

**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

**Фоточувствительные и радиационно-стойкие материалы
Часть 1. Основы радиационного оптического
материаловедения**

Учебное пособие по выполнению лабораторного практикума



Санкт-Петербург

2008

В. И. Арбузов Фоточувствительные и радиационно-стойкие материалы. Часть 1. Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие по выполнению лабораторного практикума. СПб: СПбГУИТМО, 2008. – 36 стр.

Пособие содержит описание 5 лабораторных работ по курсу фоточувствительных и радиационно-стойких материалов. Эти работы посвящены изучению закономерностей радиационного окрашивания оптических материалов – кристаллов и оптических стекол и их радиационно-стойких аналогов, а также фотостимулированных процессов в чувствительных к свету материалах. Каждой лабораторной работе предпослано краткое изложение необходимых теоретических сведений, в них описывается порядок выполнения работы, приводятся типовые контрольные вопросы для подготовки студентов к защите выполненных работ. 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».



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

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие открывает цикл лабораторных работ по базовому курсу «Фоточувствительные и радиационно-стойкие материалы», входящему в круг общих профессиональных дисциплин. В работах рассмотрены основные вопросы образования центров окраски в стеклах и кристаллах под действием коротковолнового излучения оптического диапазона или ионизирующего излучения, приводящего к сильному снижению их пропускающей способности. Студенты знакомятся со спектрами пропускания стекол и кристаллов до и после облучения, учатся определять спектры фото- и радиационно-индуцированного поглощения, получают представление о количественных характеристиках процесса образования центров окраски, изучают способы снижения чувствительности оптических стекол к действию ионизирующего и ультрафиолетового излучений.

Целью настоящего пособия, кроме закрепления теоретического материала, является обучение студентов приемам самостоятельного исследования спектральных характеристик оптических материалов, методикам обработки полученных результатов и способам их анализа. В пособии сформулированы задания по каждой из лабораторных работ, описаны схемы проведения измерений, приводятся требования к отчету по работам и типовые контрольные вопросы, которые преподаватель может задавать студентам при защите ими выполненных работ.

Лабораторная работа №1
**УСТОЙЧИВОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ К ДЕЙСТВИЮ
ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение закономерностей радиационного окрашивания оптических стекол.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: облученные и необлученные (контрольные) образцы оптических стекол кроновой и флинтовой групп.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Измерение спектров пропускания (поглощения) образцов необлученных и облученных до разных доз стекол.
2. Построение спектров наведенного излучением поглощения в стеклах и кристаллах по результатам измерений.
3. Сопоставление структуры спектров наведенного поглощения стекол кроновой и флинтовой групп.
4. Оценка радиационно-оптической устойчивости исследуемых объектов.

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

При создании электронной теории веществ с неупорядоченной структурой казалось естественным исходить из хорошо зарекомендовавших себя представлений о зонной структуре кристаллических твердых тел. Было понятно, во-первых, что для веществ с неупорядоченной структурой нельзя использовать периодическую функцию Блоха, которая в случае кристаллов является решением уравнения Шредингера, а во-вторых, что решение уравнения Шредингера тем не менее существовать должно. Как оказалось, существует понятие, в равной степени пригодное для описания спектра электронных состояний как кристаллических, так и некристаллических твердых тел, это понятие - плотность состояний $N(E)$. Состояния могут быть как занятыми, так и свободными. Энергетическая зависимость плотности состояний может быть определена не только теоретически, но и экспериментально, например, в опытах по фотоэмиссии. Как показывают подобные эксперименты, ход плотности электронных состояний в некристаллическом твердом теле не сильно отличается от такового в кристалле. Разница состоит лишь в том, что, во-первых, отсутствует или оказывается смазанной тонкая структура в спектре $N(E)$, характерная для кристалла, а во-вторых, в запрещенной зоне могут появиться так называемые *локализованные состояния*. Последние являются просто “ловушками”, их наличие доказывается, например, тем, что температурная

зависимость дрейфовой подвижности инжектированных носителей заряда описывается активационным законом. Если в кристалле $N(E)$ почти скачкообразно меняется при переходе от разрешенных зон к запрещенной, то в случае стекла этот переход размыт, в этом случае говорят о “хвостах” зон разрешенных состояний в запрещенной зоне. При этом, чем выше степень неупорядоченности структуры твердого тела, тем более размыты границы зон и тем протяженнее “хвосты” зон разрешенных состояний в запрещенной зоне твердого тела с неупорядоченной структурой. Между разрешенными и локализованными состояниями существуют границы - энергии, отделяющие их друг от друга (рис. 1.1). Эти границы обозначаются символами E_v и E_c и называются границами или краями подвижности соответственно дырок и электронов. Если энергия электрона $E_e > E_c$, он может рассматриваться как делокализованный, квазисвободный, тогда как при $E_e < E_c$ он может перемещаться, лишь совершая термически активированные прыжки от одного локализованного состояния к другому.

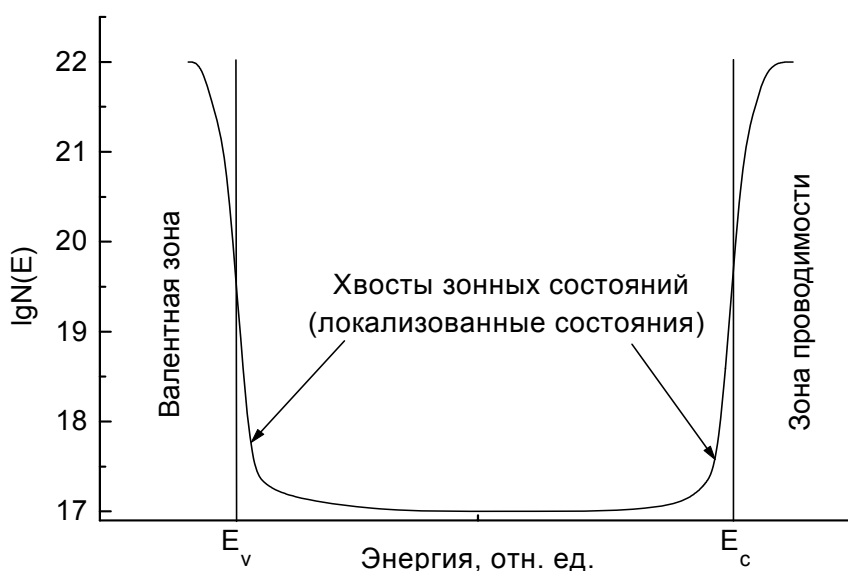


Рис. 1.1. Зонная схема стекла.

Из-за флуктуаций потенциала поля матрицы пространственный рельеф границ зон, например, рельеф дна зоны проводимости можно уподобить горному рельефу, включающему в себя отдельные вершины, протяженные хребты с долинами или ущельями между ними. Прямолинейное движение электрона в некоторых направлениях при таком рельефе представляется затруднительным, поскольку электрон легко может быть локализован в какой-нибудь потенциальной яме, особенно если на его пути оказывается “горный” массив потенциального барьера. Тем не менее наличие “долин” и “ущелий” оставляет электрону

возможность перемещаться по стеклу, причем вероятность локализации электрона будет тем меньше, чем выше его энергия. Конечно, электрон-фононное взаимодействие будет понижать энергию электрона и тем самым ограничивать длину его свободного пробега и способствовать его локализации, когда E_e достигнет величины порога подвижности E_c . Аналогичные рассуждения справедливы и в отношении дырок. Что же касается локализованных состояний, то захват на них электронов и дырок может вызвать образование радиационных центров окраски и – как следствие – снижение пропускающей способности стекла в УФ и видимой областях спектра.

