

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.343.9

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ НЕСТАЦИОНАРНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2004 г. В. И. Арбузов*, доктор физ.-мат. наук; А. О. Волчек*, канд. физ.-мат. наук;
А. И. Гусаров**, канд. физ.-мат. наук; В. М. Лисицын***, доктор физ.-мат. наук;
В. Ю. Яковлев***, доктор физ.-мат. наук

* Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения.
Санкт-Петербург

** SCK. CEN. Belgian Nuclear Research Center. Boeretang. Belgium

*** Томский политехнический университет. Томск

Исследованы спектры нестационарного поглощения многокомпонентного стекла кроновой группы Ф1 и его радиационно-стойкого аналога Ф101, наведенного при воздействии импульса электронов длительностью 20 нс с энергией частиц 0,25 МэВ. Измерения выполнены в спектральном диапазоне 300–600 нм на временном интервале 10 нс–1 с после окончания импульса облучения. Обнаружено, что эффективность образования нестабильных центров окраски с полосами поглощения в исследованной спектральной области приблизительно одинакова для обоих типов стекол. После окончания действия импульса поглощение во всей области спектра уменьшается приблизительно с одинаковой скоростью, так что форма спектров нестационарного наведенного поглощения меняется незначительно. Влияние ионов церия, которые присутствуют в Ф101 в качестве протекторной добавки, проявляется на временах, много больших длительности импульса.

Коды OCIS: 160.2750, 160.4670.

Поступила в редакцию 14.08.2003

Введение

Использование оптических стекол в условиях воздействия ионизирующих излучений определяет интерес к исследованию модификации их свойств вследствие образования радиационно-индуцированных дефектов [1]. Наиболее подробно радиационное дефектообразование исследовано в стеклообразном кварце [2], для которого было экспериментально показано, что различные типы высокоэнергетических излучений (гамма-лучи, электроны, протоны) создают дефекты, которые аналогичны возникающим под действием УФ излучения [3–5], а в качестве основного механизма генерации первичных дефектов может быть принят каскадный размен энергии электронов, возникающих в результате радиационно-стимулированной ионизации структурных фрагментов матрицы стекла [6].

Для модельных и промышленных многокомпонентных силикатных стекол в настоящее время также установлены основные типы стабильных центров окраски (с характерным временем жизни, большим 1 с), возникающих при воздействии высокоэнергетических излучений, и исследованы их спектроскопические характеристики [7, 8]. Для та-

ких дефектов эмпирически получены дозовые зависимости их накопления и исследованы эффекты долговременной пострадиационной релаксации [9–11]. Однако в отличие от стеклообразного кварца микроскопические механизмы дефектообразования во многих случаях по-прежнему неизвестны.

Для понимания как механизмов взаимодействия излучения с веществом, так и процессов формирования стационарных дефектов представляют интерес данные об изменении свойств материалов на малых (меньше 1 с) временах. Методы оптической спектроскопии позволяют проводить такие измерения. Недавно спектры нестационарного наведенного поглощения были получены для стекла кроновой группы К8 и его радиационно-стойкого аналога К108 для временного интервала 10^{-8} –1 с после окончания облучения импульсом высокоэнергетических электронов длительностью 20 нс [12]. Стекла К8 и К108 имеют схожий химический состав, за исключением наличия в последнем ионов церия. Благодаря своей способности выступать в качестве как эффективных доноров электронов [9], так и акцепторов дырок [13] ионы церия подавляют генерацию стабильных дырочных центров окраски в видимой области спектра. Однако в [12] было показано, что в отличие от стаци-

онарного случая на коротких временах эффективность генерации короткоживущих дефектов приблизительно одинакова в обоих стеклах. Было высказано предположение, что перенос заряда между ионами церия и дырочными центрами окраски является достаточно медленным процессом и связан с переносом заряда на расстояния, большие, чем межатомные. Временная зависимость наблюдавшейся релаксации нестационарного наведенного поглощения была близка к логарифмической на временах, меньших 10 мкс, а ее экстраполяция в область времен $t < 10^{-8}$ с позволила качественно объяснить различие в наведенном поглощении при 295 и 80 К. Следует отметить, что, используя только спектроскопию на малых временах, невозможно идентифицировать короткоживущие центры. Однако сходство структуры спектров нестационарного поглощения после электронного [12] и УФ облучения [14] позволяет предполагать, что ионизационный механизм генерации короткоживущих центров окраски является основным.

