

## Глава 10. СТАБИЛЬНОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ ОКРАСКИ ОПТИЧЕСКИХ И РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ СТЕКОЛ

Как следует из предыдущих глав, закономерности образования центров окраски относятся к числу наиболее хорошо изученных вопросов радиационной физики стекла и сводятся к следующему. Во-первых, в любом облученном стекле всегда существует по несколько типов электронных и дырочных центров окраски. При этом разные типы центров окраски отличаются друг от друга как положением, полушириной и относительной амплитудой полос поглощения, так и своей стабильностью при заданной температуре. Во-вторых, элементарные полосы поглощения радиационных центров окраски обладают сравнительно большой полушириной, а их суммарный спектр простирается от УФ вплоть до ближней ИК области. При этом в зависимости от состава стекла спектр наведенного поглощения характеризуется разной степенью спектрального разрешения элементарных полос поглощения, обусловленных отдельными типами центров окраски. В-третьих, элементы переменной валентности, присутствующие в стекле в том или ином количестве в виде намеренно введенных добавок или примесей технологического происхождения (церий, европий, тербий, железо и т. д.), под действием облучения могут изменять свое зарядовое состояние, выступая в радиационных процессах в роли примесных акцепторов или доноров электронов и дырок. Каждый акт радиационно-стимулированного восстановления  $[Me^{n+} \rightarrow (Me^{n+})^-]$  или окисления  $[Me^{m+} \rightarrow (Me^{m+})^+]$  названных элементов приводит к появлению в стекле одного примесного центра окраски электронного  $[(Me^{n+})^-]$  или дырочного  $[(Me^{m+})^+]$  типа и – тем самым – к изменению на единицу абсолютной концентрации собственных центров окраски соответствующих знаков в стекле с ионами элементов переменной валентности по сравнению с концентрацией собственных центров окраски в стекле без них. Следствием процессов перезарядки названных элементов в стеклах является существенное отличие структуры и интенсивности их спектров наведенного поглощения от аналогичных характеристик спектров наведенного поглощения номинально чистых стекол.

Наряду с закономерностями образования центров окраски закономерности пост-радиационной релаксации наведенного облучением поглощения и способы ее аналитического описания и графического представления также имеет большое значение с точки зрения прогнозирования поведения радиационной окраски оптических материалов. При более детальном ознакомлении с проблемой стабильности радиационной окраски облученных стекол возникает целый ряд вопросов. Можно ли ускорить релаксацию радиационной окраски в облученном стекле и, если да, то каким образом? Будут ли элементы переменной валентности оказывать влияние на скорость релаксации наведенного поглощения? Зависит ли характер кинетики релаксации

радиационной окраски стекол от продолжительности или дозы облучения? Может ли быть одинаковой стабильность радиационных центров окраски разного типа в стекле одного и того же состава? Цель материала, излагаемого в настоящей главе, дать ответы на эти и им подобные вопросы.

### **10.1. Модели рекомбинационных процессов в кристаллах и стеклах**

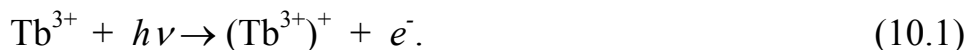
Как показывает анализ литературы по вопросу о стабильности радиационных центров окраски, к числу наиболее действенных факторов, вызывающих их разрушение и уменьшение радиационной окраски облученных стекол, относятся термическая и оптическая стимуляция. В первом случае речь идет о нагревании стекла, окрашенного излучением, а во втором - об его облучении светом с энергией квантов из области поглощения центров окраски. Как правило, в результате такого воздействия возбуждается термо- или фотостимулированная рекомбинационная люминесценция облученного стекла. По схеме электронных процессов и своим последствиям названные виды рекомбинации схожи, поэтому их можно рассмотреть на примере более исследованных термостимулированных процессов в облученных стеклах.

В литературе наличие термостимулированной люминесценции в радиационно окрашенном стекле рассматривается как следствие выброса электронов в зону проводимости в ходе термического разрушения электронных центров окраски и последующего возврата электронов к ионизированным донорам. При этом важно отметить, что в процессе термической стимуляции облученного стекла, с одной стороны, уменьшается интенсивность радиационной окраски, а с другой стороны, понижается и интенсивность термостимулированной люминесценции. Этот факт убедительно говорит о том, что разрушение радиационной окраски и термостимулированная люминесценция стекла есть две стороны одного и того же явления – термостимулированного возврата электрона к ионизированным донорам. В случае щелочносиликатного стекла в пользу этого свидетельствует и тот факт, что энергия активации отжига радиационной окраски близка к энергии активации термостимулированной люминесценции. В наиболее хорошо изученном натриевосиликатном стекле характеристики термического распада центров окраски не зависят от того, под действием какого вида излучения эти центры окраски были созданы. Названное стекло после облучения при 300 К характеризуется пиком термовысвечивания с максимумом в области от 350 до 375 К. При этом в ходе нагревания одновременно отжигаются полосы наведенного поглощения при 2.0, 2.8 и  $\sim 4$  эВ, однако до четверти центров окраски остаются стабильными вплоть до 520 или даже 720 К.

В литиевосиликатном и в литиевонатриевосиликатном стеклах также наблюдался одновременный отжиг всех трех полос наведенного

поглощения при температурах  $\sim 350$  К. В последнем случае, однако, кроме пика термовысвечивания при 350 К, появляется еще один с максимумом при 450 К. Возможно, этот максимум связан с наличием в этом тройном стекле оксида натрия, поскольку известно, что в чисто натриевом стекле при названной температуре распадаются электронные центры  $E_4^-$ . При повышении температуры облучения интенсивность и ширина низкотемпературного пика уменьшается и при  $T_{обл} > 350$  К остается только один высокотемпературный пик. Аналогичный эффект наблюдается также в плавленном кварце и в стеклообразном  $GeO_2$ . Этот результат говорит о том, что при повышении температуры часть центров окраски, бывших стабильными при 300 К, переходит в разряд нестабильных. Кроме того, он доказывает наличие дисперсии электронных ловушек по термической глубине. При этом можно говорить сразу и о дискретном, и о непрерывном характере этой дисперсии, в результате чего, например, в натриевосиликатном стекле выделяются соответственно электронные центры окраски  $E_i^-$  с разными температурами разрушения, а в пределах каждого типа электронные центры окраски различаются по своей термической глубине.

Итак, когда речь идет о неактивированном силикатном стекле, в качестве основной модели процесса разрушения радиационной окраски в литературе рассматривается рекомбинация электронов, освобождаемых из ловушек под действием термической или оптической стимуляции, с собственными дырочными центрами окраски. Если же облучению подвергается стекло с примесными донорами электронов, то после прекращения облучения может наблюдаться фосфоресценция со спектром активатора. Именно такая фосфоресценция регистрируется в силикатном стекле, активированном  $Tb^{3+}$ , после его облучения коротковолновым светом ( $\lambda < 310$  нм). При 300 К интенсивность линейчатой фосфоресценции  $Tb^{3+}$  затухает со временем в соответствии с гиперболическим законом  $I(t) \sim \frac{1}{t^\alpha}$ , где  $\alpha$  - некий параметр. Этот эффект объясняется тем, что под действием УФ света происходит ионизация ионов  $Tb^{3+}$  с испусканием электронов (реакция 10.1), которые локализуются на ловушках матрицы, образуя собственные электронные центры окраски:



Термо- или фотостимулированное разрушение собственных электронных центров окраски, сопровождающееся освобождением электронов, обуславливает рекомбинацию последних с центрами ионизованного тербия  $[(Tb^{3+})^+]$ , в результате чего последний восстанавливает исходное зарядовое состояние, при этом оказываясь в возбужденном состоянии, излучательный распад которого как раз и проявляется в виде фосфоресценции со спектром  $Tb^{3+}$ . В реакции

рекомбинации центры  $(\text{Tb}^{3+})^+$  играют роль примесных дырочных центров окраски. Иными словами, центрами рекомбинации в стекле с примесными донорами – ионами  $\text{Tb}^{3+}$  – выступают ионизованные под действием первичного облучения активаторные центры, а не собственные доноры электронов, как в случае неактивированного стекла. В основу модели термостимулированной люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в силикатных стеклах также положена рекомбинация электронов с центрами примесного донора, перезаряженного под действием ионизирующего излучения.

Приведенная выше модель рекомбинационной фосфоресценции активатора в стекле согласуется с моделью аналогичного процесса в активированных кристаллах. Так, щелочно-галогидные кристаллы, активированные ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , после облучения демонстрируют фосфоресценцию, спектр которой совпадает со спектром внутрицентральной флюоресценции двухвалентного европия. При облучении интенсивность поглощения ионов  $\text{Eu}^{2+}$  падает, одновременно с этим в кристаллах наводятся электронные центры окраски ( $F$ -центры). Эти факты обусловлены конверсией  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow (\text{Eu}^{2+})^+$ , в результате которой появляются электроны, ответственные за возникновение  $F$ -центров. Нагрев облученных кристаллов или подсветка в пределах полос поглощения  $F$ -центров приводит к их разрушению и излучательной рекомбинации электронов с центрами  $(\text{Eu}^{2+})^+$ .

Данные о стабильности примесных дырочных центров  $(\text{Tb}^{3+})^+$  в литературе отсутствуют, вместе с тем их аналоги – центры  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , образующиеся в результате радиационного окисления  $\text{Ce}^{3+}$ , – стабильны до температур  $\sim 725$  К, тогда как значительная часть собственных дырочных центров окраски исчезает в рекомбинационном процессе при температурах  $\sim 375$  К. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о том, что на эффективность рекомбинации электронов с дырочными центрами сильное влияние оказывает природа последних, т. е. их принадлежность к разряду собственных или примесных. Что же касается электронных центров окраски, то и в этом случае собственные и примесные центры могут различаться своей термической стабильностью. Так, если в натриевосиликатном стекле без элементов переменной валентности термический распад значительной части электронных центров окраски реализуется при температурах до 375 К, то примесные электронные центры  $(\text{Eu}^{3+})^-$  в этом же стекле стабильны до 525 К. На примере натриевокальциевосиликатного стекла было обнаружено, что добавки оксида железа оказывают сильное влияние на термостимулированную люминесценцию матрицы стекла: с увеличением концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ее интенсивность падает и практически исчезает при 0.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Поскольку в силикатном стекле ионы  $\text{Fe}^{3+}$  эффективно захватывают электроны, то отмеченная выше взаимосвязь интенсивности термостимулированной люминесценции с концентрацией  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  может быть объяснена лишь при

условии, что образующиеся при захвате электронов ионами  $Fe^{3+}$  центры  $(Fe^{3+})^-$  термически более стабильны, чем собственные электронные центры окраски, которые образуются в стекле без добавок  $Fe_2O_3$ . Наличие же в стекле термически стабильных примесных электронных центров окраски автоматически означает повышение стабильности дырочных центров в стекле с примесными акцепторами электронов по сравнению с их стабильностью в номинально чистых стеклах.

Наряду с термо- или фотостимулированной рекомбинацией радиационных центров окраски в облученном стекле при определенных условиях удастся наблюдать и температурнонезависимую рекомбинацию, которая в литературе получила название туннельной. Отличительной особенностью туннельной рекомбинации является то, что переход электрона осуществляется между энергетическими состояниями электронного и дырочного центров окраски, расположенными в запрещенной зоне стекла ниже границы подвижности электронов  $E_c$ . Основные закономерности этого вида рекомбинации были установлены для натриевосиликатного стекла  $Na_2O \cdot 3SiO_2$ , в которое в ряде случаев для повышения его химической устойчивости вводилось до 5 мас. %  $CaO$ . Одной из важных особенностей этого вида рекомбинационного процесса является то, что из достаточно широкой номенклатуры собственных электронных ( $E_i^-$ ) и дырочных ( $H_j^+$ ) центров окраски в нем участвуют лишь центры  $E_i^-$  и  $H_1^+$ , о которых уже шла речь ранее. Наблюдается туннельная рекомбинация как после возбуждения стекол светом в области края фундаментального поглощения, так и после их рентгеновского облучения.

Интенсивность туннельной люминесценции затухает со временем в соответствии с законом Беккереля:

$$I(t) = \frac{I(0)}{(1 + bt)^\alpha}, \quad (10.2)$$

где  $b$  и  $\alpha$  – постоянные,  $I(0)$  – интенсивность туннельной люминесценции в момент выключения возбуждения. В двойном логарифмическом масштабе зависимость (10.2) описывается спадающей прямой, тангенс угла наклона которой равен  $\alpha$ . Величина  $\alpha$  определяется средними расстояниями между партнерами рекомбинации: чем меньше эти расстояния, тем больше  $\alpha$ , и наоборот. Обычно  $\alpha$  близко к 1, а само послесвечение может наблюдаться при низкой температуре в течение нескольких тысяч секунд.

