это говорит об оправданности исключения из рассмотрения отброшенных нами членов разложения экспонент в ряды (выражения 10.6 – 10.9).

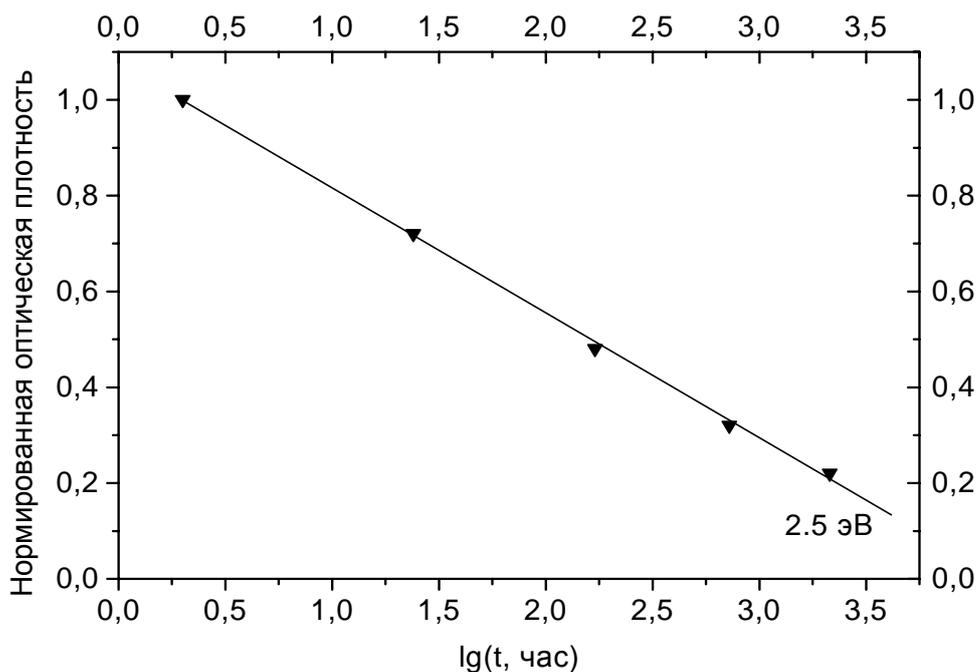


Рис. 10.10. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.5 эВ стекла Ф104 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^6$  Р.

Данные о значениях параметра скорости релаксации радиационной окраски типовых оптических и радиационно-стойких стекол серии 100 приведены в табл. 10.1 и 10.2, соответственно. Они определены при комнатной температуре для диапазона больших времен наблюдения, поскольку, как уже отмечалось, только параметр  $a_2$  можно рассматривать как внутреннюю характеристику облученного стекла. Представляется, что наряду с величинами оптической плотности наведенного поглощения при разных дозах облучения параметр скорости релаксации мог бы рассматриваться в качестве важнейшей характеристики стекла при решении вопроса об его использовании в оптических приборах, предназначенных для работы в радиационных полях. Разумеется, в связи с этим было бы интересно проводить измерение кинетики обесцвечивания облученных стекол в пределах не одного, а хотя бы двух динамических порядков уменьшения величины оптической плотности наведенного

поглощения. Следует, правда, отдавать себе отчет в том, что подобные измерения потребуют увеличения времени измерений на несколько порядков в силу логарифмического масштаба временной шкалы. Конечно, процесс изотермической релаксации наведенного поглощения можно ускорить, проводя эксперименты по обесцвечиванию стекол при повышенных температурах, чтобы установить ширину динамического диапазона применимости модифицированного уравнения Кольрауша. Кроме того, несомненный интерес представляет также проверка возможности использования модифицированного уравнения Кольрауша для описания кинетики обесцвечивания облученных стекол и на промежутке времени от 0 до  $t_1$ . Из-за своей масштабности эти проблемы не затрагивались в рамках настоящей работы, однако их высокая актуальность может послужить основанием для постановки последующих исследовательских работ.

Таблица 10.1. Параметр  $\alpha_2$  скорости релаксации наведенного поглощения при  $\lambda = 560$  нм типовых оптических стекол после облучения дозой  $5 \cdot 10^5$  Р.

Стекло	$\alpha_2$	Стекло	$\alpha_2$
ЛК5	0.075	БФ21	0.235
К8	0.120	ТБФ4	0.240
ФК14	0.215	ЛФ5	0.225
БК6	0.230	Ф4	0.260
ТК20	0.245	ТФ3	0.320
СТК19	0.210	ОФ3	0.225

Таблица 10.2. Параметр  $\alpha_2$  скорости релаксации наведенного поглощения при  $\lambda = 500$  нм типовых радиационно-стойких стекол серии 100 после облучения дозой  $1 \cdot 10^6$  Р.

Стекло	$\alpha_2$	Стекло	$\alpha_2$
ЛК105	0.110	БФ121	0.400
К108	0.260	ЛФ105	0.225
БК106	0.315	Ф104	0.235
ТК120	0.265	ТФ103	0.225
КФ106	0.170	ОФ101	0.135

Ранее указывалось на наличие излома на релаксационных кривых некоторых стекол, имеющего место после их продолжительного облучения. Одной из возможных причин этого, как нам представляется, может служить то, что часть центров окраски противоположных знаков,

образовавшихся на начальных стадиях облучения, успевает вступить в рекомбинацию еще в процессе набора дозы, вследствие чего к моменту времени  $t_1$  начала регистрации релаксационных кривых распределение ансамбля центров окраски по временам жизни оказывается обедненным наименее стабильными центрами, т. е. центрами с меньшими временами жизни. Разумеется, если бы стекло облучалось коротким, но мощным импульсом с той же экспозиционной дозой, что и в случае продолжительного облучения с низкой мощностью дозы, то такие короткоживущие центры участвовали бы в процессе рекомбинации на начальных этапах регистрации кривых  $\Delta d = f(lgt)$ . Поскольку, однако, обычно реализуется не первый, а второй из двух упомянутых режимов облучения, постольку наклон релаксационных кривых на начальном этапе их регистрации (участок 1 на рис. 10.6) определяется более долгоживущими центрами. Анализируя релаксационные кривые после продолжительного облучения, можно сказать, что излом на релаксационных кривых приходится в среднем на момент времени, отстоящий от момента прекращения облучения на время, примерно равное длительности облучения. В случае  $\gamma$ -облучения при мощности экспозиционной дозы в  $10^4$  Р/час доза в  $10^6$  Р набирается за 100 часов, поэтому по истечении этого времени выбывшими из игры могут оказаться все центры окраски с временами жизни до 100 часов. Поскольку, однако, в каждом типе стекол распределение пар рекомбинирующих центров окраски по временам жизни характеризуется своей шириной, то и степень влияния продолжительности облучения на вид кривых релаксации наведенного поглощения у каждого стекла и для каждого типа центров окраски своя. Кроме того, у разных стекол может различаться не только ширина распределения, но и величина времени жизни радиационной окраски, отвечающая максимуму распределения центров окраски по средней продолжительности жизни. У одних стекол радиационная окраска очень стабильна, как, например, у стекол ЛК5 и ЛК105 (рис. 10.7), в силу чего степень влияния длительности облучения на вид кинетики релаксации наведенного поглощения очень мала. В отличие от этого для стекол с менее стабильной окраской это влияние может быть очень существенным.

