

Глава 3. РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Кварцевым стеклом называется продукт охлаждения расплава кремнезема SiO_2 до твердого состояния, протекающего без образования кристаллов в объеме или на поверхности затвердевающего блока. Пространственную сетку кварцевого стекла, как отмечалось в разделе 2.6, образуют сочлененные друг с другом под разными углами $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ кремниевые-кислородные тетраэдры.

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

Наряду с широким применением кварцевого стекла в технике оно часто используется как модельный объект исследований в области радиационной физики, физики твердого тела. Дело в том, что SiO_2 (кремнезем) может быть получен как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии. Это обстоятельство, а также максимальная простота его состава (кварцевое стекло однокомпонентное) позволяет ученым изучать взаимосвязь упорядоченности структуры материала с эффективностью генерации в нем носителей заряда, их подвижностью, а также с переносом электронных возбуждений по его объему. Наконец, кварцевое стекло выступает как модельный объект спектроскопических исследований при введении в него ионов активатора.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Парофазный способ. Для получения стекла, практически свободного от примесей металлов, используют методы синтеза кварцевого стекла из дешевого химического соединения – летучего тетрахлорида кремния (SiCl_4). Существует два варианта такого синтеза. Первый вариант сводится к высокотемпературному гидролизу SiCl_4 в факеле водородно-кислородного пламени:



Основу второго метода составляет высокотемпературное окисление SiCl_4 кислородом в факеле высокочастотной плазмы:



Образующийся в этих реакциях газообразный SiO_2 быстро конденсируется в виде мельчайших частиц аморфного оксида кремния размером около 0.1 мкм. Частицы SiO_2 увлекаются горячим потоком газа, омывают поверхность наплавляемого блока и захватываются им. Из-за малых размеров аэрозольных частиц SiO_2 становится возможным получать стекло без мелкозернистых неоднородностей и оптически однородное во всех направлениях.

Синтез стекла по реакции 3.1 происходит в атмосфере, содержащей большое количество воды. Аэрозольные частицы SiO_2 легко взаимодействуют с ней, в результате чего наплавляемое паросинтетическое стекло содержит большое количество гидроксильных групп (ОН), обуславливающих интенсивное поглощение света в ИК области спектра (2600 – 2800 нм). Для получения безгидроксильного кварцевого стекла его синтез ведут по реакции 3.2. Из уравнений реакций 3.1 и 3.2 следует, однако, что, кроме SiO_2 , их продуктами являются газообразные хлороводород или хлор, соответственно, которые частично остаются в стекле, оказывая влияние как на тип дефектов структуры кварцевого стекла, так и на его радиационно-оптическую устойчивость.

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

I тип – безгидроксильные кварцевые стекла, наплавленные в вакууме;

II тип – газонаплавленные кварцевые стекла;

III тип – особо чистые гидроксилсодержащие кварцевые стекла, полученные высокотемпературным гидролизом SiCl_4 ;

IV тип – особо чистые безгидроксильные кварцевые стекла.

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

Таблица 3.3. Типы кварцевых стекол и их примесный состав.

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

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

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

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

3.2. Типы дефектов структуры и радиационные дефекты кварцевого стекла

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

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

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

Таблица 3.4. Типы структурных дефектов кварцевого стекла.

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

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

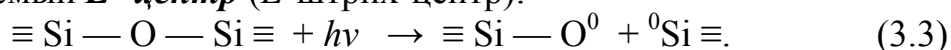
замещают атомы кремния. Однако, поскольку степень окисления алюминия равна 3+, а у кремния она 4+, то требуется зарядовая компенсация, которая обеспечивается, к примеру, щелочными катионами (клеточка 5). Наконец, при недостатке кислорода при синтезе может возникнуть дефект, называемый *кислородной вакансией*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

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

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

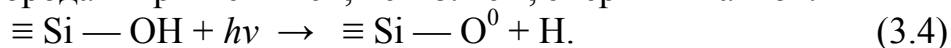
Если по соседству возникают два атома немостикового кислорода, они могут объединиться в *пероксидный мостик* $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{Si} \equiv$. Под действием ионизирующего излучения из пероксидного мостика образуется *пероксидный радикал* $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O}^0$,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

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

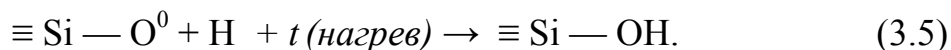


E'-центр обладает полосой поглощения с максимумом при 5.75 эВ. Существует несколько типов *E'*-центров в зависимости от примесного состава кварцевого стекла.

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

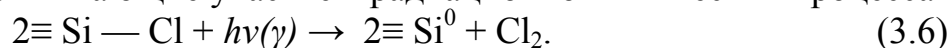


При этом появляется сигнал электронного парамагнитного резонанса от атомарного водорода и уменьшается сигнал оптического поглощения в полосе 2.7 мкм (группы OH). Относительное уменьшение этого поглощения пропорционально концентрации образующихся центров $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$. Отжиг (термически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

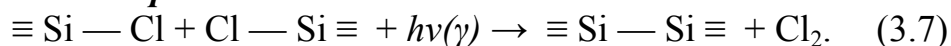


Отжигу центров $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$ способствует высокая подвижность атомарного водорода по сетке кварцевого стекла. В стеклах же без гидроксильных групп термическая стабильность центров $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$ очень высока. При отжиге этих центров в гидроксилсодержащих стеклах исчезает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

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

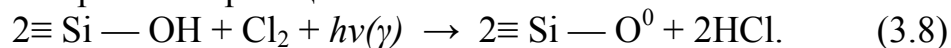


Два соседних фрагмента $\equiv \text{Si} - \text{Cl}$, соединяясь, приводят к образованию дефекта типа «**кислородная вакансия**»:

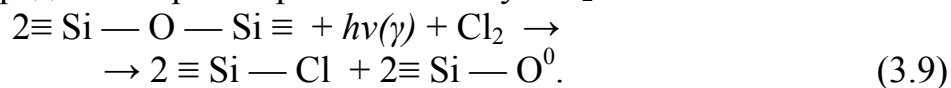


О появлении этого дефекта свидетельствует наведенное поглощение с максимумами полос при 4.4 и 5.0 эВ.

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



Поскольку в этой реакции атомы водорода соединяются с хлором в молекулы HCl , то центры $\equiv \text{Si} - \text{O}^0$ оказываются стабильными до 700°C . При разрыве регулярной сетки кварцевого стекла под действием излучения фрагменты $\equiv \text{Si}^0$ застраиваются атомами хлора, возникающими в результате радиолиза растворенных молекул Cl_2 :



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