Светосуммы, высвечиваемые через термостимулированную и туннельную люминесценцию, как оказалось, по порядку величины близки друг к другу. Это означает, что и число центров окраски, исчезающих в ходе термостимулированной и туннельной рекомбинации есть величины одного порядка. Поскольку эффективность туннельных переходов сильно зависит от расстояния между партнерами рекомбинации, то близость светосумм термостимулированной и туннельной люминесценции означает,

что в ходе облучения заметная доля электронов после ионизации собственных доноров оказывается локализованной на близких расстояниях от образовавшихся дырочных центров. Это означает также, что туннельная рекомбинация центров окраски в силикатных стеклах способствует релаксации наведенного поглощения при низкой температуре и повышает радиационную стойкость стекла.

Подводя итог изложенному в настоящем разделе, можно констатировать, что наиболее изученными с точки зрения моделей рекомбинационных процессов являются натриево-силикатные стекла. В этих стеклах эффективно протекают процессы фото- или термостимулированной рекомбинации с транспортом электронов от электронных центров через зону проводимости к ионизованным собственным или примесным донорам электронов. Результатом рекомбинации является попарное исчезновение электронных и дырочных центров окраски, с одной стороны, и термо- или фотостимулированная рекомбинационная люминесценция, – с другой. Наличие общих черт в характере термостимулированного отжига радиационных центров окраски в стеклах разных основ позволяет считать, что описанная выше модель термо- или фотостимулированной рекомбинации является универсальной. Кроме термо- или фотостимулированной рекомбинации центров окраски, в натриевосиликатных стеклах осуществляется и температурнонезависимая или туннельная рекомбинация центров окраски, сопровождающаяся туннельной рекомбинационной фосфоресценцией матрицы стекла.

## **10.2. Хроноспектроскопия радиационных центров окраски в стеклах**

Проследим за закономерностями релаксации радиационной окраски на примере модельных стекол простых составов  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2, 22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2]$ , а также типовых оптических стекол и их радиационно-стойких аналогов, наиболее часто использующихся в оптическом приборостроении специального назначения. Отметим, во-первых, что все промышленные стекла содержат в том или ином количестве микропримеси железа технологического происхождения, а, во-вторых, что радиационно-стойкие стекла содержат добавки  $\text{CeO}_2$ , понижающие эффективность радиационного окрашивания стекол в видимой области спектра. Исследуемые образцы стекол каждого состава – полированные пластинки толщиной 1 или 2 мм для модельных стекол и 10 мм для оптических стекол – облучались при варьировании длительности облучения рентгеновскими лучами трубок с медными антикатадами, работавшими в режимах 40 кВ \* 30 мА или 50 кВ \* 160 мА, или гамма-квантами источника  $\text{Co}^{60}$ , характеризующегося мощностью дозы в  $10^4$  Р/час. В первом случае продолжительность облучения была равна 5 или 24 часам, во втором – в зависимости от дозы – она составляла от 1 до 100

часов. В качестве основного метода исследования был выбран метод пост-радиационной хроноспектроскопии центров окраски. Суть этого метода составляют измерение спектров наведенного поглощения и кинетики его релаксации, проводимое в режиме временного разрешения, а также анализ динамики изменения интенсивности и структуры этих спектров в ходе обесцвечивания облученного стекла при заданной температуре. Для каждого такого стекла определяются спектры наведенного поглощения  $\Delta d(E)$  и для разных участков этих спектров ( $E_i = \text{varia}$ ) строятся кинетические кривые  $\Delta d(E_i) = f(t)$  пост-радиационной релаксации наведенного поглощения. Спектры  $\Delta d(E)$  и кривые  $\Delta d(E_i) = f(t)$  определяются для разных моментов времени  $t$  в диапазоне от 1 до нескольких тысяч часов, прошедших после окончания облучения. Сравнение кривых  $\Delta d(E_i) = f(t)$ , отвечающих разным участкам спектра наведенного поглощения одного и того же стекла, позволяет делать выводы об относительных скоростях пост-радиационной релаксации поглощения разных типов центров окраски, а сравнение кривых релаксации наведенного поглощения в разных типах стекол дает возможность ранжировать их по стабильности радиационной окраски.

Для выбора наиболее удобных способов аналитического описания и графического представления кинетики релаксации наведенного радиацией поглощения в облученных стеклах обратимся к конкретным результатам по спектру наведенного поглощения (рис. 10.1) модельного стекла состава  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , измеренному через 1 час после рентгеновского облучения в течение 5 час (40 кВ \* 30 мА).

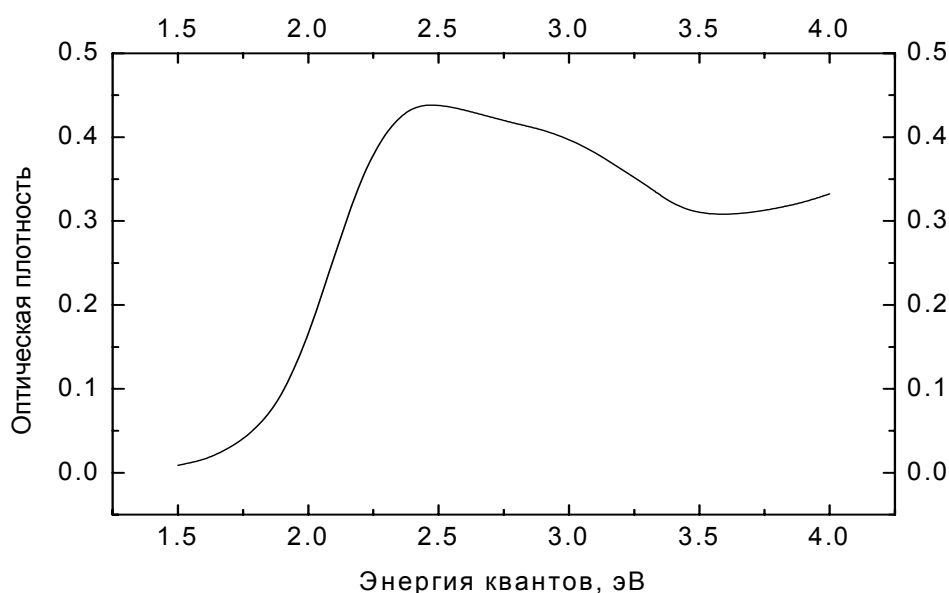


Рис. 10.1. Спектр наведенного поглощения модельного фосфатного стекла состава  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  через 1 час после рентгеновского облучения в течение 5 час. Толщина образца – 1 мм.

Из рис. 10.1 видно, что в спектре наведенного поглощения можно выделить по меньшей мере два отчетливых максимума при 2.45 и 2.95 эВ, а также часть низкоэнергетического крыла следующей полосы, максимум которой расположен при  $E > 4.0$  эВ. Как оказалось, функции  $\Delta d(E_i) = f(t)$ , измеренные в указанных спектральных точках  $E_i$  и нормированные на исходные величины наведенного поглощения в этих точках, с хорошей точностью совпадают друг с другом. Для выбора скоростных параметров, с помощью которых можно было бы однозначно охарактеризовать кинетику обесцвечивания облученных стекол на всех ее стадиях, построим полученные зависимости  $\Delta d(E_i) = f(t)$  в трех различных системах координат.

Для начала выберем масштаб реального времени по оси абсцисс и нормированной оптической плотности наведенного поглощения по оси ординат (рис. 10.2). Как следует из этого рисунка, скорость релаксации наведенного поглощения уменьшается со временем, о чем свидетельствует изменение угла наклона касательных, проведенных к кинетической кривой в разных ее точках (точки 1, 2, 3). При этом наиболее быстрое изменение скорости релаксации наведенного поглощения наблюдается на начальных стадиях рекомбинационного процесса. Все это говорит о том, что выбранная система координат не дает возможности описать процесс обесцвечивания облученного стекла с помощью одного-единственного скоростного параметра.

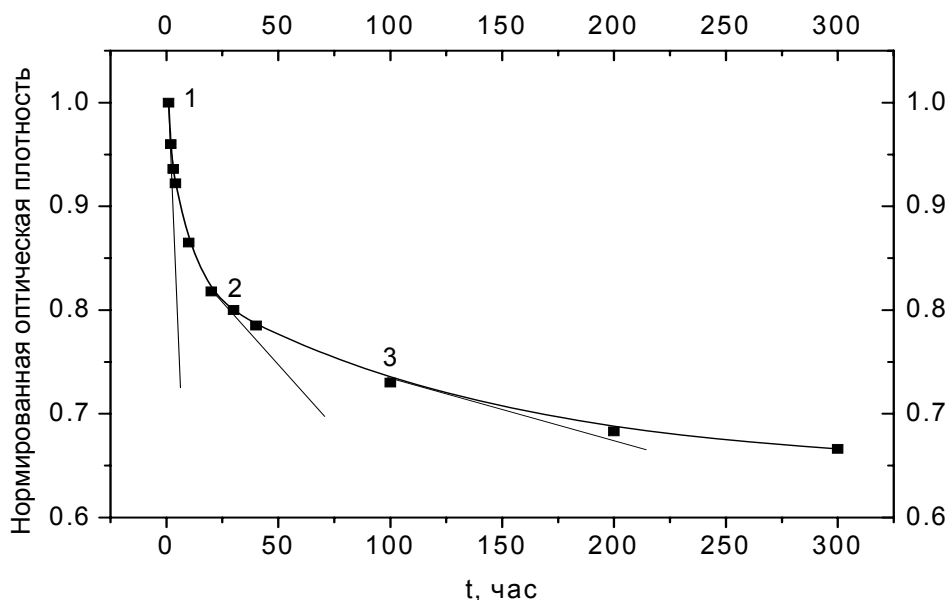


Рис. 10.2. Кинетика релаксации радиационной окраски при 2.45, 2.95 и 4.0 эВ стекла  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  в линейном масштабе. Точки 1, 2 и 3 – пояснения в тексте. Толщина образца – 1 мм.



В связи со сказанным попытаемся подогнать экспериментальные кинетические кривые под экспоненциальный закон релаксации наведенного поглощения:  $\Delta d(t) = \Delta d(0) \cdot \exp(-t/\tau)$ , где  $\Delta d(0)$  и  $\Delta d(t)$  – оптическая плотность наведенного поглощения в момент прекращения облучения и в любой текущий момент времени  $t$  пост-радиационной релаксации наведенного поглощения, а  $\tau$  – время, в течение которого величина  $\Delta d(0)$  уменьшается в  $e$  раз.

Если бы релаксационный процесс подчинялся экспоненциальному закону, то в полулогарифмическом масштабе он описывался бы прямой линией, наклон которой определялся бы величиной  $\tau$ , которую и можно было бы выбрать в качестве искомого параметра скорости релаксации. Однако и в данном масштабе кинетика обесцвечивания облученного стекла не является прямой линией, как это следует из рис. 10.3. В лучшем случае кинетическую кривую на рис. 10.3 можно было бы представить в виде суммы большого числа экспонент, каждая из которых характеризовалась бы своей величиной  $\tau$ , что, конечно, неудобно с практической точки зрения. Таким образом, и полулогарифмический масштаб не обеспечивает описание кинетики релаксации наведенного поглощения в облученном стекле с помощью одного скоростного параметра.

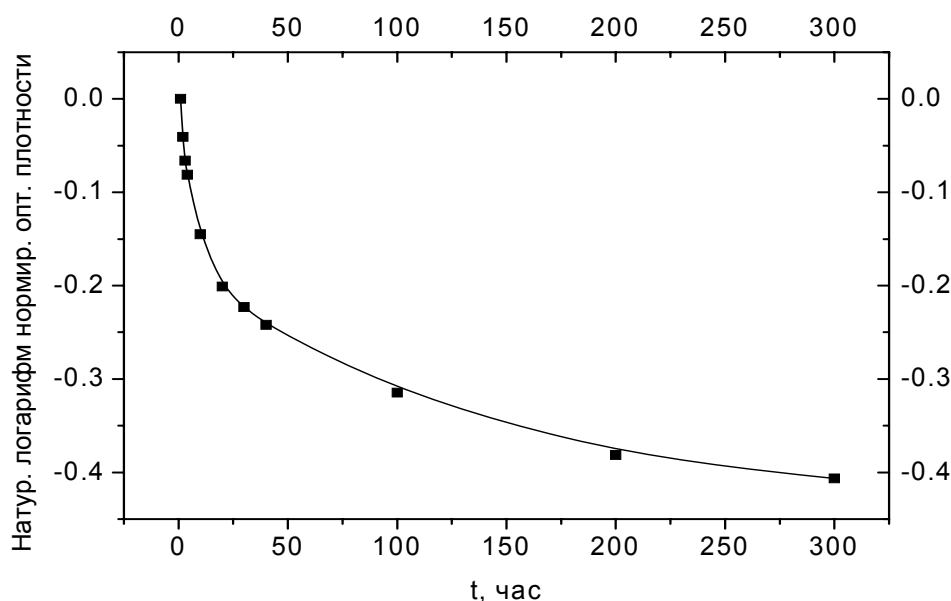


Рис. 10.3. Кинетика релаксации радиационной окраски при 2.45, 2.95 и 4.0 эВ стекла  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  в полулогарифмическом масштабе. Толщина образца – 1 мм.

