

УДК 666.15/28: 531.383

© Е. А. Воронина, В. Н. Курятов

## РАДИАЦИОННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ (РОУ) КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

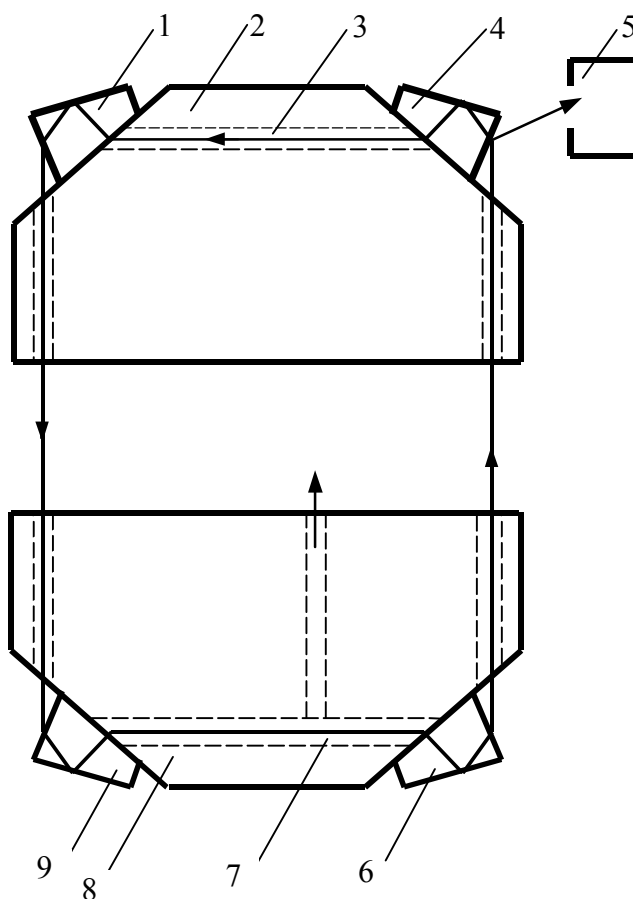
Экспериментально исследовано нарушение радиационной оптической устойчивости (РОУ) кварцевого стекла, проявляющееся в виде люминесценции на длине волны 0.65 мкм. Дано объяснение причин и механизма возникновения радиационных центров. Экспериментально найден технологический режим восстановления оптических свойств утратившего РОУ кварцевого стекла.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных факторов, влияющих на погрешность лазерного гироскопа, является добротность оптического резонатора, которая в свою очередь зависит от потерь, обусловленных поглощением и рассеянием излучения на оптических элементах. В приборах типа КМ-11 резонатор образован четырьмя призмами полного внутреннего отражения (ПВО), изготовленными из кварцевого стекла марки КУ-1. Оптические потери на одной призме удается снизить до 0.003 %, и лучшие образцы имеют рассеяние на поверхности такое же, как и молекулярное рассеяние в материале призмы. Так как потери на поверхностях призм приближаются к предельно малым величинам, то есть основания полагать, что рассеяние в материале, из которого они изготовлены, в скором времени будут превышать по величине потери на рассеяние на поверхностях. Поэтому особую актуальность приобретает изучение оптических свойств кварцевого стекла, его химической структуры и радиационной оптической устойчивости (РОУ) под действием коротковолнового, в частности слабого ультрафиолетового (УФ) излучения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РОУ

На практике в кварцевом стекле иногда наблюдались области в виде светящихся полос, обнаруживаемых при прохождении лазерного излучения с длиной волны 0.63 мкм. Впоследствии имел место случай, когда кварцевое стекло с низким содержанием примесей, изготовленное по специальной технологии и которое, как ожидалось, имеет меньшие потери, чем КУ-1, деградировало под действием УФ излучения после технологической обработки в высокочастотном разряде, т. е. не было радиационно-устойчивым по всему объему. Это проявилось как увеличение свечения в материале при прохождении излучения с длиной волны 0.63 мкм, которое можно было наблюдать визуально. Схема установки, на которой был обнаружен



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования РОУ кварцевого стекла. 1, 4 — резонаторные призмы ПВО; 2, 8 — ситалловые блоки; 3 — канал с активной средой; 5 — фотоприемное устройство; 6 — исследуемая резонаторная призма ПВО; 7 — разрядный канал с форвакуумом; 9 — эталонная резонаторная призма ПВО

этот эффект, представлена на рис. 1.

