

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

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

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

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

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

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

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

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

избежавших захвата дырок будет определяться из следующего соотношения:

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

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

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

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

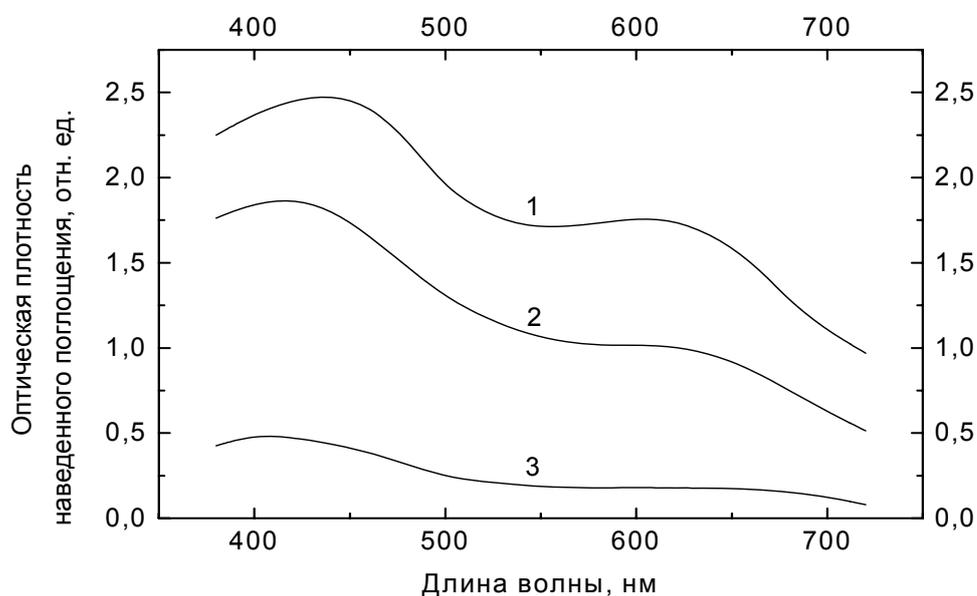


Рис. 6.1. Спектры наведенного γ -лучами (доза $2.2 \cdot 10^5$ Р) поглощения в натриево-силикатных стеклах без (1) и с Ce^{3+} (2 и 3) при концентрации Ce^{3+} , см^{-3} : $8.7 \cdot 10^{18}$ (2) и $22 \cdot 10^{18}$ (3).

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

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

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

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

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

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

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

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

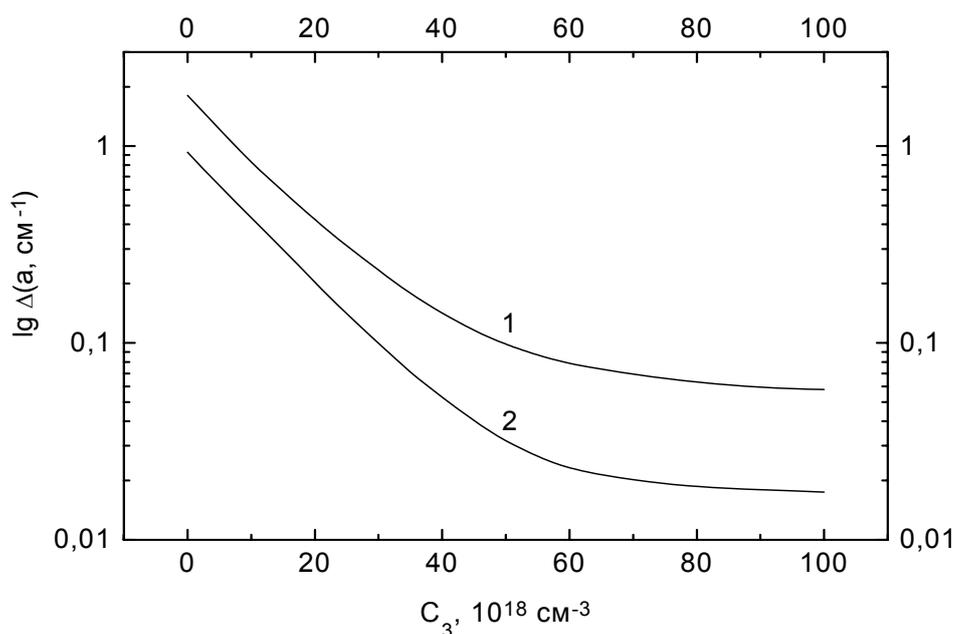


Рис. 6.2. Зависимость показателя наведенного поглощения в полосах дырочных центров окраски с максимумами при 2.8 (1) и 2.0 (2) эВ от концентрации ионов Ce^{3+} в натриево-силикатных стеклах.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2. Фотостимулированная перезарядка элементов переменной валентности в стеклах и кристаллах