Из рисунка 10.3 хорошо видно, что в полулогарифмическом масштабе релаксационный процесс со временем постепенно замедляется. Во многих случаях подобные релаксационные процессы принято описывать с помощью так называемой дробной экспоненты с использованием уравнения Кольрауша. Применительно к нашему случаю это уравнение может быть записано в следующем виде:

$$\Delta d(t) = \Delta d(0) * \exp(-t/\tau_K)^\beta, \quad (10.3)$$

где  $\tau_K$  – время релаксации Кольрауша, а  $\beta$  есть некий постоянный параметр, лежащий в пределах от 0 до 1. Представляется, однако, что в случае продолжительного облучения величина  $\Delta d(0)$  должна быть с неизбежностью заниженной из-за протекания рекомбинации центров окраски еще в ходе облучения, поэтому, строго говоря, в третьем случае в законе релаксации наведенного поглощения имеется три неизвестных величины:  $\Delta d(0)$ ,  $\tau_K$  и  $\beta$ .

Покажем, как из уравнения Кольрауша можно вывести его модифицированный вариант, который может быть применен для описания кинетики релаксации наведенного поглощения в облученных стеклах. Отметим прежде всего, что имеет смысл рассматривать кинетику релаксации наведенного поглощения не с нулевого, а с некоторого момента времени  $t_l$ , отсчитанного от момента прекращения облучения. Это оправдано потому, что, как правило, между окончанием облучения и началом измерения спектра наведенного поглощения всегда проходит какое-то конечное время. Это тем более оправдано, что во временной шкале облучение чаще всего не может быть представлено мгновенной  $\delta$ -функцией (такой случай реализуется, например, при ядерном взрыве или при импульсном облучении со сверхвысокой мощностью дозы), когда можно считать, что весь ансамбль центров окраски создается в один и тот же момент времени, который и может рассматриваться в качестве нулевого момента для процесса релаксации наведенного поглощения. В обычной практике радиационных экспериментов или испытаний оптических материалов на радиационно-оптическую устойчивость облучение продолжается какое-то время, порой очень значительное, и в течение этого времени на всех стадиях облучения в стекле возникают центры окраски, для которых начальными временными точками отсчета процесса их взаимной рекомбинации следовало бы считать моменты их создания, а вовсе не момент окончания облучения. Иными словами, в случае облучения стекол на установках с конечными значениями мощности экспозиционной дозы неопределенность определения момента  $t = 0$  начала рекомбинационного процесса следует признать равной продолжительности облучения. По этой причине к моменту начала измерения кинетики релаксации величина  $\Delta d(0)$  уже оказывается заниженной, вследствие чего в выражение (10.3) в качестве исходной величины наведенного поглощения

следует подставить  $\Delta d(0)$ , выраженную через  $\Delta d(t_1)$ , т. е. величину оптической плотности наведенного поглощения в момент времени  $t_1$ :

$$\Delta d(0) = \Delta d(t_1) / \exp[-(t_1/\tau_K)^\beta]. \quad (10.4)$$

Подставив (10.4) в (10.3), получаем уравнение

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * \exp[-(t/\tau_K)^\beta] / \exp[-(t_1/\tau_K)^\beta], \quad (10.5)$$

связывающее величину оптической плотности наведенного поглощения в текущий момент времени  $t$  с таковой в выбранный нами момент времени  $t_1$  начала измерения кинетики релаксации наведенного поглощения.

Проанализируем показатели экспонент. Обычно  $\tau_K \gg t$ , поэтому даже несмотря на то, что  $\beta < 1$ , оба показателя могут быть много меньше единицы. Это позволяет разложить экспоненты в ряд и ограничиться только двумя первыми членами разложения:

$$\exp[-(t/\tau_K)^\beta] \approx 1 - (t/\tau_K)^\beta, \quad (10.6)$$

$$\exp[-(t_1/\tau_K)^\beta] \approx 1 - (t_1/\tau_K)^\beta. \quad (10.7)$$

В свою очередь  $(t/\tau_K)^\beta$  и  $(t_1/\tau_K)^\beta$  можно представить в виде экспонент с показателями, равными  $\beta * \ln(t/\tau_K)$  и  $\beta * \ln(t_1/\tau_K)$ , соответственно. Разложив эти экспоненты в ряд и опять ограничившись только первыми двумя членами, получим

$$\exp[\beta * \ln(t/\tau_K)] \approx 1 + \beta * \ln(t/\tau_K), \quad (10.8)$$

$$\exp[\beta * \ln(t_1/\tau_K)] \approx 1 + \beta * \ln(t_1/\tau_K). \quad (10.9)$$

После подстановки (10.8) и (10.9) в выражения (10.6) и (10.7) последние приобретают вид:

$$\exp[-(t/\tau_K)^\beta] \approx -\beta * \ln(t/\tau_K), \quad (10.10)$$

$$\exp[-(t_1/\tau_K)^\beta] \approx -\beta * \ln(t_1/\tau_K), \quad (10.11)$$

и тогда для (10.5) будет справедлива следующая запись:

$$\begin{aligned} \Delta d(t) &= \Delta d(t_1) * [-\beta * \ln(t/\tau_K)] / [-\beta * \ln(t_1/\tau_K)] = \\ &= \Delta d(t_1) * \ln(t/\tau_K) / \ln(t_1/\tau_K) = \Delta d(t_1) * [\ln t - \ln \tau_K] / [\ln t_1 - \ln \tau_K]. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Но поскольку  $\ln \tau_K > \ln t$  (и  $\ln t_1$ ), то (10.12) можно переписать в виде:

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * [\ln \tau_K - \ln t] / [\ln \tau_K - \ln t_1]. \quad (10.13)$$

Вынеся  $\ln \tau_K$  в числителе и знаменателе за скобки, получим

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * (1 - \ln t / \ln \tau_K) / (1 - \ln t_1 / \ln \tau_K). \quad (10.14)$$

В знаменателе дроби этого выражения стоит постоянная величина  $(1 - \ln t_1 / \ln \tau_K)$ , которая при  $t_1 = 1$  обращается в 1, тогда (10.14) может быть преобразовано в следующее равенство:

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * (1 - \ln t / \ln \tau_K) = \Delta d(t_1) * (1 - \lg t / \lg \tau_K). \quad (10.15)$$

В уравнении (10.15)  $1 / \lg \tau_K$  есть величина постоянная, обозначим ее через  $\alpha$  и тогда окончательно получим модифицированный вариант уравнения Кольрауша для случая релаксации радиационной окраски облученных стекол:

$$\Delta d(t) = \Delta d(t_1) * (1 - \alpha \lg t) = \Delta d(t_1) * (1 - \lg t^\alpha), \quad (10.16)$$

Если величину  $\Delta d(t_1)$  нормировать на 1, то (10.16) приобретет более простой вид:

$$\Delta d(t)_{\text{норм}} = (1 - \lg t^\alpha). \quad (10.17)$$

Из этого выражения следует, что  $t$  не может быть равным нулю, поскольку логарифма нуля не существует. Как мы помним, мы пришли к невозможности равенства текущего времени нулю из совсем других соображений.

Использование именно этого выражения для графического представления кинетики релаксации наведенного поглощения облученных стекол дает возможность легко находить величину параметра скорости релаксации  $\alpha$ , которая позволяет однозначно описать пост-радиационное поведение радиационной окраски стекол. Рис. 10.4 демонстрирует возможности использования модифицированного уравнения Кольрауша для описания релаксации наведенного поглощения на примере кальциевометафосфатного стекла. Как следует из этого рисунка, параметр  $\alpha$  скорости релаксации радиационной окраски равен 0.135, причем независимо от того, в каком участке спектра наведенного поглощения производилось измерение кинетики релаксации радиационной окраски. Это означает, что за каждую временную декаду интенсивность радиационной окраски в широком спектральном диапазоне в названном стекле уменьшается на 13.5 %. Указанный пример убедительно показывает, что релаксацию наведенного поглощения в облученных стеклах действительно можно характеризовать одним-единственным параметром, роль которого играет параметр  $\alpha$ .

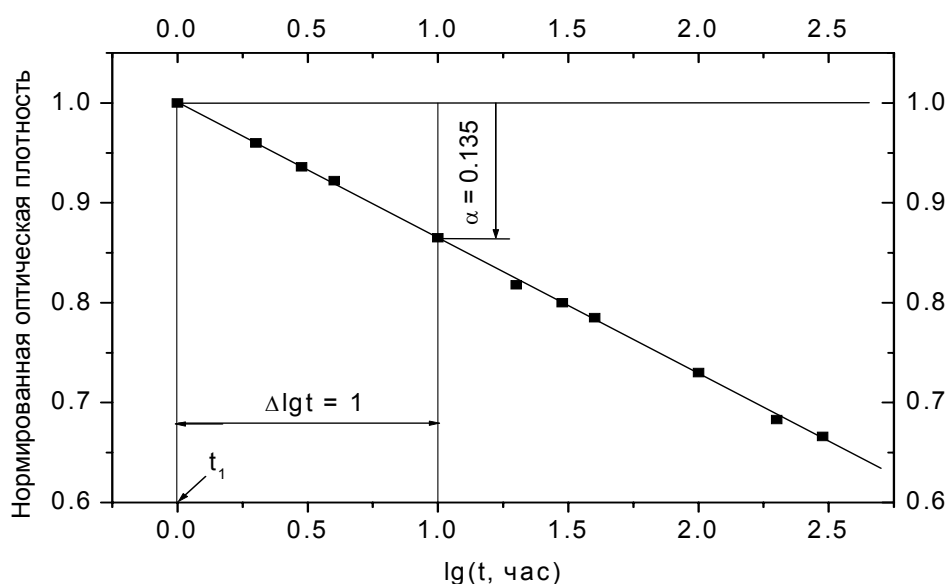


Рис. 10.4. Аппроксимация кинетики релаксации радиационной окраски при 2.45, 2.95 и 4.0 эВ стекла  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  модифицированным уравнением Кольрауша.

### 10.3. Закономерности пост-радиационных процессов в облученных стеклах

Анализ результатов исследования стабильности радиационной окраски широкого ряда стекол позволяет выявить ряд факторов, оказывающих влияние на скорость релаксации наведенного поглощения и на графическое представление ее кинетики. К этим факторам применительно к стеклу одного и того же состава или одной и той же марки относятся: 1). энергия квантов  $E_i$  в пределах спектра наведенного поглощения, для которой производится регистрация зависимости  $\Delta d(lgt)$ ; 2). продолжительность (экспозиционная доза) облучения; 3). наличие или отсутствие элементов переменной валентности в составе стекла. Рассмотрим действие этих факторов по очереди.

**Спектральная зависимость скорости релаксации радиационной окраски.** Напомним, что при описании релаксации наведенного поглощения в кальциевометафосфатном стекле (рис. 10.1 – 10.4) мы отмечали, что скоростной параметр  $\alpha$  релаксации радиационной окраски был одним и тем же для трех разных значений  $E_i$ . В этом случае спектр наведенного поглощения не меняет своей формы в ходе рекомбинационного уменьшения интенсивности окраски. Следует, однако, заметить, что доля стекол, характеризующихся таким свойством, не очень велика. Большинству изученных стекол присуще другое свойство, а именно зависимость скорости релаксации наведенного поглощения от величины  $E_i$ . Чтобы более наглядно продемонстрировать это свойство, обратимся к примеру модельного натриевокальциевосиликатного стекла состава  $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ , которое фактически является основой многих оптических стекол типа кронов и закономерности радиационных процессов в котором изучены достаточно полно. Как следует из рис. 10.5, спектр наведенного поглощения этого стекла, измеренный через 1 час 45 минут после прекращения рентгеновского облучения, продолжавшегося 24 часа, имеет хорошо выраженную структуру. В этом спектре можно выделить хорошо известные полосы поглощения собственных дырочных центров окраски с максимумами приблизительно при 2.0, 2.8 и 4.1 эВ и полосу поглощения собственных электронных центров окраски с максимумом при 5.3 эВ. В отличие от только что упоминавшегося кальциевометафосфатного стекла в натриевокальциевосиликатном стекле (рис. 10.6) релаксация радиационной окраски, измеренная в разных участках спектра наведенного поглощения, происходит с разными скоростями. Это означает, во-первых, что каждый тип центров окраски характеризуется своей стабильностью и своим временем жизни, а, во-вторых, что спектр наведенного поглощения со временем будет менять не только свою амплитуду, но и форму (структуру). Поэтому для повышения надежности прогнозирования пост-радиационного поведения

радиационной окраски стекол в рабочей области спектра не достаточно знать спектр наведенного поглощения, измеренный сразу после облучения, необходимо проводить измерения его формы и интенсивности для разных моментов времени.

