

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 Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^2$ – конфигурация Ne) и Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6$ – конфигурация Ar).

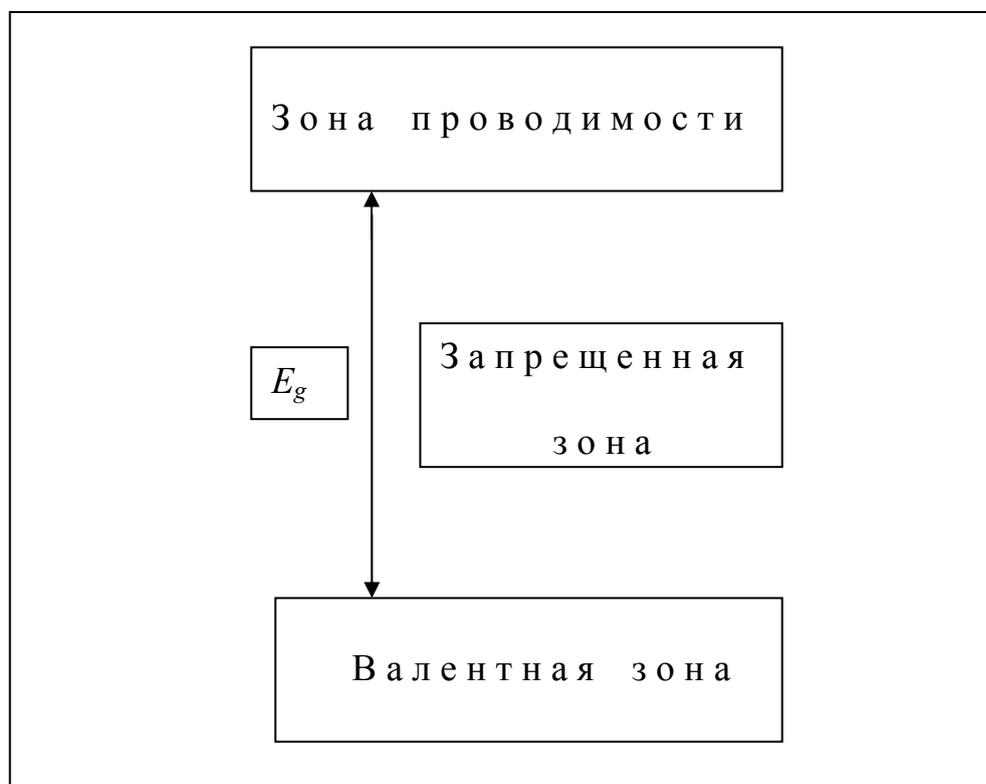


Рис. 2.1. Зонная схема кристалла.

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 (Li^+), 0.98 (Na^+), 1.33 (K^+), 1.47 (Rb^+), 1.65 (Cs^+), 1.36 (F^-), 1.81 (Cl^-), 1.96 (Br^-), 2.20 (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.

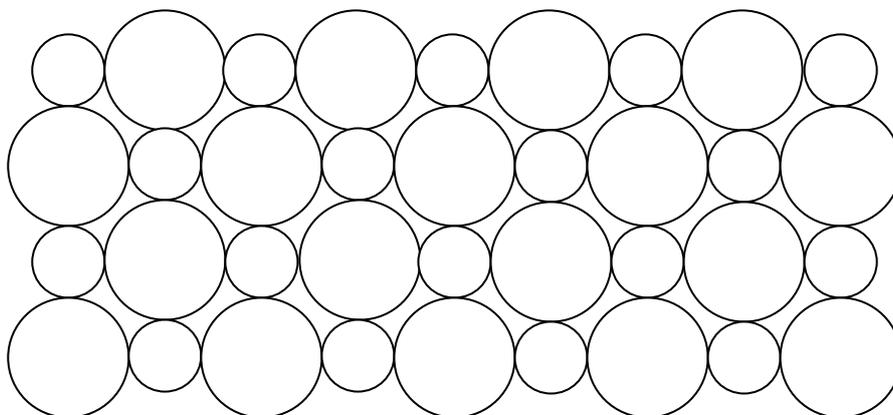


Рис. 2.2. Схема расположения ионов в идеальном кристалле (малые кружки – щелочные катионы, большие кружки – анионы галогена).

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.

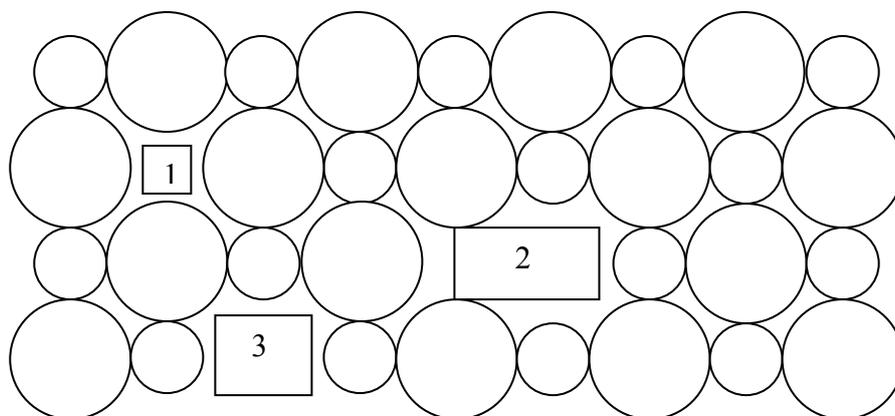


Рис. 2.3. Типы точечных дефектов по Шоттки (пояснения в тексте).

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 междузвье (отмечено стрелками на рис. 2.4). Дефекты по Шоттки в щелочно-галогидных 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).

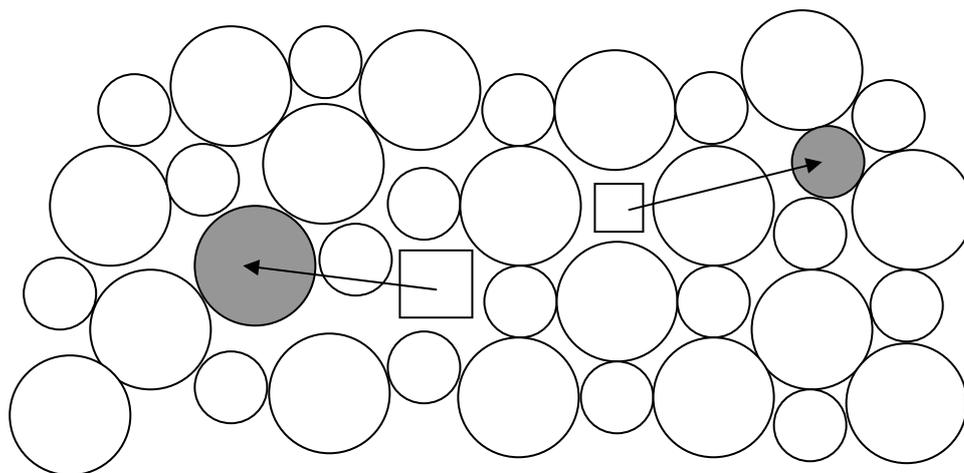


Рис. 2.4. Типы точечных дефектов кристалла по Френкелю.

Если в щелочно-галогидном кристалле (например, в KCl) какой-либо узел занимает инородный катион (например, Ca^{2+} вместо K^+), то электронейтральность кристалла обеспечивается образованием катионной вакансии по соседству с ионом Ca^{2+} . В самом деле, отсутствие катиона K^+ в узле решетки означает наличие нескомпенсированного отрицательного заряда, который как раз и нейтрализует один дополнительный положительный заряд, привнесенный в кристалл KCl ионом Ca^{2+} . Образование такой катионной вакансии в кристалле KCl при введении в него добавки 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.

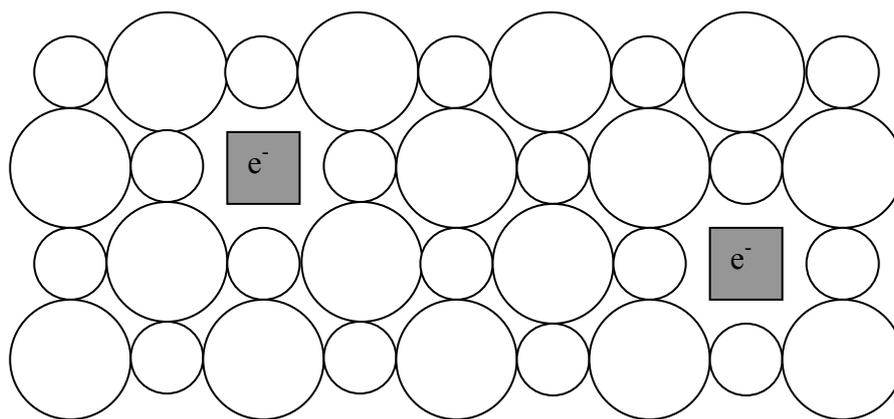


Рис. 2.5. Модель F -центра в кристалле по де Буру.

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:

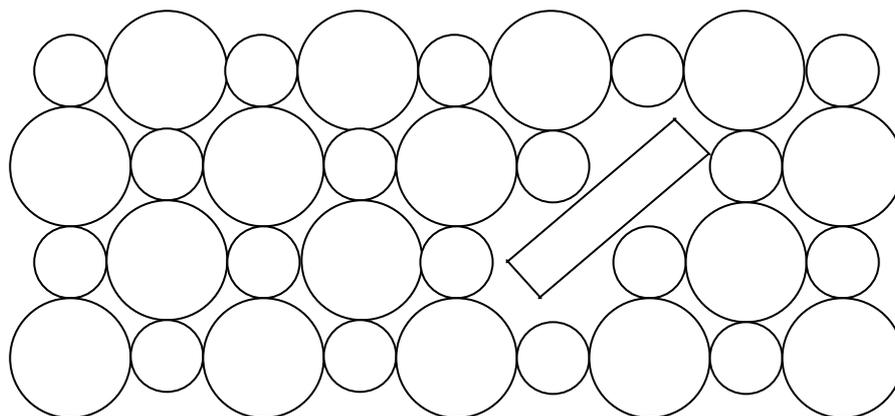


Рис. 2.6. V_k -центр в щелочно-галоидном кристалле.