Представляется, что отмеченный нами эффект влияния времени облучения на вид кинетики релаксации наведенного поглощения в стеклах и на ее скорость на разных стадиях пост-радиационного рекомбинационного процесса очень важен для случая продолжительного нахождения стекол в радиационных полях с малой мощностью дозы. Такой случай реализуется, например, в космическом пространстве. Понятно, что для повышения надежности прогнозирования поведения оптических приборов в космосе нужна информация как о величине оптической плотности радиационной окраски, наводимой за время нахождения изделия из стекла в открытом космосе, так и о стабильности

образующихся центров окраски. Такая информация может быть получена или в реальных условиях космоса, или на Земле с использованием специализированных облучательных установок. Во втором случае экспериментальные условия важно приблизить к реальным по таким параметрам, как мощность экспозиционной дозы, сама доза, продолжительность облучения.

Рис. 10.7 и 10.8 отражают, как мы видели, еще одну сторону влияния дозы (или иными словами – продолжительности облучения) на скорость релаксации радиационной окраски в стеклах ЛК105 и К108, соответственно. Что касается стекла К108, то радиационные процессы в нем достаточно хорошо изучены. Так, известно, что на начальных стадиях облучения значительная доля электронов, генерируемых в матрице стекла излучением, захватывается ионами  $Fe^{3+}$ , всегда присутствующими в промышленных оптических стеклах на примесном уровне. Образующиеся при таком радиационно-стимулированном восстановлении железа примесные электронные центры окраски  $(Fe^{3+})^-$  термически очень стабильны и при комнатной температуре не принимают никакого участия в рекомбинационных процессах, которые приводили бы к уменьшению интенсивности поглощения собственных дырочных центров окраски. Наблюдаемое же на опыте обесцвечивание стекла К108 после облучения его дозой в  $10^4$  Р (кривая 1 на рис. 10.8) вызвано рекомбинацией собственных дырочных центров окраски с теми собственными электронными центрами, которые в небольших количествах все же возникли в стекле наряду с названными примесными электронными центрами на железе. При увеличении дозы на два порядка доля собственных электронных центров окраски в общем ансамбле электронных центров становится преобладающей, что и проявляется в ускорении рекомбинационного процесса (кривая 2 на рис. 10.8). По-видимому, такие же процессы разыгрываются и в стекле ЛК105 при изменении экспозиционной дозы в тридцать с небольшим раз.

Радиационно-стимулированное восстановление железа имеет место и в стеклах флинтной группы. Это означает, что зависимость скорости релаксации радиационной окраски от дозы облучения, аналогичная таковой для стекол К108 и ЛК105, наблюдается и для силикатных стекол флинтной группы. В отличие от силикатных фосфатные стекла, как представляется, не должны демонстрировать такой зависимости, поскольку, как показано автором пособия, ионы  $Fe^{3+}$  в них не склонны к радиационно-стимулированному восстановлению. Представляется, что получение надежного экспериментального подтверждения высказанных предположений о пост-радиационном поведении скорости релаксации наведенного поглощения в силикатных флинтных стеклах и стеклах фосфатной системы при варьировании экспозиционной дозы облучения в широких пределах требует постановки отдельного исследования.

Теперь остановимся на вопросе об ускорении процесса релаксации наведенного поглощения при введении в стекло церия. Факт этот уже отмечался и ранее, однако механизм подобного действия церия до конца не ясен и по сей день. За счет радиационно-стимулированного окисления, протекающего по схеме  $\text{Ce}^{3+} + h^+ \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^+$ , где символом  $h^+$  обозначена дырка, ионы церия подавляют образование собственных дырочных центров окраски, которые в основном и обуславливают радиационное окрашивание стекла в видимой области спектра. Радиус действия каждого иона  $\text{Ce}^{3+}$  в натриевокальциевосиликатном стекле составляет величину порядка 2.6 – 3.0 нм. Это означает, что, если дырка создается в пределах такого расстояния от иона  $\text{Ce}^{3+}$ , то вероятность ее захвата названным ионом очень велика. В этих условиях собственные дырочные центры окраски могут образовываться только дырками, которые рождаются вне сферы действия иона церия или которые способны преодолевать лишь незначительные расстояния от места своего рождения до места захвата. Последний случай справедлив для дырок, энергия которых в момент рождения мала. Можно предположить, что именно такие дырки с низкой стартовой энергией захватываются не ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , а собственными ловушками, приводя к образованию собственных дырочных центров окраски. Разумеется, электроны в ходе термализации тоже “пробегают” от общего с дырками места рождения определенные расстояния, прежде чем они захватятся на электронных акцепторах. Тем не менее есть основания полагать, что средние расстояния между электронными и дырочными центрами окраски в стеклах с церием оказываются меньше таковых в стеклах без церия. А если это так, то скорость рекомбинации собственных электронных и собственных дырочных центров окраски должна возрасти при введении в состав стекла церия. Данное объяснение нельзя признать строго доказанным, скорее это пока лишь гипотеза, требующая дополнительной экспериментальной проверки.

#### **10.4. Влияние температуры на стабильность радиационной окраски в стеклах**

Для выявления степени влияния температуры на скорость релаксации радиационной окраски группой исследователей под руководством автора были изучены оптические стекла Ф4 и ТФ1, а также радиационно-стойкие стекла ТФ101 и ЛК105. Такой выбор объектов исследования был обусловлен несколькими причинами. Во-первых, некоторые из них представляли наименее исследованные с точки зрения радиационных процессов стекла оптического каталога (стекла флинтовой группы). Во-вторых, стекла в паре ТФ1 – ТФ101 отличаются друг от друга наличием в составе стекла ТФ101 протекторной добавки  $\text{CeO}_2$ . В-третьих, стекла флинтовой группы характеризуются сравнительно высокой, а

стекло ЛК105 – очень низкой скоростью релаксации наведенной радиационной окраски.

Кинетические кривые релаксации наведенного поглощения измерялись в двух разных режимах прогрева. В первом случае изучалась серия из 4 облученных образцов флинтových стекол каждой марки, один из которых не подвергался никакому прогреву, второй прогревался в течение 20 минут в муфельной печи при 50, третий – при 100 и четвертый – при 150 °С, после чего измерения релаксационных кривых  $\Delta d_{\text{норм}}(lgt)$  производилось при комнатной температуре для разных участков спектра наведенного поглощения. Во втором случае исследовались образцы стекла ЛК105, которые подвергались многократным кратковременным прогревам при заданной температуре и после каждого прогрева измерялись значения оптической плотности наведенного поглощения при комнатной температуре, по которым строилась зависимость нормированной величины оптической плотности наведенного поглощения от логарифма суммарного времени пребывания образца в муфельной печи. Особенностью этих экспериментов со стеклом ЛК105 было то, что оно было облучено 13 месяцев назад и все это время выдерживалось в темноте при комнатной температуре. Из линейного характера зависимости  $\Delta d_{\text{норм}} = f(lgt)$  следует, что число актов рекомбинации в единицу времени через указанные 13 месяцев на несколько порядков ниже, чем сразу после облучения. По этой причине можно было считать, что за время каждого измерения (~5 минут) в промежутке между двумя последовательными прогревами значение остаточного наведенного поглощения оставалось неизменным, так что при построении релаксационных кривых можно было суммировать не все время, прошедшее после облучения, а только время пребывания образца в муфельной печи.

После каждого прогрева образцы контролировались с помощью микроскопа с целью выявления трещин на их поверхности или деформаций их геометрии. Отжиг облученных стекол намеренно производился при не очень высоких температурах, чтобы обеспечить сохранность поверхности и формы образцов (это требование приобретает особую значимость в случае отжига элементов реальных оптических приборов, подвергшихся облучению).

А теперь остановимся на рассмотрении полученных результатов.

