

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

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

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

Кварцевые и силикатные стекла. Наиболее систематично спектры фундаментального поглощения изучены для кристаллического и плавленого SiO_2 и для кварцевого стекла с добавками только R_2O ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}$) или R_2O и Al_2O_3 одновременно. Как видно из рис. 4.1, спектр края фундаментального поглощения плавленого кварца (кривая 2) характеризуется меньшей крутизной и более длинноволновым положением, чем аналогичный спектр кристаллического кварца (кривая 1). Эти особенности края фундаментального поглощения стеклообразного кварца являются следствием неупорядоченности его структуры. Еще отчетливее они наблюдаются в случае натриевосиликатного стекла (кривая

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

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

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

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

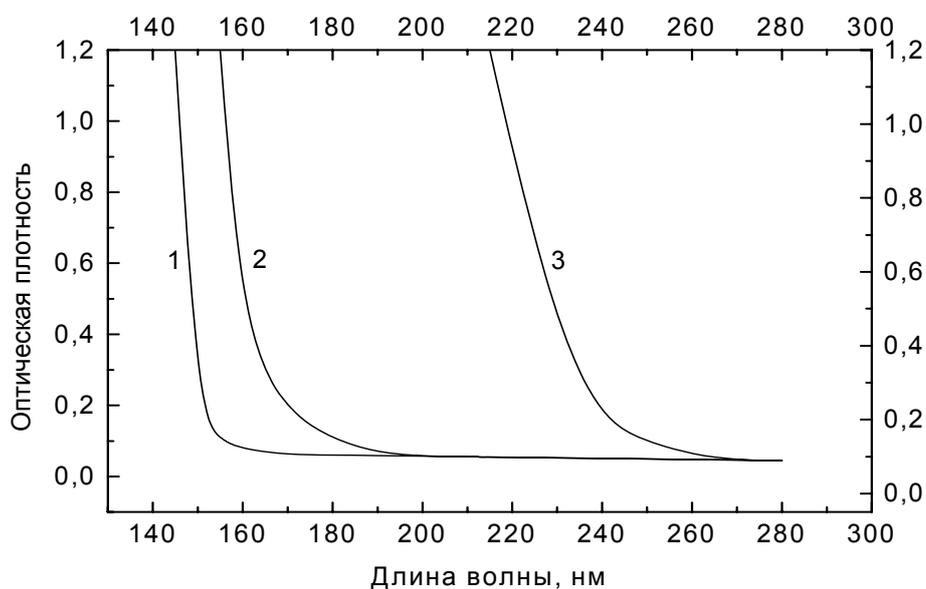


Рис. 4.1. Спектры фундаментального поглощения кристаллического (1) и плавленого (2) кварца и стеклообразного дисиликата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (3).

Спектры отражения кристаллического и плавленого кварца, как оказалось, подобны друг другу (рис. 4.2). Это говорит о том, что спектр фундаментального поглощения в рассмотренной на рис. 4.2 области не сильно зависит от степени упорядоченности структуры. Пик при 11.5 эВ относят к переходам “зона – зона”, а по поводу природы пика при 10.2 эВ единого мнения в литературе нет. Что же касается поглощения, дополнительного по отношению к поглощению плавленого кварца, которое появляется в более низкоэнергетической области спектра при введении в SiO_2 оксида натрия, то оказалось, что коэффициент этого

поглощения линейно растет с концентрацией Na_2O , и, кроме того, такая зависимость наблюдается и для оксидов других щелочных металлов. При одной и той же концентрации R_2O поглощение на выбранной длине волны нарастает при переходе от Li к Na и К.

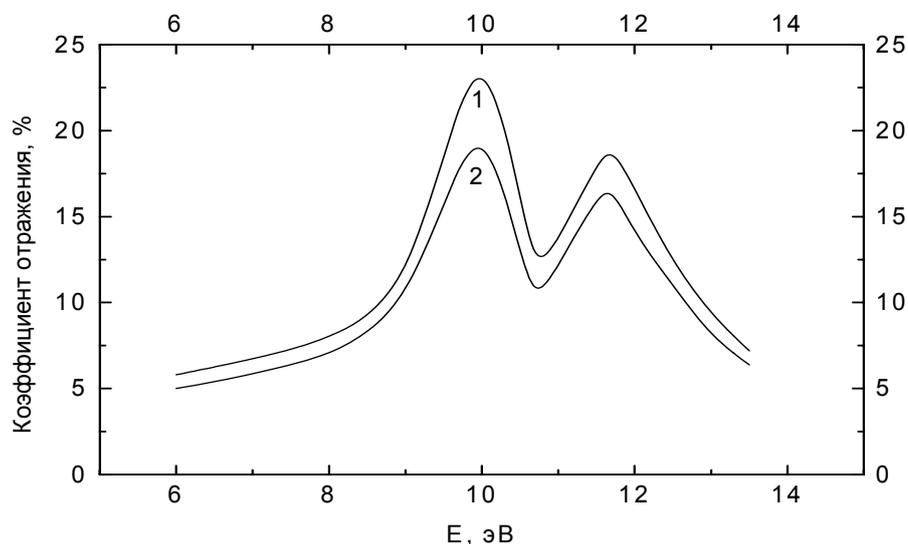


Рис. 4.2. Спектры отражения кристаллического (1) и плавленного (Corning 7940) (2) кварца.

Одновременное введение в SiO_2 в равных молярных количествах R_2O и Al_2O_3 приводит к эффекту, обратному тому, который наблюдается в случае введения в SiO_2 только R_2O (рис. 4.3).