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

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

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

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

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

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

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

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

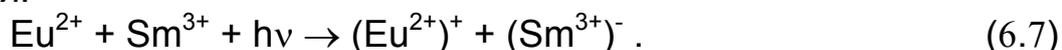
поглощения была сформулирована ее модель. В соответствии с этой моделью, фотоионизация становится возможной, только когда $5d$ -состояния донора оказываются вырожденными с состояниями зоны проводимости, что, собственно, и делает отличной от нуля вероятность делокализации электрона, возбужденного в такие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

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

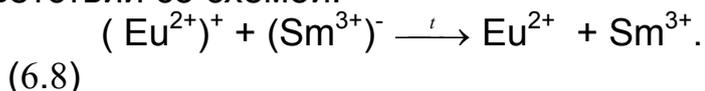
Если кристаллы наряду с примесными донорами электронов содержат также редкоземельные ионы, способные к восстановлению под действием облучения, то, как оказалось, электроны, отрываемые квантами УФ света от примесных доноров, могут захватываться не только дефектами структуры кристалла, но и названными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

Примерами систем, в которых легко реализуется межактиваторный фотоперенос электрона, могут служить кристаллы MeF_2 с Eu^{2+} и Sm^{3+} , в которых ионы Eu^{2+} играют роль доноров, а ионы Sm^{3+} - акцепторов электронов, а $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Исходно все

кристаллы MeF_2 бесцветны, поэтому трудно судить о том, есть в них или нет редкоземельные активаторы, однако наличие в них ионов Eu^{2+} подтверждается яркой синей люминесценцией. Кроме нее, при возбуждении в полосу $f-d$ -поглощения Eu^{2+} с максимумом при 235 нм в кристаллах осуществляется следующая фотохимическая реакция:



За 5-10 минут облучения достигается практически полная перезарядка Eu^{2+} , что доказывается исчезновением в ходе облучения полосы поглощения при 235 нм. Одновременно появляется полоса поглощения центров $(\text{Sm}^{3+})^-$, придающая кристаллам CaF_2 характерную зеленую окраску, кристаллам SrF_2 – сине-зеленую и сине-фиолетовую – кристаллам BaF_2 . При 300 К облученные кристаллы сохраняют приобретенную окраску неограниченно долгое время, но нагревание до 700 - 900 К приводит к их обесцвечиванию, что свидетельствует о термостимулированном возврате электрона от $(\text{Sm}^{3+})^-$ к $(\text{Eu}^{2+})^+$ в соответствии со схемой:



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Принято считать, что стекла серии 100 выдерживают радиационные нагрузки, превосходящие таковые для обычных оптических стекол примерно на 1 порядок, а стекла серий 200 и Н – даже на 2 - 3 порядка. Повышение радиационно-оптической устойчивости стекол серии 100 по сравнению с обычными стеклами обеспечивается добавками в их состав CeO_2 в концентрациях от 0.06 (стекло ЛК103) до 0.40 (К100) мол. %. Концентрации добавок диоксида церия в типовых радиационно-стойких стеклах серии 100 приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Содержание CeO_2 (мол. %) в типовых стеклах серии 100.

Стекло	CeO_2	Стекло	CeO_2	Стекло	CeO_2
ЛК105	0.18	ТК20	0.15	ЛФ105	0.18
К108	0.19	СТК119	0.19	Ф104	0.17
БК106	0.17	БФ121	0.21	ТФ103	0.13

Как следует из этой таблицы, достаточно ввести в стекла разных марок в среднем (0.17 – 0.18) мол. % CeO_2 , чтобы перевести их из разряда обычных оптических стекол в разряд радиационно-стойких стекол, характеризующихся приемлемой пропускающей способностью в видимой области спектра при экспозиционных дозах порядка 10^5 Р. Концентрация диоксида церия в стеклах серий 200 и Н (табл. 6.2) в среднем раза в 3 выше, чем в стеклах серии 100. Это означает, что стекла серий 200 и Н отличаются по составу от стекол обычного каталога в большей степени, чем их аналоги серии 100. Приведем в качестве примера, подтверждающего этот тезис, составы стекол К8, К108 и К208 (таблица 6.3).

Таблица 6.2. Содержание CeO_2 (мол. %) в оптических стеклах серии 200 и Н.

Стекло	CeO_2	Стекло	CeO_2
К208	0.74	БФ219	0.47
БК200	0.43	Ф200	0.55
БК210	0.44	ТФ200	0.58
ТК216	0.77	ТКН1	0.52
БФ200	0.53	ТКН3	0.52

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

Компонент	К8	К108	К208
SiO_2	73.75	73.56	73.55
CeO_2	-	0.19	0.74
B_2O_3	9.83	10.34	10.89
BaO	1.28	0.92	-
K_2O	4.28	4.27	4.22
Na_2O	10.74	10.72	10.60
As_2O_3	0.12	-	-

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

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

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

Таблица 6.4. Граница полупропускания оптических стекол.