***Влияние кратковременного прогрева облученных стекол на кинетику релаксации наведенного поглощения при комнатной температуре.*** На рис. 10.11 приведены кривые релаксации наведенной окраски стекла Ф4, измеренные при 2.86 эВ после облучения дозой  $4 \cdot 10^4$  Р. Из рисунка следует, что, как в отсутствие прогрева (кривая 1), так и после прогрева при разных температурах (кривые 2 и 3) кинетика

релаксации наведенного поглощения хорошо описывается прямыми линиями. В то же время следует отметить, что все кинетические кривые рис. 10.10 отчетливо демонстрируют изломы при  $lgt = 1.395$ . Значения параметра скорости релаксации  $\alpha$  при этом, как видно из рис. 10.10, с ростом температуры прогрева несколько уменьшаются, что свидетельствует о замедлении процесса релаксации наведенного поглощения после прогрева (кривые 2 и 3) облученного стекла по сравнению с таковым в непрогретом стекле (кривая 1). Отмеченные закономерности наблюдаются и при регистрации кинетических кривых в других участках спектра наведенного поглощения.

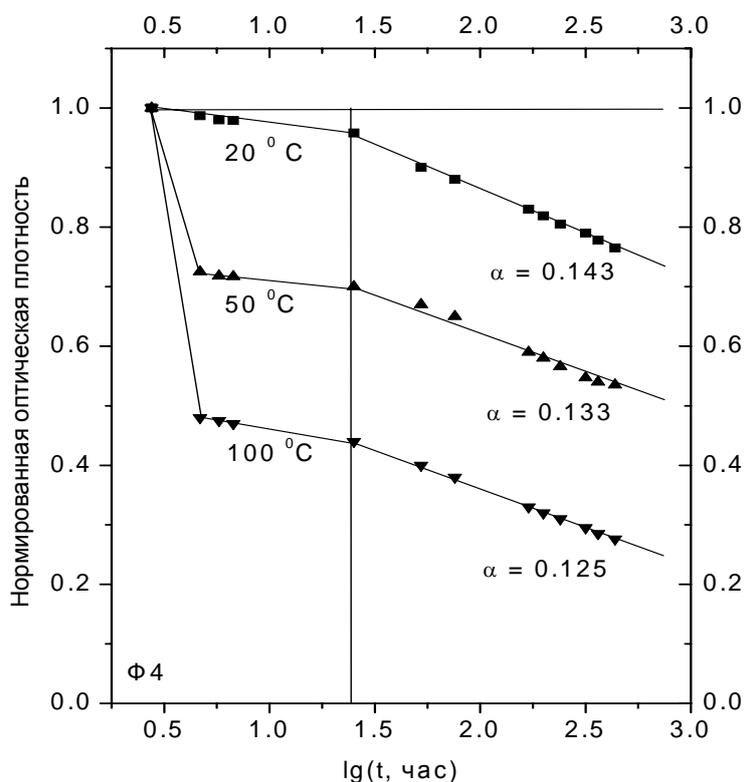


Рис. 10.11. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле Ф4 при комнатной температуре в отсутствие (1) и после прогрева в течение 20 минут при 50 (2) и 100 (3) °С. Экспозиционная доза:  $4 \cdot 10^4$  Р.

На рис. 10.12 показаны релаксационные кривые стекла ТФ1, облученного при дозе  $4 \cdot 10^4$  Р, измеренные при 2.86 эВ (рис. 3.4). Как видно из этого рисунка, ни одна из релаксационных кривых не демонстрирует никаких изломов. Как и в случае стекла Ф4, кратковременный одноразовый прогрев приводит к уменьшению величины оптической плотности (чем больше температура прогрева, тем больше спад), но замедляет скорость релаксации оставшегося наведенного облучением поглощения (параметр скорости релаксации  $\alpha$  уменьшается с

ростом температуры прогрева: при комнатной температуре  $\alpha = 0.114$ , а после прогрева при 50, 100 и 150 °С значения  $\alpha$  равны 0.082, 0.073 и 0.066, соответственно).

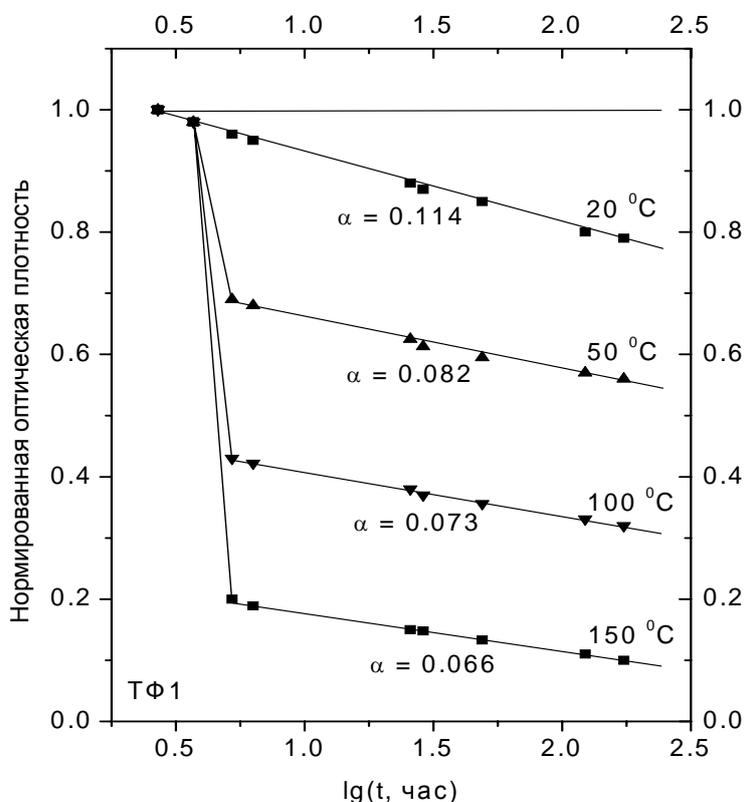


Рис. 10.12. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле ТФ1 при комнатной температуре в отсутствие (1) и после прогрева в течение 20 минут при температурах, °С: 50 (2), 100 (3) и 150 (4). Экспозиционная доза:  $4 \cdot 10^4$  Р.

На рис. 10.13 приведены кривые релаксации наведенного поглощения при 2.86 эВ стекла ТФ101, измеренные после облучения дозой  $5 \cdot 10^5$  Р. Кривые релаксации представляют собой спадающие прямые, угол наклона которых увеличивается после прогрева образцов, что говорит о замедлении процесса релаксации радиационной окраски в тем большей степени, чем больше температура прогрева.

Анализ результатов экспериментов, представленных на рис. 10.110 – 10.13, показывает, что даже кратковременный прогрев при температурах, не превышающих 150 °С, приводит к заметному снижению величины оптической плотности наведенного поглощения. Для стекол ТФ1 и ТФ101 этот тезис хорошо подтверждается рис. 10.14. Вместе с тем рис. 10.14, построенный по данным рис. 10.12 и 10.13, отражает тот факт, что относительное влияние температуры на оптическое стекло и его

радиационно-стойкий аналог различно. Так, из рис. 10.14 видно, что в стекле ТФ1 термостимулированное уменьшение величины  $\Delta d$  превышает таковое для стекла ТФ101. Аналогичное соотношение наблюдается и для флинтовых стекол других марок (см. табл. 10.1 и 10.2). Как следует из указанных таблиц, этим флинтовые стекла отличаются от стекол кроновой группы. Природа такого поведения флинтовых стекол с церием и без него пока не ясна.