В настоящей работе представлены дополнительные подтверждения приведенным выше результатам, основанные на нестационарной абсорбционной спектроскопии силикатного стекла флинтовой группы Ф1 и его радиационно-стойкого аналога Ф101, содержащего ионы церия.

Методика измерений

Облучение образцов проводилось в вакууме при давлении остаточных газов в 1 Па. Источником радиации служил импульсный ускоритель электронов ГИН-400 с энергией частиц в импульсе 0,25 МэВ, длительностью импульса $\Delta t = 20$ нс и плотностью энергии в импульсе 15 мДж/см². Измерение спектров нестационарного поглощения проводилось на импульсном оптическом спектрометре, который включал источник зондирующего света, криостат для оптических измерений, монохроматор (МДР-3), фотоумножитель (ФЭУ-97) и осциллограф. При измерениях процессов с характерными временами в области 10^{-8} – 5×10^{-5} с использовалась импульсная трубчатая ксеноновая лампа ИНП-5Х75; для области 5×10^{-5} –1 с использовались дейтериевые лампы. Измерения проводились при температурах 295 и 80 К с использованием микрокриогенной системы МСМР-110-3,2/20.

Образцы стекол были приготовлены в виде параллелепипедов 8×8×2 мм. Облучение проводилось со стороны 8×8 мм, а зондирующий пучок света проходил в перпендикулярном направлении. Чтобы исключить возможное влияние наведенных предварительным облучением дефектов на результаты измерений, каждое последующее измерение выполнялось либо на свежем образце, либо на предвари-

тельно отожженном. Более подробно условия эксперимента описаны в [12].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры дополнительного поглощения стекол Ф1 и Ф101, зарегистрированные в различные интервалы времени после окончания импульса электронного облучения при 295 К. Коэффициент наведенного поглощения $\Delta\alpha$ определялся как нормированный на эффективную толщину (см. [12]) натуральный логарифм отношения пропускания до облучения к пропусканию после облучения. Как и в случае стекол кроновой группы [12], интенсивность