Количественно радиационная окраска облученного стекла характеризуется **спектром наведенного поглощения**, под которым понимают спектральные зависимости приращения либо оптической плотности образца стекла, $\Delta d(\lambda)$, либо коэффициента поглощения, $\Delta a(\lambda)$. Спектр наведенного поглощения может быть получен по результатам измерения спектров пропускания, $T(\lambda)$, или поглощения, $d(\lambda)$ или $a(\lambda)$, стекла, измеренных до и после облучения. В первом случае

$$\Delta d(\lambda) = \lg[T_0(\lambda)/T_{обл}(\lambda)], \quad (1.1)$$

а во втором –

$$\Delta d(\lambda) = d_{обл}(\lambda) - d_0(\lambda), \quad (1.2)$$

при этом

$$a(\lambda) = \Delta d(\lambda)/l, \quad (1.3)$$

где l – толщина образца стекла в см. В приведенных формулах индекс «0» относится к необлученному стеклу, а индекс «обл» – к облученному. Измерения спектров пропускания или поглощения стекол производятся на спектрофотометрах. Для упрощения математического анализа структуры спектров наведенного поглощения (в частности, для разложения измеренного спектра на элементарные компоненты, отвечающие разным типам центров окраски) принято их представлять в энергетической шкале, например, в шкале энергий квантов или волновых чисел. На рис. 1.2 приведены спектры наведенного поглощения модельного калиевосиликатного стекла и того же стекла с добавками оксида свинца.

Из этого рисунка следует, по крайней мере, два вывода. Во-первых, наведенные ионизирующим излучением центры окраски поглощают свет в достаточно широком спектральном диапазоне от УФ- до ближней ИК-области. Во-вторых, в области максимумов полос поглощения центры окраски будут ослаблять проходящий через них свет на порядок при толщинах образцов в 1.0 – 1.5 мм. В самом деле, это следует из соотношения (1.3) и закона ослабления света центрами окраски, который описывается уравнением и графиком на рис. 1.3:

$$T_{обл}(\lambda) = T_0(\lambda) \exp[-\Delta d(\lambda)]. \quad (1.4)$$

Принято считать оптический материал устойчивым к действию излучения, если его пропускающая способность уменьшается не более чем на 10 %, что может наблюдаться при значениях $\Delta d \leq 0.045$.

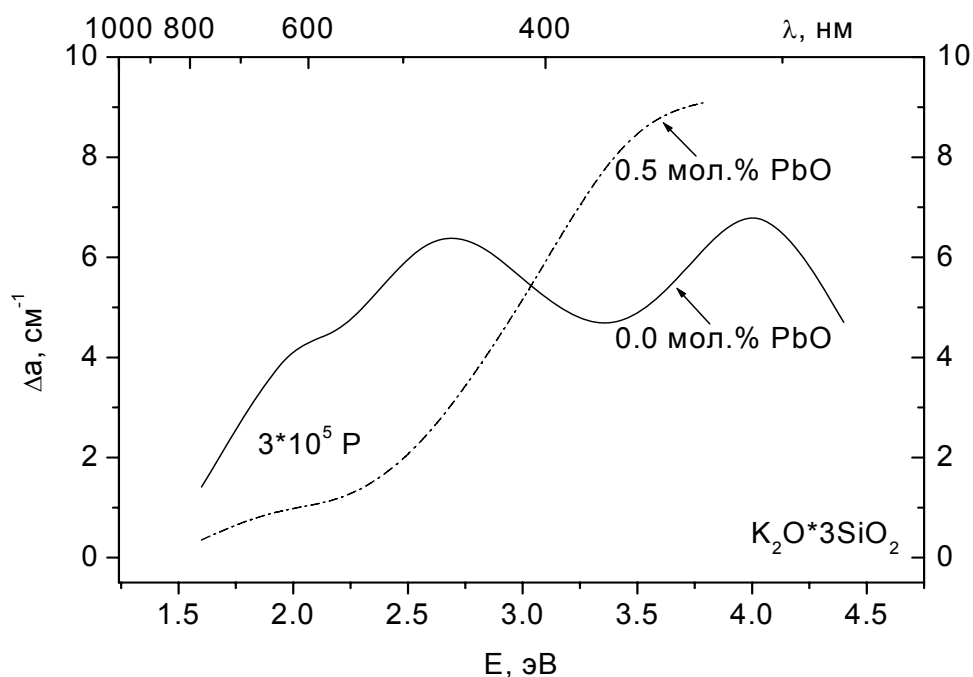


Рис. 1.2. Спектры наведенного поглощения в стеклообразном трисиликате калия без и с 0.5 мол. % PbO.

Спектры наведенного поглощения, представленные на рис. 1.2 для модельных силикатных стекол, напоминают спектры наведенного поглощения оптических стекол кроновой и флинтовой групп, соответственно. *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. В нормативно-технических документах их разделяют по типам и маркам, но существует и достаточно грубое деление их на стекла кроновой и флинтовой групп. К первой группе относятся стекла с показателем преломления от 1.50 до 1.65 и коэффициентом дисперсии от 76 до 45, ко второй – стекла с показателем преломления от 1.55 до 1.9 и коэффициентом дисперсии от 50 до 22. Как правило, стекла флинтовой группы имеют в своем составе свинец или барий, вследствие чего они характеризуются и гораздо более высокими значениями плотности.

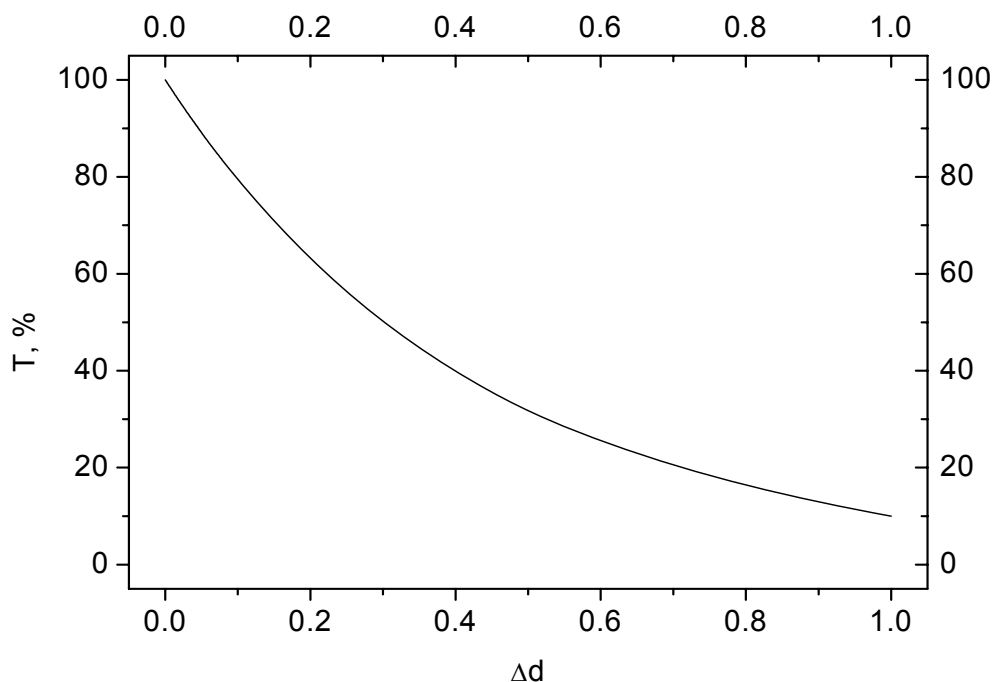


Рис. 1.3. Зависимость пропускающей способности слоя оптического материала от приращения оптической плотности наведенного облучением поглощения.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Подготовка к измерению

1. Включить спектрофотометр.
2. Установить начальную длину волны 280 нм.