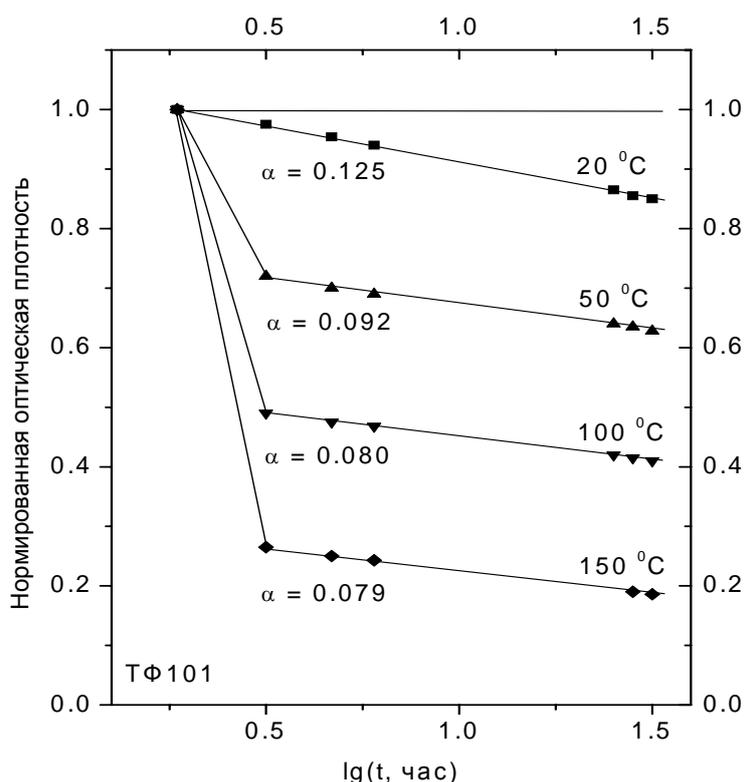


Рис. 10.14. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле ТФ101 при комнатной температуре в отсутствие (1) и после прогрева в течение 20 минут при температурах, °C: 50 (2) и 100 (3) и 150 (4). Экспозиционная доза:  $5 \cdot 10^5$  Р.

Далее, если продлить кинетические кривые, представленные на рис. 10.11 и 10.12, до их пересечения с осью абсцисс, то можно определить моменты времени, к которым радиационная окраска при комнатной температуре исчезнет полностью. При этом оказывается, что названные кратковременные прогревы заметно приближают эти моменты времени. Так, например, для стекла Ф4 радиационная окраска при отсутствии прогрева (кривая 1 рис. 10.11) полностью исчезнет через  $480 \cdot 10^4$  дней, тогда как после прогрева при 50 °C (кривая 2) через  $385 \cdot 10^3$  дней, а после прогрева при 100 °C (кривая 3) уже через 379 дней. Аналогично для стекла ТФ1 (рис. 10.12): у непрогретого стекла (кривая 1) окраска исчезнет через

$500 \cdot 10^5$  дней, тогда как у стекла, прогретого при  $50^\circ\text{C}$  (кривая 2), это произойдет через  $280 \cdot 10^5$  дней, у стекла, прогретого при  $100^\circ\text{C}$  (кривая 3), – через  $125 \cdot 10^3$  дней, и, наконец, у стекла, прогретого при  $150^\circ\text{C}$  (кривая 4), – через 22 дня. С учетом сказанного кратковременный прогрев может быть рекомендован для термического обесцвечивания облученных оптических элементов. Если прогрев осуществлять при невысоких температурах, то можно быстро достичь полного обесцвечивания облученных оптических элементов и при этом не нарушить их геометрии и качества полированных поверхностей.

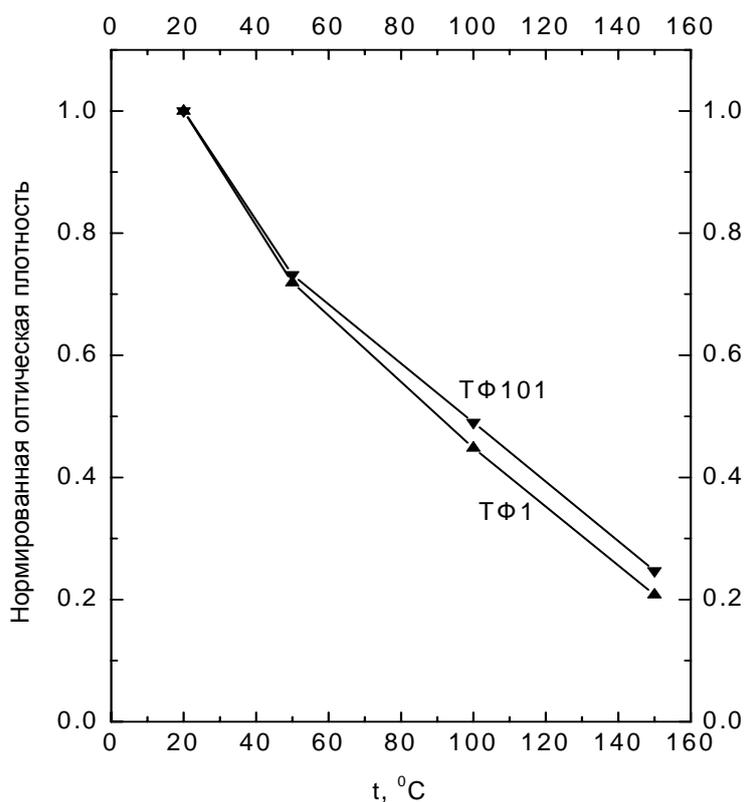


Рис. 10.14. Зависимость нормированной оптической плотности наведенного поглощения при  $E = 2.86$  эВ в стеклах ТФ101 и ТФ1 от температуры прогрева облученных стекол в течение 20 минут.

Как следует из приведенных рисунков, прогрев облученных стекол при температурах в диапазоне  $(50 - 150)^\circ\text{C}$  приводит к последующему замедлению релаксации оставшейся радиационной окраски при комнатной температуре. Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, такое возможно, если в результате прогрева носители зарядов могут мигрировать по соответствующим центрам захвата таким образом, что средние расстояния между электронными и дырочными центрами окраски, вступающими после прогрева стекла в процесс взаимной рекомбинации, возрастают. Во-вторых, замедление релаксационного процесса после

прогрева облученных стекол может быть вызвано имеющимися в стеклах примесями железа. Дело в том, что, как уже отмечалось, ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , захватывая электроны, превращаются в термически очень стабильные примесные центры  $(\text{Fe}^{3+})^-$ . В ходе прогрева облученного стекла разрушаются собственные электронные центры окраски, термическая стабильность которых ниже, чем у названных примесных центров, и относительная доля примесных электронных центров  $(\text{Fe}^{3+})^-$  в общем ансамбле электронных центров становится больше, чем до прогрева. Это замедляет процесс рекомбинации собственных дырочных центров окраски, ответственных за поглощение света в видимой области спектра. Представляется, что для более надежного выявления роли названных факторов требуются дополнительные исследования.

**Исследование процесса релаксации радиационной окраски при разных температурах.** На рис. 10.15 и 10.16 приведены кривые релаксации наведенного поглощения стекла ЛК105, измеренные при разных температурах через 13 месяцев после облучения дозами  $3 \cdot 10^4$  Р (кривая 2 рис. 10.15; кривая 1 рис. 10.16) и  $5 \cdot 10^5$  Р (кривая 3 рис. 10.15 и кривая 2 рис. 10.16) для разных участков спектра: 2.86 эВ (рис. 10.15) и 2.14 эВ (рис. 10.16).