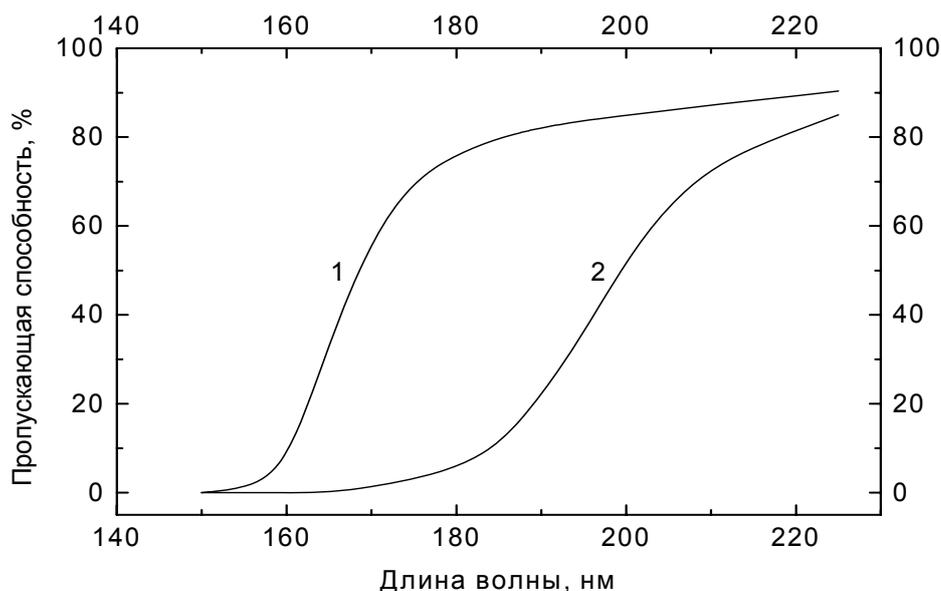
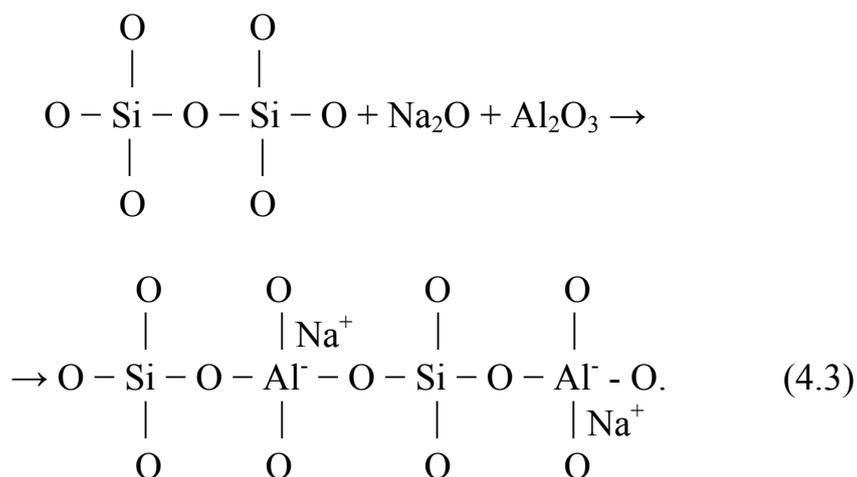
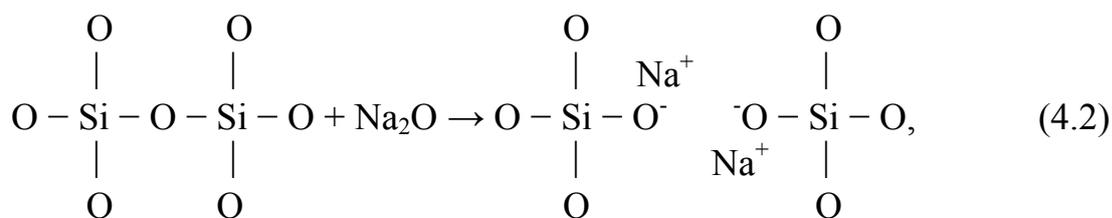


Рис. 4.3. Спектры пропускания кварцевого стекла с добавками, мол. %: $0.5\text{Na}_2\text{O} + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) и $0.5\text{Na}_2\text{O}$ (2).

Как следует из этого рисунка, пропускание стекла с обеими добавками сразу (кривая 1) в спектральной области от 160 до 220 нм заметно выше, чем в стекле только с добавками R_2O (кривая 2). Такой результат объясняется тем, что атомы Al замещают в сетке стекла атомы Si, а ионы Na^+ обеспечивают лишь локальную компенсацию избыточного отрицательного заряда на атоме алюминия, обусловленного различием валентности Si (IV) и Al (III). И если в щелочно-силикатном стекле сетка не является сплошной из-за наличия в ее структуре концевых группировок $\equiv Si-O^- \dots R^+$ с атомами немостикового кислорода в середине, то при добавлении в названное стекло Al_2O_3 ее непрерывность восстанавливается, атомы немостикового кислорода пропадают.

Наглядно механизм создания атомов немостикового кислорода при введении Na_2O в сетку SiO_2 , а также способность алюминия восстанавливать мостиковые связи в стекле с Na_2O могут быть представлены следующими схемами:



В схеме 4.3 катионы Na^+ обеспечивают зарядовую компенсацию более низкого положительного заряда катиона алюминия по сравнению с таковым у кремния. Следует отметить, что обе приведенные схемы подтверждаются результатами исследований натриевоалюмосиликатных стекол с переменным соотношением концентраций оксидов алюминия,