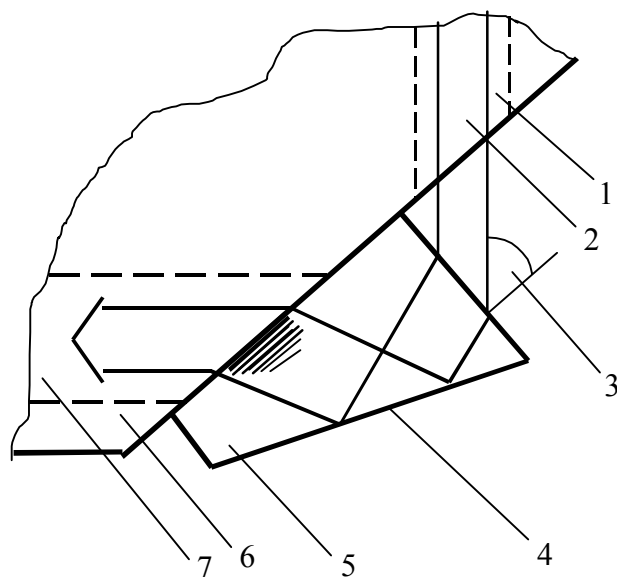
Оптический резонатор образован четырьмя призмами ПВО, установленными попарно на блоках 2 и 8. Пара призм 1 и 4 на блоке 2 герметизирует вакуумный канал 3, в котором возбуждается высокочастотный разряд (200 МГц) в гелий-неоновой смеси, и служит источником генерационного излучения. Другая пара призм 6 и 9 на блоке 8 установлена на "цвете" без оптического контакта и без герметизации. Поэтому под откачкой в канале 7 поддерживается форвакуум (давление  $10^{-2}$  тор), что делает возможной инициацию в остаточной атмосфере высокочастотного (ВЧ) разряда, который служит источником ультрафиолетового излучения. Таким образом, можно визуально наблюдать увеличение свечения в испытуемом образце 6 в ходе луча с длиной волны 0.63 мкм под воздействием УФ излучения и сравнивать его с контрольным образцом 9. Для оценки потерь на образце 6 в эксперименте измерялась подаваемая мощность на источнике накачки блока 2, при которой наблюдался порог генерации, а также интенсивность в одном из лучей, отраженном от преломляющей грани резонаторной призмы 4 при определенной мощности накачки (5 Вт). Чтобы увеличить долю отраженной  $p$ -компоненты излучения, на эту грань был напылен тонкий слой окиси ниобия. Измерения проводились в многомодовом режиме. Оценка проводилась по заранее известной градуировочной кривой, которая представляет собой зависимость величины оптических потерь в процентах от пороговой мощности накачки.

Интересно отметить, что оптическая деградация кварцевого стекла начиналась всего через 10 мин облучения слабым разрядом в атмосферной среде (подводимая к нему мощность порядка 2 Вт): свечение начиналось у поверхности, контактирующей с разрядом (рис. 2), и со временем распространялось в глубь материала по ходу луча.

Далее через несколько часов облучения УФ у контактной поверхности появлялась узкая область, в которой не наблюдалось свечение и которая начинала увеличиваться вглубь в том же направлении. Дальнейшее облучение приводило к срыву генерации в оптическом резонаторе. В данном случае это означает, что потери превысили 0.12%. Необходимо уточнить, что влияние генерационного излучения 0.63 мкм на процесс образования радиационных центров исключается, т. к. эксперимент, проведенный при его отсутствии, дает те же результаты.

#### ПОИСК РЕШЕНИЯ ПО ВОССТАНОВЛЕНИЮ РОУ

Был найден способ уменьшения этих потерь: при нагреве в пламени горелки в течение 10 с ма-



**Рис. 2.** Область свечения (заштрихована) в радиационно-неустойчивом материале призмы, наблюдаемая в ходе генерационного луча после УФ облучения.