**Зависимость скорости релаксации радиационной окраски от длительности (дозы) облучения.** При исследовании влияния длительности (дозы) облучения на кинетику релаксации радиационной окраски облученных стекол было обнаружено два явления, заслуживающих внимания. Оказалось, что при увеличении продолжительности облучения одного и того же стекла, во-первых, изменяется вид графика  $\Delta d = f(lgt)$ , а, во-вторых, ускоряется процесс релаксации наведенного поглощения. Остановимся на рассмотрении этих явлений более подробно.

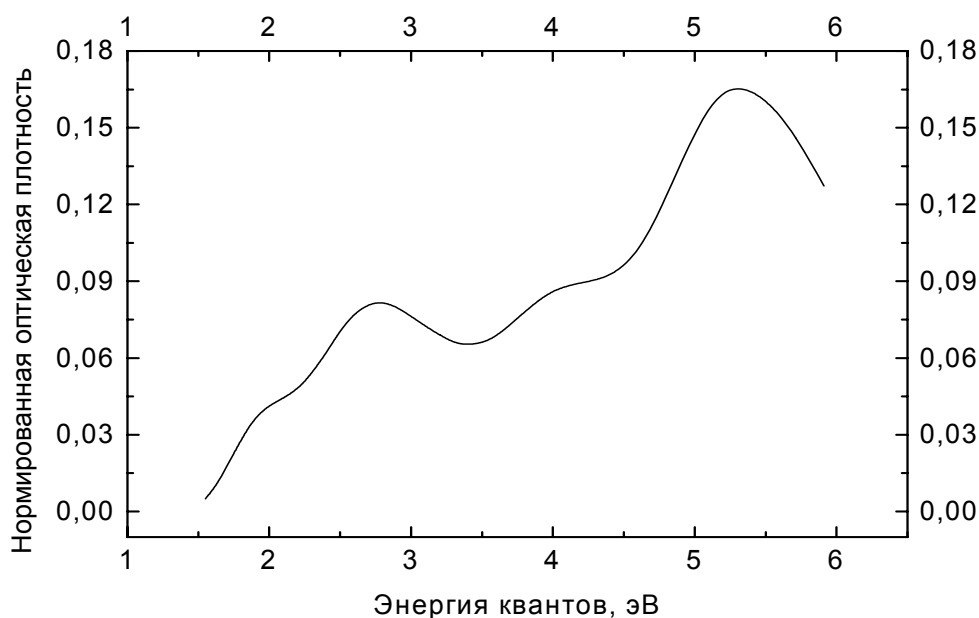


Рис. 10.5. Спектр наведенного поглощения натриевокальциево-силикатного стекла, измеренный через 1 час 45 минут после окончания рентгеновского облучения в течение 24 часов. Толщина образца 2 мм.

На рис. 10.6 представлены релаксационные кривые, измеренные в разных участках спектра наведенного поглощения натриевокальциево-силикатного стекла, облученного в течение 24 часов рентгеновскими квантами. На всех трех приведенных кривых отчетливо наблюдаются изломы, проявляющиеся примерно через 30 часов после конца облучения. Для каждой релаксационной кривой величина параметра скорости релаксации  $\alpha_1$  в промежутке времени от  $t_1$  до 30 часов оказывается заметно меньше значения параметра  $\alpha_2$  на последующих стадиях рекомбинационного процесса, т. е. при  $t > 30$  часов. В то же самое время,

как оказалось, после более короткого облучения (5 часов) кинетические кривые исследуемого модельного силикатного стекла не демонстрируют никаких изломов. Что же касается величин параметра скорости релаксации в этом случае, то для каждой из трех кинетических кривых они равны соответствующим величинам  $\alpha_2$ .

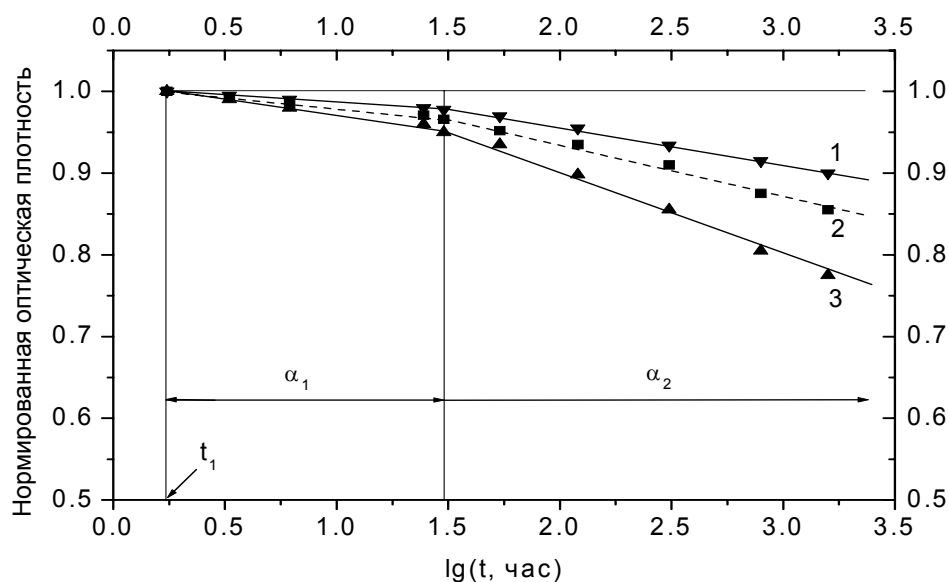


Рис. 10.6. Кинетические кривые релаксации радиационной окраски модельного натриевокальциевосиликатного стекла при 4.1 и 5.0 (1), 2.0 (2) и 2.8 (3) эВ после рентгеновского облучения в течение 24 часов.

Если сопоставлять стекла разных составов и марок по наличию точек излома на зависимостях  $\Delta d = f(\lg t)$ , то они делятся на две группы. Для стекол первой группы характерно наличие названных точек излома, стекла второй группы никаких точек излома не обнаруживают даже при достаточно большой продолжительности облучения. У некоторых стекол график зависимости  $\Delta d = f(\lg t)$  для одной энергии регистрации имеет излом, а для другой — нет.

При варьировании дозы облучения наблюдается и второе явление — ускорение процесса релаксации наведенного поглощения с ростом экспозиционной дозы. Масштаб этого явления демонстрирует рис. 10.7 на примере стекла ЛК105. Как следует из этого рисунка, увеличение дозы облучения от  $3 \cdot 10^4$  (верхняя кривая) до  $10^6$  (нижняя кривая) Р приводит к возрастанию параметра скорости релаксации от 0.035 до 0.082. Аналогичным образом ведет себя стекло К108: рост дозы облучения от  $10^4$  до  $10^6$  Р оборачивается изменением величины  $\alpha$  от 0.089 до 0.26 (рис. 10.8). Такой сильной зависимостью параметра скорости релаксации радиационной окраски от экспозиционной дозы облучения стекла ЛК105 и К108 заметно отличаются от упоминавшегося ранее модельного

натриевокальциевосиликатного стекла, параметр скорости релаксации наведенного поглощения которого остается тем же самым при изменении дозы в несколько раз.

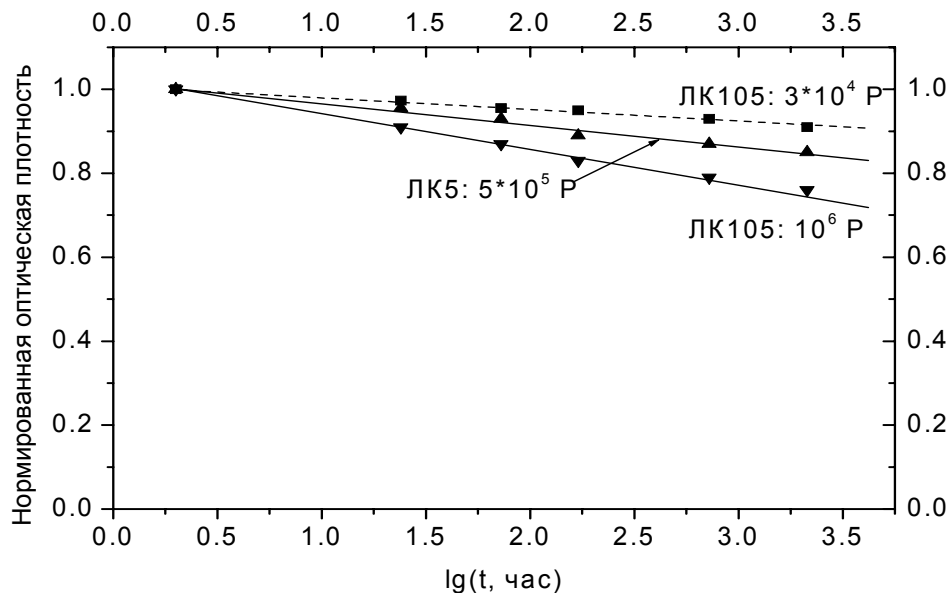


Рис. 10.7. Кинетические кривые релаксации радиационной окраски при 2.5 и 3.1 эВ стекол ЛК5 и ЛК105 после облучения разными дозами.

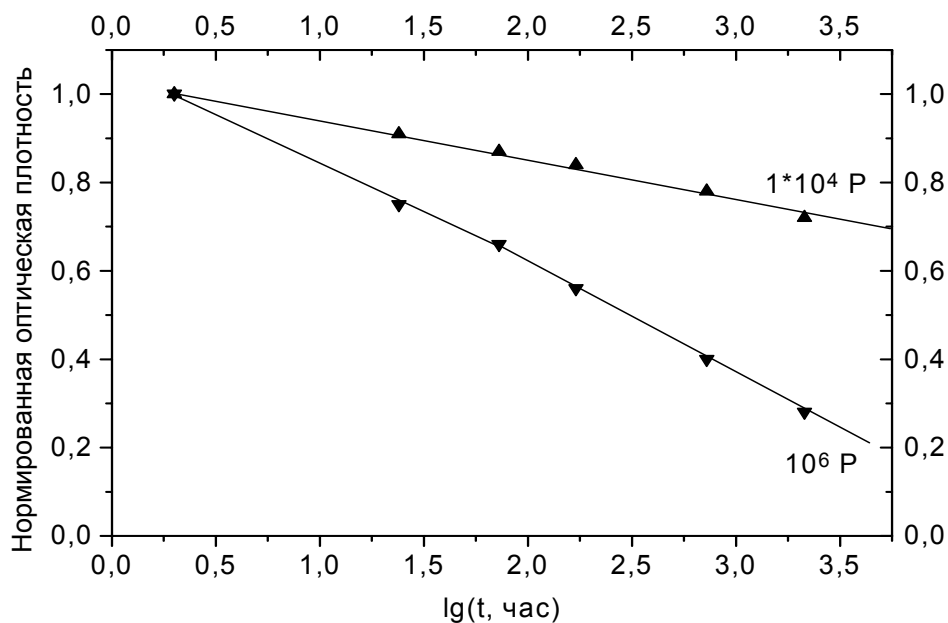


Рис. 10.8. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.5 эВ стекла К108 после  $\gamma$ -облучения разными дозами.



**Влияние церия на спектры и кинетику релаксации радиационной окраски стекол.** При исследовании оптических стекол одинаковых марок, отличающихся друг от друга наличием или отсутствием оксида церия в их составах, выясняется, что церий оказывает влияние на скорость пост-радиационного рекомбинационного обесцвечивания облученных стекол. При этом для всех исследованных пар стекол-аналогов действие церия качественно одно и то же: релаксация наведенного поглощения в стеклах с церием протекает существенно быстрее, чем в стеклах без него (рис. 10.7, 10.9).

Проанализируем представленные закономерности релаксации радиационной окраски, начав анализ с обсуждения вопроса о пригодности модифицированного уравнения Кольрауша для аналитического описания и графического представления кинетики релаксации наведенного поглощения в облученных стеклах.