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

Если отечественные каталоги радиационно-стойких стекол насчитывают более 70 марок стекол, то каталог аналогичных стекол, производимых фирмой Шотт (ФРГ), включает 32 марки стекол, половина из которых всегда имеется в продаже, а другая половина может поставляться заказчикам только по предварительным заказам. Для повышения радиационно-оптической устойчивости стекол в их состав также вводится диоксид церия, что указывается буквой “G” после обозначения марки исходного стекла. В зависимости от типа стекла концентрация CeO_2 лежит в диапазоне от 0.5 до 4.0 мас. %, что помечается добавлением чисел от 5 до 40 к обозначению марки того или иного радиационно-стойкого стекла. Так, запись ВК 7 G25 означает, что в

качестве исходного для получения радиационно-стойкого стекла указанной марки взят крон ВК 7, в который введено 2.5 мас. % CeO_2 .

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

Таблица 6.5. Оптические постоянные стекол фирмы Шотт.

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

Отметим, что немецкое стекло ВК 7 является практически полным оптическим аналогом отечественного стекла К8 ($n_e = 1.51829$, $v_e = 63.87$), которое является исходным стеклом для радиационно-стойких стекол К108 и К208. Для кронов этого состава массовая доля CeO_2 в 2.63 раза выше его молярной доли. С учетом этого можно считать, что молярная

концентрация диоксида церия в стекле ВК 7 G25 равна 0.95 %, т. е. превосходит его концентрацию в стекле К208 (0.74 мол. %). Практически полным аналогом отечественного стекла Ф13 ($n_e = 1.62408$, $v_e = 36.09$) является немецкое стекло F 2. У радиационно-стойкого аналога первого из них массовая доля диоксида церия в 1.875 раза выше молярной. Если такое же количественное соотношение между массовой и молярной концентрациями CeO_2 перенести на немецкий радиационно-стойкий флинт F 2 G12, то окажется, что он содержит 0.64 мол. % диоксида церия, т. е. больше, чем радиационно-стойкий отечественный флинт Ф200. Эти оценки молярной концентрации CeO_2 , проведенные для кроновых и флинтовых стекол, со всей очевидностью говорят о том, что по устойчивости к ионизирующему излучению радиационно-стойкие стекла фирмы Шотт должны заметно превосходить отечественные стекла серии 100 и быть близкими к радиационно-стойким стеклам серий 200 и Н.

6.4. Устойчивость радиационно-стойких стекол к действию γ -излучения

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

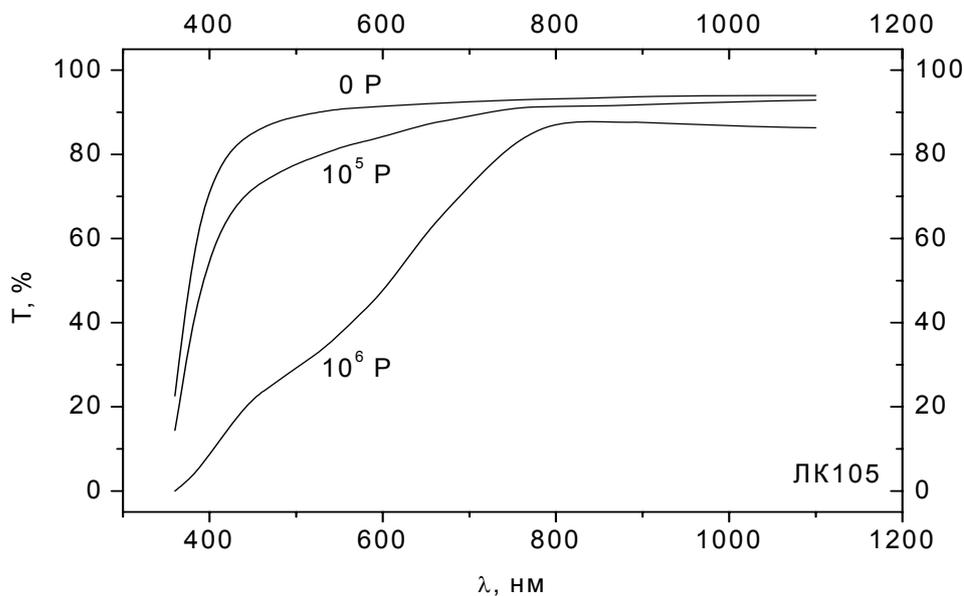


Рис. 6.3. Спектры пропускания стекла ЛК105 до и после γ -облучения разными дозами.

Из-за отсутствия в нормативно-технических документах данных по спектрам пропускания всех облученных радиационно-стойких стекол в качестве типовых вместо стекол СТК119 и БФ121 выбраны стекла СТК112 и БФ125. Условием для такой замены первых стекол на вторые было сходство радиационно-оптической устойчивости их обычных аналогов. Для радиационно-стойкого аналога стекла ОФ3 это условие выполнить не удалось.