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 ₂	3.38	KCl	3.40 и	RbBr	3.3
SrF ₂	3.88 и	RbCl	1.65	CsBr	3.16
BaF ₂	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 ε , 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⁻¹ = $9.27 \cdot 10^{-24}$ Дж*Тл⁻¹ – 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 (λ) при рассмотрении физических аспектов радиационного дефектообразования в оптических материалах иногда используются шкалы волновых чисел (ν) и энергий квантов (E). Волновое число – это величина, обратная длине волны, измеряется оно в см^{-1} . 8065.8 см^{-1} равняется 1 эВ – единице

измерения энергии квантов. Для перевода длин волн (λ) 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 %.

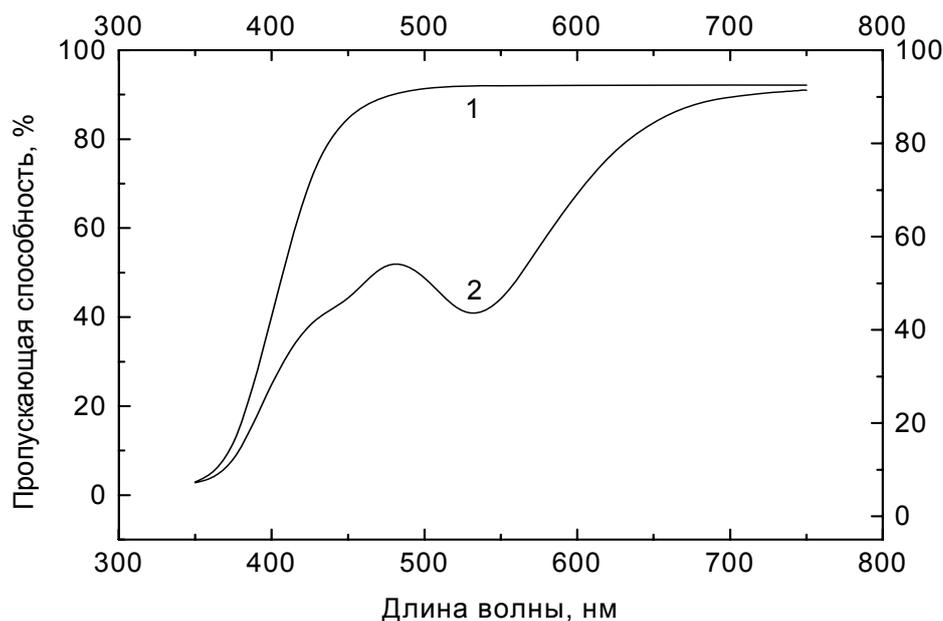


Рис. 2.7. Спектры пропускания условного образца оптического материала до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения.

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:

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

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 Δd_i , характерных для отдельных элементов. Зная $\Delta d_{(сист)}'$ и начальное светопропускание системы, $T(\lambda)_0$, можно легко определить ее пропускающую способность после облучения:

$$T(\lambda)_{облуч} = T(\lambda)_0 * 10^{-\Delta d_{(сист)}'}. \quad (2.9)$$

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:

$$\Delta d(\lambda) = d_{облуч}(\lambda) - d_{необлуч}(\lambda). \quad (2.10)$$

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_{Σ} 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_{Σ} до и после облучения, можно рассчитать значение интегрального приращения оптической плотности образца, вызванного облучением.

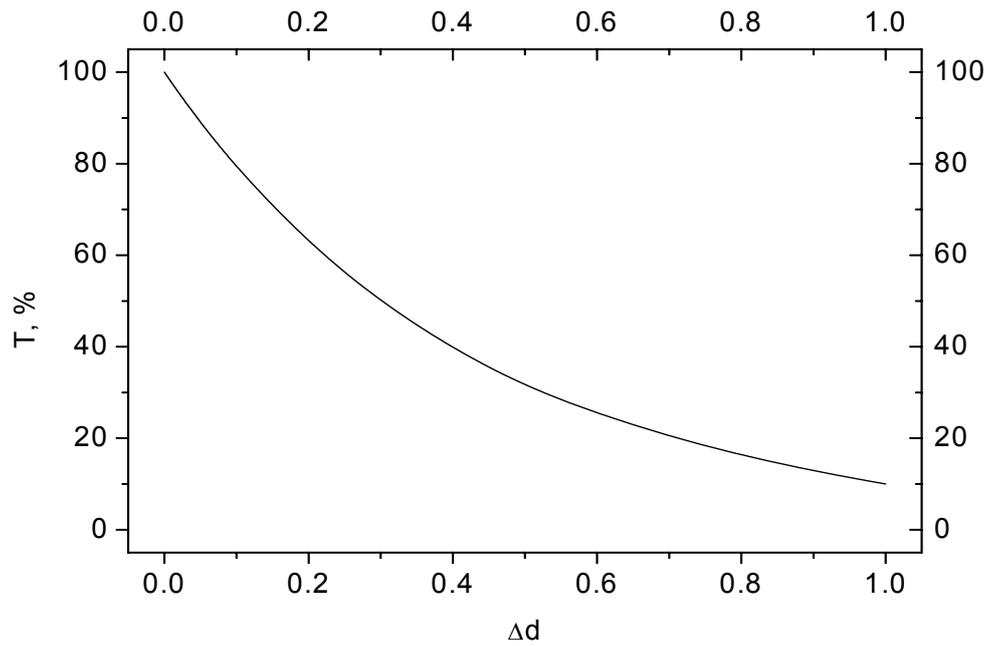


Рис. 2.8. Зависимость пропускающей способности слоя оптического материала от приращения оптической плотности наведенного облучением поглощения.

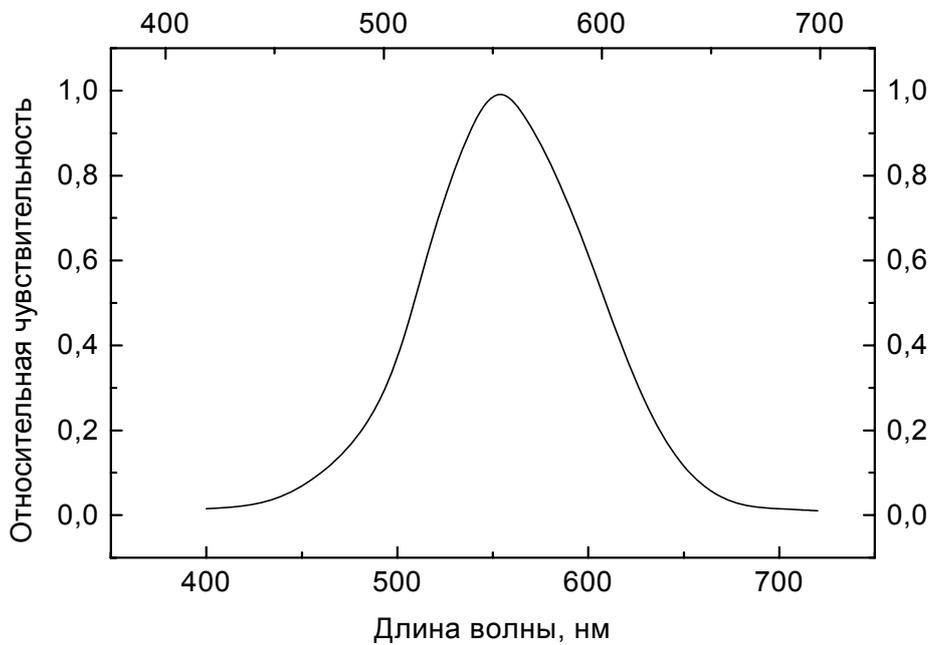


Рис. 2.9. Кривая спектральной чувствительности глаза человека.

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 (LiF , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2), а также лейкосапфир (Al_2O_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 γ -квантами, протонами, электронами и реакторным излучением, а также о спектрах наведенного облучением поглощения.

Облучение γ -квантами. Для облучения использовался источник ^{60}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.

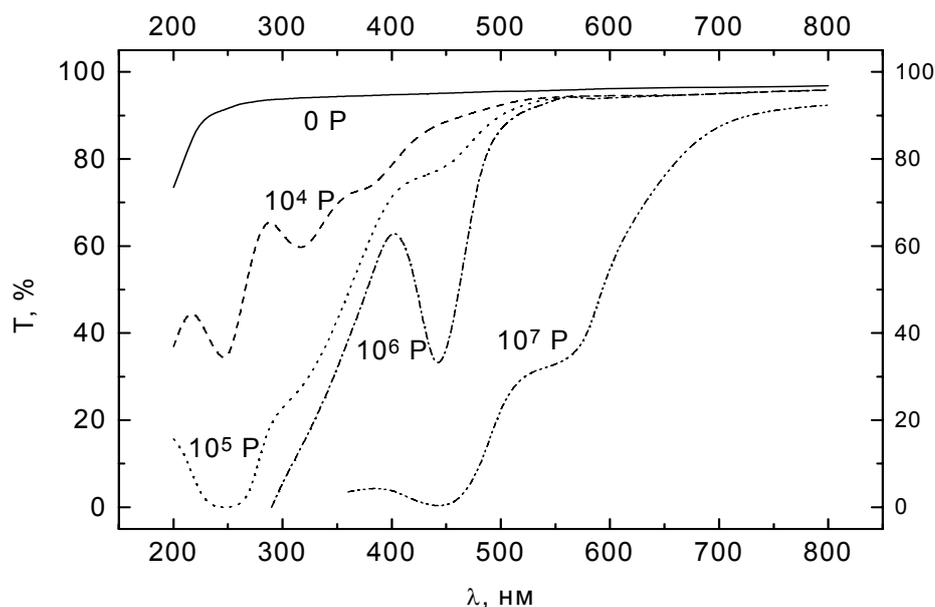


Рис. 2.10. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-У до и после γ -облучения разными дозами.

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).