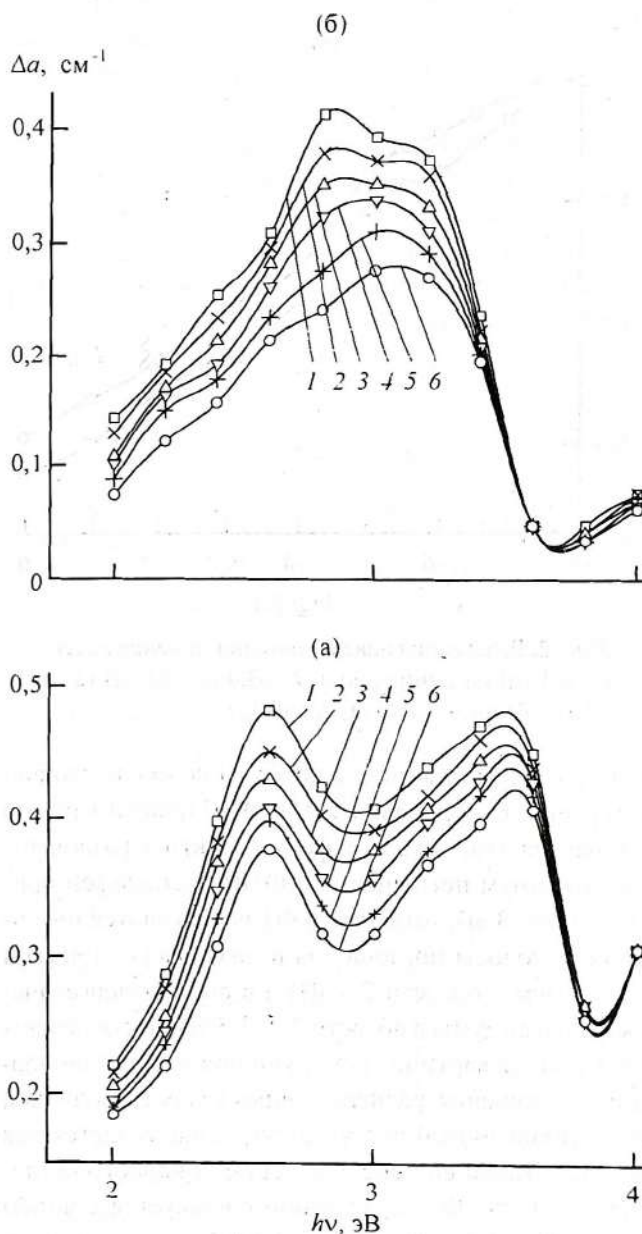


Рис. 1. Спектры нестационарного поглощения стекол Ф1 (а) и Ф101 (б) при 295 К в разные моменты времени после окончания импульса облучения. $t = 10^{-8}$ (1), 10^{-7} (2), 3×10^{-7} (3), 10^{-6} (4), 3×10^{-6} (5), 10^{-5} (6).

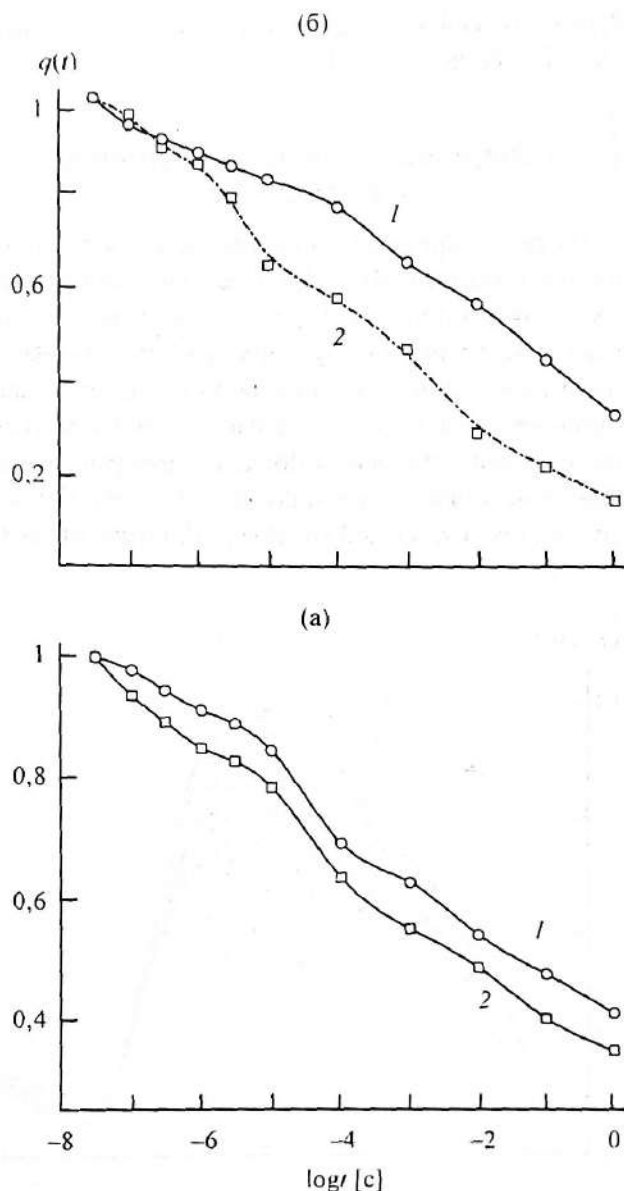


Рис. 2. Релаксация наведенного поглощения в стеклах Ф1 (а) на длинах волн $\lambda = 3,4$ (1), 2,6 эВ (2) и Ф101 (б) на $\lambda = 3,4$ (1), 2,2 эВ (2).

наведенного поглощения через 10 нс после окончания импульса облучения в Ф1 и Ф101 приблизительно одинакова. Вместе с тем, форма спектров различается: максимум поглощения в Ф101 расположен примерно при 3 эВ, тогда как в Ф1 наблюдаются интенсивные полосы поглощения в низкоэнергетической (максимум в области 2,5 эВ) и в высокоэнергетической (максимумы в области 3,2–3,5 эВ) частях спектра. Похожая картина двух групп полос нестационарного поглощения, расположенных в коротковолновой и длинноволновой частях спектра, наблюдается для К8 [12]. Такой вид спектра нестационарного поглощения стекла Ф1 качественно согласуется с видом нестационарного поглощения для Ф1, восстановленного по данным о люминесценции, измеренной в различной геометрии эксперимента, при воздействии импульсного УФ излучения ХеС1 ($\lambda = 308$ нм)- и азотного ($\lambda = 337$ нм) лазеров [14].