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

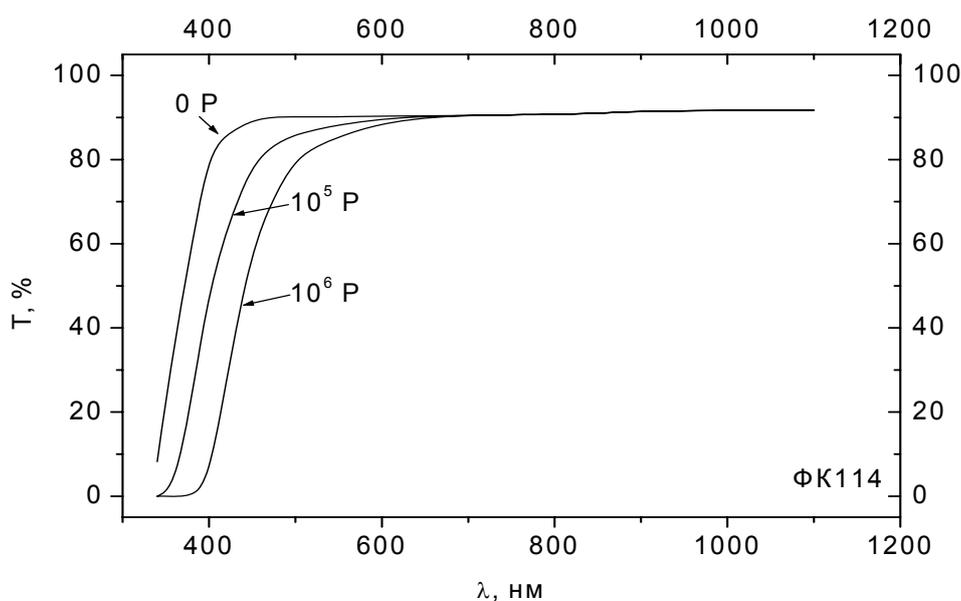


Рис. 6.4. Спектры пропускания стекла ФК114 до и после γ -облучения разными дозами.

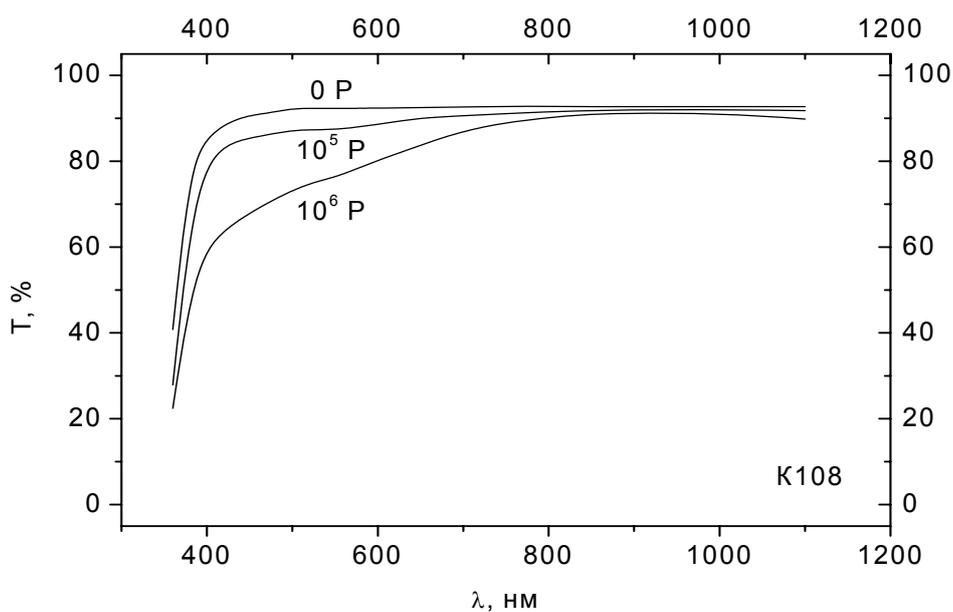


Рис. 6.5. Спектры пропускания стекла К108 до и после γ -облучения разными дозами.

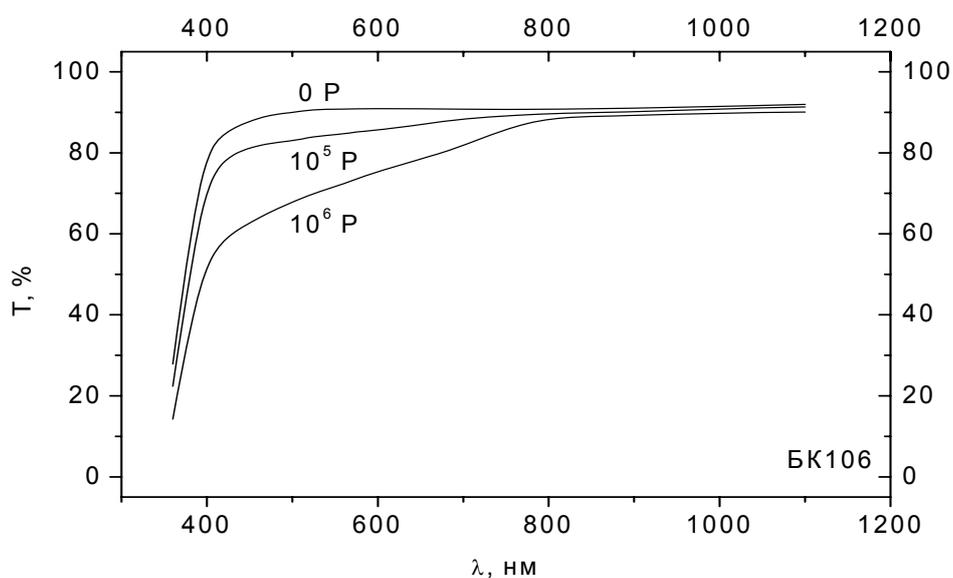


Рис. 6.6. Спектры пропускания стекла БК106 до и после γ -облучения разными дозами.