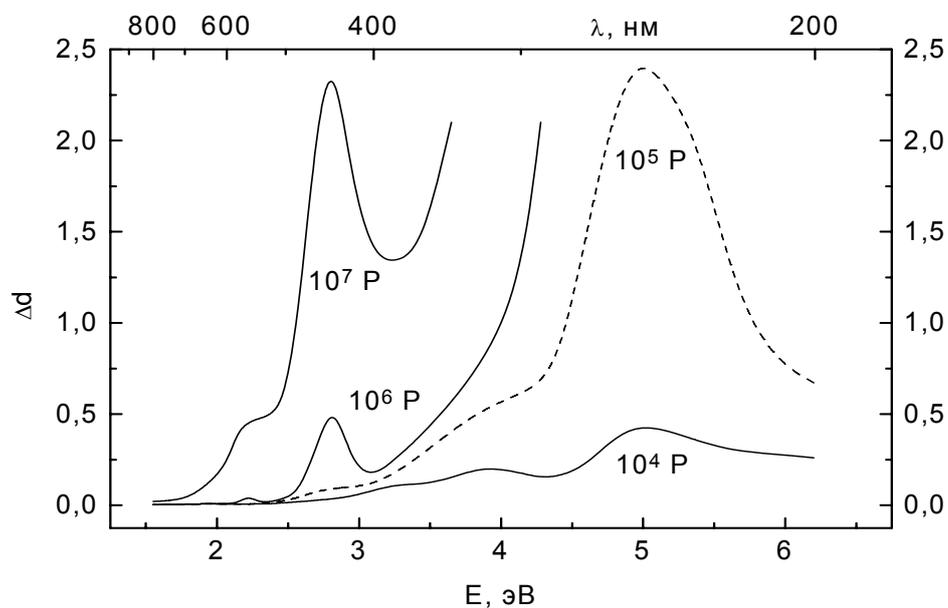


Рис. 2.11. Спектры наведенного поглощения слоя толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-У после γ -облучения разными дозами.

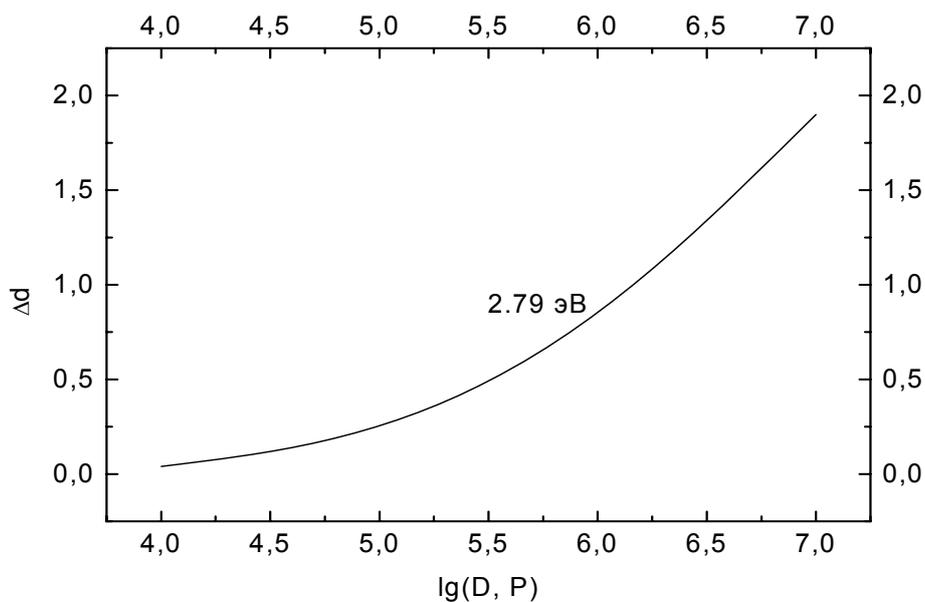


Рис. 2.12. Дозовая зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения 2.79 эВ в слое толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-У.

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 γ -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.

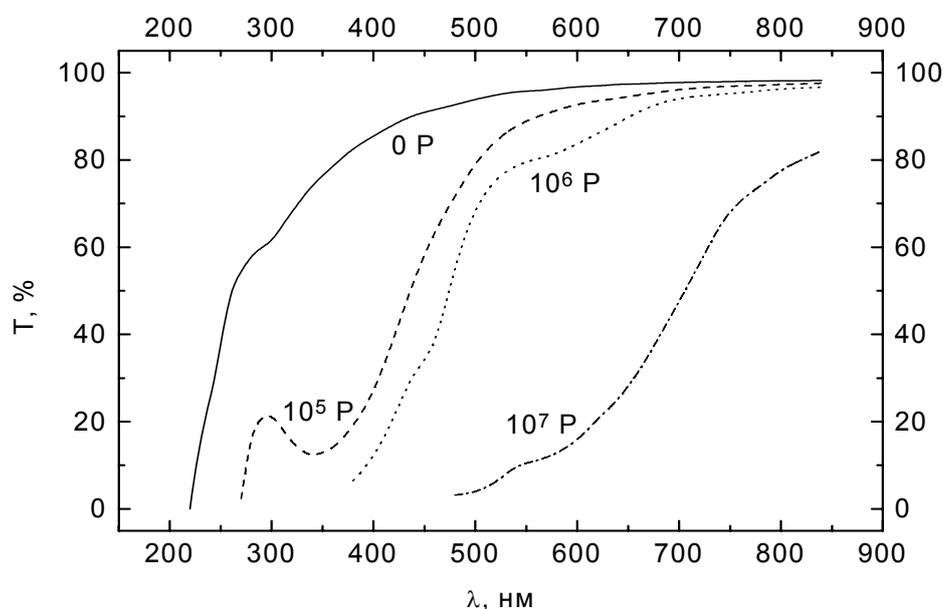


Рис. 2.13. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-И до и после γ -облучения разными дозами.

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.

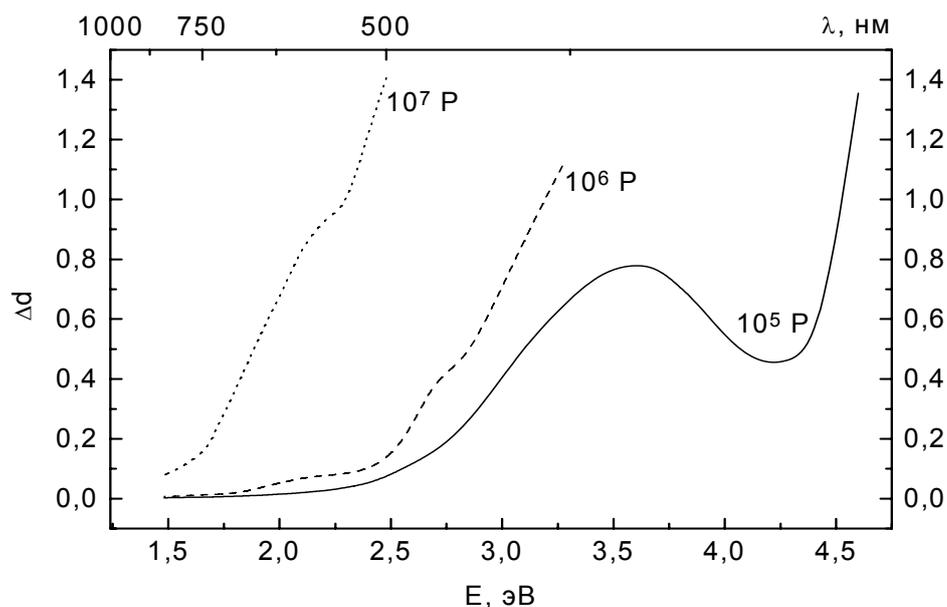


Рис. 2.14. Спектры наведенного поглощения слоя толщиной в 1 см кристалла LiF марки ФЛ-И после γ -облучения разными дозами.

На рис. 2.15 приведены спектры пропускания слоя кристалла фторида магния до и после γ -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 γ -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.

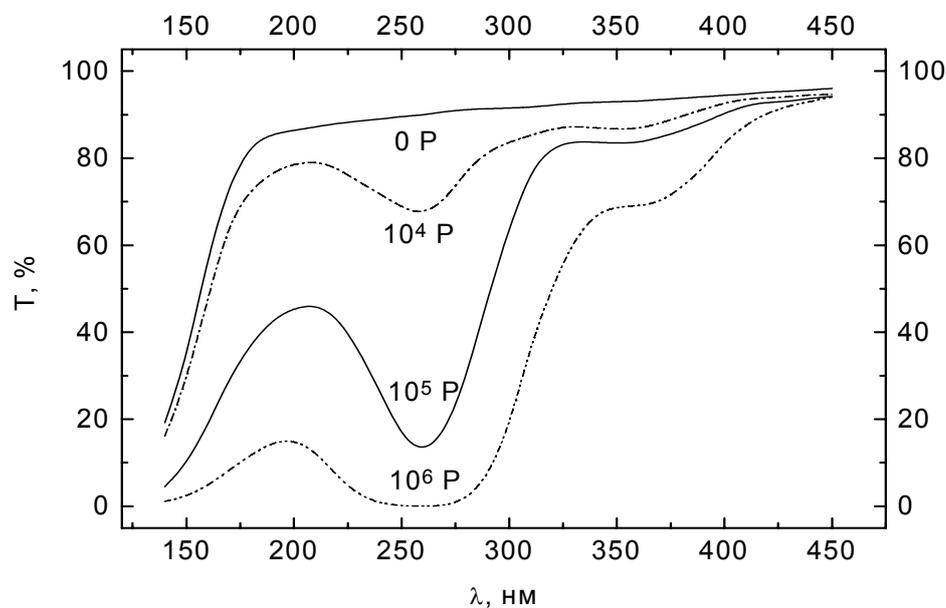


Рис. 2.15. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла MgF₂ до и после γ -облучения разными дозами.