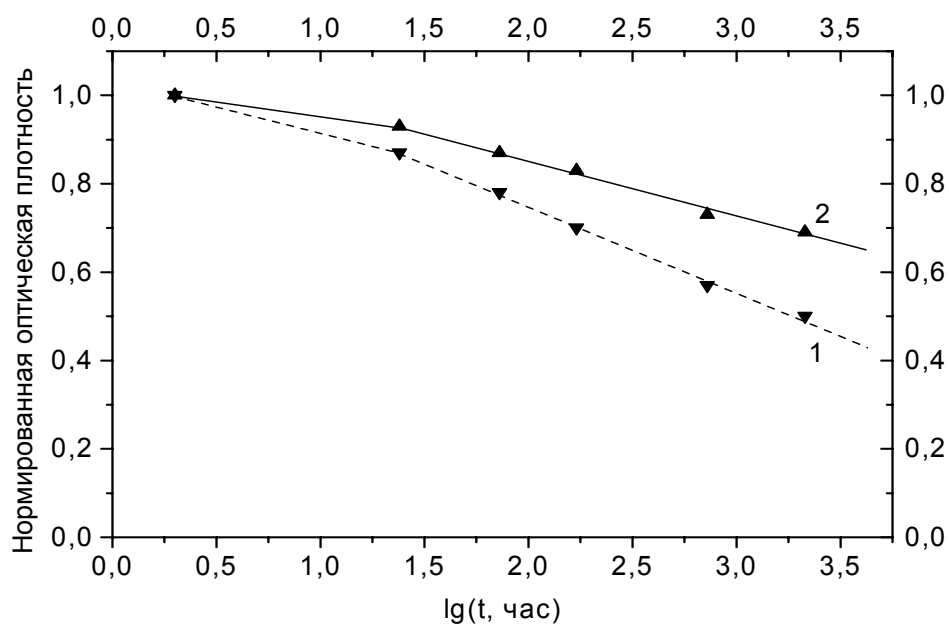


Рис. 10.9. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.5 эВ стекло БФ101 (1) и БФ1 (2) после  $\gamma$ -облучения дозами  $10^6$  и  $5 \cdot 10^5$  Р, соответственно.

Как отмечалось, зависимость величины оптической плотности наведенного поглощения от логарифма времени, отсчитываемого от момента окончания облучения стекла, представляется спадаящей прямой линией. Тангенс угла наклона этой прямой, величина которого легко определяется из графика  $\Delta d = f(\lg t)$ , фактически является единственным параметром, с помощью которого можно охарактеризовать скорость изотермического обесцвечивания радиационной окраски облученных стекол. При переходе от стекла к стеклу параметр  $\alpha$  изменяется в широких пределах (от 0.075

для стекла ЛК5 до 0.40 для стекла БФ121). При этом, как это видно, например, из рис. 10.10, кинетика релаксации наведенного поглощения при временах  $t > t_1$  хорошо описывается прямой линией при уменьшении оптической плотности по крайней мере на порядок, т. е. в достаточно большом динамическом диапазоне. Это говорит об оправданности исключения из рассмотрения отброшенных нами членов разложения экспонент в ряды (выражения 10.6 – 10.9).

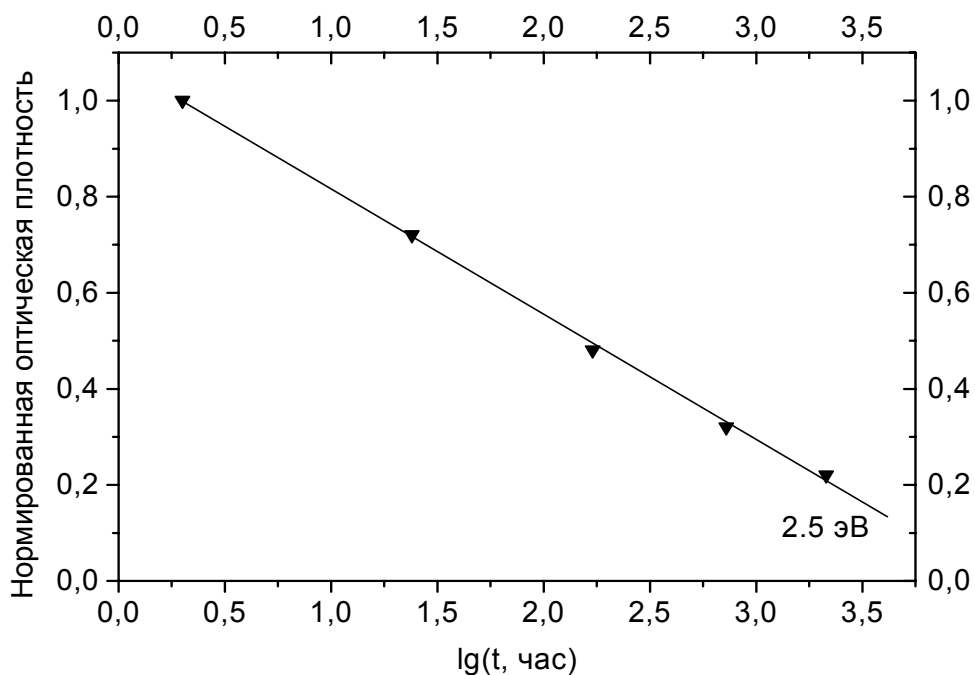


Рис. 10.10. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.5 эВ стекла Ф104 после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^6$  Р.

Данные о значениях параметра скорости релаксации радиационной окраски типовых оптических и радиационно-стойких стекол серии 100 приведены в табл. 10.1 и 10.2, соответственно. Они определены при комнатной температуре для диапазона больших времен наблюдения, поскольку, как уже отмечалось, только параметр  $a_2$  можно рассматривать как внутреннюю характеристику облученного стекла. Представляется, что наряду с величинами оптической плотности наведенного поглощения при разных дозах облучения параметр скорости релаксации мог бы рассматриваться в качестве важнейшей характеристики стекла при решении вопроса об его использовании в оптических приборах, предназначенных для работы в радиационных полях. Разумеется, в связи с этим было бы интересно проводить измерение кинетики обесцвечивания облученных стекол в пределах не одного, а хотя бы двух динамических порядков уменьшения величины оптической плотности наведенного

поглощения. Следует, правда, отдавать себе отчет в том, что подобные измерения потребуют увеличения времени измерений на несколько порядков в силу логарифмического масштаба временной шкалы. Конечно, процесс изотермической релаксации наведенного поглощения можно ускорить, проводя эксперименты по обесцвечиванию стекол при повышенных температурах, чтобы установить ширину динамического диапазона применимости модифицированного уравнения Кольрауша. Кроме того, несомненный интерес представляет также проверка возможности использования модифицированного уравнения Кольрауша для описания кинетики обесцвечивания облученных стекол и на промежутке времени от 0 до  $t_1$ . Из-за своей масштабности эти проблемы не затрагивались в рамках настоящей работы, однако их высокая актуальность может послужить основанием для постановки последующих исследовательских работ.

Таблица 10.1. Параметр  $\alpha_2$  скорости релаксации наведенного поглощения при  $\lambda = 560$  нм типовых оптических стекол после облучения дозой  $5 \cdot 10^5$  Р.

Стекло	$\alpha_2$	Стекло	$\alpha_2$
ЛК5	0.075	БФ21	0.235
К8	0.120	ТБФ4	0.240
ФК14	0.215	ЛФ5	0.225
БК6	0.230	Ф4	0.260
ТК20	0.245	ТФ3	0.320
СТК19	0.210	ОФ3	0.225

Таблица 10.2. Параметр  $\alpha_2$  скорости релаксации наведенного поглощения при  $\lambda = 500$  нм типовых радиационно-стойких стекол серии 100 после облучения дозой  $1 \cdot 10^6$  Р.

Стекло	$\alpha_2$	Стекло	$\alpha_2$
ЛК105	0.110	БФ121	0.400
К108	0.260	ЛФ105	0.225
БК106	0.315	Ф104	0.235
ТК120	0.265	ТФ103	0.225
КФ106	0.170	ОФ101	0.135

Ранее указывалось на наличие излома на релаксационных кривых некоторых стекол, имеющего место после их продолжительного облучения. Одной из возможных причин этого, как нам представляется, может служить то, что часть центров окраски противоположных знаков,

образовавшихся на начальных стадиях облучения, успевает вступить в рекомбинацию еще в процессе набора дозы, вследствие чего к моменту времени  $t_1$  начала регистрации релаксационных кривых распределение ансамбля центров окраски по временам жизни оказывается обедненным наименее стабильными центрами, т. е. центрами с меньшими временами жизни. Разумеется, если бы стекло облучалось коротким, но мощным импульсом с той же экспозиционной дозой, что и в случае продолжительного облучения с низкой мощностью дозы, то такие короткоживущие центры участвовали бы в процессе рекомбинации на начальных этапах регистрации кривых  $\Delta d = f(lgt)$ . Поскольку, однако, обычно реализуется не первый, а второй из двух упомянутых режимов облучения, постольку наклон релаксационных кривых на начальном этапе их регистрации (участок 1 на рис. 10.6) определяется более долгоживущими центрами. Анализируя релаксационные кривые после продолжительного облучения, можно сказать, что излом на релаксационных кривых приходится в среднем на момент времени, отстоящий от момента прекращения облучения на время, примерно равное длительности облучения. В случае  $\gamma$ -облучения при мощности экспозиционной дозы в  $10^4$  Р/час доза в  $10^6$  Р набирается за 100 часов, поэтому по истечении этого времени выбывшими из игры могут оказаться все центры окраски с временами жизни до 100 часов. Поскольку, однако, в каждом типе стекол распределение пар рекомбинирующих центров окраски по временам жизни характеризуется своей шириной, то и степень влияния продолжительности облучения на вид кривых релаксации наведенного поглощения у каждого стекла и для каждого типа центров окраски своя. Кроме того, у разных стекол может различаться не только ширина распределения, но и величина времени жизни радиационной окраски, отвечающая максимуму распределения центров окраски по средней продолжительности жизни. У одних стекол радиационная окраска очень стабильна, как, например, у стекол ЛК5 и ЛК105 (рис. 10.7), в силу чего степень влияния длительности облучения на вид кинетики релаксации наведенного поглощения очень мала. В отличие от этого для стекол с менее стабильной окраской это влияние может быть очень существенным.

Представляется, что отмеченный нами эффект влияния времени облучения на вид кинетики релаксации наведенного поглощения в стеклах и на ее скорость на разных стадиях пост-радиационного рекомбинационного процесса очень важен для случая продолжительного нахождения стекол в радиационных полях с малой мощностью дозы. Такой случай реализуется, например, в космическом пространстве. Понятно, что для повышения надежности прогнозирования поведения оптических приборов в космосе нужна информация как о величине оптической плотности радиационной окраски, наводимой за время нахождения изделия из стекла в открытом космосе, так и о стабильности

образующихся центров окраски. Такая информация может быть получена или в реальных условиях космоса, или на Земле с использованием специализированных облучательных установок. Во втором случае экспериментальные условия важно приблизить к реальным по таким параметрам, как мощность экспозиционной дозы, сама доза, продолжительность облучения.

Рис. 10.7 и 10.8 отражают, как мы видели, еще одну сторону влияния дозы (или иными словами – продолжительности облучения) на скорость релаксации радиационной окраски в стеклах ЛК105 и К108, соответственно. Что касается стекла К108, то радиационные процессы в нем достаточно хорошо изучены. Так, известно, что на начальных стадиях облучения значительная доля электронов, генерируемых в матрице стекла излучением, захватывается ионами  $Fe^{3+}$ , всегда присутствующими в промышленных оптических стеклах на примесном уровне. Образующиеся при таком радиационно-стимулированном восстановлении железа примесные электронные центры окраски  $(Fe^{3+})^-$  термически очень стабильны и при комнатной температуре не принимают никакого участия в рекомбинационных процессах, которые приводили бы к уменьшению интенсивности поглощения собственных дырочных центров окраски. Наблюдаемое же на опыте обесцвечивание стекла К108 после облучения его дозой в  $10^4$  Р (кривая 1 на рис. 10.8) вызвано рекомбинацией собственных дырочных центров окраски с теми собственными электронными центрами, которые в небольших количествах все же возникли в стекле наряду с названными примесными электронными центрами на железе. При увеличении дозы на два порядка доля собственных электронных центров окраски в общем ансамбле электронных центров становится преобладающей, что и проявляется в ускорении рекомбинационного процесса (кривая 2 на рис. 10.8). По-видимому, такие же процессы разыгрываются и в стекле ЛК105 при изменении экспозиционной дозы в тридцать с небольшим раз.