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

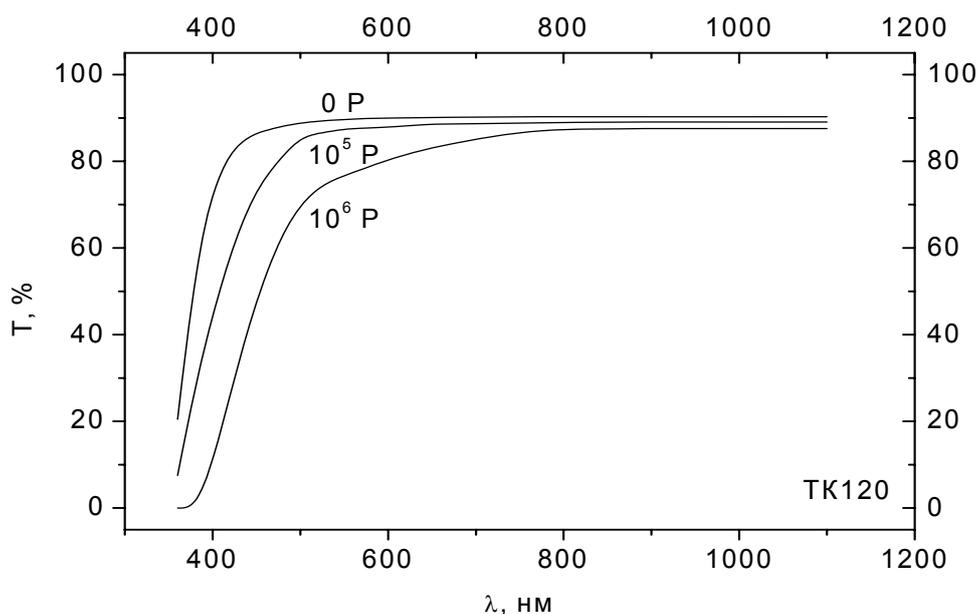


Рис. 6.7. Спектры пропускания стекла ТК120 до и после γ -облучения разными дозами.

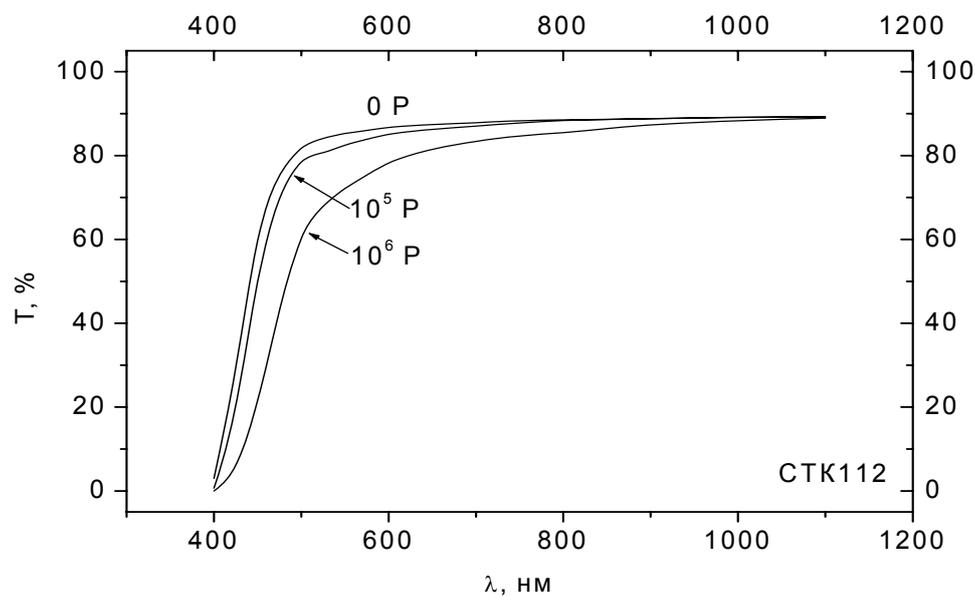


Рис. 6.8. Спектры пропускания стекла СТК112 до и после γ -облучения разными дозами.