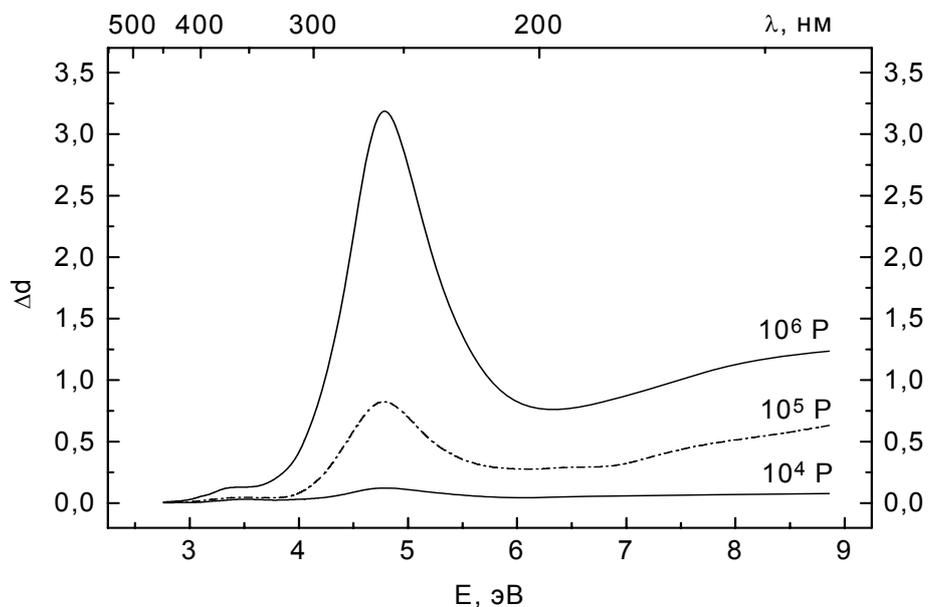


Рис. 2.16. Спектры наведенного поглощения слоя толщиной в 1 см кристалла MgF₂ после γ -облучения разными дозами.

Рис. 2.17 демонстрирует спектры пропускания слоя кристалла фторида кальция до и после γ -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 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 γ -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.

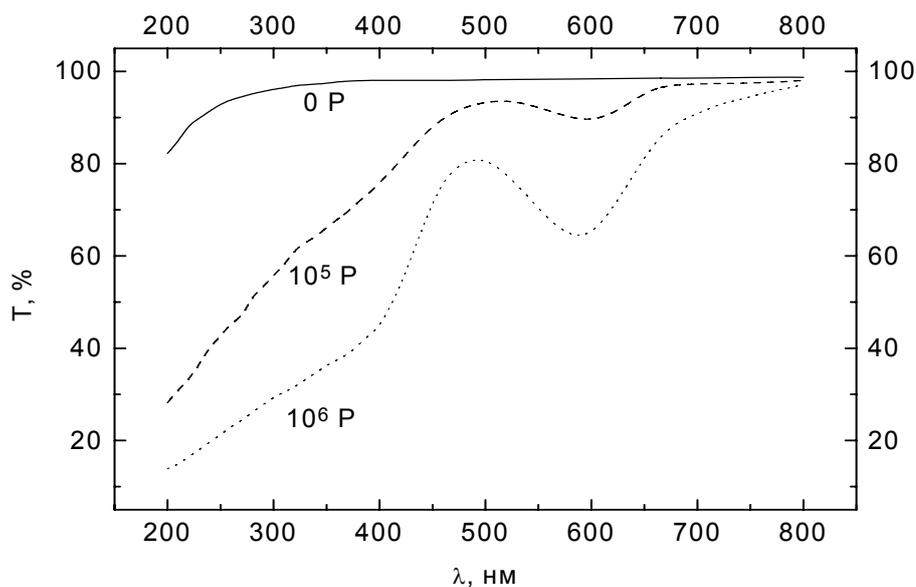


Рис. 2.17. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристаллов CaF_2 марок ФК-У, ФК-В и ФК-И до и после γ -облучения разными дозами.

В спектре приведенного 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 приведенное поглощение в кристалле 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).

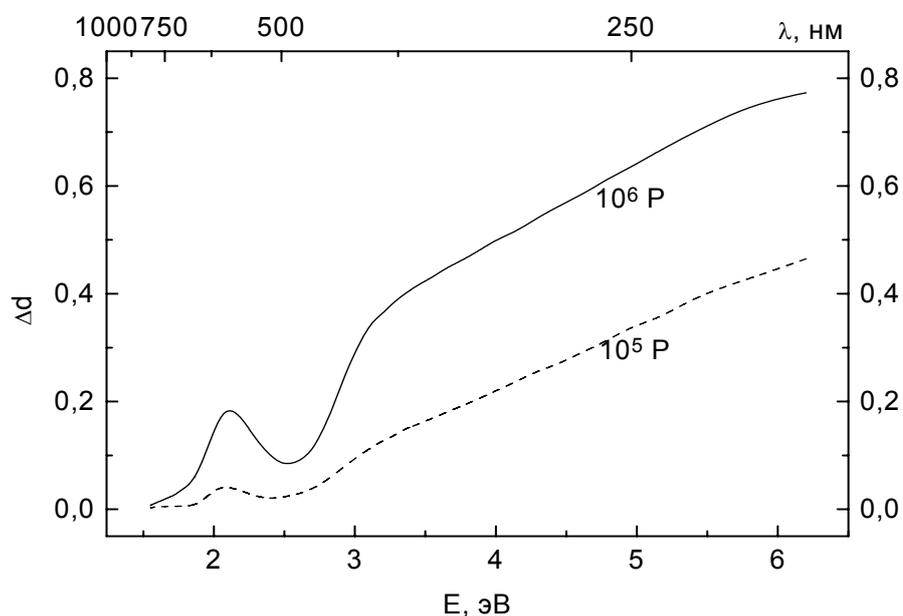


Рис. 2.18. Спектры наведенного поглощения в слое толщиной в 1 см кристаллов CaF_2 марок ФК-У, ФК-В и ФК-И после γ -облучения разными дозами.

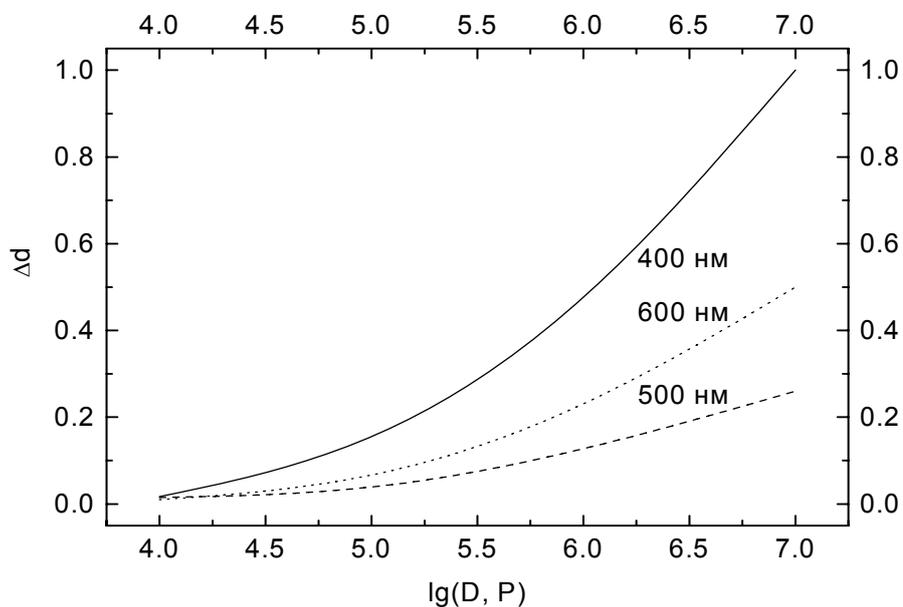


Рис. 2.19. Дозовые зависимости оптической плотности наведенного поглощения в слое толщиной 1 см кристаллов CaF_2 марок ФК-И, ФК-В и ФК-У, измеренные на разных участках видимой области.

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.

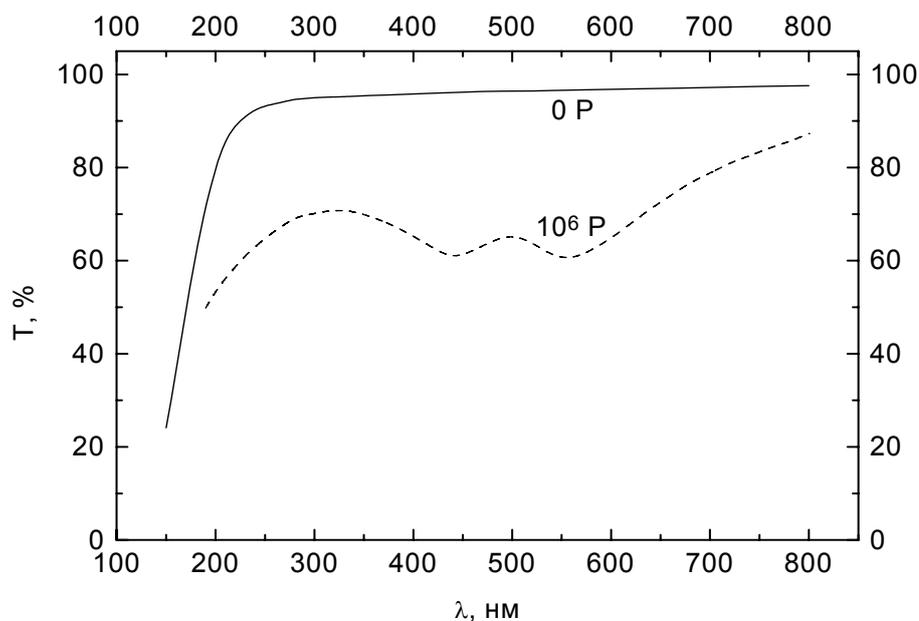


Рис. 2.20. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла ВаF₂ марки ФБ-У до и после γ -облучения.

Вид спектра пропускания облученного γ -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).