Измерение

3. Измерить спектры поглощения и пропускания необлученных (контрольных) и облученных образцов кронового и флинтowego стекол в диапазоне 280 – 800 нм. В случае одноканального неавтоматического спектрофотометра измерения проводить с интервалом в 20 нм.
4. Пользуясь формулами (1) и (2), рассчитать спектры наведенного поглощения Δd_1 и Δd_2 .
5. Для каждого облученного образца сравнить спектры, рассчитанные по формулам (1) и (2).
6. Сопоставить спектры наведенного поглощения кронового и флинтowego стекол по структуре и интенсивности.
7. Пользуясь графиком рис. 3, оценить степень радиационно-оптической устойчивости исследуемых стекол к излучению.

8. Результаты измерений и расчетов занести в таблицу 1:

Длина волны, нм	T_0	$T_{\text{обл}}$	d_0	$d_{\text{обл}}$	Δd_1	Δd_2
280						
300						
.....						
780						
800						

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. В чем состоит отличие структуры зонной схемы у стекол и кристаллов?
2. Что такое «локализованные состояния» и какова природа их появления в стеклах?
3. Что такое спектр наведенного поглощения и как он определяется?
4. Как различаются по структуре спектры наведенного поглощения у кроновых и флинтовых стекол?
5. Каков количественный критерий устойчивости оптического материала к действию ионизирующего излучения?

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Mott N. F., Davis E. A.* Electron processes in non-crystalline materials. – Oxford: Clarendon Press. 1979.
2. *Закис Ю. Р.* Основы физики неупорядоченных твердых тел. Учебное пособие. – Рига: Латв. ГУ им. П. Стучки. 1977. – 84 С.
3. *Закис Ю. Р.* Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. – Рига: Зинатне. 1984. – 202 С.
4. Каталог СССР/DDR «Оптическое стекло/Optisches Glas» под редакцией Г. Т. Петровского // Москва/Жена.

Лабораторная работа №2
**УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ СТЕКОЛ К
ДЕЙСТВИЮ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомление с классификацией радиационно-стойких стекол, изучение закономерностей их радиационного окрашивания.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: необлученные и облученные образцы радиационно-стойких кронов и флинтов серий 100 и 200.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Измерение спектров пропускания (поглощения) образцов необлученных и облученных до разных доз радиационно-стойких стекол в ближней УФ и в видимой областях спектра.
2. Построение спектров наведенного излучением поглощения в радиационно-стойких стеклах по результатам измерений.
3. Сопоставление структуры спектров наведенного поглощения стекол кроновой и флинтовой групп.
4. Сравнительная оценка радиационно-оптической устойчивости оптических стекол и их радиационно-стойких аналогов – стеклов серии 100 и 200.

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

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, однако способность одних элементов к радиационно-стимулированной перезарядке представляет чисто научный интерес, перезарядка же других элементов широко используется на практике. 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 Ce^{3+} , и 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. 2.1, кривая 1). Если же в стекле имеются ионы 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. 2.1, кривые 2 и 3).

Вероятность того, что дырка избежит захвата ионом Ce^{3+} и создаст дырочный центр окраски, равна $\exp(-V_3C_3)$, поэтому концентрация n избежавших захвата дырок будет определяться из следующего соотношения:

$$n = n_0 \exp(-V_3C_3), \quad (2.1)$$

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

$$V_3 = S * R_3, \quad (2.2)$$

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

Эти рассуждения с полным правом переносятся и на случай захвата электронов ионами 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 Ce^{3+} и Ce^{4+} и, следовательно, создали собственные центры окраски, равно:

$$a = \sum_i N_i \sigma_i, \quad (2.3)$$

где σ_i - сечение оптического поглощения собственных центров окраски того или иного типа, а N_i - их концентрация.

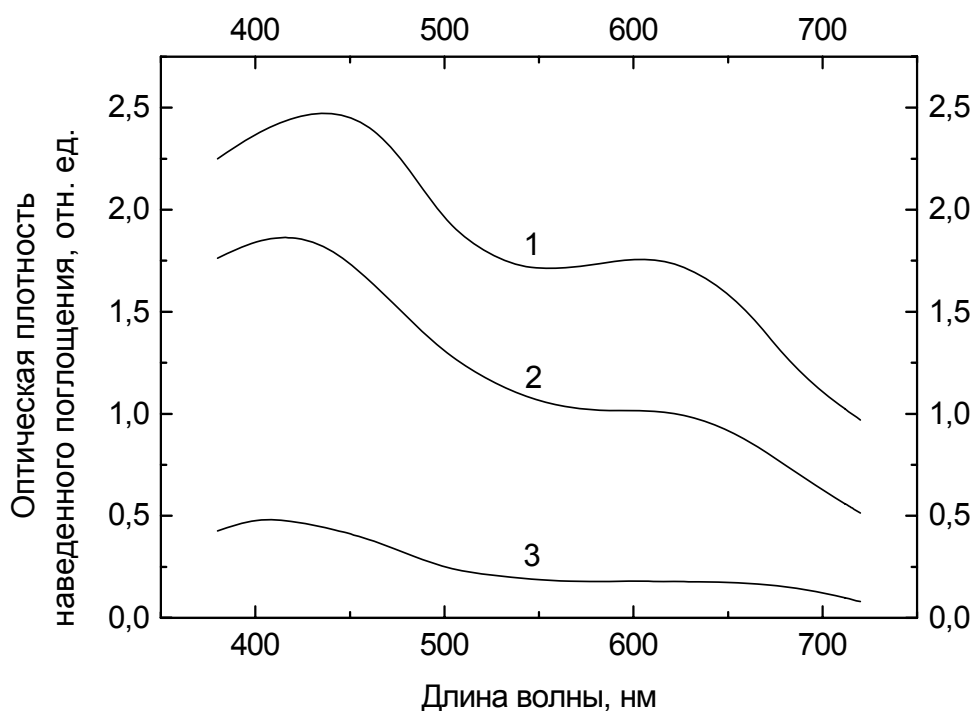


Рис. 2.1. Спектры наведенного γ -лучами (доза $2.2 \cdot 10^5$ Р) поглощения в натриево-силикатных стеклах без (1) и с Ce^{3+} (2 и 3) при концентрации Ce^{3+} , см^{-3} : $8.7 \cdot 10^{18}$ (2) и $22 \cdot 10^{18}$ (3).