Если говорить о структуре спектров пропускания облученных стекол, то у стекла ФК114 с ростом дозы облучения наблюдается практически параллельный сдвиг края пропускания в длинноволновую сторону. Стекла БК106, К108, ТК120, СТК112 и ТФ103 демонстрируют монотонный рост пропускающей способности с увеличением длины

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

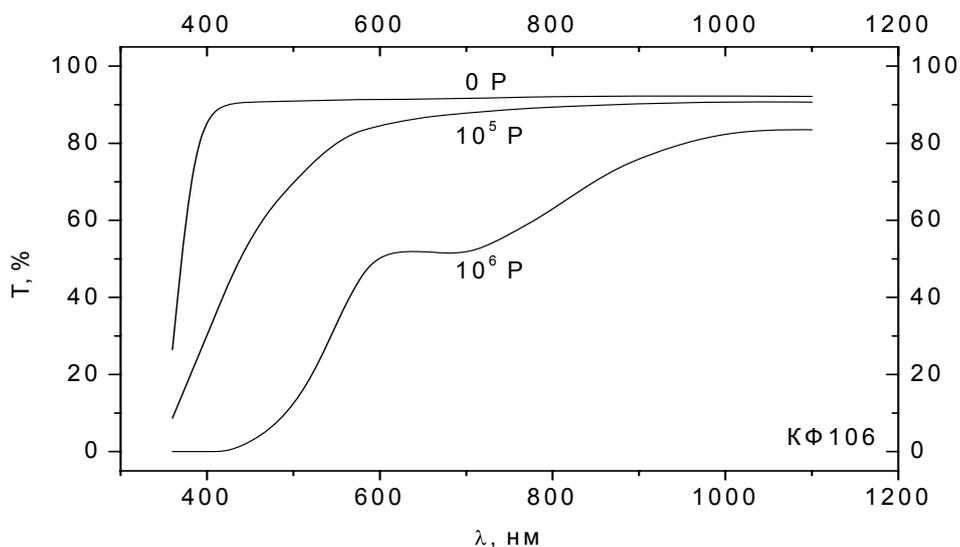


Рис. 6.9. Спектры пропускания стекла КФ106 до и после γ -облучения разными дозами.

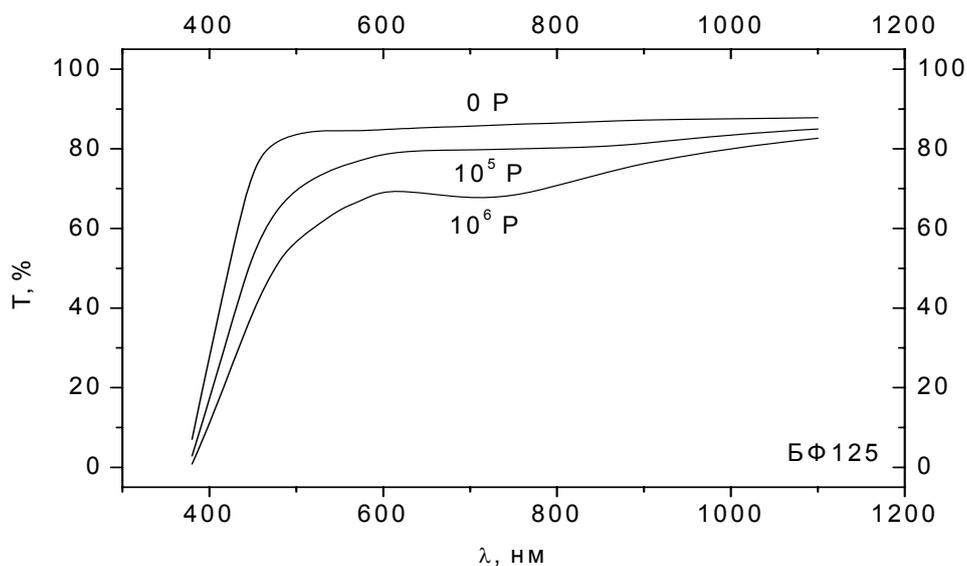


Рис. 6.10. Спектры пропускания стекла БФ125 до и после γ -облучения разными дозами.

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

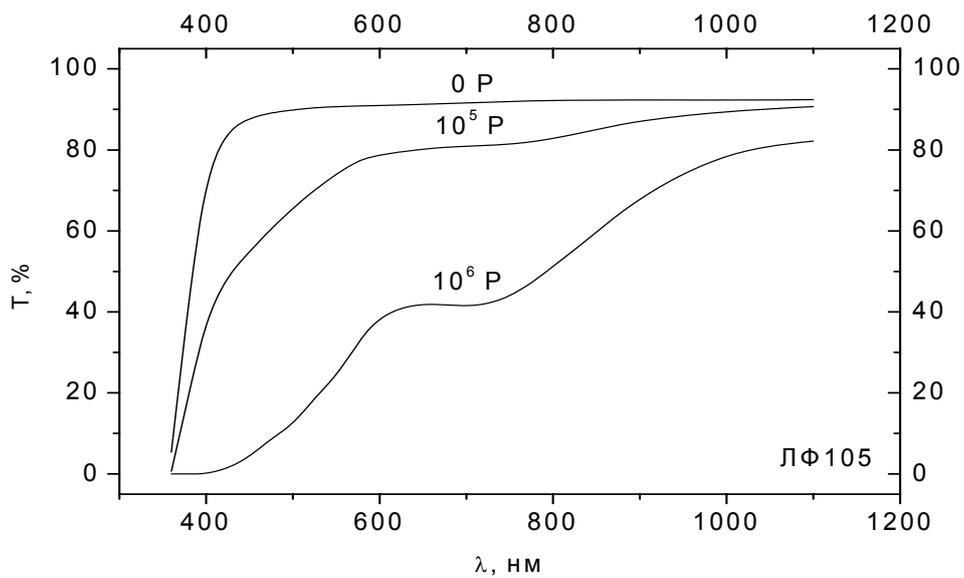


Рис. 6.11. Спектры пропускания стекла ЛФ105 до и после γ -облучения разными дозами.