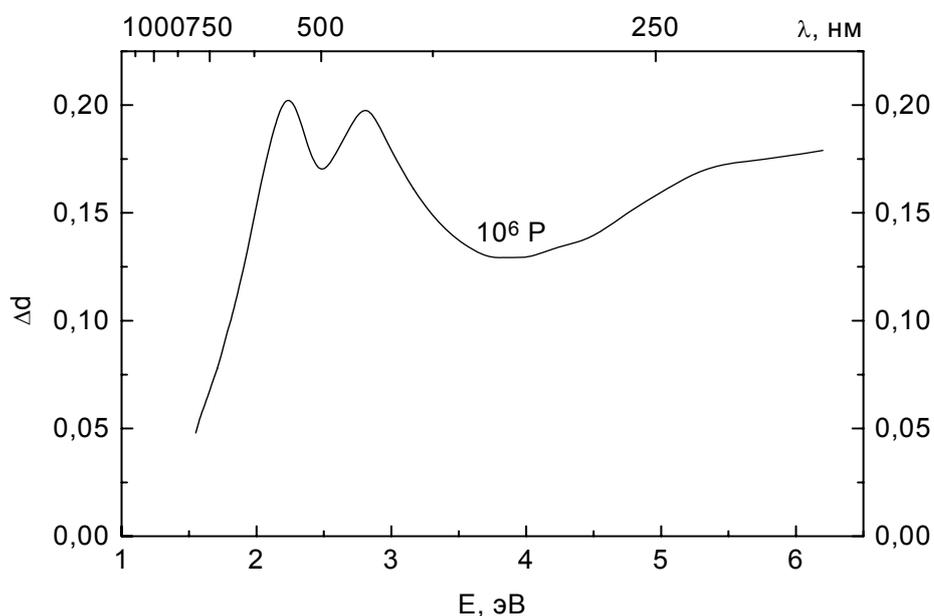


Рис. 2.21. Спектр наведенного поглощения в слое толщиной в 1 см кристалла ВаF₂ марки ФБ-У после γ-облучения.

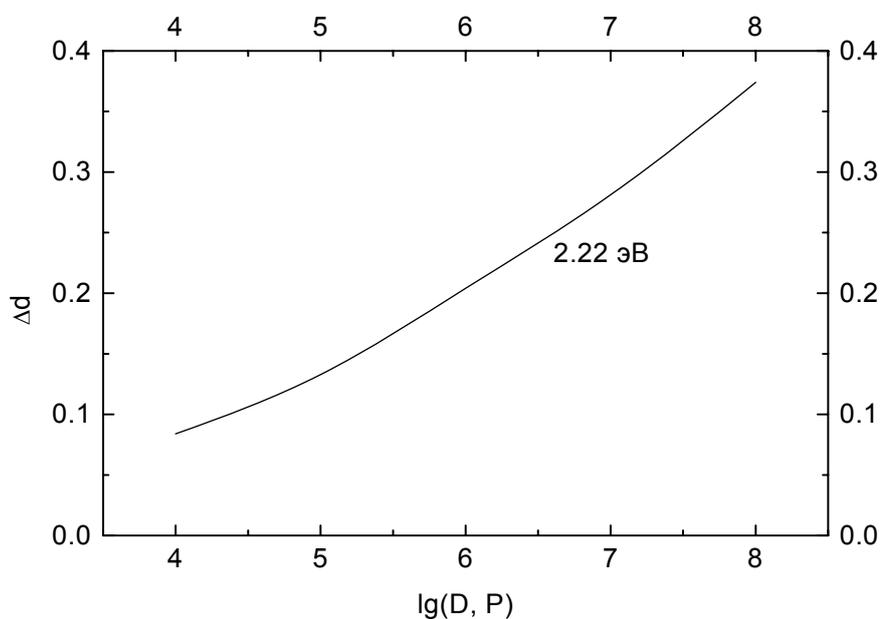


Рис. 2.22. Дозовая зависимость показателя наведенного поглощения в полосе 2.22 эВ в слое толщиной в 1 см кристалла ВаF₂ марки ФБ-У.

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.

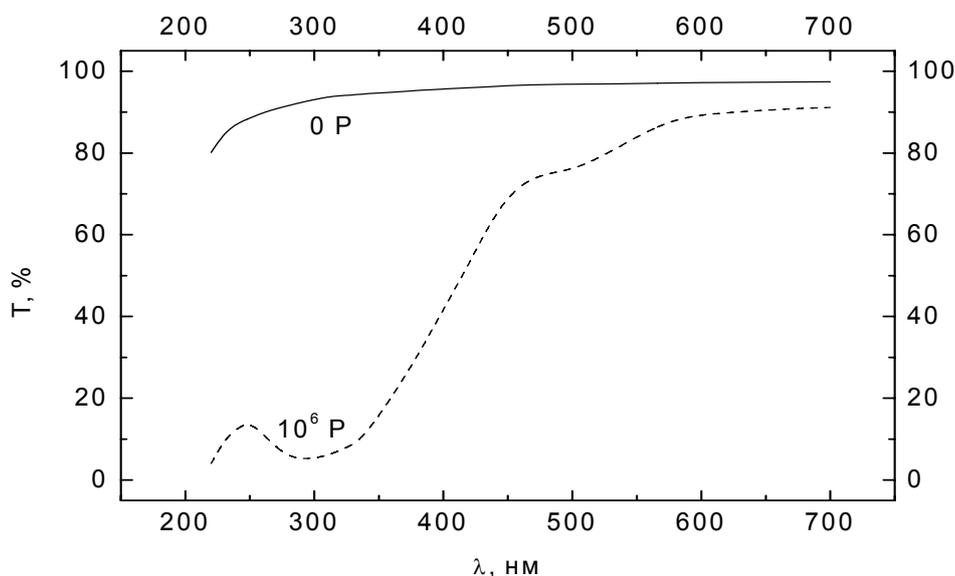


Рис. 2.23. Спектры пропускания слоя толщиной в 1 см кристалла BaF_2 марки ФБ-И до и после γ -облучения.

С дозой интенсивность наведенного поглощения ИК-кристалла BaF_2 растет медленнее, чем у УФ-кристалла того же химического состава (рис. 2.22). Так, в области 2.22 эВ значение Δd равно 0.04 при дозе в 10^4 P, 0.07 при 10^5 P, 0.13 при 10^6 P, 0.18 при 10^7 P и 0.25 при 10^8 P. 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).

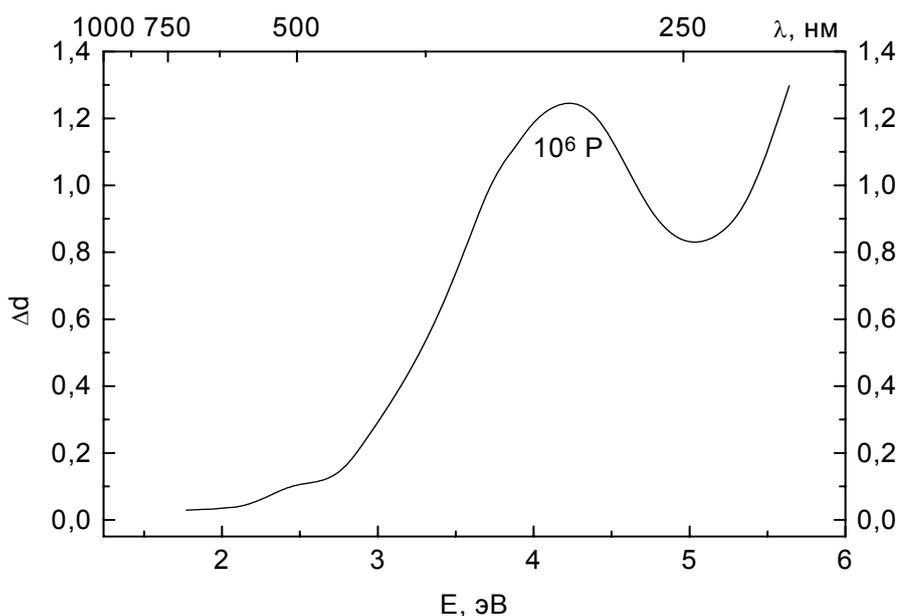


Рис. 2.24. Спектр наведенного поглощения в слое толщиной в 1 см кристалла BaF₂ марки ФБ-И после γ-облучения.

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./см²*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./см²*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./см². 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 γ -облучения к облучению протонами заметно изменяются.

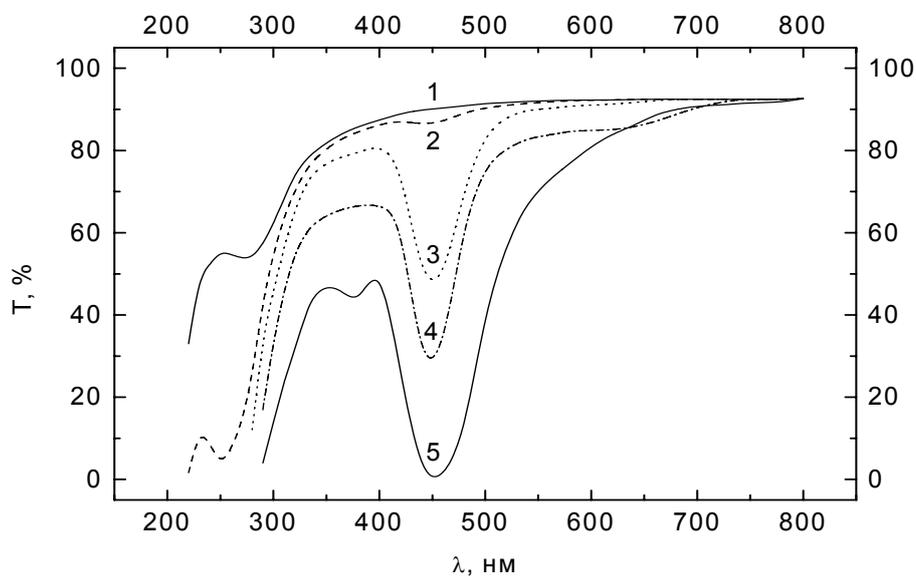


Рис. 2.25. Спектры пропускания кристалла LiF марки ФЛ-И толщиной в 1 см до (1) и после (2 - 5) облучения протонами с энергией в 6.3 (2 - 4) и 660 (5) МэВ и потоками 10^{12} (2), 10^{13} (3) и 10^{14} (4 и 5) пр./см².