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

Представленные выше данные о спектрах пропускания стеклообразного SiO_2 с добавками Na_2O или Li_2O вместе с Al_2O_3 свидетельствуют о том, что дополнительное по сравнению с таковым в чистом SiO_2 поглощение в области 6 – 8 эВ в щелочносиликатных стеклах обусловлено наличием в стекле атомов немостикового кислорода. Вместе с тем может возникнуть вопрос о том, влияют ли щелочные атомы на структуру спектра фундаментального поглощения силикатного стекла и в более высокоэнергетической области. Ответ на этот вопрос может быть получен при анализе спектров отражения силикатных стекол в диапазоне длин волн от 90 до 170 нм (или от ~13.4 до ~7.3 эВ). Спектры отражения всех исследованных стекол демонстрируют по три пика отражения с максимумами при 145, 130 и 108 нм (8.5, 9.3 и 11.5 эВ). Сравнение между собой спектров стекол с разными щелочными модификаторами позволяет установить, что за положение границы фундаментального поглощения щелочносиликатных стекол ответственна полоса с максимумом при 8.5 эВ. При этом сдвиг названной границы в длинноволновую сторону при замене Li на Na и K обусловлен увеличением степени неоднородного уширения этой полосы. В самом деле, щелочные ионы, обеспечивающие компенсацию отрицательного заряда атомов немостикового кислорода, располагаются вблизи от последних и тем самым оказывают возмущающее действие на ближайшие тетраэдры $[SiO_4]$. Степень возмущающего действия со стороны более крупных ионов-модификаторов, понятно, более высокая, что и вызывает больший, чем в случае модификаторов с

меньшими размерами, локальный беспорядок в стеклах с крупными модификаторами, а следовательно, и большее неоднородное уширение полосы 8.5 эВ. Что касается пиков с максимумами при 9.3 и 11.5 эВ, то первый из них интерпретируется в терминах модели экситона Ванье, полоса поглощения которого оказывается сдвинутой от 10.2 эВ в SiO₂ до 9.3 эВ в щелочносиликатном стекле вследствие изменения показателя преломления стекла, обусловленного введением R₂O. Полоса же 11.5 эВ, как и в SiO₂, приписывается электронным переходам между связывающими и антисвязывающими орбиталями кислорода в тетраэдрах [SiO₄].

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

Корректное измерение спектра фундаментального поглощения стекол в области урбаховского края осложняется наличием в них технологических микропримесей переходных металлов и прежде всего микропримесей железа. Как следует из рис. 4.4, кривые $5 \rightarrow 1$, по мере уменьшения концентрации Fe₂O₃ в стекле спектр поглощения стекла все больше приближается к экспоненциальному. Следует отметить, что ионы Fe³⁺ из-за очень высоких значений удельного коэффициента поглощения в области максимума их полосы поглощения (5.3 - 5.4 эВ) довольно сильно искажают край фундаментального поглощения стекла. Так, в стеклах, синтезированных из реактивов квалификации "ХЧ" (химически чистые), поглощение микропримесей Fe³⁺ в этой области на два порядка

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

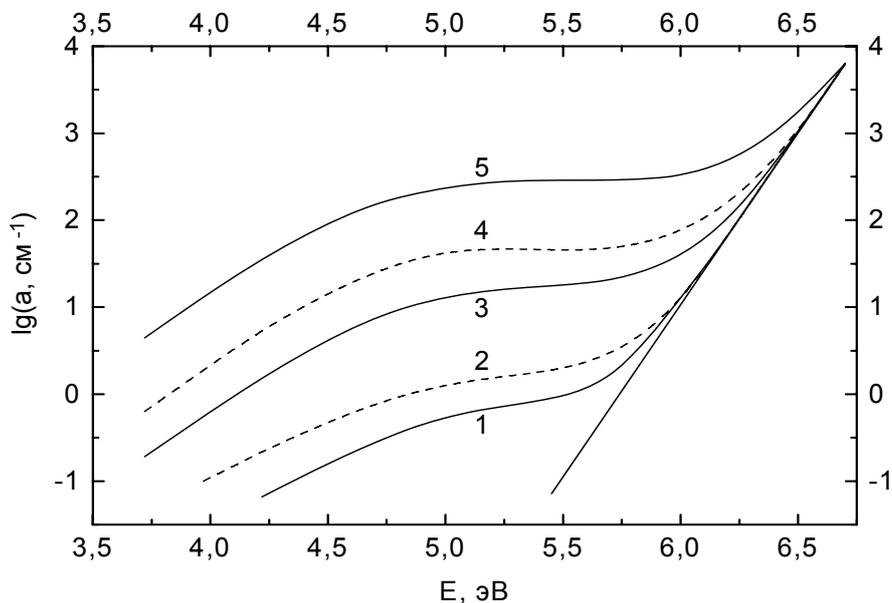


Рис. 4.4. Спектры поглощения стеклообразного трисиликата натрия с микропримесями Fe_2O_3 из реактивов квалификации “ОСЧ” (1, 2) и “ХЧ” (3), а также с добавками по 0.01 (4) и 0.05 (5) мол. % Fe_2O_3 .

Условная граница E_{cp} края фундаментального поглощения в ряду щелочно-силикатных стекол состава $\text{R}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) – энергия квантов, при которой показатель поглощения равен 15 cm^{-1} , – располагается при 6.01, 5.88, 5.77 и 5.69 эВ, соответственно. Что же касается литиевых стекол, то известно, что в ряду метасиликатов $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ граница фундаментального поглощения сдвигается в высокоэнергетическую сторону на 0.6 эВ при переходе от Na к Li, тогда как разница в положении границ натриевого и калиевого стекол равна 0.17 эВ вместо 0.13 эВ в ряду тетрасиликатов щелочных металлов. Различие между 0.17 и 0.13 эВ не удивительно, поскольку концентрация R_2O в метасиликатах выше, чем в тетрасиликатах, и поскольку величина сдвига границы фундаментального поглощения силикатного стекла относительно аналогичной границы стеклообразного SiO_2 пропорциональна концентрации R_2O .