1 — "воздушный" канал; 2 — генерационный луч; 3 — угол Брюстера; 4 — поверхность ПВО; 5 — резонаторная призма; 6 — ситалловый блок; 7 — разрядный канал с форвакуумом

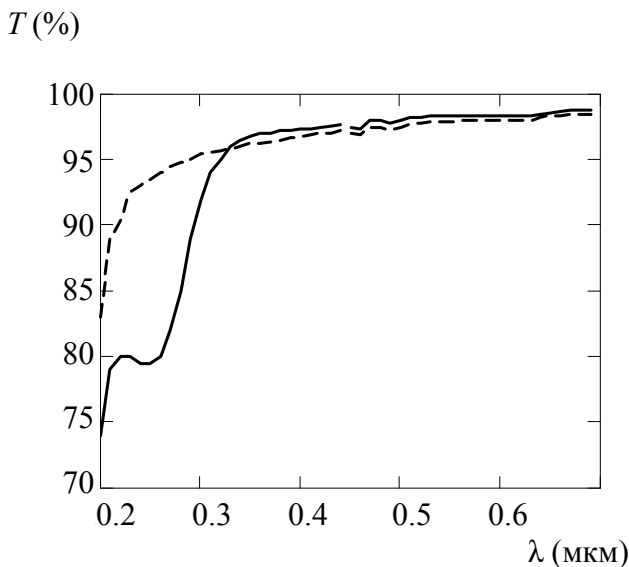
териал призм восстанавливается и потери уменьшаются до исходного значения. Однако после повторного облучения ультрафиолетом деградация наблюдается снова.

Из наиболее вероятных причин свечения в оптически деградировавшем материале можно выделить две: люминесценция и рассеяние.

Чтобы проверить первое предположение, образцы, утратившие РОУ, были исследованы с помощью интерференционного светофильтра. Исследование показало, что свечение имеет большую длину волны, чем генерационное излучение, под воздействием которого оно наблюдается, т.е. больше чем 0.63 мкм. Наблюдаемая длина волны составляет приблизительно 0.65 мкм. Это позволило сделать вывод о люминесцентном характере свечения.

Далее те же образцы были облучены лазером с длиной волны 0.53 мкм. При этом наблюдалось слабое свечение в красной области спектра. Из сопоставления интенсивности свечения с предыдущим случаем можно сделать вывод, что одна из линий поглощения люминесцирующих центров имеет максимум вблизи 0.63 мкм.

С целью обнаружения линий поглощения в ультрафиолетовой области спектра испытуемые образцы облучались лазером с длиной волны



**Рис. 3.** Зависимости пропускания радиационно-устойчивого (пунктир) и радиационно-неустойчивого (сплошная линия) кварцевых стекол, измеренные на спектрофотометре

0.3 мкм. Наблюдаемая при этом люминесценция имела ту же длину волны, но большую яркость, чем при облучении 0.53 мкм. Анализ спектра пропускания деградировавших образцов, измеренного на спектрофотометре, показал появление линии поглощения с максимумом на длине волны 0.25 мкм по сравнению с исходным материалом. После нагрева до температуры не менее 400°C и исчезновения видимого свечения эта линия пропадает, и спектральная характеристика в диапазоне 0.2–1 мкм аналогична характеристике радиационно-устойчивого стекла. Таким образом, по линии поглощения 0.25 мкм можно диагностировать снижение РОУ кварцевого стекла. На рис. 3 представлены обобщенные результаты исследований спектров пропускания радиационно-устойчивого (пунктирная линия) и радиационно-неустойчивого (сплошная линия) кварцевых стекол.

Как показывает анализ литературных данных [4], рассматриваемые радиационные центры имеют по крайней мере две линии поглощения с максимумами 0.25 мкм и 0.63 мкм, а люминесцируют на длине волны 0.65 мкм. Так как длина волны генерационного излучения 0.63 мкм близка к центру линии поглощения, то люминесценция, наблюдаемая в этом случае, интенсивнее, чем при облучении 0.53 мкм.