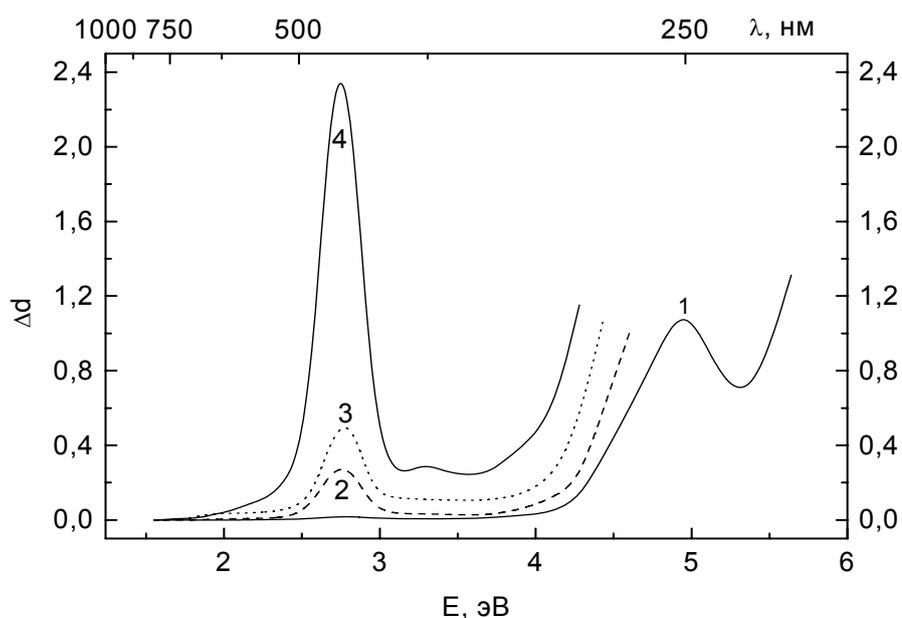


Рис. 2.26. Спектры наведенного поглощения кристалла LiF марки ФЛ-И толщиной в 1 см после облучения протонами с энергией в 6.3 (1 - 3) и 660 (4) МэВ и потоками 10^{12} (1), 10^{13} (2) и 10^{14} (3 и 4) пр./см².

В самом деле, как следует из рис. 2.26, при малом потоке (10^{12} пр./см²) 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./см² 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 γ -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 γ -квантами дополнительно содержит полосу с максимумом при 2.5 эВ, а после облучения протонами – полосы при 1.7 и 4.7 эВ.

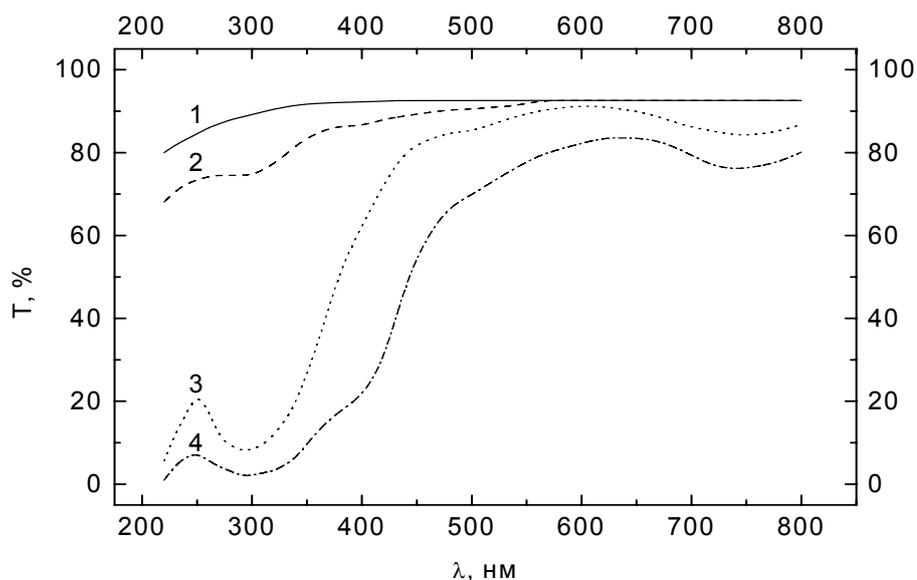


Рис. 2.27. Спектры пропускания образцов кристалла ВаF₂ марки ФБ-И толщиной в 5 мм до (1) и после (2 - 4) облучения протонами с энергией в 6.3 (2) и 660 (3 и 4) МэВ и потоками в 10^{13} (2 и 3) и 10^{14} (4) пр./см².

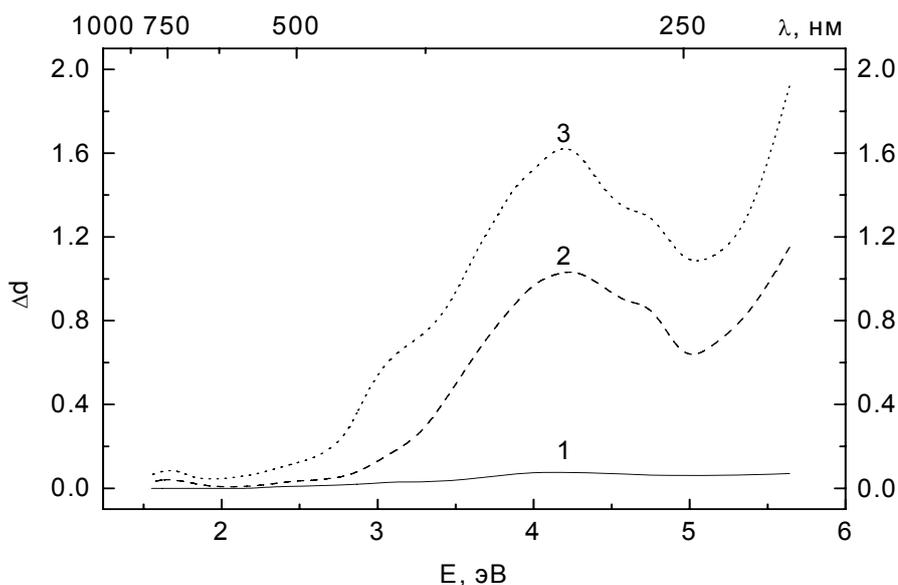


Рис. 2.28. Спектры наведенного поглощения образцов кристалла BaF_2 марки ФБ-И толщиной в 5 мм после облучения протонами с энергией в 6.3 (1) и 660 (2 и 3) МэВ и потоками в 10^{13} (1 и 2) и 10^{14} (3) пр./см².

Таким образом, номенклатура центров окраски, создаваемых во фториде бария протонами, заметно отличается от таковой, имеющей место при γ -облучении. Это говорит о том, что прогнозировать поведение оптических материалов в условиях облучения протонами, зная их поведение при γ -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.

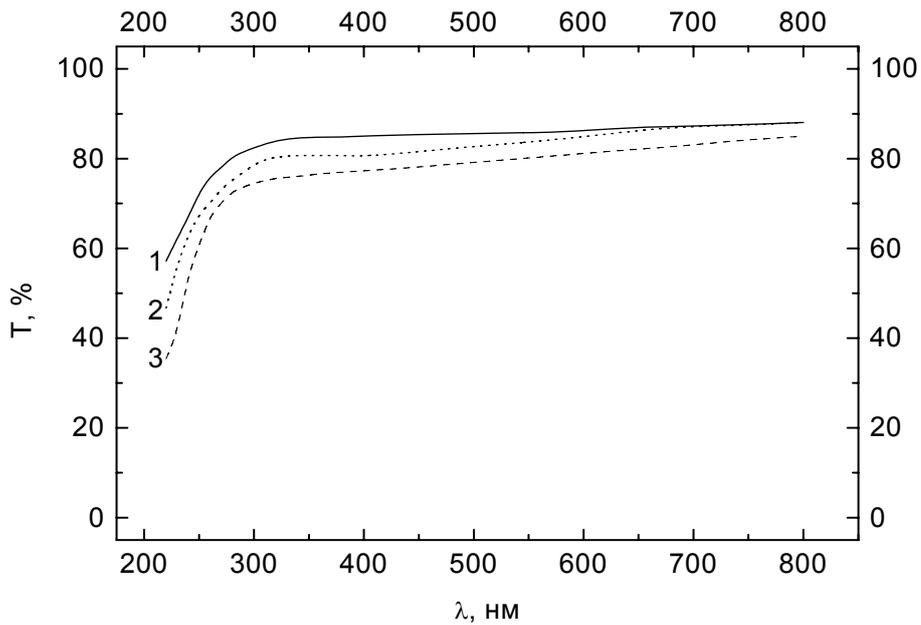


Рис. 2.29. Спектры пропускания кристалла лейкосапфира толщиной в 0.5 мм до (1) и после облучения (2 и 3) электронами с энергией 8.5 МэВ и потоком 10^{14} эл./см² (2) и протонами с энергией в 6.3 МэВ и потоком в 10^{13} пр./см² (3).

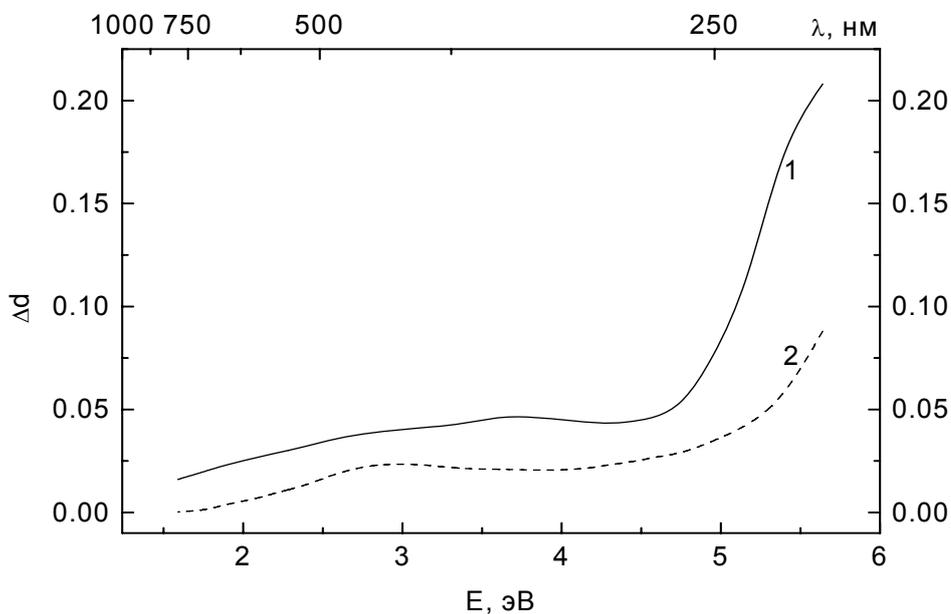


Рис. 2.30. Спектры наведенного поглощения кристалла лейкосапфира толщиной в 0.5 мм после облучения протонами с энергией в 6.3 МэВ и потоком в 10^{13} пр./см² (1) и электронами с энергией 8.5 МэВ и потоком в 10^{14} эл./см² (2).