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

собственного поглощения стекла от волнового числа ν и температуры T может быть описана выражением:

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

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

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

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

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

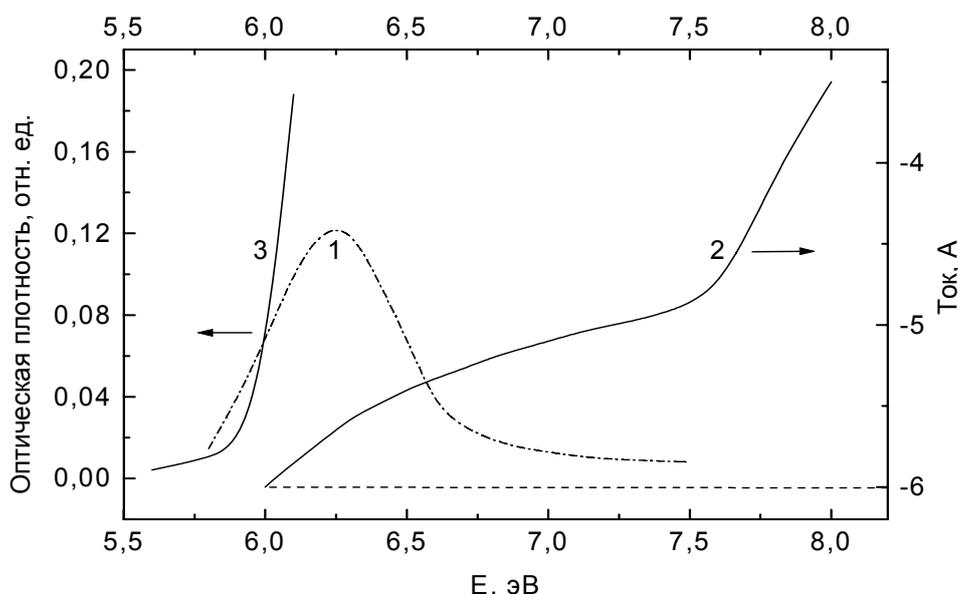
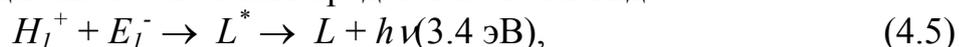


Рис. 4.5. Спектры образования центров окраски (1), возбуждения тока внутреннего фотоэффекта (2) и поглощения (3) натриевосиликатного стекла. Пунктир – уровень чувствительности при регистрации тока фотоэффекта.

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

группировки и называются центрами собственного свечения.

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



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

Что касается оксидов металлов второй и третьей групп периодической системы, то их влияние на названные параметры определяется их типом. Так, MgO и CaO почти не изменяют положение границы пропускания стекла, тогда как SrO и BaO сдвигают ее в низкоэнергетическую сторону. V_2O_5 смещает эту границу в обратную сторону, поскольку он не создает в сетке стекла атомов немостикового кислорода.

Фосфатные стекла. Относительно фосфатных стекол, играющих важную роль в лазерной технике и оптике, известно, что положение границы их фундаментального поглощения также зависит от состава. Так, для стеклообразного P_2O_5 граница пропускания (длина волны, при которой пропускание составляет 50% от такового в видимой области спектра) находится при 145 нм (8.54 эВ). При введении оксидов катион-модификаторов наблюдается смещение границы пропускания фосфатного стекла в длинноволновую сторону. Величина смещения при этом зависит от типа модифицирующих катионов и их концентрации. В случае введения в P_2O_5 щелочных оксидов наиболее сильные изменения в положении границы пропускания стекла наблюдаются вблизи метафосфатного состава. Так, при изменении концентрации Na_2O от 47 до 55 мол. % граница пропускания смещается от 187 (6.63 эВ) до 222 нм (5.58 эВ) и

остается практически неизменной при увеличении концентрации Na_2O почти до 70 мол. %. Поскольку известно, что введение щелочных оксидов приводит к появлению атомов немостикового кислорода в структурных фрагментах $\equiv\text{P}-\text{O}^-\dots\text{R}^+$, то естественно связать положение границы пропускания щелочнофосфатного стекла с количеством атомов немостикового кислорода: чем больше атомов немостикового кислорода имеется в стекле, тем сильнее смещение границы пропускания стекла в длинноволновую сторону.

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

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

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

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

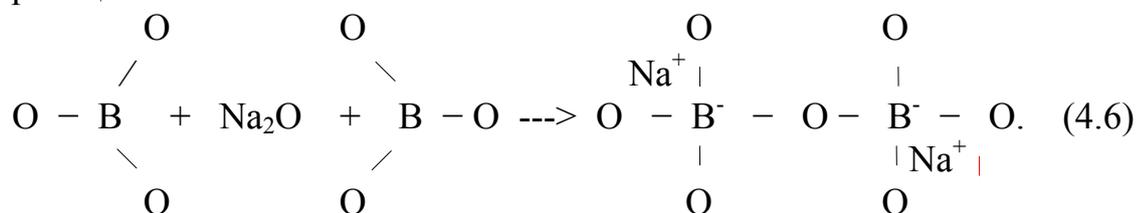
отражения стекла. Эти результаты позволяют связать фосфоресценцию с фосфатными группировками стекла, поскольку из литературы известно, что энергия связи электронов в комплексах $(\text{PO}_4)^{3+}$ как раз равна 9.0 – 10 эВ.

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

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

Боратные стекла. В ряду стеклообразующих оксидов стеклообразный борный ангидрид также обладает высокой УФ прозрачностью: в максимальной степени обезвоженный стеклообразный B_2O_3 обладает границей пропускания, расположенной при 200 нм. И, как в случае уже рассмотренных силикатных и фосфатных стекол, введение в стеклообразный борный ангидрид щелочных и щелочноземельных

элементов имеет следствием смещение края фундаментального поглощения в длинноволновую сторону. При этом величина смещения нарастает при переходе от Li к Na и особенно к K. Однако влияние названных элементов на спектр фундаментального поглощения в случае боратных стекол выражено слабее, чем у силикатных стекол. Так, если для однокомпонентных стекол граница пропускания расположена у SiO₂ при 162, а у B₂O₃ – при 200 нм, то в случае двухкомпонентных стекол с одинаковой концентрацией стеклообразователей и модификатора граница пропускания для боратных стекол, начиная с некоторой концентрации щелочного оксида, оказывается расположенной в более коротковолновой области, чем аналогичная граница силикатного стекла. Такое поведение объясняется тем, что при увеличении концентрации вводимого щелочного оксида вплоть до 15 мол. % атомы немостикового кислорода, которые как раз и ответственны за длинноволновое смещение края фундаментального поглощения в стеклах со щелочными модификаторами, в щелочно-боратном стекле не образуются, тогда как в щелочно-силикатных стеклах они создаются даже при незначительных концентрациях R₂O. Причина столь необычной концентрационной зависимости границы пропускания щелочноборатных стекол объясняется тем, что при введении Na₂O в B₂O₃ происходит перестройка окружения бора, который при этом переходит из тройной координации в четверную, а ионы Na⁺ после такой перестройки обеспечивают электронейтральность четырехкоординированного бора. Схематически этот процесс можно описать следующей структурной реакцией:



При этом важно отметить, что подобная координационная перестройка окружения атомов бора с ростом концентрации вводимого в стекло щелочного оксида наблюдается не только в чисто боратных, но и в боросиликатных стеклах, причем в последних предельно достижимая концентрация бора в четверной координации может быть выше, чем в первых, и она зависит от концентрационного соотношения как Na₂O/B₂O₃, так и Na₂O/SiO₂. И только после обеспечения подобной координационной перестройки в боратных и боросиликатных стеклах новые порции щелочного оксида приводят к разрыву мостиковых связей и появлению атомов немостикового кислорода, а следовательно, и к длинноволновому сдвигу края фундаментального поглощения. Если же, кроме щелочного и щелочноземельного оксидов, боратное стекло содержит также Al₂O₃, то такое стекло характеризуется более высокой пропускающей способностью

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

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

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

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

действуют и оксиды таллия и серебра, тогда как добавки Al_2O_3 одновременно с Na_2O снова восстанавливают четверную координацию германия. Координационная перестройка германия в натриевогерманатном стекле завершается примерно при 20 мол. % Na_2O . И только при дальнейшем увеличении концентрации Na_2O в стекле появляются атомы немостикового кислорода, смещающие его границу пропускания в длинноволновую сторону.

Существует и другая точка зрения на роль Na_2O в щелочногерманатных стеклах: добавки Na_2O в концентрациях до 15 мол. % обеспечивают заполнение кислородных вакансий, как это делают добавки Al_2O_3 или B_2O_3 , а вовсе не координационную перестройку германия. Что же касается более высоких концентраций Na_2O , то тут мнение едино: доминирующим процессом по мере увеличения содержания Na_2O в германатном стекле является процесс разрыва мостиковых связей $\equiv\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}\equiv$ и создание атомов немостикового кислорода.

С ростом энергии квантов в области 5 эВ наблюдается одновременный рост как тока фотопроводимости стеклообразного GeO_2 , так и показателя его поглощения. Это обстоятельство указывает на то, что под действием квантов света с энергией ~ 5 эВ электроны из валентных или дефектных состояний преодолевают запрещенную зону и создают фототок. Как спектр поглощения, так и спектр эффективности фототока обнаруживают протяженные “хвосты” с низкоэнергетической стороны, что может быть объяснено переходами электронов между собственными энергетическими состояниями, локализованными в запрещенной зоне вблизи границ зон разрешенных состояний. При этом плотность таких состояний возрастает по мере приближения к зонам разрешенных состояний, о чем свидетельствует сильное увеличение светосуммы термовысвечивания при понижении температуры, при которой производилось рентгеновское облучение, предшествовавшее измерению термолюминесценции. “Хвосты” локализованных состояний простираются в запрещенную зону приблизительно на 0.2 эВ, они, будучи ловушками носителей заряда, ограничивают величину тока фотопроводимости.

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

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

4.2. Генерация электронных возбуждений в стекле под действием ионизирующего излучения

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.3. Спектральные характеристики радиационных центров окраски в модельных оксидных стеклах

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

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

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

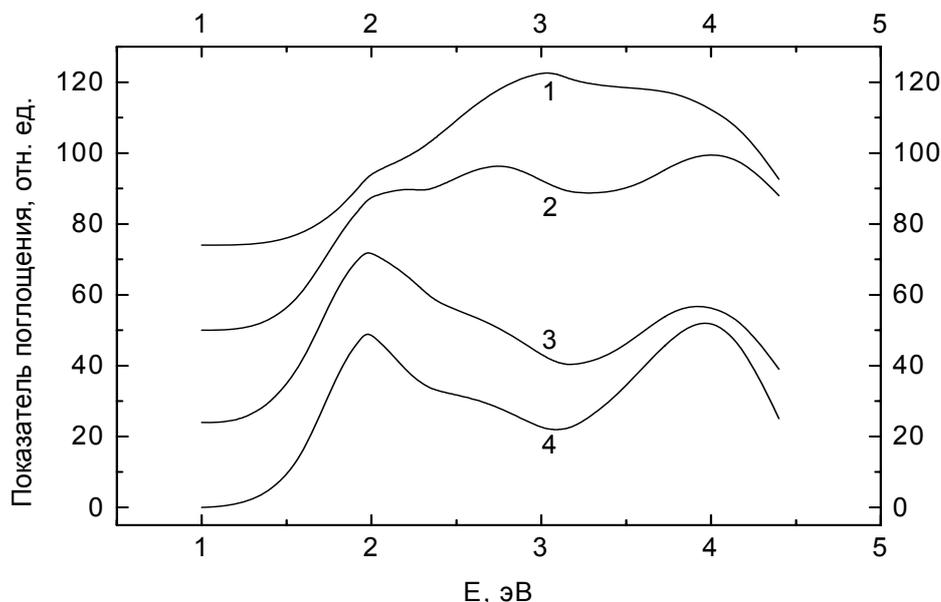


Рис. 4.6. Спектры поглощения радиационных центров окраски в стеклах составов $R_2O \cdot 2SiO_2$ при R : Li (1), Na (2), K (3), Rb (4).