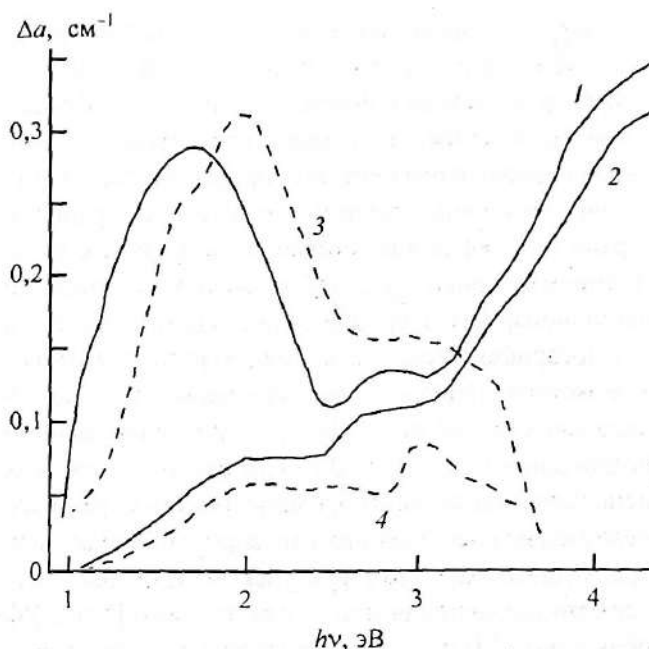


Рис. 3. Спектры нестационарного поглощения стекол К8 (1, 2) и К108 (3, 4) при 295 К. Время после окончания импульса $t = 10$ нс (1, 3), 10 мкс (2, 4).

Функция релаксации оптической плотности $\Delta a(t)$ определена как $q(t) = \Delta a(t) / \Delta a(t = t_0)$, где t_0 – время первого измерения. Вид релаксационных кривых при 295 К для нескольких характерных точек спектра показан на рис. 2. Со временем после окончания действия импульса поглощение во всей области спектра уменьшается приблизительно одинаково, так что форма спектров нестационарного наведенного поглощения меняется незначительно. Такое поведение отличается от релаксации спектров в К8 и К108, где со значительно большей скоростью происходит восстановление пропускания в низкоэнергетическом диапазоне, что проявляется в изменении вида спектра (рис. 3).

Данные о спектрально-кинетических свойствах дополнительного поглощения в стеклах Ф1 и Ф101, наведенного импульсом радиации при 80 К, представлены на рис. 4 и 5. Понижение температуры до 80 К демонстрирует незначительное увеличение интенсивности нестационарного поглощения, измеренного через 10 нс после окончания импульса, и уменьшение скорости релаксационных процессов, ведущих к восстановлению прозрачности обоих образцов.

Наблюдаемое различие в восстановлении прозрачности в стеклах Ф1 и Ф101 естественно связать с процессами перезарядки ионов Ce^{3+} , обеспечивающих радиационно-оптическую устойчивость стекла Ф101. Из приведенных данных видно, что наличие протекторной добавки Ce^{3+} в радиационно-стойком стекле приводит к увеличению характерной скорости релаксационных процессов нестационарного поглощения. Как и в случае стекол кроновой группы

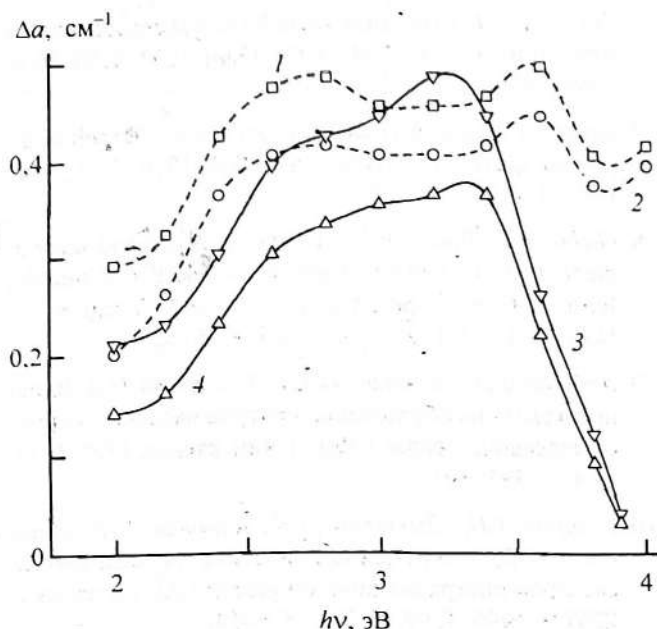


Рис. 4. Спектры нестационарного поглощения стекол $\Phi 1$ (1, 2) и $\Phi 101$ (3, 4) при 80 К в разные моменты времени после окончания импульса облучения. $t = 10$ нс (1, 3), 10 мкс (2, 4).