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./см²*сек. Температура образцов при облучении не превышала (22 ± 2) °С. Спектры пропускания кристаллов измерялись сразу после облучения. Требуемые потоки электронов (от 10^{12} до 10^{14} эл./см²) 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.

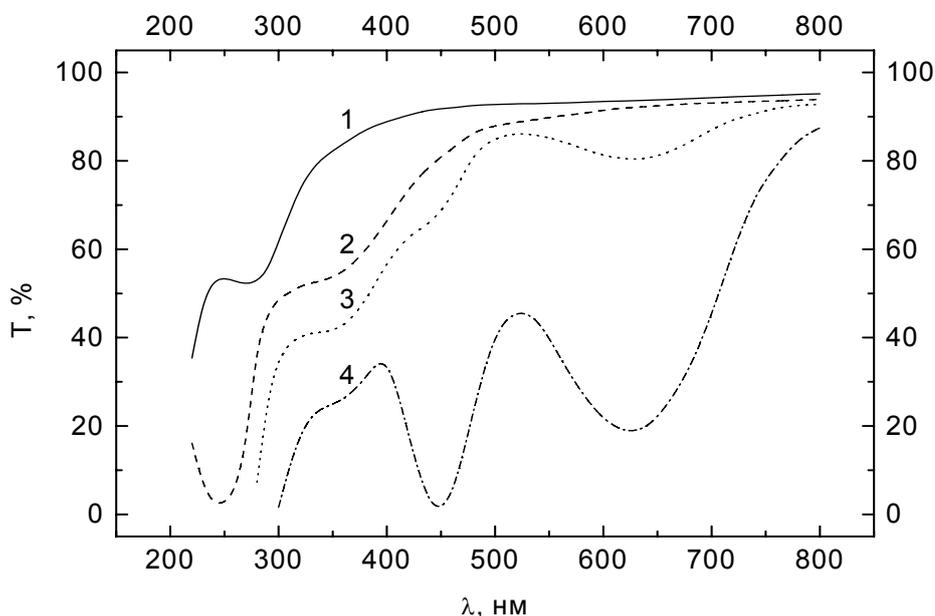


Рис. 2.31. Спектры пропускания кристалла LiF марки ФЛ-И толщиной в 1 см до (1) и после (2 – 4) облучения электронами с потоками в 10^{12} (2), 10^{13} (3) и 10^{14} (4) эл./см².

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 /см² (кривые 2 и 3).

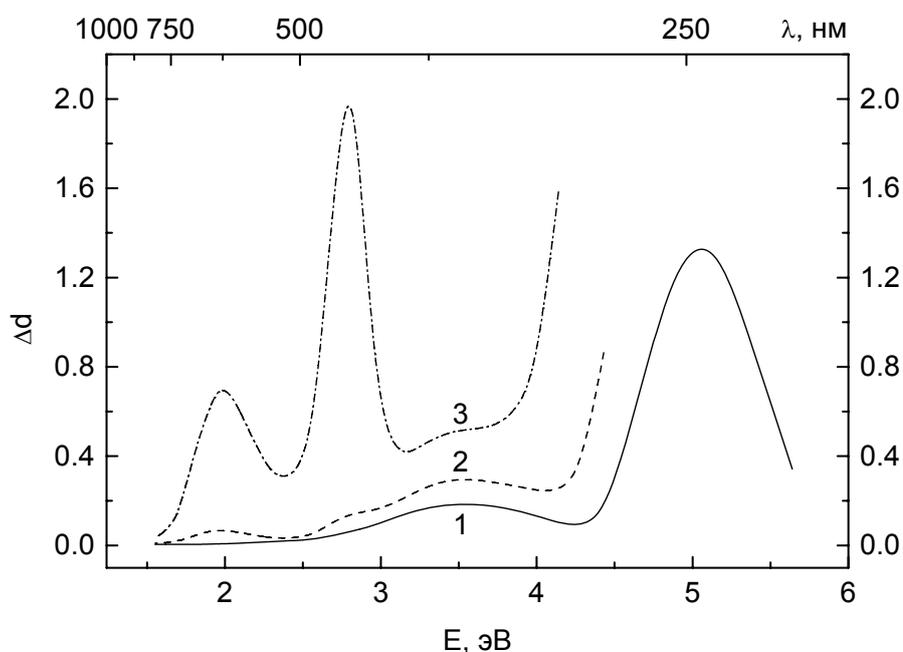


Рис. 2.32. Спектры наведенного поглощения кристалла LiF марки ФЛ-И толщиной в 1 см после облучения электронами с потоками в 10^{12} (1), 10^{13} (2) и 10^{14} (3) эл./см².

Как это следует из рис. 2.33, кристалл флюорита сохраняет приемлемую устойчивость к действию электронов только при потоках, не превышающих 10^{12} частиц/см². Что же касается структуры спектров наведенного поглощения кристалла CaF₂ (рис. 2.34), то она примерно такая же, как и после γ -облучения (рис. 2.18): в наибольшей степени свет ослабляется центрами окраски в области 500 – 700 нм

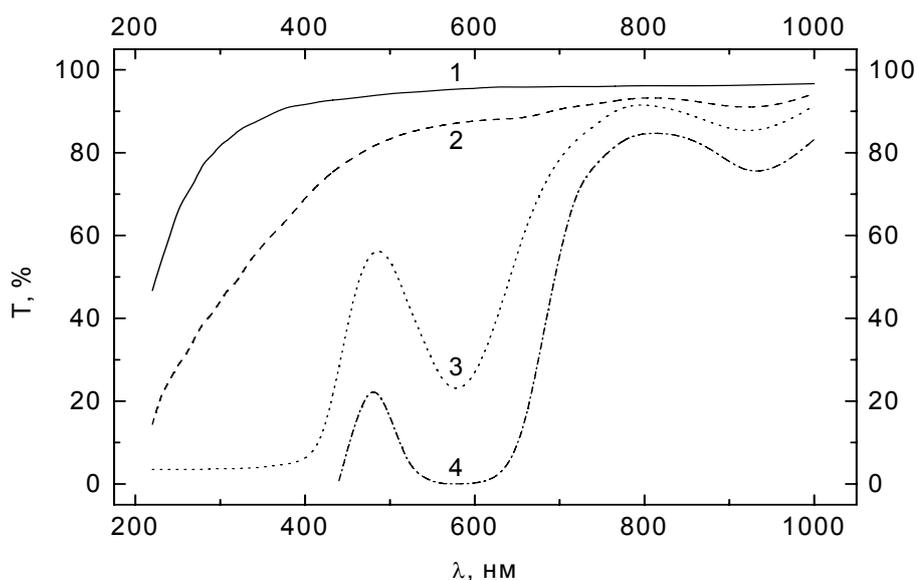


Рис. 2.33. Спектры пропускания кристалла CaF_2 толщиной в 1 см до (1) и после (2 – 4) облучения электронами с потоками в 10^{12} (2), 10^{13} (3) и 10^{14} (4) эл./см².

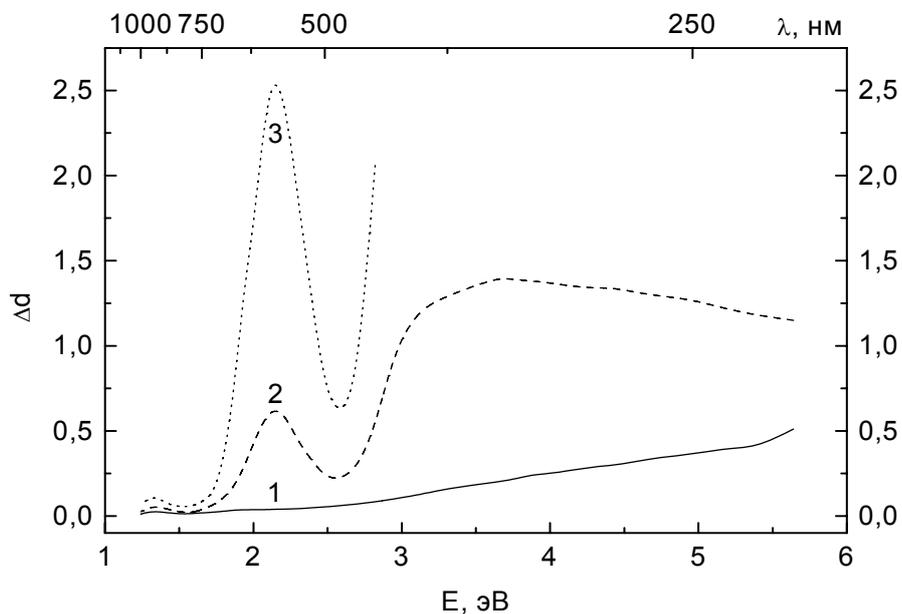


Рис. 2.34. Спектры наведенного поглощения в слое кристалла CaF_2 толщиной в 1 см после облучения электронами с потоками в 10^{12} (1), 10^{13} (2) и 10^{14} (3) эл./см².

Как и флюорит, фторид бария марки ФБ-У достаточно сильно утрачивает пропускающую способность в видимой области спектра при потоках электронов, превышающих 10^{12} частиц/см² (рис. 2.35). Структура спектра наведенного поглощения этого кристалла после действия на него

электронов (рис. 2.36) сильно отличается от таковой при γ -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.