В случае неизменности состава стекла вид спектра наведенного

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

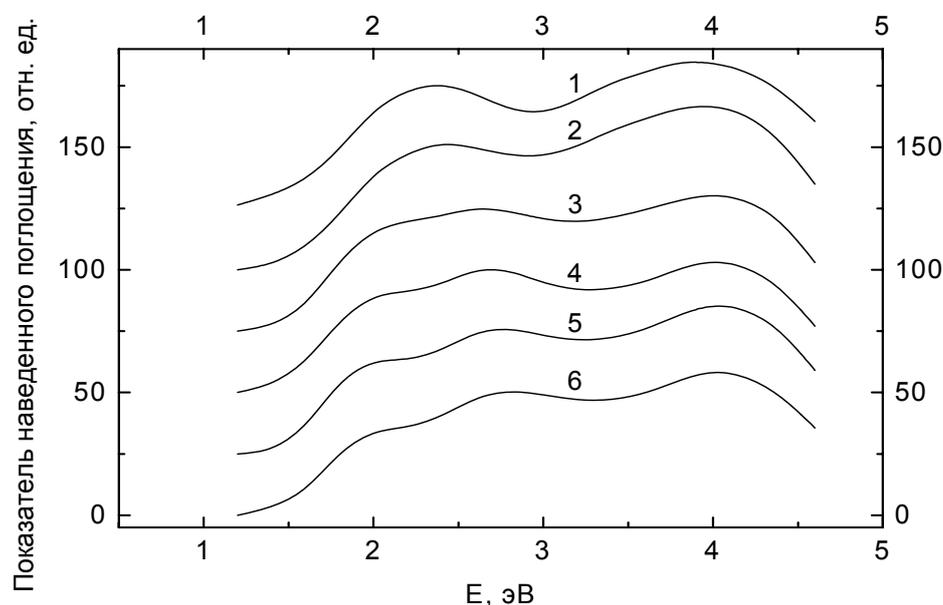


Рис. 4.7. Спектры поглощения радиационных центров окраски в стеклах составов $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ при x , равном: 1.4 (1), 1.2 (2), 1.1 (3), 1.0 (4), 0.8 (5), 0.7 (6).

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

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

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

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

В случае постепенной замены Na_2O на K_2O наблюдается перераспределение относительных интенсивностей всех трех полос, при этом по мере увеличения доли K_2O особенно заметно возрастает интенсивность самой низкоэнергетической полосы, а вклад средней в суммарное наведенное поглощение явно уменьшается (рис. 4.8).

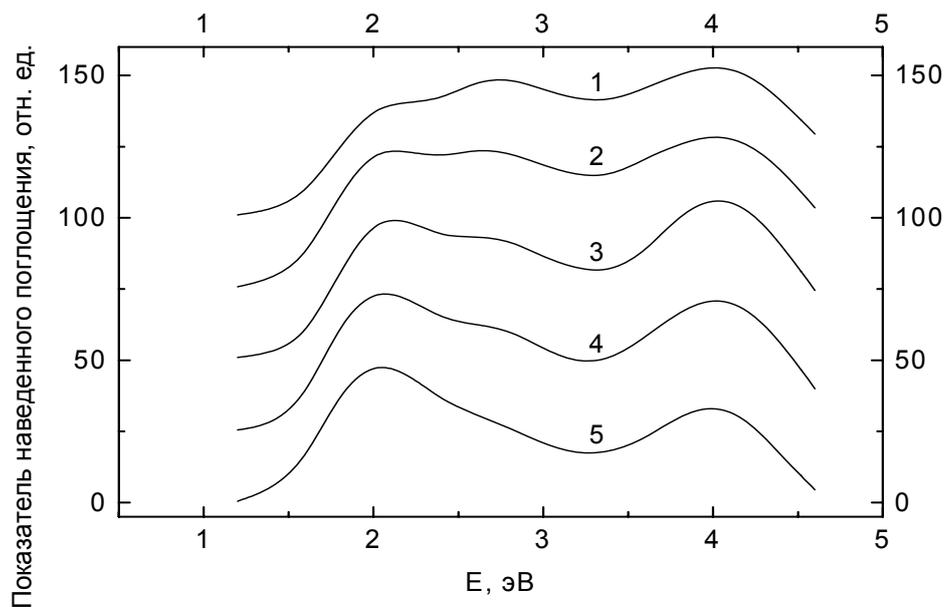


Рис. 4.8. Спектры поглощения радиационных центров окраски в стеклах составов $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ при соотношении коэффициентов x/y : 1//0 (1), 0.75//0.25 (2), 0.5//0.5 (3), 0.25//0.75 (4), 0//1 (5).

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

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

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

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

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

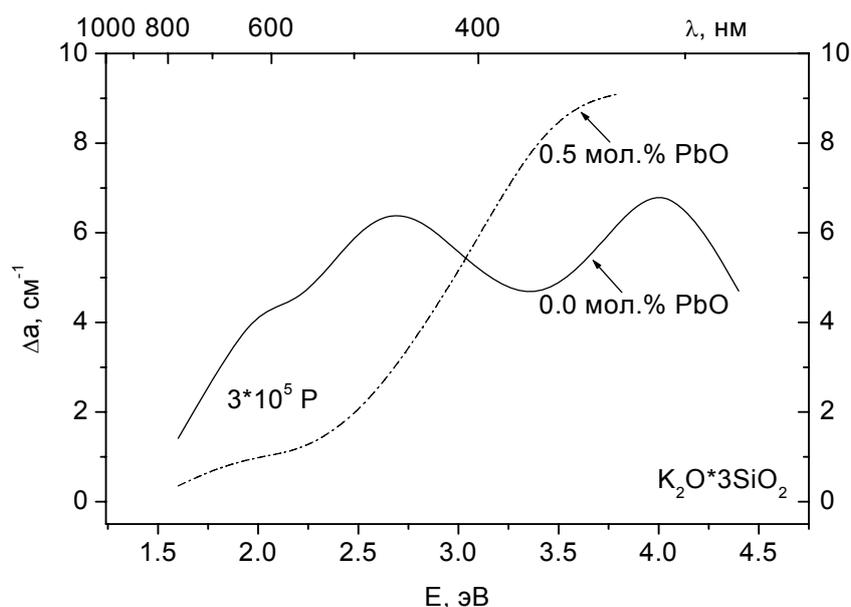


Рис. 4.9. Спектры наведенного поглощения в стеклообразном трисиликате калия без и с 0.5 мол. % PbO.