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 Ce^{3+} (C_3) и Ce^{4+} (C_4):

$$a = a_e \exp(-V_4 C_4) + a_h \exp(-V_3 C_3). \quad (2.4)$$

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

$$a = a_e + a_h \exp(-V_3 C_3). \quad (2.5)$$

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 Ce^{3+} .

Эта теория хорошо подтверждается экспериментально (рис. 2.2). Как следует из приведенного рисунка, амплитуда наведенного поглощения действительно по-разному зависит от концентрации Ce^{3+} в разных концентрационных областях: значение Δa в полулогарифмическом масштабе в области низкого содержания Ce^{3+} линейно убывает с концентрацией C_3 и не зависит от нее при больших концентрациях Ce^{3+} . По углу наклона линейного участка зависимости $\Delta a = f(C_3)$ рис 6.2 можно получить величину объема захвата дырок ионами 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 Ce^{4+} : $V_4 = (8 \pm 2) \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$.

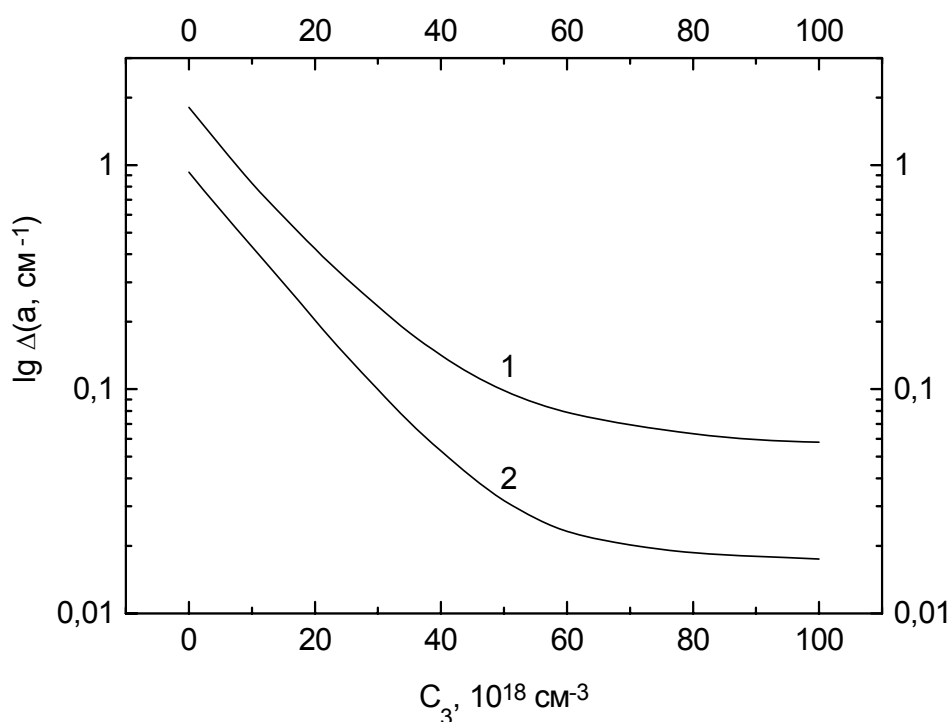


Рис. 2.2. Зависимость показателя наведенного поглощения в полосах дырочных центров окраски с максимумами при 2.8 (1) и 2.0 (2) эВ от концентрации ионов Ce^{3+} в натриево-силикатных стеклах.

Если представить, что объем захвата сферичен, то можно считать, что свободные носители обязательно будут захватываться ионами церия, если ион Ce^{3+} и дырка окажутся внутри сферы радиуса 28 \AA , а ион Ce^{4+} и электрон – внутри сферы радиуса 27 \AA . При этом, поскольку многозарядные ионы, в частности ионы Ce^{3+} и 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 \AA .

Для приборов специального назначения требуются не обычные, а **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, Δn_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 Δn_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. Второй каталог радиационно-стойких стекол включает в себя 10 марок стекол, 8 из которых обладают повышенной радиационно-оптической устойчивостью к γ -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 γ -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 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. 2.1.

Как следует из этой таблицы, достаточно ввести в стекла разных марок в среднем (0.17 – 0.18) мол. % 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.

Таблица 2.1. Содержание CeO_2 (мол. %) в типовых стеклах серии 100.

Стекло	CeO_2	Стекло	CeO_2	Стекло	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

Концентрация диоксида церия в стеклах серий 200 и Н (табл. 2.2) 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 2.3).

Таблица 2.2. Содержание CeO_2 (мол. %) в оптических стеклах серии 200 и Н.

Стекло	CeO ₂	Стекло	CeO ₂
K208	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 2.3. Составы (мол. %) стекол-аналогов.

Компонент	K8	K108	K208
SiO ₂	73.75	73.56	73.55
CeO ₂	-	0.19	0.74
B ₂ O ₃	9.83	10.34	10.89
BaO	1.28	0.92	-
K ₂ O	4.28	4.27	4.22
Na ₂ O	10.74	10.72	10.60
As ₂ O ₃	0.12	-	-

Из таблицы 2.3 видно, что в той или иной степени изменения претерпевают концентрации всех основных компонентов стекла.

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. 2.4, 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 K8 к его радиационно-стойким аналогам K108 и K208 граница $\lambda_{0.5}$ смещается на 43 и 58 нм, соответственно. В паре стекло 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 Ce^{3+} и 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 Ce^{4+} существенно превосходят аналогичные величины, характерные для ионов 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 2.4. 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

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Подготовка к измерению

1. Включить спектрофотометр.
2. Установить начальную длину волны 280 нм.

Измерение

3. Измерить спектры поглощения и пропускания необлученных (контрольных) и облученных образцов кронового и флинтowego стекол серий 100 и 200 в диапазоне 280 – 800 нм. В случае одноканального неавтоматического спектрофотометра измерения проводить с интервалом в 20 нм.
4. Пользуясь формулами (1.1) и (1.2), рассчитать спектры наведенного поглощения Δd_1 и Δd_2 .
5. Для каждого облученного образца сравнить спектры, рассчитанные по формулам (1.1) и (1.2).
6. Сопоставить спектры наведенного поглощения кронового и флинтowego стекол по структуре и интенсивности.
7. Пользуясь графиком рис. 1.3, оценить степень радиационно-оптической устойчивости исследуемых стекол к излучению.
8. Сопоставить стекла серий 100 и 200 с их оптическими аналогами основного каталога по радиационно-оптической устойчивости.
9. Результаты измерений и расчетов занести в таблицу 1:

Длина волны, нм	T_0	$T_{\text{обл}}$	d_0	$d_{\text{обл}}$	Δd_1	Δd_2
280						
300						
.....						
780						
800						

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Каков механизм протекторного действия элементов переменной валентности в стекле?
2. Что такое протекторная добавка и что применяется в качестве протекторной добавки в радиационно-стойких стеклах? Чему равны в среднем концентрации оксида церия в стеклах серий 100 и 200?
3. Как получают радиационно-стойкие аналоги обычных оптических стекол?
4. Какова радиационно-оптическая устойчивость радиационно-стойких стекол по сравнению с таковой их обычных аналогов?
5. Каков количественный критерий устойчивости оптического материала к действию ионизирующего излучения?
6. Как соотносятся данные по коротковолновой границе полупропускания в парах или триадах стекол одной марки?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4888-80 «Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав».
2. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4391-81 «Стекло оптическое серии 100. Синтетический состав».
3. Отраслевой стандарт ОСТ 3-1768-73 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Синтетический состав».
4. Отраслевой стандарт ОСТ 3-51-70 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Радиационно-оптическая устойчивость».
5. Отраслевой стандарт ОСТ 3-2369-85 «Стекло оптическое. Метод определения радиационно-оптической устойчивости».
6. Руководящий технический материал РТМ 3-48-70 «Стекло оптическое серии 100. Радиационно-оптическая устойчивость к гамма-излучению».