Об аналогичном эффекте сообщается в работе [1] при исследовании рентгенолюминесценции световодов с жилой из стеклообразного  $\text{SiO}_2$  с высоким содержанием гидроксильных групп. Авторами наблюдалась люминесценция в области

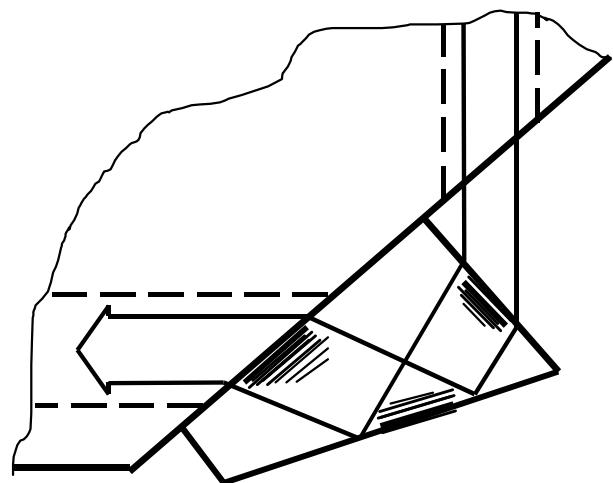
0.45 мкм и 0.65 мкм. Интенсивность люминесценции была пропорциональна мощности дозы рентгеновского излучения.

Объяснить природу структурных дефектов, обуславливающих возникновение подобных радиационных центров, помогли результаты экспериментов с обычным радиационно-устойчивым кварцевым стеклом марки КУ-1. Был проведен отжиг призм, изготовленных из этого стекла, при температуре 1060°C в атмосфере в течение 2 часов. Измерения, проведенные на установке (рис. 1), показали, что пороговые параметры и интенсивность в луче генерации, выведенном из резонатора, не ухудшились. Однако после облучения ультрафиолетом от ВЧ разряда в канале блока 8 обнаружилась оптическая деградация материала призм, похожая по характеру свечения на первый рассматривавшийся случай, чего не наблюдалось до отжига. Разница состояла лишь в том, что свечение начиналось сразу у всех трех поверхностей призмы и не распространялось в глубь материала (рис. 4).

Проведенный после этого десятисекундный нагрев в пламени горелки также разрушил радиационные центры и восстановил оптические свойства образца. При повторном УФ облучении процесс оптической деградации повторялся, что выявило возможную идентичность с первым случаем.

### МОДЕЛЬ ЯВЛЕНИЯ

На основании изложенного можно полагать, что при отжиге в атмосфере кислород диффунди-



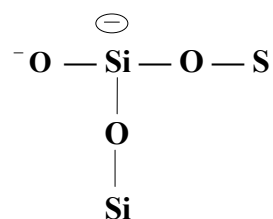
**Рис. 4.** Люминесценция в поверхностных слоях материала призмы (заштрихованная область), наблюдаемая в луче генерации 0.63 мкм после отжига в атмосфере и последующего УФ-облучения

ровал в кварцевое стекло и вызвал образование радиационных центров. Возникшие при этом химические связи достаточно прочны, так как последующий отжиг в вакууме утративших РОУ призм не восстановил оптические свойства материала, а значит, обратная диффузия кислорода из кварцевого стекла незначительна.

В качестве контрольного опыта был проведен двухчасовой отжиг радиационно-устойчивых образцов призм в вакууме при температуре 850°C. Контрольные измерения проводились на установке рис. 1. Как показали результаты измерений и визуального контроля, свечение и связанные с ним потери в материале не возросли, т.е. он сохранил радиационную устойчивость. Следовательно, отжиг в вакууме не приводит к возникновению радиационных центров в кварцевом стекле.