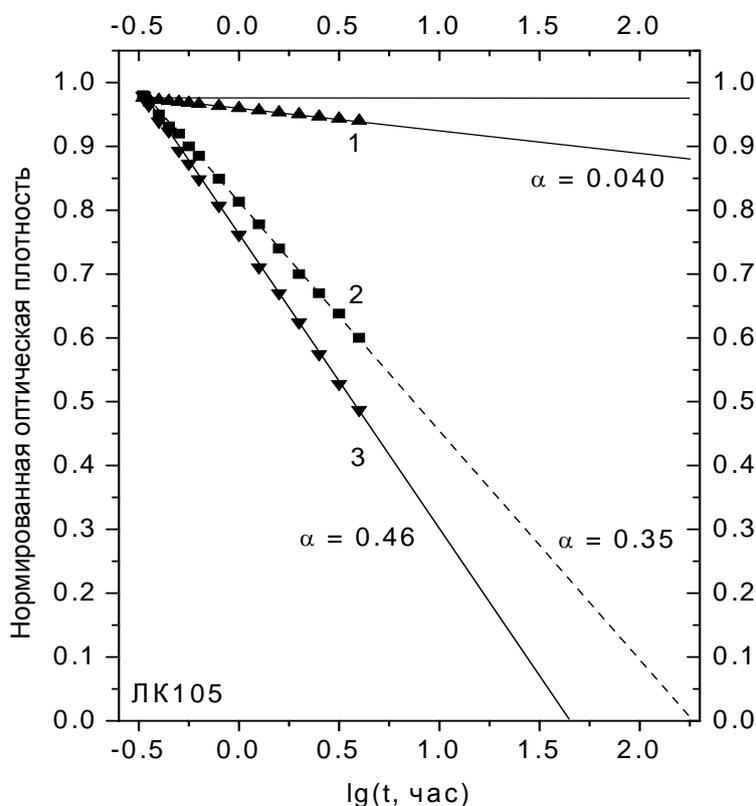


Рис. 10.15. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле ЛК105 через 13 месяцев после прекращения облучения с дозами  $3 \cdot 10^4$  (1 и 2) и  $5 \cdot 10^5$  (3) Р, измеренные при 20 (1) и 50 (2 и 3)  $^{\circ}\text{C}$ .

Видно, что кинетика релаксации радиационной окраски стекла ЛК105 хорошо описывается спадающей прямой, угол наклона которой зависит от дозы облучения (кривые 2 и 3 рис. 10.15, кривые 1 и 2 рис. 10.16). Также видно, что скорость релаксации в разных участках спектра разная, о чем свидетельствуют значения параметра скорости релаксации  $\alpha$ : в низкоэнергетической части спектра он больше, следовательно, в этой части спектра будет больше скорость релаксации радиационной окраски. Это говорит о том, что спектр наведенного поглощения будет иметь разную форму в зависимости от времени наблюдения. Наконец, из рис. 10.15 также видно, что длительное прогревание даже при 50 °С на порядки ускоряет процесс релаксации радиационной окраски, что доказывает параметр скорости релаксации  $\alpha$ : при комнатной температуре релаксация характеризуется значением  $\alpha = 0.040$ , а при 50 °С  $\alpha$  равен 0.35 и 0.46 (кривые 2 и 3 рис. 10.15, соответственно).

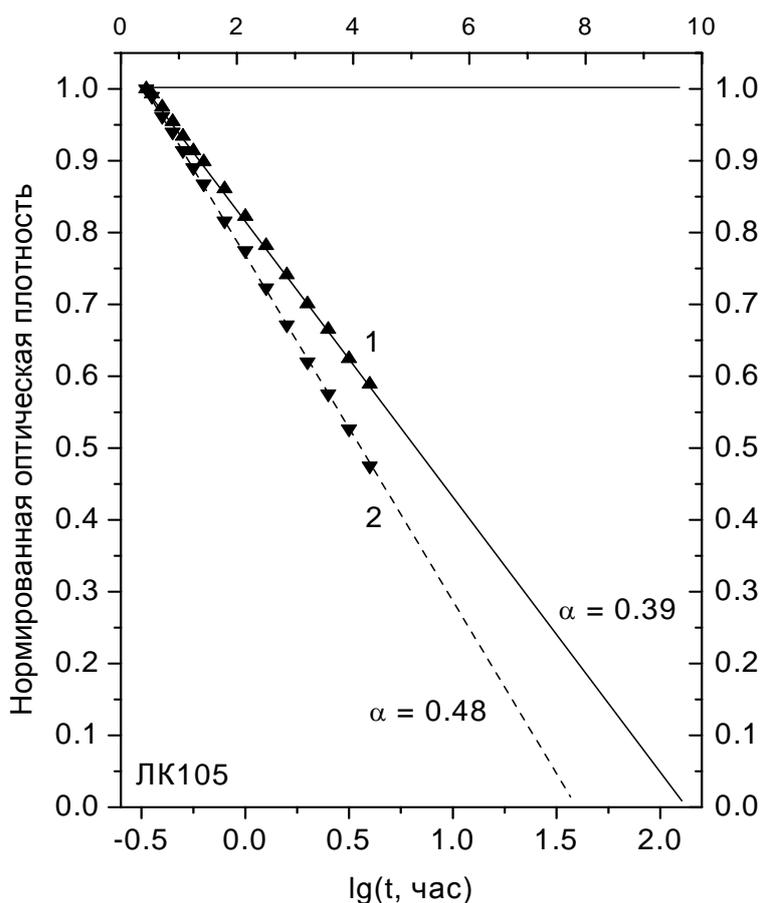


Рис. 10.16. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.14 эВ в стекле ЛК105 через 13 месяцев после прекращения облучения с дозами  $3 \cdot 10^4$  (1) и  $5 \cdot 10^5$  (2), измеренные при 50 °С.

Как следует из кривых 2 и 3 рис. 10.15 и кривых 1 и 2 рис. 10.16, с ростом дозы облучения скорость релаксации радиационной окраски возрастает. Это объясняется ростом относительной доли собственных центров окраски в общем ансамбле рекомбинирующих центров окраски. Как показывают данные рис. 10.15 и 10.16, длительный прогрев (последние экспериментальные точки на названных рисунках получены при суммарном времени прогрева, равном 4 часам) даже при сравнительно низкой температуре резко ускоряет процесс релаксации радиационной окраски.