7. Руководящий технический материал РТМ 3-1128-77 «Стекло оптическое бесцветное. Радиационно-оптическая устойчивость к воздействию электронов. Справочные данные».

8. *Арбузов В. И.* Фотоперенос электрона в активированных стеклах // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова». Санкт-Петербург. 1996. – 559 с.

Лабораторная работа №3
**Фотостимулированное образование центров окраски
в щелочно-силикатном стекле**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение закономерностей образования центров окраски в силикатном стекле при облучении УФ излучением в области края фундаментального поглощения.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: образцы модельных щелочно-силикатных стекол без и с добавками примесных акцепторов электронов – ионов Eu^{3+} или Fe^{3+} .

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Измерение спектров наведенного УФ излучением поглощения в модельных щелочно-силикатных стеклах без и с добавками примесных акцепторов электронов - ионов Eu^{3+} или Fe^{3+} .
2. Сравнительная оценка эффективности фотостимулированного образования центров окраски и структуры спектров наведенного

поглощения в стеклах без добавок и с добавками примесных акцепторов электронов.

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

Из литературы известно, что центры окраски образуются в стекле при облучении не только высокоэнергетическим ионизирующим излучением, но и УФ излучением, энергия квантов света которого составляет всего несколько эВ. Кратко 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 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, а также 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. 3.1). 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. 3.1, кривая 1).

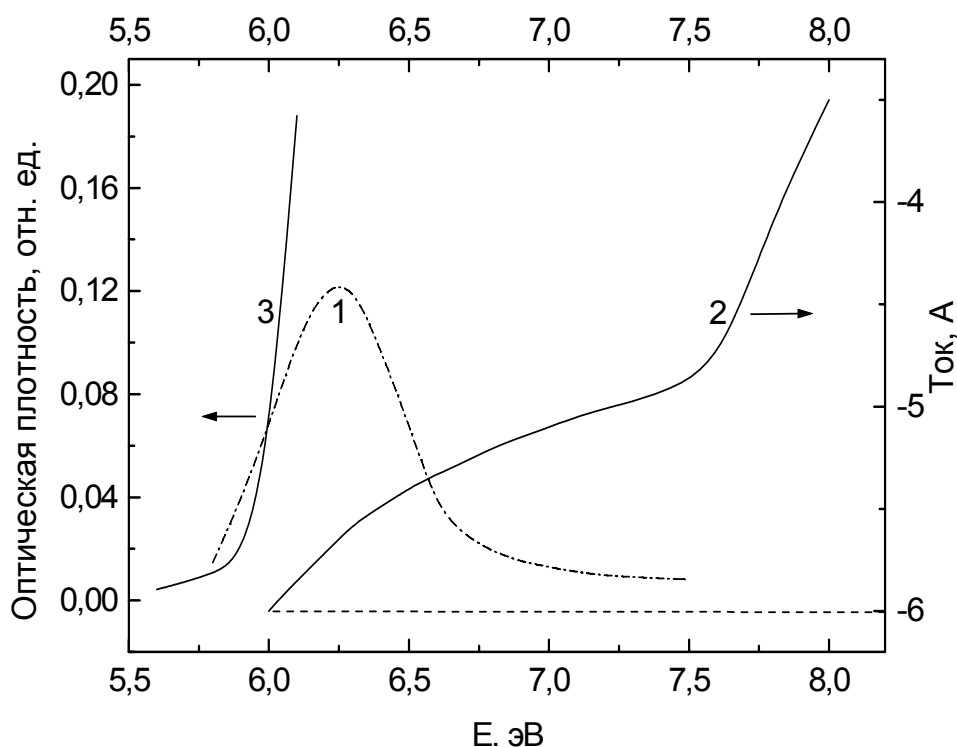


Рис. 3.1. Спектры образования центров окраски (1), возбуждения тока внутреннего фотоэффекта (2) и поглощения (3) натриевосиликатного стекла. Пунктир – уровень чувствительности при регистрации тока фотоэффекта.

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 3.1, 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 $E_g > 5.5$ эВ максимум спектра люминесценции расположен при 3.4 эВ.

Таким образом, если облучать, например, натриевосиликатное стекло УФ излучением с энергией квантов в диапазоне от 5.5 до 7.0 эВ, т. е. в области фундаментального электронного поглощения стекла, то в его матрице будут образовываться такие же центры окраски, какие возникают в ней при облучении рентгеновскими или гамма-квантами. Что же касается примесей переменной валентности, играющих в радиационных процессах роль акцепторов электронов, то к ним относятся прежде всего ионы Fe^{3+} и Eu^{3+} . Захват электронов примесными акцепторами смещает баланс собственных центров окраски в сторону дырочных центров, поскольку часть электронов, будучи захваченными названными примесными акцепторами, образуют примесные электронные центры окраски – $(Fe^{3+})^-$ или $(Eu^{3+})^-$. При этом в случае ионов Fe^{3+} их фото- или радиационностимулированное 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, на порядки превосходит таковое для ионов двухзарядного железа. Уменьшение концентрации Fe^{3+} под действием излучения подтверждается и данными ЭПР-спектроскопии: с дозой уменьшается интенсивность ЭПР-сигнала с g-фактором, равным 4.3 и обусловленным ионами Fe^{3+} .

Кроме того, при прочих равных условиях наличие ионов Fe^{3+} или Eu^{3+} в стекле повышает концентрацию дырочных центров окраски по сравнению со стеклом без железа или европия, поскольку образующиеся примесные электронные центры окраски характеризуются более высокой термической стабильностью, чем собственные электронные центры окраски, что резко уменьшает эффективность их рекомбинации с собственными дырочными центрами окраски, в основном и ответственных за визуальную окраску облученных стекол.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Подготовка к измерению

1. Включить ртутную лампу ПРК-120.
2. Включить спектрофотометр.

3. Установить начальную длину волны 240 нм.