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

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

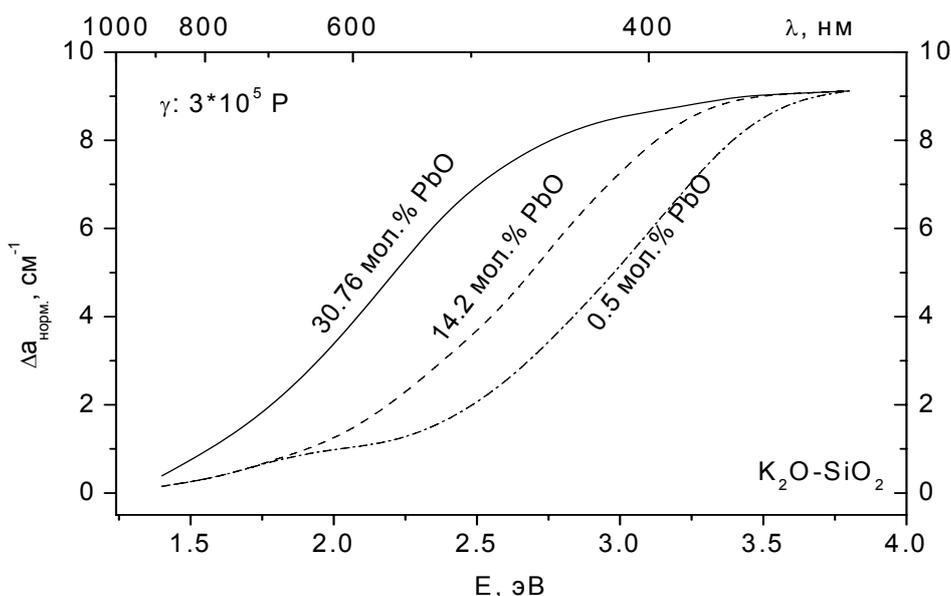


Рис. 4.10. Нормированные спектры наведенного поглощения в стеклообразном трисиликате калия с 0.5 мол. % PbO и в оптических стеклах ЛФ5 и ТФ3.

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

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

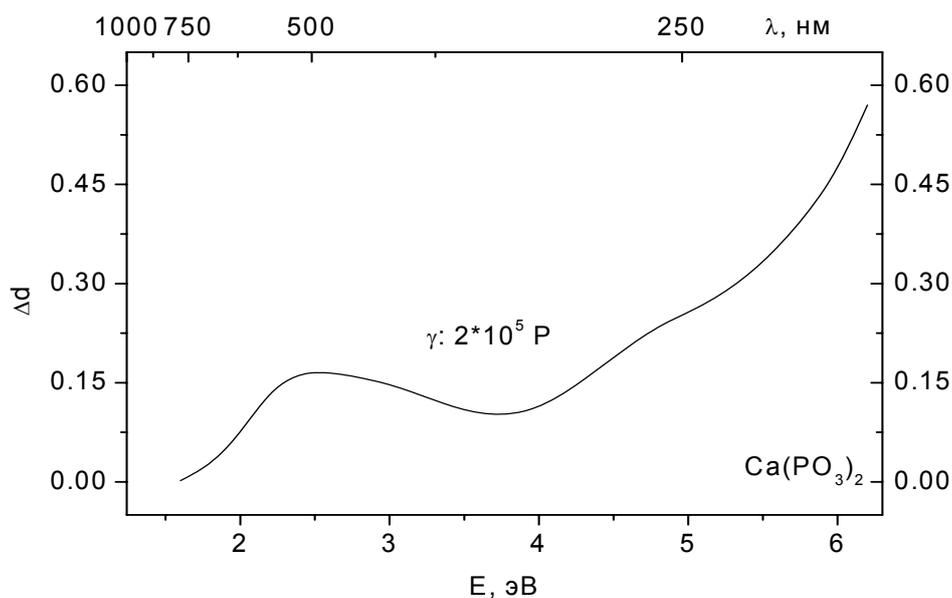


Рис. 4.11. Спектр наведенного поглощения стеклообразного метафосфата кальция.

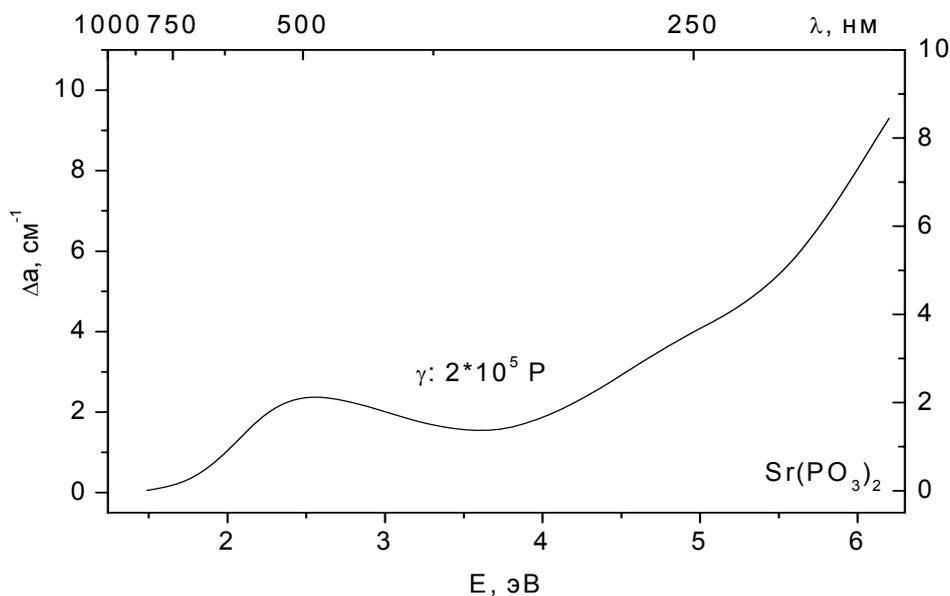


Рис. 4.12. Спектр наведенного поглощения стеклообразного метафосфата стронция.