[12], кинетика релаксации носит сильно затянутый характер, что видно при представлении экспериментальных данных в полулогарифмическом масштабе (рис. 2, 5). Сложный неэкспоненциальный характер релаксации обусловлен как разбросом времен жизни дефектов одного типа из-за неупорядоченного строения стекла, так и наложением полос поглощения дефектов разного типа. Кроме этого, наряду с разрушением короткоживущих центров идет формирование стабильных дефектов с полосами поглощения

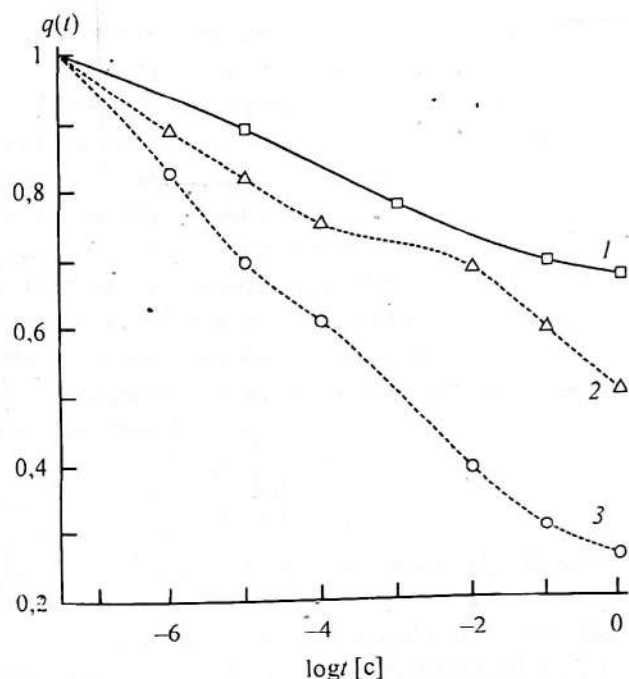


Рис. 5. Релаксация нестационарного наведенного поглощения в $\Phi 1$ (1) и $\Phi 101$ (2, 3) при 80 К. $h\nu = 3,4$ (1), 2,2 (2), 3 эВ (3).

ния в той же спектральной области. Все это в общем случае затрудняет количественное описание данных релаксационных кривых с помощью универсальных модельных функций. Вместе с тем, выполненный в [12] полуколичественный анализ кривых релаксации для кронов показал, что, во-первых, релаксация нестационарного поглощения в них приблизительно логарифмическая для $t < 10$ мкс; во-вторых, релаксация на временах $t < 10^{-8}$ с отвечает за отличие в наведенном поглощении после импульса облучения при 295 К от поглощения при 80 К. Для исследованных стекол флинтовой группы различия в спектрах при 80 и 295 К (рис. 1, 4) меньше, чем для кронов [12]. Этот факт хорошо коррелирует с тем, что релаксационные процессы в стеклах $\Phi 1$, $\Phi 101$ на временах, меньших 10 мкс, различаются при 295 и 80 К значительно меньше, чем в К8, К108. Для флинтов экстраполяция релаксационных кривых (рис. 2, 5), рассматриваемых как логарифмические, в область времен $t < 10$ нс соответствует уменьшению наведенного поглощения, не превышающему 10%, к 10 нс после окончания импульса. Такое поведение качественно согласуется с незначительным различием в спектрах нестационарного поглощения $\Phi 1$ и $\Phi 101$ через 10 нс после окончания импульса при 80 и 295 К.

Заключение

Проведенный анализ особенностей наблюдаемого в исследованных многокомпонентных силикатных стеклах флинтвой группы $\Phi 1$ и $\Phi 101$ формирования под воздействием короткого импульса (20 нс) высокоэнергетических (0,25 МэВ) электронов короткоживущих центров окраски с полосами поглощения, аналогичными возникающим при импульсном УФ воздействии, подтверждает возможность оценок эффективности дефектообразования по ионизационному механизму. Этот вывод согласуется с результатами, известными для плавленого кварца и многокомпонентных стекол кроновой группы.