Измерение

4. Измерить спектры поглощения или пропускания образцов щелочно-силикатных стекол без и с добавками примесных акцепторов электронов. В случае одноканального неавтоматического спектрофотометра измерения проводить с интервалом в 20 нм.
5. Облучить образцы исследуемых стекол в течение 20 минут УФ излучением ртутной лампы ПРК-120 с длиной волны 365 нм, убедиться, что стекла не приобрели никакой окраски.
6. Облучить образцы излучением той же лампы
7. Пользуясь формулами (1.1) и (1.2), рассчитать спектры наведенного поглощения Δd_0 и $\Delta d_{акц}$ образцов стекол без и с примесными акцепторами электронов.
8. Сопоставить спектры наведенного поглощения стекол без добавок и с добавками примесных акцепторов электронов по структуре и интенсивности.
9. Результаты измерений и расчетов занести в таблицу:

Длина волны, нм	T_0	$T_{обл}$	d_0	$d_{обл}$	Δd_0	$\Delta d_{акц}$
240						
260						
.....						
780						
800						

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие процессы протекают в стекле при его облучении УФ светом в области длинноволнового края фундаментального электронного поглощения?
2. Какую роль играют примесные акцепторы электронов в определении номенклатуры центров окраски?
3. Фоточувствительность каких стекол – без или с примесными акцепторами электронов – выше? Почему?
4. Что такое спектр образования центров окраски и где располагается его максимум в натриевокальциевосиликатном стекле?

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Арбузов В. И.* Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие. СПб: СПбГУИТМО. 2007. – 284 стр.

2. *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.

Лабораторная работа №4
**ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С
АКТИВАТОРАМИ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение спектральных и кинетических закономерностей образования центров окраски в силикатных стеклах при фотоионизации Tb^{3+} или Ce^{3+} .

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: модельные натриевосиликатные стекла, активированные ионами Tb^{3+} или Ce^{3+} .

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Измерение спектров поглощения образцов натриевосиликатных стекол, активированных ионами Tb^{3+} или Ce^{3+} , до, в процессе и после возбуждения светом в их полосы поглощения.
2. Построение спектров наведенного излучением поглощения по результатам измерений.
3. Построение кинетических кривых процесса окрашивания и обесцвечивания стекол с Tb^{3+} или Ce^{3+} .

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

Известно, что элементы переменной валентности, реализованные в стекле в своих низших валентных формах, играют роль примесных доноров электронов при взаимодействии стекол с ионизирующим или УФ излучением. Наиболее детально в этом смысле изучен стеклообразный трисиликат натрия с церием или тербием. Оба типа добавок ведут себя сходным образом, поэтому закономерности их поведения в стеклах в условиях их облучения можно рассмотреть на примере одного из них, например, церия. Ионы Ce^{3+} в таком стекле обладают полосой $4f - 5d$ -поглощения с максимумом при ~ 3.95 эВ (314 нм). При облучении названного стекла светом с $\lambda = 313$ нм наблюдается уменьшение интенсивности поглощения ионов 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 Ce^{3+} под действием УФ света с длиной волны, соответствующей максимуму полосы поглощения ионов Ce^{3+} . При такой фотоионизации Ce^{3+} в стекле возникают собственные электронные ЦО с поглощением в видимой области спектра и центры четырехзарядного церия $(Ce^{3+})^+$ с полосой поглощения при 4.96 эВ. Сказанное однозначно свидетельствует о том, что натриево-силикатное стекло, активированное Ce^{3+} , обладает

фотохромными свойствами. В процессе фотоокрашивания стекла ионы 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 и тербиевых стекол, фотохромными свойствами обладают также силикатные стекла с добавками Eu^{2+} и Fe^{2+} . Фотоионизация Eu^{2+} и Fe^{2+} , как и в случае с Ce^{3+} , имеет место при возбуждении в области примесного поглощения.

Поскольку часть собственных электронных центров окраски нестабильна при комнатной температуре, после прекращения облучения протекает процесс их рекомбинации с примесными дырочными центрами окраски, что приводит к уменьшению наведенной излучением окраски в течение нескольких минут.

Как отмечалось выше, в результате фотоионизации ионы Ce^{3+} превращаются в примесные дырочные центры $(\text{Ce}^{3+})^+$. Казалось бы, с точки зрения зарядового состояния они являются аналогами ионов Ce^{4+} , которые химическим способом реализуются в стекле при его синтезе. Однако оказывается, что спектроскопические характеристики – энергия максимума E_{max} полосы поглощения и ее полуширина ΔU , а также сечение поглощения σ – у этих двух типов центров поглощения различаются (табл. 4.1). Причина такого положения состоит в том, что центры $(\text{Ce}^{3+})^+$ и ионы Ce^{4+} имеют разное окружение с точки зрения их координационного числа, т. е. количества ближайших немостиковых атомов кислорода.

Таблица 4.1. Спектроскопические характеристики фото- и химически окисленного церия.

Центр	Эн. максимума пол. погл. E_{max} , эВ	Полуширина ΔU , эВ	Сечение поглощения σ , 10^{-18} см^2
$(\text{Ce}^{3+})^+$	4.48	1.05	11.2
Ce^{4+}	5.15	1.25	14.8

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Подготовка к измерению

1. Включить ртутную лампу ПРК-120.
2. Включить спектрофотометр.
3. Установить начальную длину волны 240 нм

Измерение

4. Измерить спектры исходного поглощения натриевосиликатного стекла, активированного ионами Tb^{3+} или Ce^{3+} в диапазоне 240 – 800 нм.
5. Облучить стекла УФ светом с длинами волн 226 (Tb^{3+}) или 313 (Ce^{3+}) нм в течение 10 минут.
6. Измерить спектры поглощения облученных образцов сразу по окончании облучения $\Delta d(\lambda)$.
7. Рассчитать спектры наведенного поглощения и найти длины волн максимумов полос поглощения центров окраски.
8. Определить значения Δd в максимумах полос поглощения центров окраски через 2, 5, 8 и 12 минут. Охарактеризовать скорость рекомбинации центров окраски.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие ионы могут играть роль примесных доноров электронов в натриевосиликатном стекле?
2. Какие процессы протекают в стекле с церием при его облучении УФ светом с длиной волны 313 нм?
3. Как долго сохраняется наведенная окраска в стекле с церием?

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Арбузов В. И.* Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие. СПб: СПбГУИТМО. 2007. – 284 стр.
2. *Арбузов В. И.* Фотоперенос электрона в активированных стеклах // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова». Санкт-Петербург. 1996. – 559 с.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ ОКРАСКИ ОПТИЧЕСКИХ И РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ СТЕКОЛ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение влияния прогрева облученных стекол при умеренных температурах на стабильность радиационной окраски стекол.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: образцы необлученных и облученных до разных доз оптических и радиационно-стойких стекол.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Измерение спектров наведенного излучением поглощения в оптических и радиационно-стойких стеклах до и после прогрева при 50, 75 и 100 °С.
2. Сравнительная оценка стабильности радиационной окраски оптических стекол и их радиационно-стойких аналогов – стекол серии 100 и 200.

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ

Наряду с закономерностями образования центров окраски закономерности пост-радиационной (т. е. имеющей место после прекращения облучения) релаксации наведенного облучением поглощения и способы ее аналитического описания и графического представления также имеют 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. Как можно описать аналитически и представить графически кинетику релаксации радиационной окраски? Можно ли ее ускорить в облученном стекле и, если да, то каким образом? Может ли быть одинаковой стабильность радиационных центров окраски разного типа в стекле одного и того же состава?

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.