Радиационно-стимулированное восстановление железа имеет место и в стеклах флинтной группы. Это означает, что зависимость скорости релаксации радиационной окраски от дозы облучения, аналогичная таковой для стекол К108 и ЛК105, наблюдается и для силикатных стекол флинтной группы. В отличие от силикатных фосфатные стекла, как представляется, не должны демонстрировать такой зависимости, поскольку, как показано автором пособия, ионы  $Fe^{3+}$  в них не склонны к радиационно-стимулированному восстановлению. Представляется, что получение надежного экспериментального подтверждения высказанных предположений о пост-радиационном поведении скорости релаксации наведенного поглощения в силикатных флинтных стеклах и стеклах фосфатной системы при варьировании экспозиционной дозы облучения в широких пределах требует постановки отдельного исследования.

Теперь остановимся на вопросе об ускорении процесса релаксации наведенного поглощения при введении в стекло церия. Факт этот уже отмечался и ранее, однако механизм подобного действия церия до конца не ясен и по сей день. За счет радиационно-стимулированного окисления, протекающего по схеме  $\text{Ce}^{3+} + h^+ \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^+$ , где символом  $h^+$  обозначена дырка, ионы церия подавляют образование собственных дырочных центров окраски, которые в основном и обуславливают радиационное окрашивание стекла в видимой области спектра. Радиус действия каждого иона  $\text{Ce}^{3+}$  в натриевокальциевосиликатном стекле составляет величину порядка 2.6 – 3.0 нм. Это означает, что, если дырка создается в пределах такого расстояния от иона  $\text{Ce}^{3+}$ , то вероятность ее захвата названным ионом очень велика. В этих условиях собственные дырочные центры окраски могут образовываться только дырками, которые рождаются вне сферы действия иона церия или которые способны преодолевать лишь незначительные расстояния от места своего рождения до места захвата. Последний случай справедлив для дырок, энергия которых в момент рождения мала. Можно предположить, что именно такие дырки с низкой стартовой энергией захватываются не ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , а собственными ловушками, приводя к образованию собственных дырочных центров окраски. Разумеется, электроны в ходе термализации тоже “пробегают” от общего с дырками места рождения определенные расстояния, прежде чем они захватятся на электронных акцепторах. Тем не менее есть основания полагать, что средние расстояния между электронными и дырочными центрами окраски в стеклах с церием оказываются меньше таковых в стеклах без церия. А если это так, то скорость рекомбинации собственных электронных и собственных дырочных центров окраски должна возрасти при введении в состав стекла церия. Данное объяснение нельзя признать строго доказанным, скорее это пока лишь гипотеза, требующая дополнительной экспериментальной проверки.

#### **10.4. Влияние температуры на стабильность радиационной окраски в стеклах**

Для выявления степени влияния температуры на скорость релаксации радиационной окраски группой исследователей под руководством автора были изучены оптические стекла Ф4 и ТФ1, а также радиационно-стойкие стекла ТФ101 и ЛК105. Такой выбор объектов исследования был обусловлен несколькими причинами. Во-первых, некоторые из них представляли наименее исследованные с точки зрения радиационных процессов стекла оптического каталога (стекла флинтовой группы). Во-вторых, стекла в паре ТФ1 – ТФ101 отличаются друг от друга наличием в составе стекла ТФ101 протекторной добавки  $\text{CeO}_2$ . В-третьих, стекла флинтовой группы характеризуются сравнительно высокой, а

стекло ЛК105 – очень низкой скоростью релаксации наведенной радиационной окраски.

Кинетические кривые релаксации наведенного поглощения измерялись в двух разных режимах прогрева. В первом случае изучалась серия из 4 облученных образцов флинтových стекол каждой марки, один из которых не подвергался никакому прогреву, второй прогревался в течение 20 минут в муфельной печи при 50, третий – при 100 и четвертый – при 150 °С, после чего измерения релаксационных кривых  $\Delta d_{\text{норм}}(lgt)$  производилось при комнатной температуре для разных участков спектра наведенного поглощения. Во втором случае исследовались образцы стекла ЛК105, которые подвергались многократным кратковременным прогревам при заданной температуре и после каждого прогрева измерялись значения оптической плотности наведенного поглощения при комнатной температуре, по которым строилась зависимость нормированной величины оптической плотности наведенного поглощения от логарифма суммарного времени пребывания образца в муфельной печи. Особенностью этих экспериментов со стеклом ЛК105 было то, что оно было облучено 13 месяцев назад и все это время выдерживалось в темноте при комнатной температуре. Из линейного характера зависимости  $\Delta d_{\text{норм}} = f(lgt)$  следует, что число актов рекомбинации в единицу времени через указанные 13 месяцев на несколько порядков ниже, чем сразу после облучения. По этой причине можно было считать, что за время каждого измерения (~5 минут) в промежутке между двумя последовательными прогревами значение остаточного наведенного поглощения оставалось неизменным, так что при построении релаксационных кривых можно было суммировать не все время, прошедшее после облучения, а только время пребывания образца в муфельной печи.

После каждого прогрева образцы контролировались с помощью микроскопа с целью выявления трещин на их поверхности или деформаций их геометрии. Отжиг облученных стекол намеренно производился при не очень высоких температурах, чтобы обеспечить сохранность поверхности и формы образцов (это требование приобретает особую значимость в случае отжига элементов реальных оптических приборов, подвергшихся облучению).

А теперь остановимся на рассмотрении полученных результатов.

***Влияние кратковременного прогрева облученных стекол на кинетику релаксации наведенного поглощения при комнатной температуре.*** На рис. 10.11 приведены кривые релаксации наведенной окраски стекла Ф4, измеренные при 2.86 эВ после облучения дозой  $4 \cdot 10^4$  Р. Из рисунка следует, что, как в отсутствие прогрева (кривая 1), так и после прогрева при разных температурах (кривые 2 и 3) кинетика

релаксации наведенного поглощения хорошо описывается прямыми линиями. В то же время следует отметить, что все кинетические кривые рис. 10.10 отчетливо демонстрируют изломы при  $lgt = 1.395$ . Значения параметра скорости релаксации  $\alpha$  при этом, как видно из рис. 10.10, с ростом температуры прогрева несколько уменьшаются, что свидетельствует о замедлении процесса релаксации наведенного поглощения после прогрева (кривые 2 и 3) облученного стекла по сравнению с таковым в непрогретом стекле (кривая 1). Отмеченные закономерности наблюдаются и при регистрации кинетических кривых в других участках спектра наведенного поглощения.

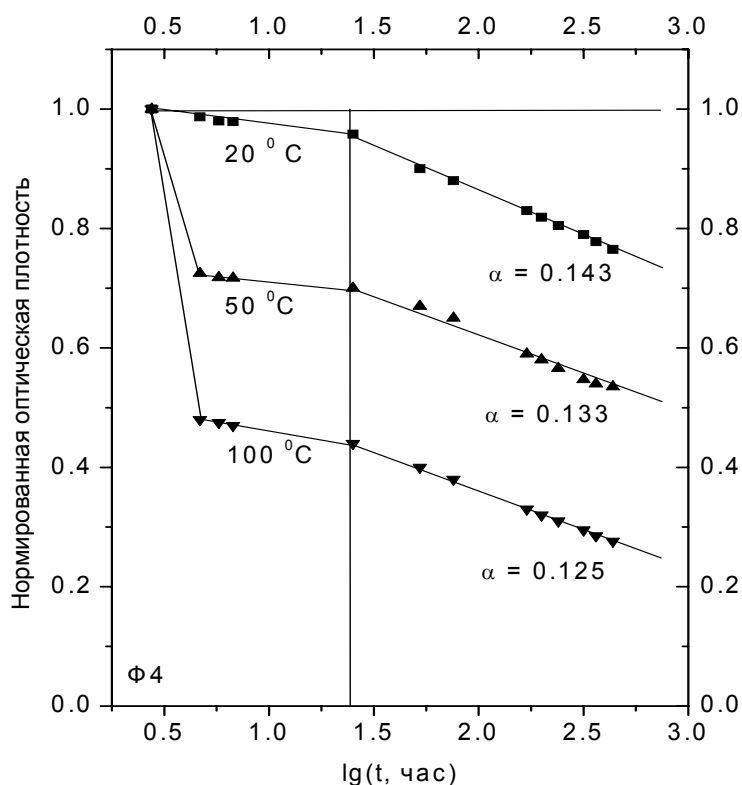


Рис. 10.11. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле Ф4 при комнатной температуре в отсутствие (1) и после прогрева в течение 20 минут при 50 (2) и 100 (3) °С. Экспозиционная доза:  $4 \cdot 10^4$  Р.

На рис. 10.12 показаны релаксационные кривые стекла ТФ1, облученного при дозе  $4 \cdot 10^4$  Р, измеренные при 2.86 эВ (рис. 3.4). Как видно из этого рисунка, ни одна из релаксационных кривых не демонстрирует никаких изломов. Как и в случае стекла Ф4, кратковременный одноразовый прогрев приводит к уменьшению величины оптической плотности (чем больше температура прогрева, тем больше спад), но замедляет скорость релаксации оставшегося наведенного облучением поглощения (параметр скорости релаксации  $\alpha$  уменьшается с



ростом температуры прогрева: при комнатной температуре  $\alpha = 0.114$ , а после прогрева при 50, 100 и 150 °С значения  $\alpha$  равны 0.082, 0.073 и 0.066, соответственно).

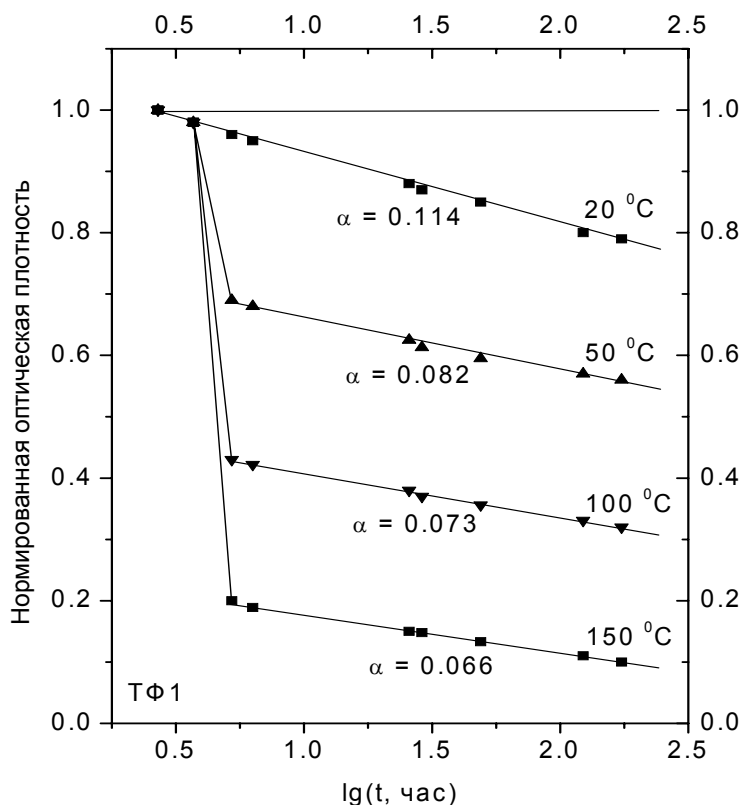


Рис. 10.12. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле ТФ1 при комнатной температуре в отсутствие (1) и после прогрева в течение 20 минут при температурах, °С: 50 (2), 100 (3) и 150 (4). Экспозиционная доза:  $4 \cdot 10^4$  Р.

На рис. 10.13 приведены кривые релаксации наведенного поглощения при 2.86 эВ стекла ТФ101, измеренные после облучения дозой  $5 \cdot 10^5$  Р. Кривые релаксации представляют собой спадающие прямые, угол наклона которых увеличивается после прогрева образцов, что говорит о замедлении процесса релаксации радиационной окраски в тем большей степени, чем больше температура прогрева.

Анализ результатов экспериментов, представленных на рис. 10.110 – 10.13, показывает, что даже кратковременный прогрев при температурах, не превышающих 150 °С, приводит к заметному снижению величины оптической плотности наведенного поглощения. Для стекол ТФ1 и ТФ101 этот тезис хорошо подтверждается рис. 10.14. Вместе с тем рис. 10.14, построенный по данным рис. 10.12 и 10.13, отражает тот факт, что относительное влияние температуры на оптическое стекло и его

радиационно-стойкий аналог различно. Так, из рис. 10.14 видно, что в стекле ТФ1 термостимулированное уменьшение величины  $\Delta d$  превышает таковое для стекла ТФ101. Аналогичное соотношение наблюдается и для флинтовых стекол других марок (см. табл. 10.1 и 10.2). Как следует из указанных таблиц, этим флинтовые стекла отличаются от стекол кроновой группы. Природа такого поведения флинтовых стекол с церием и без него пока не ясна.