Релаксация наведенного поглощения в многокомпонентных стеклах $\Phi 1$ и $\Phi 101$ на малых временах оказывается сильно затянутой, а ее функциональная зависимость качественно может рассматриваться как логарифмическая на временах $t < 1$ мкс. Релаксационные эффекты сказываются на величине нестационарного наведенного поглощения уже на временах, меньших 10 нс.

Введение ионов церия, выступающих в качестве протекторной добавки в радиационно-стойком стекле $\Phi 101$, увеличивает скорость релаксации наведенного поглощения на временах 1–100 мкс, которые значительно превосходят длительность импульса облучения (20 нс). В области меньших времен нестационарного

ционарное поглощение приблизительно одинаково в радиационно-стойких и обычных стеклах флинт-овой группы, так же как в случае кронов. Это подтверждает, что механизм протекторного действия в радиационно-стойких стеклах является относительно медленным и, возможно, связан с переносом заряда на расстояния, большие по сравнению с межатомными.

Работа выполнена при поддержке НППЦ "Физико-техническое бюро". Авторы выражают признательность Г.Ю. Яшину и Ф.Н. Игнатьеву за стимулирующие обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fruit M., Gusarov A.I., Doyle D.B., Ulbrich G. Radiation impact on spaceborne optics: the "Dose Coefficients" approach. // *Photonics for Space and Enhanced Radiation Environments VI* / Ed. by Taylor E., Berghmans F. Proc. SPIE. 1999. V. 3872. P. 60.
2. Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide / Ed. by Devine R.A.B., Duraud J.P., Dooryhée E. N. Y.: John Wiley and Sons, 2000.
3. Tanimura K., Tanaka T., Itoh N. Creation of quasistable lattice – defects by electronic excitation in SiO_2 // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. № 5. P. 423–426.
4. Griscorn D.L. Optical properties and structure of defects in silica // *J. Jpn. Ceram. Soc.* 1991. V. 99. № 3. P. 923–928.
5. Agnello S., Gelardi F.M., Boscaino R., Cannas M., Boizot B., Petite G. Intrinsic defects induced by β -irradiation in silica // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2002. V. 191. P. 387–391.
6. Gusarov A.I. Efficiency of defects generation due to irradiation in silica // *Sol. St. Commun.* 1994. V. 91. № 8. P. 661–665.
7. Bishay A. Radiation induced color centers in multicomponent glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 1970. V. 3. № 1. P. 54–114.
8. Glebov L.B., Boulos E.N. Absorption of iron and water in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ glasses. II. Selection of intrinsic, ferric, and ferrous spectra in the visible and UV regions // *J. Non-Cryst. Sol.* 1998. V. 242. № 1. P. 49–62.
9. Арбузов В.И., Белянкина Н.Д., Соловьева Н.Д. Влияние железа на образование центров окраски в церий-содержащих стеклах // *Физ. и хим. стекла.* 1991. Т. 17. № 4. С. 583–593.
10. Гусаров А.И., Дмитриук А.В., Кононов А.Н., Машков В.А. Долговременная кинетика активационных спектров пострадиационной релаксации в стеклах // *ЖЭТФ.* 1990. Т. 97. № 2. С. 525–540.
11. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Петров М.А., Петровский Г.Т. Фотостимулированная рекомбинация дырочных центров окраски в силикатных стеклах // *Физ. и хим. стекла.* 1989. Т. 15. № 4. С. 526–532.
12. Volchek A.O., Lisitsyn V.M., Gusarov A.I., Yakovlev V.Yu., Arbuzov V.I. Transient optical transmission changes induced by pulsed electron radiation in commercial crown silicate glasses // *Nucl. Instr. and Meth. B.* 2003. V. 211/1. P. 100–106.
13. Stroud J.C. Color centers in a cerium-containing glass // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. № 4. P. 836–841.
14. Волчек А.О., Гусаров А.И., Жевлаков А.П., Леценко Д.О. Исследование спектров люминесценции силикатных стекол при воздействии лазерного УФ излучения // *Опт. и спектр.* 1996. Т. 80. № 3. С. 439–446.