Проследим за закономерностями релаксации радиационной окраски на примере модельных стекол простых составов $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2, 22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2]$. В качестве основного метода исследования выберем 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.

На рис. 5.1 представлен спектр наведенного поглощения модельного стекла состава $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, измеренный через 1 час после рентгеновского облучения в течение 5 час (40 кВ * 30 мА).

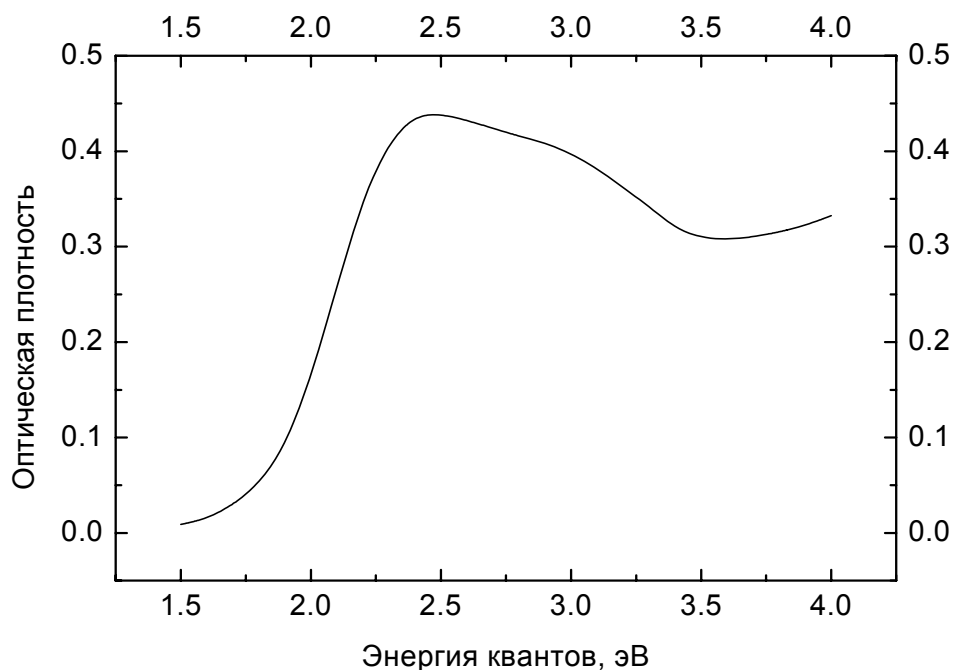


Рис. 5.1. Спектр наведенного поглощения стекла $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ через 1 час после рентгеновского облучения в течение 5 час. Толщина образца – 1 мм.

Будучи представленным в полулогарифмическом масштабе, релаксационный процесс со временем также замедляется. Во многих случаях подобные релаксационные процессы принято описывать с помощью так называемой дробной экспоненты с использованием уравнения Кольрауша.

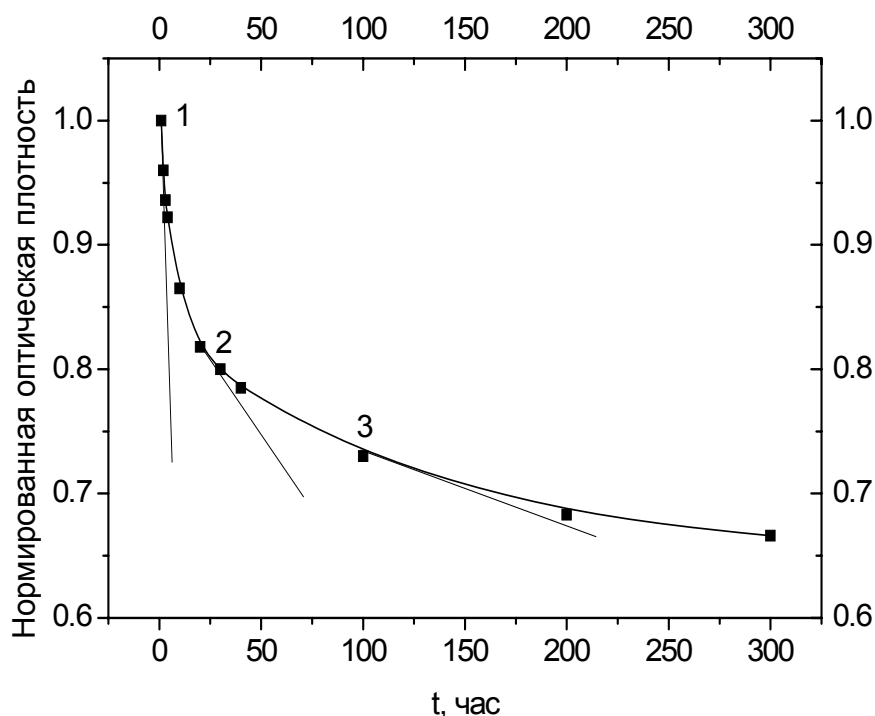


Рис. 5.2. Кинетика релаксации радиационной окраски при 2.45, 2.95 и 4.0 эВ стекла $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ в линейном масштабе. Точки 1, 2 и 3 – пояснения в тексте. Толщина образца – 1 мм.

Применительно к нашему случаю это уравнение может быть записано в следующем виде:

$$\Delta d(t) = \Delta d(0) * \exp(-t/\tau_K)^\beta, \quad (5.1)$$

где τ_K – время релаксации Кольрауша, а β есть некий постоянный параметр, лежащий в пределах от 0 до 1. Из уравнения Кольрауша можно вывести его модифицированный вариант, который может быть применен для описания кинетики релаксации наведенного поглощения в облученных стеклах:

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * (1 - \lg t^\alpha), \quad (5.2)$$

где $\Delta d(t)$ и $\Delta d(t_1)$ – значения оптической плотности наведенного ионизирующим излучением поглощения в текущий момент времени t и через 1 час после окончания облучения, соответственно, а $\alpha = 1/\lg \tau_K$ – параметр скорости релаксации, смысл его становится понятным из рис. 5.3.

Как следует из этого рисунка, параметр α 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 α .