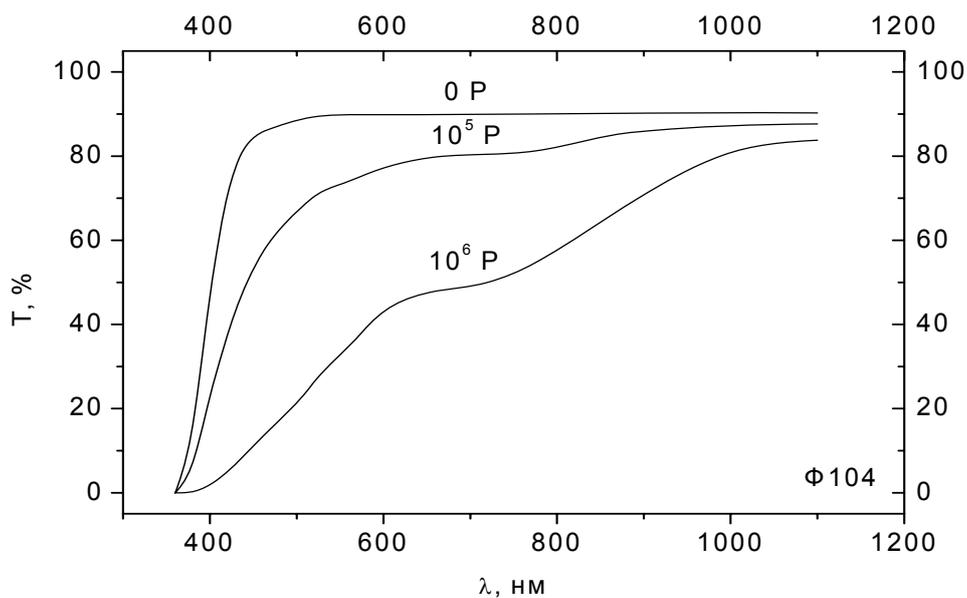


Рис. 6.12. Спектры пропускания стекла Ф104 до и после γ -облучения разными дозами.

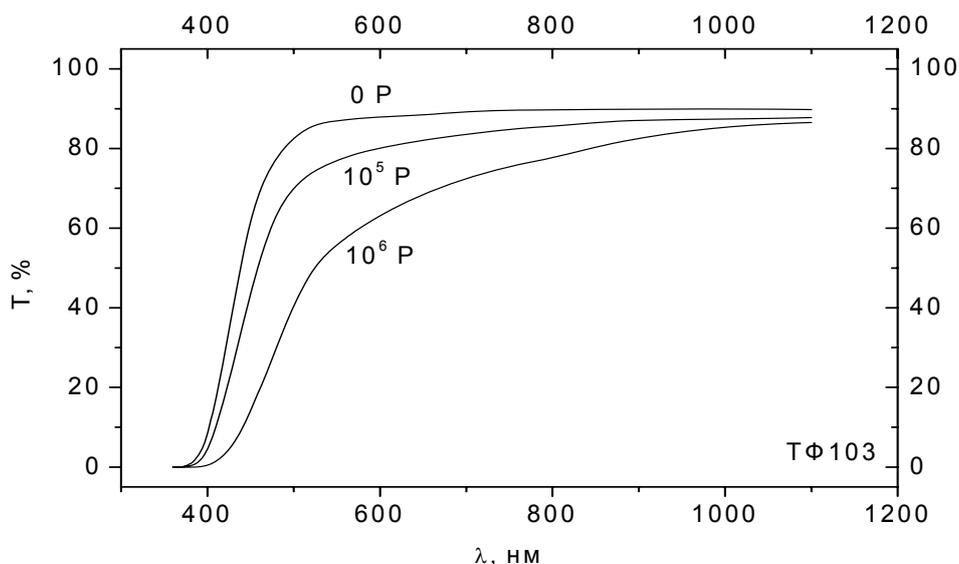


Рис. 6.13. Спектры пропускания стекла ТФ103 до и после γ -облучения разными дозами.

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

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

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

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

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

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

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

значение Δd превосходит 0.7, что означает, что пропускающая способность этих стекол уменьшается более чем в 4 раза.