Нетрудно определить, что кривая 2 на рис. 10.15 пересечет ось абсцисс в точке, отвечающей  $t = 7.6$  дня. Можно предположить, что выдержка при более высокой температуре еще сильнее ускорит процесс обесцвечивания облученного стекла. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что при повышении температуры от  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кривая 1 рис. 10.15) до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кривая 2) параметр скорости релаксации  $\alpha$  возрастает практически на порядок. По-видимому, можно ожидать еще более сильного влияния длительного прогрева на процесс рекомбинации центров окраски в стеклах флинтовой группы. Основанием для такого предположения служит тот факт, что значения  $\alpha$  при комнатной температуре у стекол флинтовой группы намного превосходят значения  $\alpha$  стекла ЛК105 при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Каталог «Кристаллические оптические материалы» под редакцией Г. Т. Петровского // Москва. 1982.
2. Каталог «Оптические кристаллические материалы» под редакцией Г. Т. Петровского // Ленинград. 1991.
3. Каталог СССР/DDR «Оптическое стекло/Optisches Glas» под редакцией Г. Т. Петровского // Москва/Jena.
4. Каталог «Strahlenschutzgläser. Strahlenschutzfenster» // Jenaer Glaswerk Schott & Gen. Mainz.
5. Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций (справочник). Под редакцией Сидорова Н. А., Князева В. К. Москва: Сов. Радио, 1976. – 568 с.
6. Широков К. П., Богуславский М. Г. Международная система единиц. Под редакцией Тарбеева Ю. В. Москва: Изд. стандартов, 1984. – 112 с.
7. Деньгуб В. М., Смирнов В. Г. Единицы величин. Словарь-справочник. Москва: Изд. стандартов, 1990. – 240 с.
8. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность. Нормы радиационной безопасности (НРБ-96): гигиенические нормативы. Москва: Госкомсанэпиднадзор России, 1996. – 127 с.
9. Справочник технолога-оптика. Под редакцией Окатова М. А. // Санкт-Петербург: Политехника, 2004. – 679 с.
10. Международный стандарт ИСО 31/9-80 «Величины и единицы атомной и ядерной физики». 1983.
11. ГОСТ 18298-79 «Стойкость аппаратуры, комплектующих элементов и материалов радиационная. Термины и определения». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
12. ГОСТ 15130-79 «Стекло кварцевое оптическое. Технические условия». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
13. ГОСТ 16548-80 «Стекло кварцевое и изделия из него. Термины и определения». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
14. ГОСТ 15484-81 «Излучения ионизирующие и их измерения. Термины и определения». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
15. ГОСТ 25645.108-84 «Излучение рентгеновское и гамма-излучение космическое». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
16. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4888-80 «Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав».
17. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4391-81 «Стекло оптическое серии 100. Синтетический состав».
18. Отраслевой стандарт ОСТ 3-1768-73 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Синтетический состав».
19. Отраслевой стандарт ОСТ 3-51-70 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Радиационно-оптическая устойчивость».

20. Отраслевой стандарт ОСТ 3-6403-88 «Стекло оптическое. Политермический метод определения кристаллизации стекла и этапов плавления шихты».

21. Отраслевой стандарт ОСТ 3-2369-85 «Стекло оптическое. Метод определения радиационно-оптической устойчивости».

22. Отраслевой стандарт ОСТ 3-68-81 «Стекло оптическое серии 100. Рентгеновский метод определения радиационно-оптической устойчивости».

23. Руководящий технический материал РТМ 3-48-70 «Стекло оптическое серии 100. Радиационно-оптическая устойчивость к гамма-излучению».

24. Руководящий технический материал РТМ 3-1128-77 «Стекло оптическое бесцветное. Радиационно-оптическая устойчивость к воздействию электронов. Справочные данные».

25. *Гольдштейн Г.* Основы защиты реакторов. Перевод с английского под ред. Лалетина Н. И. // Москва: Госатомиздат, 1961. – 256 с.

26. Радиационная химия. Перевод с немецкого и английского под редакцией Дзантиева Б. Г. // Москва: Госатомиздат, 1963. – 295 с.

27. *Коломиец Б. Т.* Стеклообразные полупроводники // Ленинград: 1963. – 45 с.

28. *Губанов А. И.* Квантово-электронная теория аморфных полупроводников // Москва – Ленинград: Изд. АН СССР, 1963. – 250 с.

29. *Вавилов В. С.* Действие излучений на полупроводники // Москва: Изд. физ.-мат. литературы, 1963. – 264 с.

30. *Gubanov A. I.* Quantum electron theory of amorphous conductors // New-York: Consultants Bureau, 1965.

31. *Бюргановская Г. В., Варгин В. В., Леко Н. А., Орлов Н. Ф.* Действие излучений на неорганические стекла // Москва: 1968. – 241 с.

32. *Сторм Э., Израэль Х.* Сечения взаимодействия гамма-излучения. Справочник. // Москва: Атомиздат, 1973. – 256 с.

33. Модель космического пространства. Под редакцией Вернова С. Н. Выпуск 5. В 3-х томах // Москва: Изд. МГУ, 1973.

34. *Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А.* Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов // Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.

35. *Mott N. F., Davis E. A.* Electron processes in non-crystalline materials // Oxford: Clarendon Press. 1979.

36. *Иванов В. И., Машкович В. П.* Сборник задач по дозиметрии и защите от ионизирующих излучений // Москва: Атомиздат, 1980. – 248 с.

37. *Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р и др.* Электронная теория неупорядоченных систем // Москва: Наука, 1981. – 384 с.

38. *Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Ланда Л. М.* Радиационные эффекты в стеклах // Москва: Энергоиздат, 1982. – 182 с.
39. *Эфрос А. Л.* Физика и геометрия беспорядка // Москва: Наука, 1982. – 176 с.
40. *Лившиц И. М., Гредескул А. С., Пастур Л. А.* Введение в теорию неупорядоченных систем // Москва: Наука, 1982. – 358 с.
41. *Займан Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. Пер. с английского под ред. Бонч-Бруевича В. Л. // Москва: Мир, 1982. – 592 с.
42. *Закис Ю. Р.* Дефекты в стеклообразном состоянии вещества // Рига: Зинатне, 1984. – 202 с.
43. *Маделунг О.* Физика твердого тела. Локализованные состояния. Пер. с немецкого // Москва: Наука, 1985. – 184 с.
44. *Леко В. К., Мазурин О. В.* Свойства кварцевого стекла. Под редакцией Варшала Б. Г. // Ленинград: Наука, 1985. – 166 с.
45. *Абе Ш., Тойозава Ю.* Плотность состояний электронов и край оптического поглощения в аморфных полупроводниках // В кн.: Аморфные полупроводники и приборы на их основе. Под редакцией Хамакавы Й. // Москва: Металлургия, 1986. – 376 с.
46. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела // Москва: Мир, 1986. – 558 с.
47. *Бреховских С. М., Тюльнин В. А.* Радиационные эффекты в неорганических стеклах // Москва: Энергоатомиздат, 1988. – 193 с.
48. *Арбузов В. И.* Фотоперенос электрона в активированных стеклах // Дис. на соиск. уч. степ. доктора физ.-мат. наук. ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова». Санкт-Петербург. 1996. – 559 с.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

---

## **КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ**

**Заведующий – доктор физико-математических наук  
профессор Н. В. Никоноров**

Кафедра является ведущей и единственной в России по подготовке специалистов в области современных технологий и материалов фотоники и оптоинформатики. Область деятельности кафедры – новые технологии и материалы, позволяющие осуществлять передачу, прием, обработку и хранение информации на основе оптических носителей – фотонов.

Кафедра готовит бакалавров и магистров по направлению «Фотоника и оптоинформатика», обеспечивает специальную подготовку студентов в области технологии материалов для записи информации, волноводной оптоэлектроники, микрооптики, волоконной, интегральной и градиентной оптики. Особое внимание уделяется наноматериалам и нанотехнологиям, фотонным кристаллам, лазерным, нелинейным и полифункциональным материалам, а также математическому моделированию оптических центров в стеклах и кристаллах.

Кафедру отличает исключительно высокий процент специалистов высшей квалификации: из 13 преподавателей – 9 докторов наук, профессоров; 4 кандидата наук, доцента. Это известные ученые, лауреаты Государственных премий, имеющие большой авторитет в России и мировое признание за рубежом. Среди них был до своей кончины в 2005 г. трижды лауреат Государственной премии академик Г. Т. Петровский.

Кафедра обладает уникальным современным импортным оборудованием, позволяющим проводить исследования на мировом уровне. Она ведет разработки в области информационных технологий совместно с мировыми лидерами в этой области – компаниями Самсунг и

Корнинг. Студенты подключены к научно-исследовательским работам уже с младших курсов. Часть студентов выполняет эти работы в рамках курсовых и дипломных проектов в стенах ГОИ и НИТИОМ под руководством сотрудников этих институтов, которые по совместительству являются преподавателями кафедры. Другие студенты занимаются этим в ведущих институтах РАН.