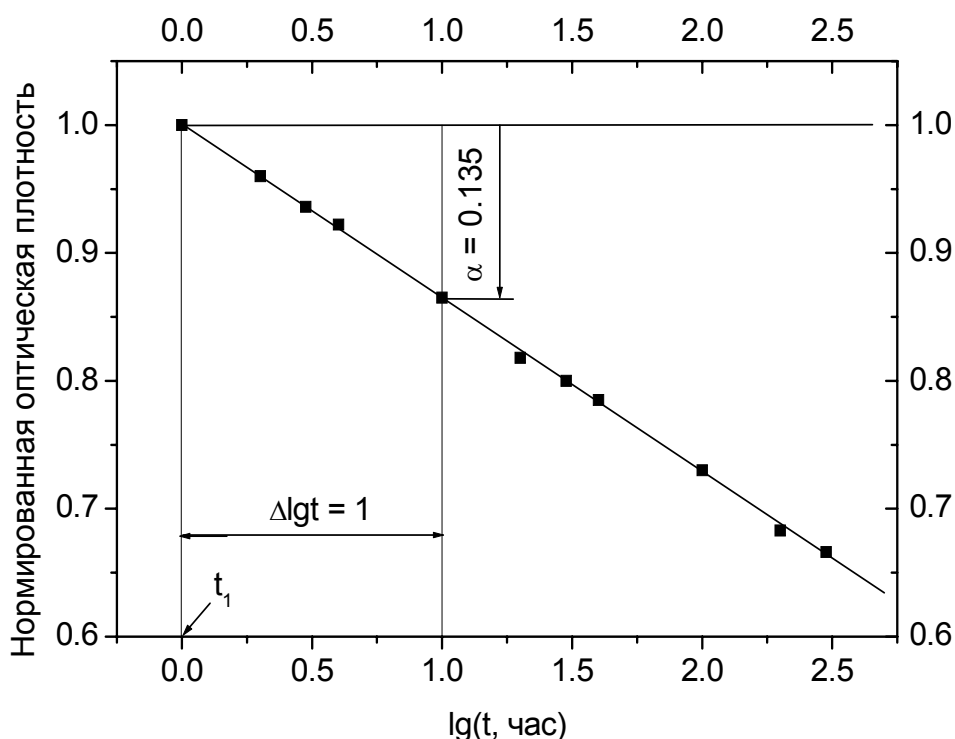


Рис. 5.3. Аппроксимация кинетики релаксации радиационной окраски при 2.45, 2.95 и 4.0 эВ стекла $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ модифицированным уравнением Кольрауша.

В отличие от фосфатного стекла в модельном натриевокальциево-силикатном стекле окраска в разных полосах поглощения центров окраски релаксирует с разной скоростью.

Как показывает опыт, кратковременный прогрев облученных стекол при температурах до 150 градусов (такой прогрев не изменяет ни геометрии элемента из стекла, ни его оптических параметров) приводит к

существенному уменьшению интенсивности наведенного поглощения (рис. 5.4).

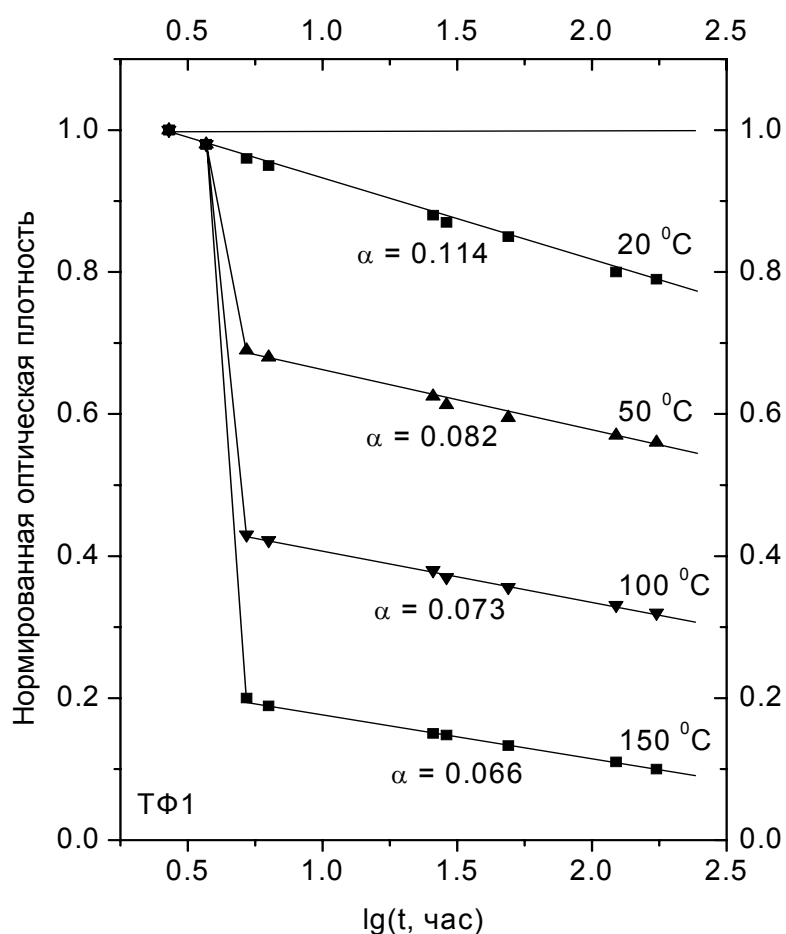


Рис. 5.4. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле ТФ1 при комнатной температуре в отсутствие (1) и после прогрева в течение 20 минут при температурах, °C: 50 (2), 100 (3) и 150 (4). Экспозиционная доза: $4 \cdot 10^4$ Р.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Подготовка к измерению

1. Включить рентгеновскую установку или ртутную лампу ПРК-120.
2. Включить спектрофотометр.
3. Установить начальную длину волны 280 нм.
4. Облучить 4 образца стекла рентгеновскими лучами или УФ излучением ртутной лампы ПРК-120 до появления окраски.

Измерение

5. Измерить спектры наведенного поглощения 4 облученных образцов 280 – 800 нм. В случае одноканального неавтоматического спектрофотометра измерения проводить с интервалом в 20 нм. Определить значения приращения оптической плотности в максимумах полос поглощения центров окраски.
6. Прогреть 3 образца в течение 20 минут при 50, 100 и 150 градусах, соответственно.
7. Повторить измерение значений приращения оптической плотности в максимумах полос поглощения центров окраски для непрогретого и прогретых образцов через 30 минут, через час и через полтора часа после окончания облучения.
8. Результаты измерений занести в таблицу:

Температура прогрева, °С	Δd через, час		
	0.5	1.0	1.5
20			
50			
100			
150			

8. Построить кинетические кривые релаксации радиационной окраски для всех образцов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Как изменяется со временем скорость релаксации радиационной окраски в облученных стеклах?
2. Какие воздействия могут ускорить процесс обесцвечивания облученных стекол?
3. Какой метод применяется для изучения кинетики релаксации радиационной окраски? В чем состоит его суть?
4. Зависит ли скорость релаксации от области регистрации радиационной окраски в исследуемых стеклах?

ЛИТЕРАТУРА:

1. Арбузов В. И. Основы радиационного оптического материаловедения. Учебное пособие. СПб: СПбГУИТМО. 2008. – 284 стр.



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 «Оптехника».

1999 год. Реорганизация кафедры. На ней созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптехника, 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».

Оглавление	Стр.
Введение	3
Лабораторная работа №1 «Устойчивость оптических Стекол к действию ионизирующего излучения»	4
Лабораторная работа №2 «Устойчивость радиационно- стойких стекол к действию ионизирующего излучения»	10
Лабораторная работа №3 «Фотостимулированное образование центров окраски в щелочносиликатном стекле»	20
Лабораторная работа №4 «Фотохромные свойства силикатных стекол с активаторами переменной валентности»	25
Лабораторная работа №5 «Термическая стабильность радиационной окраски оптических и радиационно- стойких стекол»	28
Кафедра оптоинформационных технологий и Материалов	34

Арбузов Валерий Иванович

Фоточувствительные и радиационно-стойкие материалы.
Часть 1. Основы радиационного оптического материаловедения

Учебное пособие по выполнению лабораторного практикума

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 № 1234.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе.

Редакционно-издательский отдел
Санкт-Петербургского государственного
университета информационных
технологий, механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