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

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

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

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

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

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

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

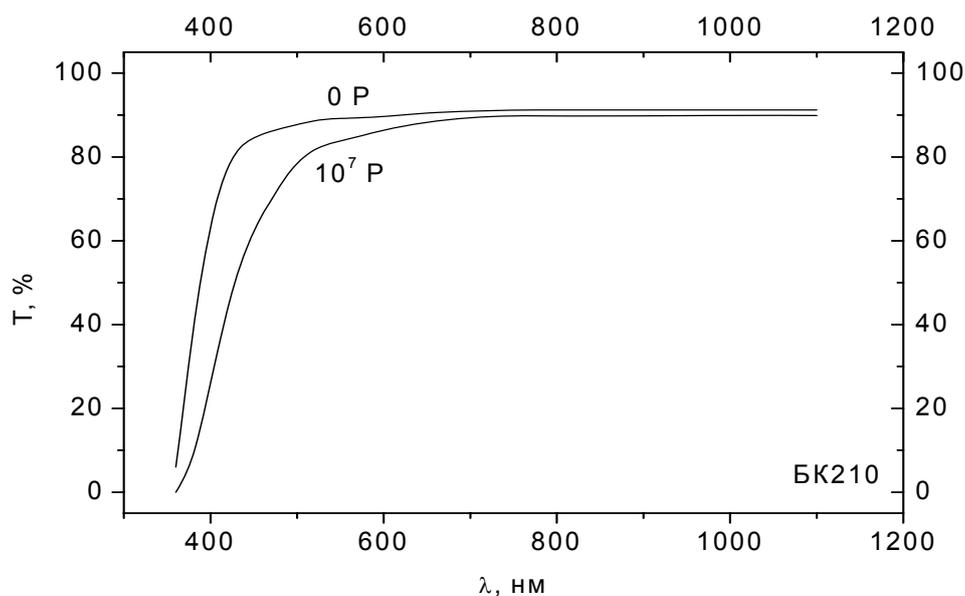


Рис. 6.14. Спектры пропускания стекла БК210 до и после γ -облучения дозой 10^7 Р.

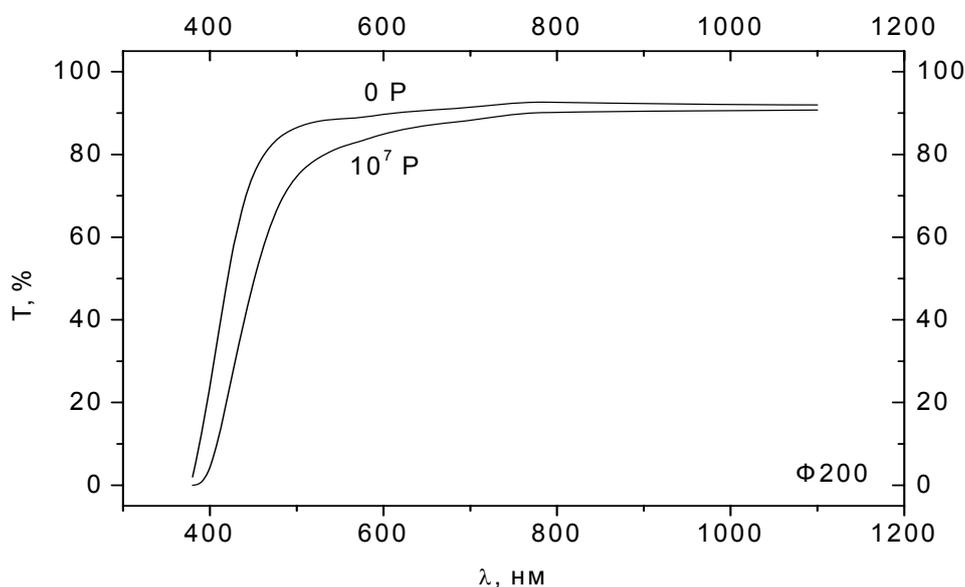


Рис. 6.15. Спектры пропускания стекла Ф200 до и после γ -облучения дозой 10^7 Р.

6.5. Действие корпускулярного излучения на радиационно-стойкие стекла

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

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

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

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

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

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

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

Нейтронное облучение. Надежные нормативные данные по действию нейтронного излучения на пропускающую способность радиационно-стойких стекол имеются только для отдельных стекол, производимых фирмой Шотта (табл. 6.10). Как следует из этой таблицы, наиболее сильное снижение пропускающей способности у стекол наблюдается в фиолетовой части спектра (400 нм). При этом при одинаковых условиях облучения степень снижения пропускающей способности стекол тем больше, чем меньше в них концентрация CeO₂ (сравним, например, стекла одной и той же марки ВК 7 G18 и ВК 7 G25, концентрация диоксида церия в которых равна 1.8 и 2.5 %, соответственно). С ростом длины волны разница между значениями T_0 и T_n у всех стекол уменьшается, тем не менее нельзя все эти стекла отнести к устойчивым к нейтронному облучению с флюенсом до $1.5 \cdot 10^{16}$ н/см².

Таблица 6.10. Пропускающая способность слоя в 10 мм германских радиационно-стойких стекол в видимой области спектра до (T_0) и после (T_n) облучения нейтронами (флюенс $< 1.5 \cdot 10^{16}$ н/см²).

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