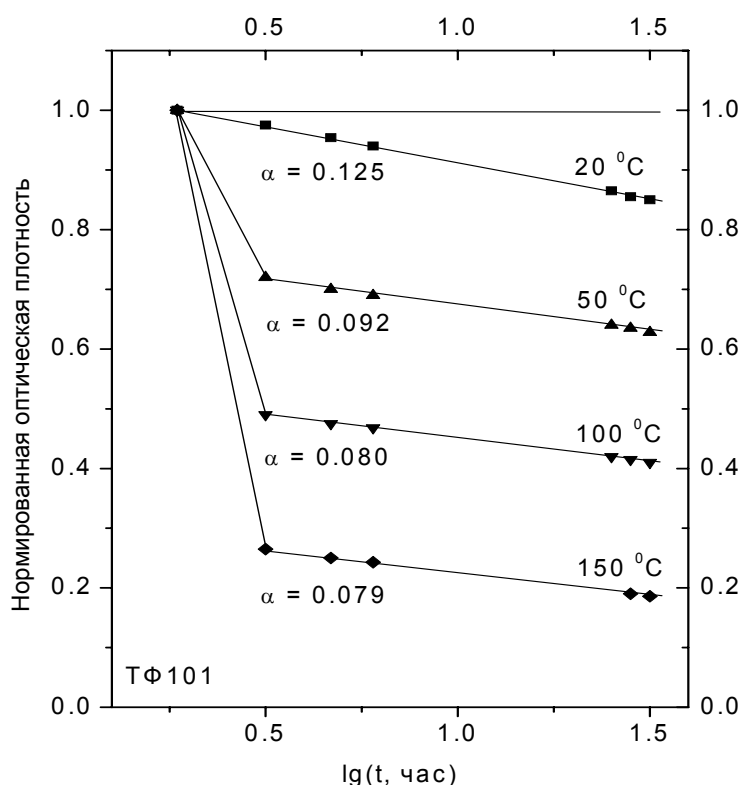


Рис. 10.14. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле ТФ101 при комнатной температуре в отсутствие (1) и после прогрева в течение 20 минут при температурах, °С: 50 (2) и 100 (3) и 150 (4). Экспозиционная доза:  $5 \cdot 10^5$  Р.

Далее, если продлить кинетические кривые, представленные на рис. 10.11 и 10.12, до их пересечения с осью абсцисс, то можно определить моменты времени, к которым радиационная окраска при комнатной температуре исчезнет полностью. При этом оказывается, что названные кратковременные прогревы заметно приближают эти моменты времени. Так, например, для стекла Ф4 радиационная окраска при отсутствии прогрева (кривая 1 рис. 10.11) полностью исчезнет через  $480 \cdot 10^4$  дней, тогда как после прогрева при 50 °С (кривая 2) через  $385 \cdot 10^3$  дней, а после прогрева при 100 °С (кривая 3) уже через 379 дней. Аналогично для стекла ТФ1 (рис. 10.12): у непрогретого стекла (кривая 1) окраска исчезнет через

$500 \cdot 10^5$  дней, тогда как у стекла, прогретого при  $50^\circ\text{C}$  (кривая 2), это произойдет через  $280 \cdot 10^5$  дней, у стекла, прогретого при  $100^\circ\text{C}$  (кривая 3), – через  $125 \cdot 10^3$  дней, и, наконец, у стекла, прогретого при  $150^\circ\text{C}$  (кривая 4), – через 22 дня. С учетом сказанного кратковременный прогрев может быть рекомендован для термического обесцвечивания облученных оптических элементов. Если прогрев осуществлять при невысоких температурах, то можно быстро достичь полного обесцвечивания облученных оптических элементов и при этом не нарушить их геометрии и качества полированных поверхностей.

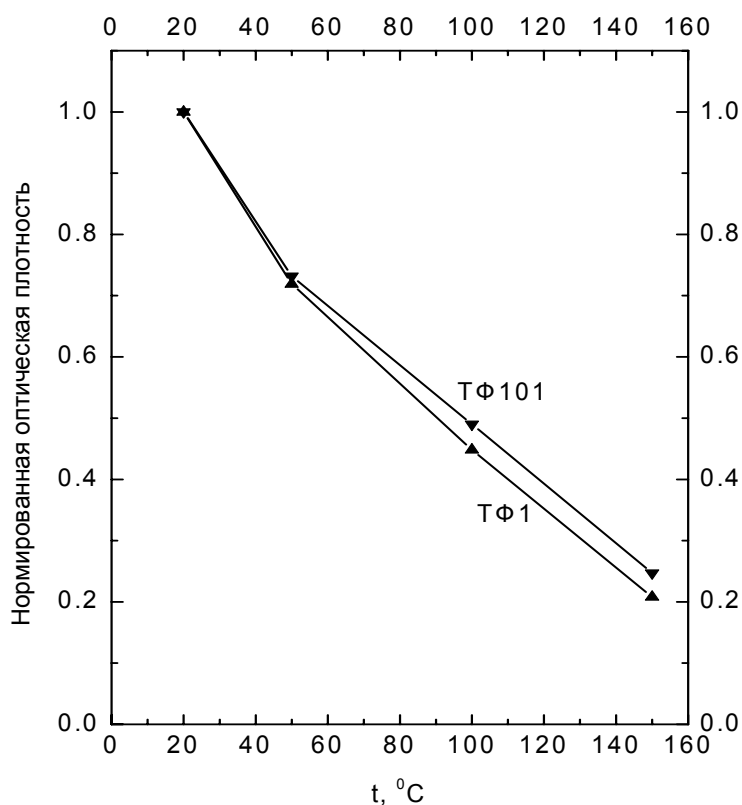


Рис. 10.14. Зависимость нормированной оптической плотности наведенного поглощения при  $E = 2.86$  эВ в стеклах ТФ101 и ТФ1 от температуры прогрева облученных стекол в течение 20 минут.

Как следует из приведенных рисунков, прогрев облученных стекол при температурах в диапазоне  $(50 - 150)^\circ\text{C}$  приводит к последующему замедлению релаксации оставшейся радиационной окраски при комнатной температуре. Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, такое возможно, если в результате прогрева носители зарядов могут мигрировать по соответствующим центрам захвата таким образом, что средние расстояния между электронными и дырочными центрами окраски, вступающими после прогрева стекла в процесс взаимной рекомбинации, возрастают. Во-вторых, замедление релаксационного процесса после

прогрева облученных стекол может быть вызвано имеющимися в стеклах примесями железа. Дело в том, что, как уже отмечалось, ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , захватывая электроны, превращаются в термически очень стабильные примесные центры  $(\text{Fe}^{3+})^-$ . В ходе прогрева облученного стекла разрушаются собственные электронные центры окраски, термическая стабильность которых ниже, чем у названных примесных центров, и относительная доля примесных электронных центров  $(\text{Fe}^{3+})^-$  в общем ансамбле электронных центров становится больше, чем до прогрева. Это замедляет процесс рекомбинации собственных дырочных центров окраски, ответственных за поглощение света в видимой области спектра. Представляется, что для более надежного выявления роли названных факторов требуются дополнительные исследования.

**Исследование процесса релаксации радиационной окраски при разных температурах.** На рис. 10.15 и 10.16 приведены кривые релаксации наведенного поглощения стекла ЛК105, измеренные при разных температурах через 13 месяцев после облучения дозами  $3 \cdot 10^4$  Р (кривая 2 рис. 10.15; кривая 1 рис. 10.16) и  $5 \cdot 10^5$  Р (кривая 3 рис. 10.15 и кривая 2 рис. 10.16) для разных участков спектра: 2.86 эВ (рис. 10.15) и 2.14 эВ (рис. 10.16).

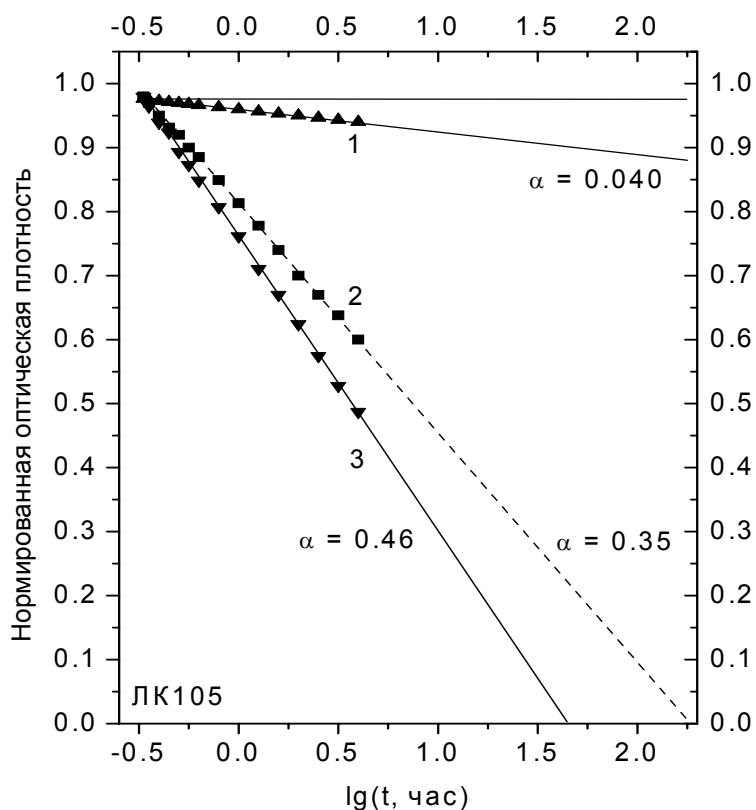


Рис. 10.15. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.86 эВ в стекле ЛК105 через 13 месяцев после прекращения облучения с дозами  $3 \cdot 10^4$  (1 и 2) и  $5 \cdot 10^5$  (3) Р, измеренные при 20 (1) и 50 (2 и 3)  $^{\circ}\text{C}$ .

Видно, что кинетика релаксации радиационной окраски стекла ЛК105 хорошо описывается спадающей прямой, угол наклона которой зависит от дозы облучения (кривые 2 и 3 рис. 10.15, кривые 1 и 2 рис. 10.16). Также видно, что скорость релаксации в разных участках спектра разная, о чем свидетельствуют значения параметра скорости релаксации  $\alpha$ : в низкоэнергетической части спектра он больше, следовательно, в этой части спектра будет больше скорость релаксации радиационной окраски. Это говорит о том, что спектр наведенного поглощения будет иметь разную форму в зависимости от времени наблюдения. Наконец, из рис. 10.15 также видно, что длительное прогревание даже при 50 °С на порядки ускоряет процесс релаксации радиационной окраски, что доказывает параметр скорости релаксации  $\alpha$ : при комнатной температуре релаксация характеризуется значением  $\alpha = 0.040$ , а при 50 °С  $\alpha$  равен 0.35 и 0.46 (кривые 2 и 3 рис. 10.15, соответственно).

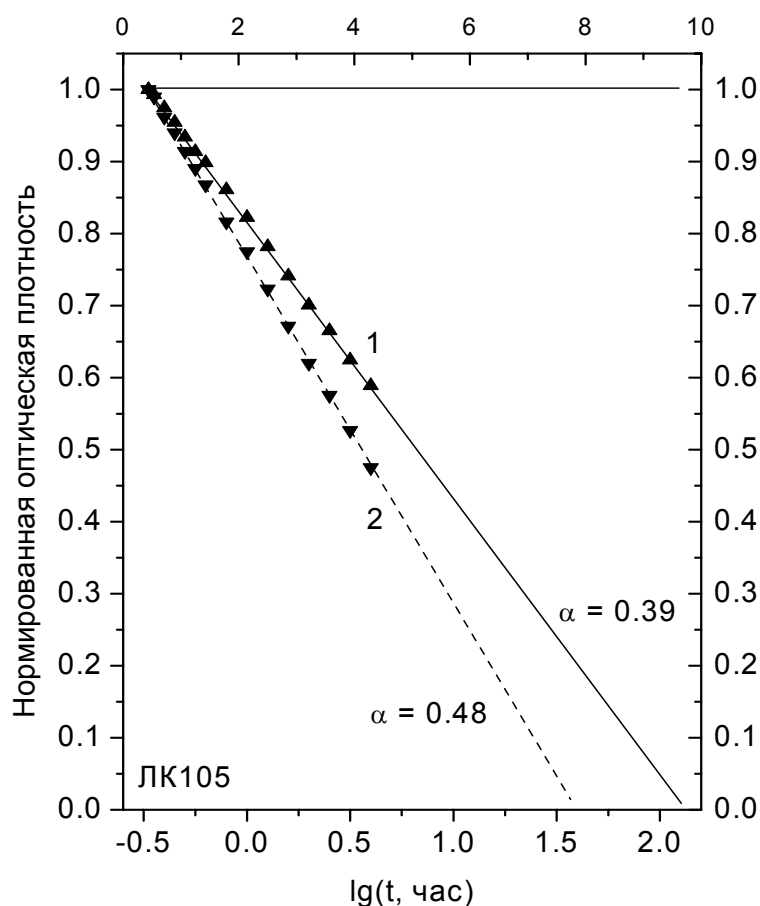


Рис. 10.16. Кривые релаксации радиационной окраски при 2.14 эВ в стекле ЛК105 через 13 месяцев после прекращения облучения с дозами  $3 \cdot 10^4$  (1) и  $5 \cdot 10^5$  (2), измеренные при 50 °С.