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

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

Считается, что полоса наведенного поглощения с максимумом при 2.3 – 2.4 эВ обусловлена дырочными центрами окраски. Что же касается полосы наведенного поглощения при 2.9 – 3.0 эВ, то относительно ее природы единого мнения в литературе нет: одни авторы приписывают ее дырочным центрам, другие – электронным. На основе изучения спектров ЭПР были предложены структурные модели дырочных и электронных центров в виде фосфорно-кислородных группировок PO_4^{2-} и PO_3^{2-} , соответственно.

Боратные стекла. Закономерности окрашивания боратных стекол ионизирующим излучением или УФ светом сводятся к следующему. В спектрах бинарных стекол состава $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ выделяется, по крайней мере, три полосы поглощения, положение максимумов которых и относительная интенсивность зависят от типа щелочного оксида, его концентрации и условий синтеза стекла. Интенсивность полос дополнительного поглощения растет с концентрацией R_2O , а их максимумы смещаются в низкоэнергетическую сторону при замене R в ряду Li – Na – K – Rb – Cs. Так, максимум самой низкоэнергетической полосы наведенного поглощения находится при 1.91 для калиевого, при 2.26 для натриевого и, наконец, при 2.3 эВ для литиевого стекла. Примерно на такую же величину (~0.4 эВ) и в ту же сторону смещаются и другие полосы наведенного поглощения с максимумами в районе 3.5 и 5 эВ.

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

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

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

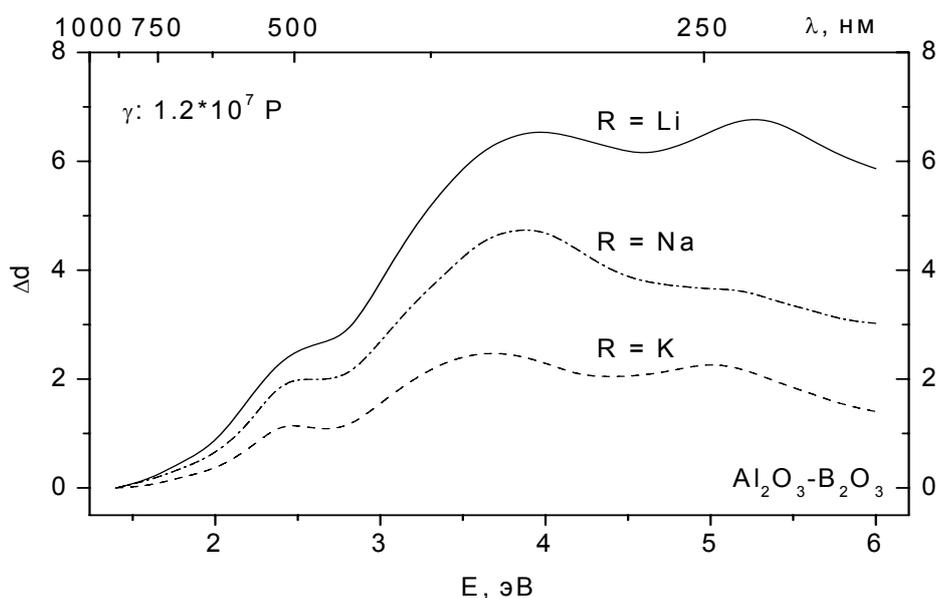


Рис. 4.13. Спектры наведенного поглощения алюмоборатных стекол с добавками оксидов щелочных металлов.

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

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

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

создания высококачественных оптических приборов.

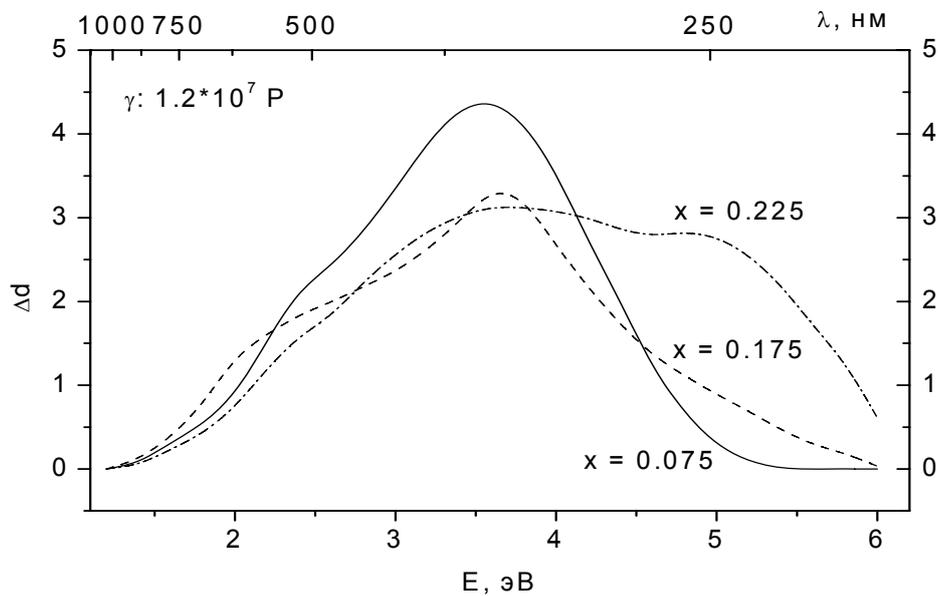


Рис. 4.14. Влияние концентрации CaO (x) на структуру спектра наведенного поглощения боратных стекол состава $\text{Al}_2\text{O}_3 * 2.5 \text{B}_2\text{O}_3 * x \text{CaO}$.