В работе [2] указывается на соответствие между содержанием примесей и РОУ, причем последняя с уменьшением концентрации посторонних примесей и увеличением содержания гидрооксида значительно возрастает. Самой высокой устойчивостью обладают кварцевые стекла, изготовленные наплавлением из кремнезема, образующегося при гидролизе в паровой фазе четыреххлористого кремния. К таким стеклам относится КУ-1, с ним проводились эксперименты, о которых идет речь в данной статье. Благодаря высокой дисперсности и развитой поверхности синтетического кремнезема, адсорбирующего воду в большом количестве, содержание гидрооксида доходит до 0.1 вес. % [2], а высокая чистота исходных материалов обеспечивает отсутствие металлических примесей. Количественное определение содержания гидрооксида может быть оценено по величине поглощения в максимуме полосы 2.73 мкм. Но как показал сравнительный анализ спектров пропускания радиационно-устойчивого и радиационно-неустойчивого кварцевых стекол, проведенный в ходе описываемых в данной статье исследований, линия поглощения 2.73 мкм не может служить критерием оценки РОУ, так как практически совпадает в обоих случаях.

В работе [3] сообщалось об исследовании спектров электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) кварцевых стекол, облученных при комнатной температуре  $\gamma$ -лучами (доза  $10^7$  Р,  $E=1.25$  Мэв) и нейтронами (доза  $10^{18}$  тепл. нейтр./см<sup>2</sup>). Наблюдавшиеся линии поглощения на длинах волн 0.21 мкм и 0.62 мкм приписываются центру  $E_1'$ , который представляет собой электрон кислородного атома, захваченный на  $S_p^3$ -гибридной орбите атома кремния, три другие орбиты которого участвуют в образовании связи с тремя соседними атомами кислорода:



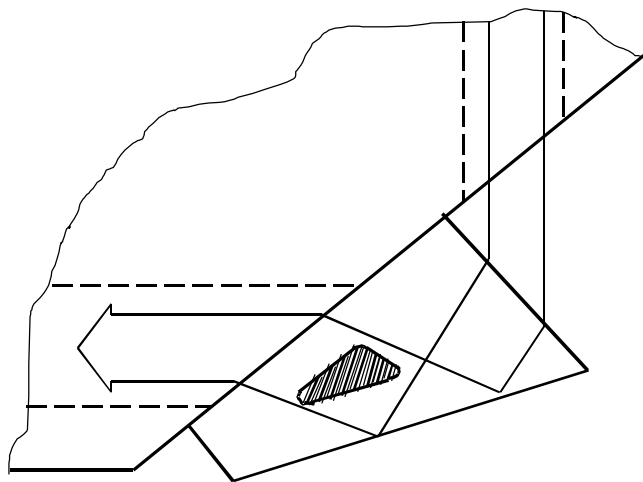
Изучение сверхтонкой структуры линии ЭПР показало, что из трех окружающих центр атомов кислорода только два связаны с соседними атомами кремния, а третий атом немостиновый. В более поздних публикациях часто рассматривалось влияние температуры облучения на наведенное оптическое поглощение, а также разрушение центров окраски под воздействием термического отжига. Таким образом, есть основание полагать, что ухудшение РОУ кварцевого стекла КУ-1 после высокотемпературного отжига в атмосфере связано с образованием немостиновых атомов кислорода. Это предположение подтверждается также наличием в спектре поглощения линии на длине волны 0.25 мкм, что в более поздних публикациях [4] связывается с данным структурным дефектом. Выводы, изложенные в литературе по данному вопросу, согласуются с результатами исследований, о которых идет речь в настоящей статье.

#### МЕТОД СТАБИЛИЗАЦИИ РОУ СОГЛАСНО ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ

Наиболее вероятным способом нейтрализовать влияние немостиновых атомов кислорода представляется заполнение вакансий атомами водорода, что технологически легко осуществимо. Если провести высокотемпературный отжиг призм в водородной среде, то ожидается, что легко продиффундировавший водород "свяжет" вакантные электроны немостиновых атомов кислорода, образуя при этом гидроксильные группы ОН, и таким образом исключит в дальнейшем образование люминесцирующих центров под воздействием УФ излучения. Заставить диффундировать немостиновые атомы кислорода из стекла, применив отжиг в вакууме, так сказать, "высосать" их не представляется возможным, как показал эксперимент, о котором сказано выше.