### **История кафедры.**

**1994** год. Организована базовая кафедра СПбГУИТМО при ГОИ им. С. И. Вавилова и Научно-исследовательском и технологическом институте оптического материаловедения (НИТИОМ) – бывшем 1 филиале ГОИ им. С. И. Вавилова. Первым заведующим кафедрой был доктор физико-математических наук, профессор Л. Б. Глебов. Образование кафедры явилось логичным следствием развития тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ИТМО и названными институтами. В частности, для преподавания в ИТМО и раньше привлекались ведущие научные сотрудники ГОИ и НИТИОМ, а ИТМО был постоянным источником, из которого они черпали новые инженерные и научные кадры. На начальном этапе своего существования кафедра ведет подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника».

**1999** год. Реорганизация кафедры. На ней созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

**2002** год. Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУИТМО – факультета фотоники и оптоинформатики.

**2003** год. При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.

**2005** г. Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

**2006** г. Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.

**2007** г. Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

Автор пособия работает на кафедре со дня ее основания: с 1994 по 1998 гг. – в качестве доцента, а с 1998 г. по настоящее время – профессора.

Арбузов Валерий Иванович

ОСНОВЫ РАДИАЦИОННОГО ОПТИЧЕСКОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Учебное пособие

Редакция

Компьютерный набор и верстка

Дизайн обложки

В. И. Арбузов

В. И. Арбузов

В. И. Арбузов

Редакционно-издательский отдел

Санкт-Петербургского государственного  
университета информационных технологий,  
механики и оптики

Заведующая РИО

Лицензия ИД №00408 от 05.11.99.

Н. Ф. Гусарова

Подписано к печати 02.10.08

Заказ № 1233

Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе.

**Редакционно-издательский отдел**  
Санкт-Петербургского государственного  
университета информационных  
технологий, механики и оптики  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский  
пр., 49



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

**В. И. Арбузов**

**Глоссарий по дисциплине  
«Фоточувствительные и радиационно-стойкие материалы»**



**Санкт-Петербург**

**2007**

1. **Ионизирующее излучение** – это излучение, вызывающее при прохождении через среду появление в ней ионов противоположных знаков.

2. **Непосредственно ионизирующее излучение** - заряженные частицы с такой кинетической энергией, которой достаточно для ионизации атомов или молекул среды при столкновении частиц с ними. Этот тип излучения может состоять из электронов, протонов, альфа-частиц и т. д.

3. **Косвенно ионизирующее излучение** – незаряженные частицы (например, нейтроны) или квазичастицы (фотоны), которые при воздействии на среду могут создавать в ней непосредственно ионизирующее излучение или вызывать ядерные превращения.

4. **Первичное ионизирующее излучение** – это излучение, которое в рассматриваемом процессе взаимодействия со средой является или принимается исходным. В результате этого взаимодействия может возникнуть ионизирующее излучение другого вида, которое называется **вторичным**.

5. **Моноэнергетическое ионизирующее излучение** – потоки фотонов одинаковой энергии или частиц одного вида с одной и той же кинетической энергией.

6. **Немоноэнергетическое ионизирующее излучение** – потоки частиц одного вида с разной кинетической энергией или фотонов с разной энергией.

7. **Смешанное ионизирующее излучение** – потоки частиц разного вида или частиц и фотонов одновременно (как, например, реакторное излучение).

8. **Направленное ионизирующее излучение** – излучение с выделенным направлением распространения.

9. **Диффузное ионизирующее излучение** – излучение без преимущественного направления распространения.

10. **Космическое излучение** – первичное ионизирующее излучение, поступающее из космического пространства, а также вызванное им вторичное ионизирующее излучение.

11. **Естественный фон ионизирующего излучения** – совокупность космического излучения и ионизирующего излучения естественно распределенных природных радиоактивных веществ.

12. **Поле ионизирующего излучения** – пространственно-временное распределение ионизирующего излучения в рассматриваемой среде.

13. **Фотонное ионизирующее излучение** – косвенное электромагнитное излучение с длинами волн от 0.0001 до 390 нм. В зависимости от длины волны фотонного излучения различают  **$\gamma$ -излучение** (от 0.0001 до 0.005 нм), **рентгеновское излучение** (от 0.005 до 1 нм) и **ультрафиолетовое** (от 1 до 390 нм) **излучение**.

14. **Корпускулярное ионизирующее излучение** – излучение, состоящее из частиц с ненулевой массой покоя. К нему относятся потоки  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц, позитронов (частиц, которые имеют такую же массу, как и электроны, но отличаются от последних знаком заряда – это так называемые «положительные электроны»), нейтронов, протонов, ускоренных ионов, нейтрино.

15.  **$\gamma$ -излучение** – это фотонное излучение, возникающее или при переходе атомных ядер из одного энергетического состояния в другое,

обладающее меньшей энергией, или при аннигиляции частиц. Это наиболее проникающий вид ионизирующего излучения.

16. **Рентгеновское излучение** – фотонное излучение с длинами волн от 0.005 до 1 нм, оно подразделяется на *тормозное* и *характеристическое*.

17. **Ультрафиолетовое излучение** – фотонное излучение с длинами волн от 1 до 390 нм.

18. **Радиоактивность** – явление испускания  $\gamma$ -лучей,  $\alpha$ - или  $\beta$ -частиц атомами или ядрами элементов.

19. **Период полураспада радиоактивного вещества** – время, в течение которого число его атомов уменьшается наполовину.

20. **Фотоэффект** – это явление, при котором атом поглощает первичный квант электромагнитного излучения, который выбивает один или несколько электронов с различных электронных оболочек, которые называются фотоэлектронами и имеют разную кинетическую энергию.

21. **Комптон-эффект** – это некогерентное рассеяние  $\gamma$ -кванта на электроны внешней оболочки элемента, при котором  $\gamma$ -квант передает электрону часть своей энергии. Следствием этого является уменьшение энергии  $\gamma$ -кванта и изменение направления его движения.

22.  **$\alpha$ -частицы** – это поток двукратно ионизованных атомов изотопа  ${}^4\text{He}_2$ , испускаемых ядрами атомов с большим массовым числом ( $A > 200$ ) при ядерных превращениях.  $\alpha$ -частицы являются стабильными образованиями, состоящими из двух протонов и двух нейтронов.

23. **Удельная ионизация** – число пар ионов, образующихся на единице длины пробега частицы.

24. **Активность радиоактивного вещества** – число актов его распада в 1 секунду. В системе СИ единицей активности радиоактивного препарата является 1 Беккерель (Бк), равный 1 распаду в секунду. Этой единицей оценивается активность  $\alpha$ - и  $\beta$ -источников. До 1980 года допускалось использование такой единицы, как Кюри (Ки).  $1 \text{ Ки} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$ . Существует еще одна несистемная единица активности – 1 Резерфорд, равный  $10^6 \text{ Бк}$ .

Активность источников  $\gamma$ -излучения характеризуют в миллиграмм-эквивалентах радия. Миллиграмм-эквивалент радия – это такое количество радиоактивного препарата,  $\gamma$ -излучение которого при данной фильтрации и тождественных условиях измерения создает такую же мощность дозы, что и  $\gamma$ -излучение 1 мг радия государственного эталона при платиновом фильтре толщиной 0.5 мм.

25. **1 Кл/кг** – единица измерения экспозиционной дозы рентгеновского и  $\gamma$ -излучения в системе СИ, она означает, что в 1 кг сухого атмосферного воздуха ионизирующее излучение производит ионы, несущие электрический заряд каждого знака, равный 1 Кл.