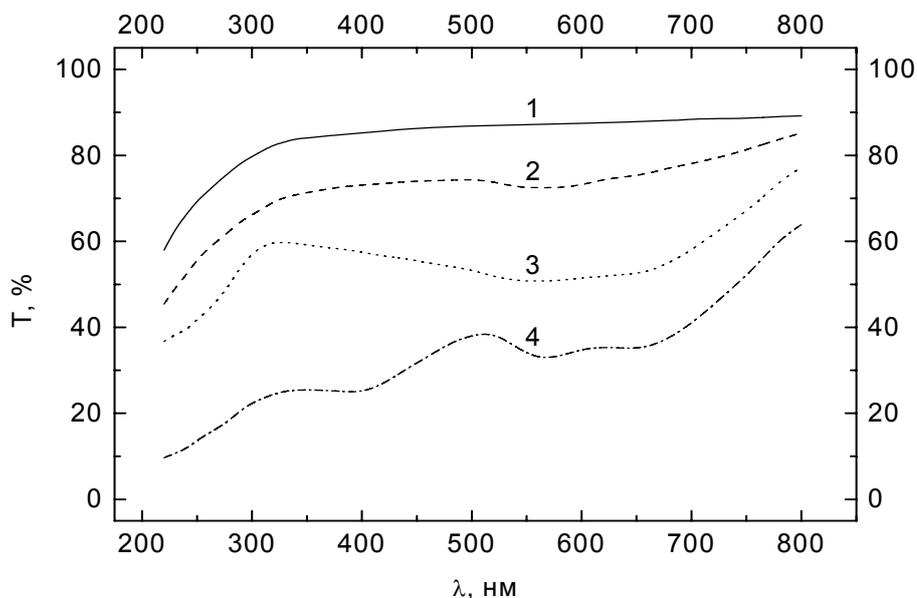


Рис. 2.35. Спектры пропускания кристалла BaF_2 марки ФБ-У толщиной 5 мм до (1) и после (2 – 4) облучения электронами с потоками в 10^{12} (2), 10^{13} (3) и 10^{14} (4) эл./см².

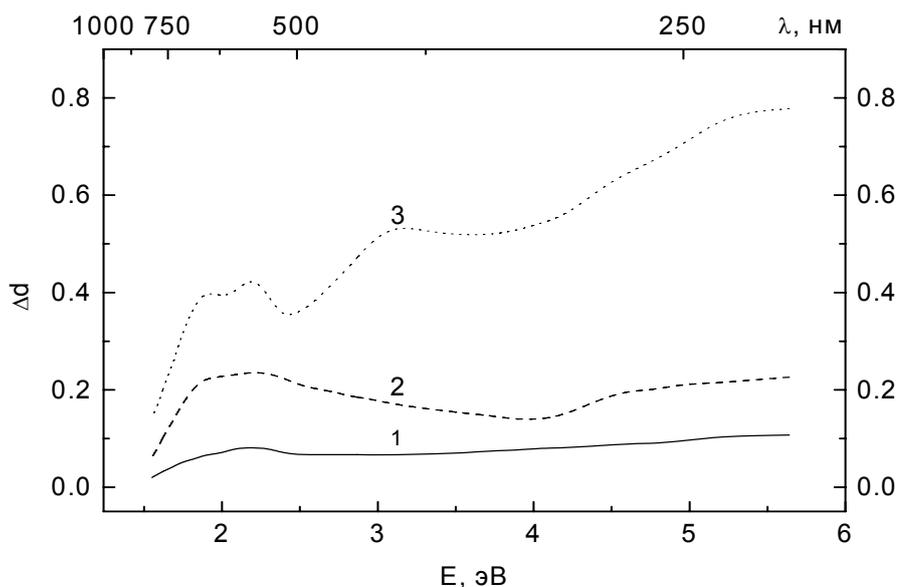


Рис. 2.36. Спектры наведенного поглощения образца кристалла BaF_2 марки ФБ-У толщиной 5 мм после облучения электронами с потоками в 10^{12} (1), 10^{13} (2) и 10^{14} (4) эл./см².

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).

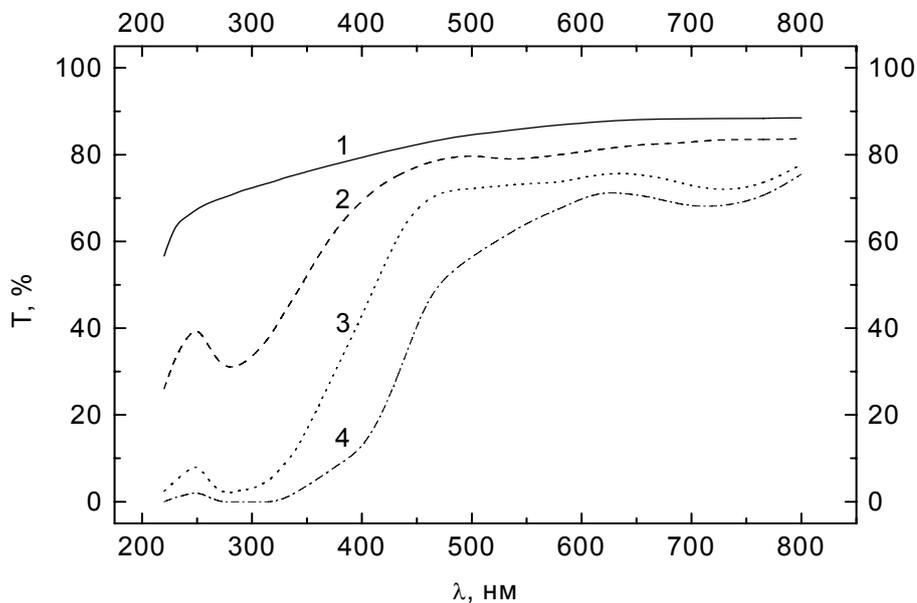


Рис. 2.37. Спектры пропускания образца кристалла ВаF₂ марки ФБ-И толщиной 5 мм до (1) и после (2 – 4) облучения электронами с потоками в 10^{12} (2), 10^{13} (3) и 10^{14} (4) эл./см².

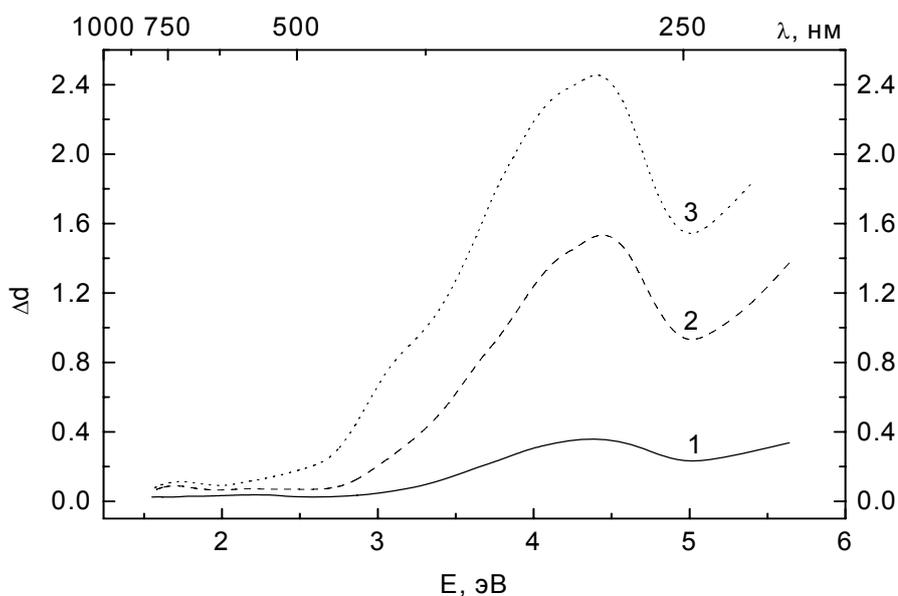


Рис. 2.38. Спектры наведенного поглощения образца кристалла ВаF₂ марки ФБ-И толщиной 5 мм после облучения электронами с потоками в 10^{12} (1), 10^{13} (2) и 10^{14} (4) эл./см².

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 γ -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/см²*сек. Температура образцов облучаемых кристаллов не превышала 30 °С. Оказалось, что пропускание кристалла LiF при потоках нейтронов до $1 \cdot 10^{14}$ н/см² остается неизменным в области длин волн, превышающих 300 нм, а снижение пропускания наблюдается только в области от 200 до 300 нм. У кристалла BaF₂ 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 γ -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 γ -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 (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 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° до 180° . Это последнее обстоятельство и является причиной неупорядоченности структуры кварцевого стекла. Такой тип неупорядоченности называется континуальным (или непрерывным).

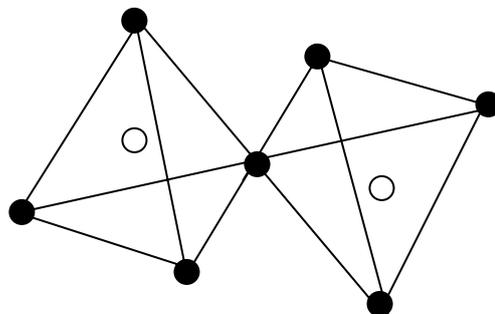


Рис. 2.39. Два соединенных кремнивокислородных тетраэдра.

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.

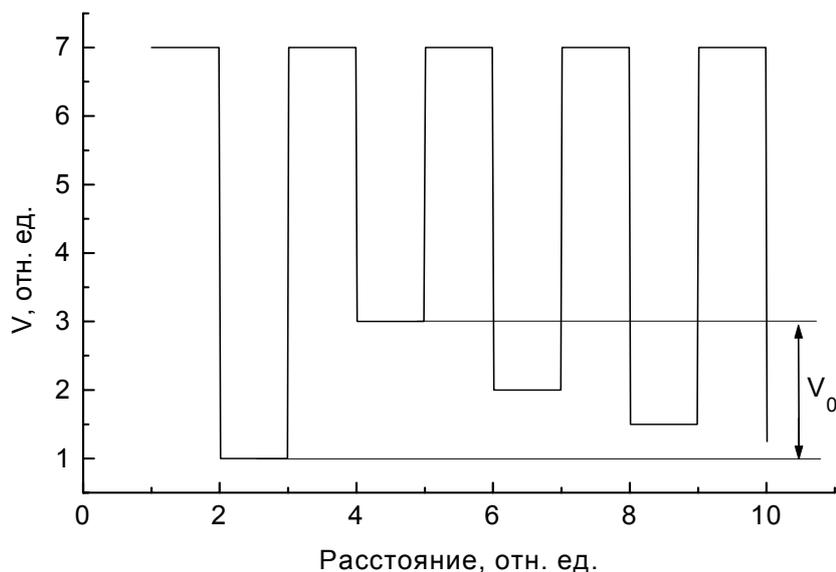


Рис. 2.41. Потенциальные ямы в местах расположения атомов в некристаллическом твердом теле.

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, Δd , 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 Δd 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.

Попробуем 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:

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

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 Δd от продолжительности облучения t , – из которой сразу определяются значения K (поскольку Δd пропорционально концентрации центров окраски) и Δd_{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.