С целью проверки этого предположения был проведен двухчасовой отжиг призм, изготовленных из радиационно-неустойчивого кварцевого стекла, в водороде при температуре 600°C и давлении 600 мм рт. ст. Контрольные измерения, проведенные на установке рис. 1 сразу после отжига, показали незначительное увеличение пороговых

параметров и уменьшение интенсивности в контрольном луче. После обработки образцов атмосферным ВЧ разрядом при форвакуумном давлении материал большинства образцов обнаружил восстановленную РОУ, а на некоторых проявилась область свечения, контуры которой повторяли форму детали (рис. 5).



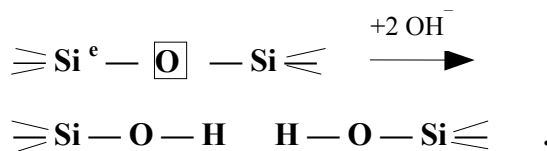
**Рис. 5.** Призма с частично восстановленным РОУ материала. Диффузия водорода не достигла центральной части (заштрихована), и в ней сохранились люминесцирующие центры

Очевидно, диффузия водорода, увеличившая РОУ кварцевого стекла, не достигла центральной части у некоторого числа призм, так как протекала с меньшей скоростью, чем на полностью восстановленных образцах. Кварцевое стекло имеет микронеоднородную, "зернистую" структуру, так как состоит из кристаллических фрагментов. Следовательно, можно предположить, что скорость диффузии зависит от степени этой неоднородности, а также то, что структурные дефекты находятся на границе "зерен", каждое из которых представляет собой кристаллический фрагмент с упорядоченной структурой. При повторном отжиге в водороде материал, в котором диффузия протекала с меньшей скоростью, восстановился полностью.

Что касается диффузии водорода, то особого интереса заслуживает работа [5]. В ней приводятся результаты обработки кварцевого стекла КИ в атмосфере водорода, приведшей к уменьшению концентрации центров окраски, присутствующих в исходном стекле. На основании экспериментальных данных высказывается мнение о преобладающей роли свободного водорода в повышении РОУ кварцевого стекла. Было также высказано предположение, что в кварцевом стекле, на-

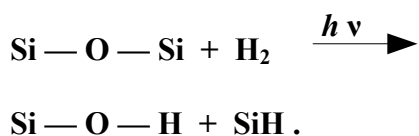
плавленном в пламени водородной горелки, присутствуют агенты, препятствующие образованию центров окраски и повышающие РОУ стекла по сравнению со стеклом, полученным вакуумно-компрессионным способом. Учитывая различие технологий, казалось естественным, что повышенная РОУ стекла, наплавленного в пламени водородной горелки, обусловлена присутствием в нем гидроксильных групп. Не отрицая роли гидроксильных групп, следует иметь в виду, что роль свободного водорода может быть более существенна. Присутствие свободного водорода в стекле может уменьшить концентрацию как электронных, так и дырочных центров окраски. Поэтому логично было предположить, что обработка кварцевого стекла в атмосфере водорода должна приводить к возрастанию его РОУ.

Интересным является вопрос, связано ли повышение РОУ кварцевого стекла с тем, что при термообработке проникающий водород вызывает структурные изменения, или он диффундирует как свободный и его действие проявляется во время облучения. Этот аспект более подробно освещается в работе [4]. Прежде всего необходимо уточнить, что ее авторы рассматривают несколько иную модель радиационного центра  $E_1'$ , чем в работе [3]. Они указывают на косвенную связь  $E_1'$  центров, обуславливающих полосу при 0.21 мкм, с концентрацией ОН-групп в кварцевом стекле. С увеличением гидроксильных групп в стеклообразном  $SiO_2$  происходит блокирование  $E_1'$  дефектов



по схеме:

Таким образом, дефекты  $E_1'$  рассматриваются отдельно от дефектов, связанных с немостиковыми атомами кислорода, дающими полосы поглощения 0.26 мкм и 0.63 мкм (как в случае окрашивания кварцевого стекла с низким РОУ). При этом отмечается, что эти два дефекта ( $E_1'$  и немостиковый кислород) являются основными и защитные функции водорода проявляются в обоих случаях. Следует учитывать, что взаимодействие водорода с решеткой стеклообразного  $SiO_2$  является функцией температуры, коэффициента диффузии, чистоты материала. При облучении стекла возможна радиационно-химическая реакция молекулярного водорода с дефектами структуры, приводящая к росту гидроксильных и гидридных групп:



Установлено, что хотя обработка кварцевого стекла водородом повышает РОУ, его содержание в стекле должно быть лимитировано. Время отжига в водородной среде не должно превышать времени прохождения диффузии на всю глубину материала. Например, если в рассматриваемом эксперименте осредненная толщина призмы в поперечном сечении составляет 4.5 мм, то оптимальное время отжига составляет 2 часа. Измерения, проведенные на установке рис. 1, показали, что образцы призм, подвергавшиеся 3-часовому отжигу, обнаруживают некоторое ухудшение параметров. Это, по нашим оценкам, соответствует увеличению потерь на 0.003 % по градуировочной кривой. Подобные изменения оптических характеристик сопровождаются увеличением пропускания материала в ультрафиолетовой части спектра.

По мнению авторов [4], причина в том, что высокая концентрация водорода усиливает полосы валентных колебаний групп Si — OH, а они проявляются не только в области 2.7 мкм, но и при 0.94 мкм и 0.72 мкм. Последнее обстоятельство существенно при выборе технологического режима водородного отжига деталей из кварцевого стекла, применяемых в работе с излучением 0.63 мкм, так как эта длина волны расположена близко к центру линии 0.72 мкм. Разница между ними 0.09 мкм может оказаться меньше полуширины линии поглощения.

### ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Нарушение РОУ кварцевого стекла проявляется в виде люминесценции на длине волны приблизительно 0.65 мкм и ростом связанного с ней поглощения на длинах волн 0.63 мкм и 0.25 мкм.

2. Радиационно-устойчивое кварцевое стекло теряет РОУ после высокотемпературного отжига в кислороде (атмосфере). По мнению авторов, это является результатом кислородной диффузии из окружающей среды в материал с образованием

немоستيковых атомов кислорода, которые в дальнейшем при облучении УФ участвуют в образовании люминесцирующих центров.

3. Нагрев разрушает центры люминесценции, но при повторном облучении УФ они вновь возникают.

4. Высокотемпературный отжиг в вакууме кварцевого стекла, утратившего РОУ, не "высасывает" немоستيковые кислородные атомы и не восстанавливает РОУ, что говорит о незначительности диффузии кислорода из материала.

5. Высокотемпературный отжиг в водороде восстанавливает РОУ кварцевого стекла. При этом водород, продиффундировавший в материал, очевидно, связывает немоستيковые атомы кислорода и образует при этом гидроксильные группы OH.

6. Время отжига в водороде должно быть строго лимитировано, так как превышение содержания водорода в стекле приводит к снижению пропускания на длине волны 0.63 мкм.

Авторы благодарят д.т.н. Ермакова Г.А. за плодотворные дискуссии и помощь, оказанную при подготовке статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marrone M.J.* // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 38. P. 115–117.
2. *Бюргановская Г.В., Варгин В.В., Лeko Н.А., Орлов Н.Ф.* Действие излучений на неорганические стекла. М.: Атомиздат, 1968. 244 с.
3. Кварцевое стекло, Материалы II Всесоюзного симпозиума по кварцевому стеклу. Москва, 1972. Ч. II. С. 128–134.
4. *Бреховских С.М., Тюльнин В.А.* Радиационные центры в неорганических стеклах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 200 с.
5. *Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.М.* Радиационные центры в стеклах. М.: Энергоиздат, 1982. 184 с.

*Федеральное государственное унитарное предприятие НИИ "Полус", Москва*

Материал поступил в редакцию 05.12.2000.

## **RADIATION OPTICAL STABILITY IN QUARTZ GLASS**

**E. A. Voronina, V. N. Kuryatov**

*"POLYUS" Research & Development Institute, Moscow*

Radiation optical stability deterioration in quartz glass and luminescence at 0.65  $\mu\text{m}$  connected with it were investigated experimentally. Reasons and mechanisms of the radiation centers forming were explained. Conditions of quartz glass optical parameters recovery were found experimentally.