26. **1 А/кг = 1 Кл/с\*кг** – единица мощности экспозиционной дозы рентгеновского и  $\gamma$ -излучения означающая, что за 1 секунду сухому атмосферному воздуху передается экспозиционная доза в 1 Кл/кг.

27. **1 Р (рентген)** – это несистемная единица экспозиционной дозы, при которой в  $1 \text{ см}^3$  (или в  $0.001293 \text{ г}$ ) сухого воздуха при нормальных условиях, т. е. при температуре в  $0^\circ \text{C}$  и давлении, равном  $760 \text{ мм}$  ртутного столба ( $101.3 \text{ кПа}$ ), образуются ионы, несущие заряд в  $1 \text{ CGSE}$  количества электричества каждого знака, что соответствует образованию  $2.082 \cdot 10^9$  пар ионов.

28. **1 Р/с** – несистемная единица мощности экспозиционной дозы рентгеновского и  $\gamma$ -излучения.

29. **1 фэр** (физический эквивалент рентгена) – это экспозиционная доза любого ионизирующего излучения, создающего в  $1 \text{ см}^3$  сухого атмосферного воздуха при нормальных условиях  $2.082 \cdot 10^9$  пар ионов.

30. **1 Грей (Гр)** – единица поглощенной дозы в системе СИ,  $1 \text{ Гр}$  равен поглощенной дозе ионизирующего излучения с энергией в  $1 \text{ Дж}$ , переданной облученному веществу массой  $1 \text{ кг}$  ( $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг}$ ).

31. **1 Гр/с** – единица измерения мощности поглощенной дозы в системе СИ.  $1 \text{ Гр/с}$  равен мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения, при которой за время в  $1 \text{ секунду}$  облученным веществом поглощается доза излучения в  $1 \text{ Дж/кг}$ .

32. **1 рад** – несистемная единица поглощенной дозы, равная  $100$  эргам энергии ионизирующего излучения, поглощенной  $1$  граммом облученного вещества.  $1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад}$ .

33. **1 рад/сек** – несистемная единица мощности поглощенной дозы.

34. **Радионуклидный источник ионизирующего излучения** – объект, содержащий радиоактивный материал или техническое устройство, способное при определенных условиях испускать ионизирующее излучение.

35. **Точечный дефект** – отклонение от периодической структуры кристалла. К обычным точечным дефектам относятся химически инородные примеси, вакансии (т. е. узлы кристаллической решетки, в которых нет атомов), атомы внедрения.

36. **Вакансия по Шоттки** – вакансия, которая создается при переносе атома из объема кристалла в узел на его поверхности. Вакансии по Шоттки бывают 3 типов: 1). положительная вакансия; 2). связанная пара вакансий противоположного знака; 3). анионная вакансия.

37. **Дефект по Френкелю** – атом, смещенный в междоузлие.

38. **Центр окраски** – дефект кристаллической решетки, который поглощает видимый свет.

40. **Электронный центр окраски** – дефект структуры кристалла, захвативший и удерживающий электрон.

39. **F-центр** – электронный центр окраски в кристалле, представляющий собой анионную вакансию, захватившую и удерживающую электрон.

41. **Дырочный центр окраски** – дефект структуры кристалла, захвативший и удерживающий дырку. К наиболее известным дырочным центрам окраски относятся  $V_k$ -центры, представляющие собой отрицательно заряженные молекулярные ионы  $(A_2)^-$ , расстояние между ядрами анионов  $A$  в котором на  $(30 - 40) \%$  меньше, чем расстояние между обычными соседними атомами аниона в бездефектном кристалле.

42. **Фото- или радиационно-стимулированное окрашивание** – появление дополнительного поглощения в оптическом материале под действием света или ионизирующего излучения.

43. **Спектр пропускания оптического материала** – спектральная зависимость его пропускающей способности.

44. **Спектр наведенного поглощения** - спектр фото- или радиационно-стимулированного приращения оптической плотности образца оптического материала.

45. **Собственные центры окраски** – центры окраски, возникающие при захвате электронов и дырок структурными фрагментами матрицы оптического материала.

46. **Примесные центры окраски** – центры окраски, возникающие при захвате электронов и дырок ионами элементов переменной валентности, вводимыми в оптический материал в качестве активирующей или легирующей добавки.

47. **Донор электрона (дырки)** – атом или структурный фрагмент, который послужил источником свободного электрона (дырки).

48. **Акцептор электрона (дырки)** – атом или структурный фрагмент, который захватил электрон (дырку).

49. **Спектр образования центров окраски** – зависимость величины оптической плотности наведенного поглощения от энергии квантов возбуждающего света, нормированной на спектральную зависимость интенсивности возбуждающего света.

50. **Радиационно-оптическая устойчивость** – способность оптического материала сохранять высокую пропускающую способность в видимой области спектра в условиях облучения ионизирующим излучением.

51. **Кривая видности** – спектральная зависимость чувствительности человеческого глаза к свету.

52. **Протекторные добавки** – добавки элементов переменной валентности, которые перезаряжаются под действием излучения и при этом сильно изменяют эффективность образования собственных центров окраски стекла.

53. **Радиационно-стойкие стекла** – стекла, способные сохранять высокую пропускающую способность в видимой области спектра в условиях их облучения ионизирующим излучением.

54. **Фото- и радиационно-стимулированная перезарядка** ионов элементов переменной валентности в стекле или кристалле – изменение их зарядового состояния под действием облучения светом или ионизирующим излучением.

55. **Сечение поглощения центров окраски** – натуральный коэффициент поглощения, обусловленный 1 центром окраски в  $1 \text{ см}^3$  оптического материала.

56. **Квантовый радиационный выход** – число образовавшихся центров окраски на один поглощенный  $\gamma$ -квант.

57. **Энергетический радиационный выход** – энергия ионизирующего излучения, затрачиваемая на образование 1 электронно-дырочной пары в среде.

58. **Рекомбинация центров окраски** – высвобождение электронов и/или дырок из захвативших их ловушек с последующей аннигиляцией, приводящей к восстановлению разорванных под действием излучения химических связей и к уменьшению интенсивности радиационной окраски. Различают термостимулированную, фотостимулированную и туннельную (температурнонезависимую) рекомбинацию.

59. **Пост-радиационная хроноспектроскопия центров окраски** – измерение спектров наведенного поглощения и кинетики его релаксации, проводимое в режиме временного разрешения, а также анализ динамики изменения интенсивности и структуры этих спектров в ходе обесцвечивания облученного стекла при заданной температуре.

60. **Релаксация радиационной окраски** – снижение интенсивности наведенного поглощения, вызванное уменьшением концентрации центров окраски в результате рекомбинации электронных и дырочных центров окраски.

61. **Термический отжиг центров окраски** – выдержка облученного образца стекла или кристалла при повышенной температуре с целью инициирования термостимулированной рекомбинации центров окраски.

62. **Флюоресценция** – люминесценция, вызванная внутрицентровыми электронными переходами.

63. **Фосфоресценция** – люминесценция, вызванная рекомбинацией электронных и дырочных центров окраски. Различают термостимулированную, фотостимулированную и туннельную (температурнонезависимую) фосфоресценцию.

64. **Сцинтилляция** – люминесцентная вспышка в оптическом материале при попадании в него нейтронов или заряженных частиц.

65. **Радиационно-защитный оптический материал** – материал, обладающий высоким линейным коэффициентом ослабления ионизирующего излучения и позволяющий наблюдать за объектом в радиационном поле без соматического и генетического ущерба для наблюдателя.