Как следует из кривых 2 и 3 рис. 10.15 и кривых 1 и 2 рис. 10.16, с ростом дозы облучения скорость релаксации радиационной окраски возрастает. Это объясняется ростом относительной доли собственных центров окраски в общем ансамбле рекомбинирующих центров окраски. Как показывают данные рис. 10.15 и 10.16, длительный прогрев (последние экспериментальные точки на названных рисунках получены при суммарном времени прогрева, равном 4 часам) даже при сравнительно низкой температуре резко ускоряет процесс релаксации радиационной окраски.

Нетрудно определить, что кривая 2 на рис. 10.15 пересечет ось абсцисс в точке, отвечающей  $t = 7.6$  дня. Можно предположить, что выдержка при более высокой температуре еще сильнее ускорит процесс обесцвечивания облученного стекла. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что при повышении температуры от  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кривая 1 рис. 10.15) до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кривая 2) параметр скорости релаксации  $\alpha$  возрастает практически на порядок. По-видимому, можно ожидать еще более сильного влияния длительного прогрева на процесс рекомбинации центров окраски в стеклах флинтовой группы. Основанием для такого предположения служит тот факт, что значения  $\alpha$  при комнатной температуре у стекол флинтовой группы намного превосходят значения  $\alpha$  стекла ЛК105 при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Каталог «Кристаллические оптические материалы» под редакцией Г. Т. Петровского // Москва. 1982.
2. Каталог «Оптические кристаллические материалы» под редакцией Г. Т. Петровского // Ленинград. 1991.
3. Каталог СССР/DDR «Оптическое стекло/Optisches Glas» под редакцией Г. Т. Петровского // Москва/Jena.
4. Каталог «Strahlenschutzgläser. Strahlenschutzfenster» // Jenaer Glaswerk Schott & Gen. Mainz.
5. Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций (справочник). Под редакцией Сидорова Н. А., Князева В. К. Москва: Сов. Радио, 1976. – 568 с.
6. Широков К. П., Богуславский М. Г. Международная система единиц. Под редакцией Тарбеева Ю. В. Москва: Изд. стандартов, 1984. – 112 с.
7. Деньгуб В. М., Смирнов В. Г. Единицы величин. Словарь-справочник. Москва: Изд. стандартов, 1990. – 240 с.
8. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность. Нормы радиационной безопасности (НРБ-96): гигиенические нормативы. Москва: Госкомсанэпиднадзор России, 1996. – 127 с.
9. Справочник технолога-оптика. Под редакцией Окатова М. А. // Санкт-Петербург: Политехника, 2004. – 679 с.
10. Международный стандарт ИСО 31/9-80 «Величины и единицы атомной и ядерной физики». 1983.
11. ГОСТ 18298-79 «Стойкость аппаратуры, комплектующих элементов и материалов радиационная. Термины и определения». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
12. ГОСТ 15130-79 «Стекло кварцевое оптическое. Технические условия». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
13. ГОСТ 16548-80 «Стекло кварцевое и изделия из него. Термины и определения». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
14. ГОСТ 15484-81 «Излучения ионизирующие и их измерения. Термины и определения». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
15. ГОСТ 25645.108-84 «Излучение рентгеновское и гамма-излучение космическое». Москва: Гос. Комитет СССР по стандартам.
16. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4888-80 «Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав».
17. Отраслевой стандарт ОСТ 3-4391-81 «Стекло оптическое серии 100. Синтетический состав».
18. Отраслевой стандарт ОСТ 3-1768-73 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Синтетический состав».
19. Отраслевой стандарт ОСТ 3-51-70 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Радиационно-оптическая устойчивость».

20. Отраслевой стандарт ОСТ 3-6403-88 «Стекло оптическое. Политермический метод определения кристаллизации стекла и этапов плавления шихты».

21. Отраслевой стандарт ОСТ 3-2369-85 «Стекло оптическое. Метод определения радиационно-оптической устойчивости».

22. Отраслевой стандарт ОСТ 3-68-81 «Стекло оптическое серии 100. Рентгеновский метод определения радиационно-оптической устойчивости».

23. Руководящий технический материал РТМ 3-48-70 «Стекло оптическое серии 100. Радиационно-оптическая устойчивость к гамма-излучению».

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

25. *Гольдштейн Г.* Основы защиты реакторов. Перевод с английского под ред. Лалетина Н. И. // Москва: Госатомиздат, 1961. – 256 с.

26. Радиационная химия. Перевод с немецкого и английского под редакцией Дзантиева Б. Г. // Москва: Госатомиздат, 1963. – 295 с.

27. *Коломиец Б. Т.* Стеклообразные полупроводники // Ленинград: 1963. – 45 с.

28. *Губанов А. И.* Квантово-электронная теория аморфных полупроводников // Москва – Ленинград: Изд. АН СССР, 1963. – 250 с.

29. *Вавилов В. С.* Действие излучений на полупроводники // Москва: Изд. физ.-мат. литературы, 1963. – 264 с.

30. *Gubanov A. I.* Quantum electron theory of amorphous conductors // New-York: Consultants Bureau, 1965.

31. *Бюргановская Г. В., Варгин В. В., Леко Н. А., Орлов Н. Ф.* Действие излучений на неорганические стекла // Москва: 1968. – 241 с.

32. *Сторм Э., Израэль Х.* Сечения взаимодействия гамма-излучения. Справочник. // Москва: Атомиздат, 1973. – 256 с.

33. Модель космического пространства. Под редакцией Вернова С. Н. Выпуск 5. В 3-х томах // Москва: Изд. МГУ, 1973.

34. *Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А.* Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов // Рига: Зинатне, 1979. – 252 с.

35. *Mott N. F., Davis E. A.* Electron processes in non-crystalline materials // Oxford: Clarendon Press. 1979.

36. *Иванов В. И., Машкович В. П.* Сборник задач по дозиметрии и защите от ионизирующих излучений // Москва: Атомиздат, 1980. – 248 с.

37. *Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р и др.* Электронная теория неупорядоченных систем // Москва: Наука, 1981. – 384 с.



38. *Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Ланда Л. М.* Радиационные эффекты в стеклах // Москва: Энергоиздат, 1982. – 182 с.
39. *Эфрос А. Л.* Физика и геометрия беспорядка // Москва: Наука, 1982. – 176 с.
40. *Лившиц И. М., Гредескул А. С., Пастур Л. А.* Введение в теорию неупорядоченных систем // Москва: Наука, 1982. – 358 с.
41. *Займан Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. Пер. с английского под ред. Бонч-Бруевича В. Л. // Москва: Мир, 1982. – 592 с.
42. *Закис Ю. Р.* Дефекты в стеклообразном состоянии вещества // Рига: Зинатне, 1984. – 202 с.
43. *Маделунг О.* Физика твердого тела. Локализованные состояния. Пер. с немецкого // Москва: Наука, 1985. – 184 с.
44. *Леко В. К., Мазурин О. В.* Свойства кварцевого стекла. Под редакцией Варшала Б. Г. // Ленинград: Наука, 1985. – 166 с.
45. *Абе Ш., Тойозава Ю.* Плотность состояний электронов и край оптического поглощения в аморфных полупроводниках // В кн.: Аморфные полупроводники и приборы на их основе. Под редакцией Хамакавы Й. // Москва: Металлургия, 1986. – 376 с.
46. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела // Москва: Мир, 1986. – 558 с.
47. *Бреховских С. М., Тюльнин В. А.* Радиационные эффекты в неорганических стеклах // Москва: Энергоатомиздат, 1988. – 193 с.
48. *Арбузов В. И.* Фотоперенос электрона в активированных стеклах // Дис. на соиск. уч. степ. доктора физ.-мат. наук. ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова». Санкт-Петербург. 1996. – 559 с.



В 2007 году СПбГУ ИТМО стал победителем конкурса инновационных образовательных программ вузов России на 2007–2008 годы. Реализация инновационной образовательной программы «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий» позволит выйти на качественно новый уровень подготовки выпускников и удовлетворить возрастающий спрос на специалистов в информационной, оптической и других высокотехнологичных отраслях экономики.

---

## **КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ**

**Заведующий – доктор физико-математических наук  
профессор Н. В. Никоноров**

Кафедра является ведущей и единственной в России по подготовке специалистов в области современных технологий и материалов фотоники и оптоинформатики. Область деятельности кафедры – новые технологии и материалы, позволяющие осуществлять передачу, прием, обработку и хранение информации на основе оптических носителей – фотонов.

Кафедра готовит бакалавров и магистров по направлению «Фотоника и оптоинформатика», обеспечивает специальную подготовку студентов в области технологии материалов для записи информации, волноводной оптоэлектроники, микрооптики, волоконной, интегральной и градиентной оптики. Особое внимание уделяется наноматериалам и нанотехнологиям, фотонным кристаллам, лазерным, нелинейным и полифункциональным материалам, а также математическому моделированию оптических центров в стеклах и кристаллах.

Кафедру отличает исключительно высокий процент специалистов высшей квалификации: из 13 преподавателей – 9 докторов наук, профессоров; 4 кандидата наук, доцента. Это известные ученые, лауреаты Государственных премий, имеющие большой авторитет в России и мировое признание за рубежом. Среди них был до своей кончины в 2005 г. трижды лауреат Государственной премии академик Г. Т. Петровский.

Кафедра обладает уникальным современным импортным оборудованием, позволяющим проводить исследования на мировом уровне. Она ведет разработки в области информационных технологий совместно с мировыми лидерами в этой области – компаниями Самсунг и

Корнинг. Студенты подключены к научно-исследовательским работам уже с младших курсов. Часть студентов выполняет эти работы в рамках курсовых и дипломных проектов в стенах ГОИ и НИТИОМ под руководством сотрудников этих институтов, которые по совместительству являются преподавателями кафедры. Другие студенты занимаются этим в ведущих институтах РАН.

### **История кафедры.**

**1994** год. Организована базовая кафедра СПбГУИТМО при ГОИ им. С. И. Вавилова и Научно-исследовательском и технологическом институте оптического материаловедения (НИТИОМ) – бывшем 1 филиале ГОИ им. С. И. Вавилова. Первым заведующим кафедрой был доктор физико-математических наук, профессор Л. Б. Глебов. Образование кафедры явилось логичным следствием развития тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ИТМО и названными институтами. В частности, для преподавания в ИТМО и раньше привлекались ведущие научные сотрудники ГОИ и НИТИОМ, а ИТМО был постоянным источником, из которого они черпали новые инженерные и научные кадры. На начальном этапе своего существования кафедра ведет подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника».

**1999** год. Реорганизация кафедры. На ней созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

**2002** год. Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУИТМО – факультета фотоники и оптоинформатики.

**2003** год. При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.

**2005** г. Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

**2006** г. Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. Кафедра ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning, Samsung, PPG Inc.

**2007** г. Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

Автор пособия работает на кафедре со дня ее основания: с 1994 по 1998 гг. – в качестве доцента, а с 1998 г. по настоящее время – профессора.

Арбузов Валерий Иванович

ОСНОВЫ РАДИАЦИОННОГО ОПТИЧЕСКОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Учебное пособие

Редакция

Компьютерный набор и верстка

Дизайн обложки

В. И. Арбузов

В. И. Арбузов

В. И. Арбузов

Редакционно-издательский отдел

Санкт-Петербургского государственного  
университета информационных технологий,  
механики и оптики

Заведующая РИО

Лицензия ИД №00408 от 05.11.99.

Н. Ф. Гусарова

Подписано к печати 02.10.08

Заказ № 1233

Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе.

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

