

Д.А. Кирпиченко¹, О. А. Подсвиров¹, А. И. Сидоров²

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия,

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия



ITMO UNIVERSITY

Введение Кварцевое стекло – один из самых популярных материалов, используемых в различных отраслях производства. Вследствие широкого круга применения данного материала особенно интересно исследование его свойств в результате различных внешних воздействий. Ранее в лаборатории «Физика взаимодействия излучения с веществом» СПбПУ были проведены множественные исследования по электронному облучению силикатных стекол, содержащих ионы металлов (Na, K, Li и др.). В данной работе рассматривается возможность модификации оптических и структурных свойств оптического кварцевого стекла путем электронного облучения с энергией 50 кэВ, плотностью тока 50 мкА/см² и дозами 5 - 100 мКл/см².

Методика экспериментов Исследовались образцы кварцевого стекла КУ-2. Электронное облучение (ЭО) проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEVD-2 с энергией электронов $E = 50$ кэВ в точечном режиме. Доза облучения варьировалась от 5 до 100 мКл/см². Спектры оптической плотности измерялись с помощью спектрофотометра Lambda-650 (Perkin Elmer), спектры комбинационного рассеяния – с помощью спектрометра Renishaw.

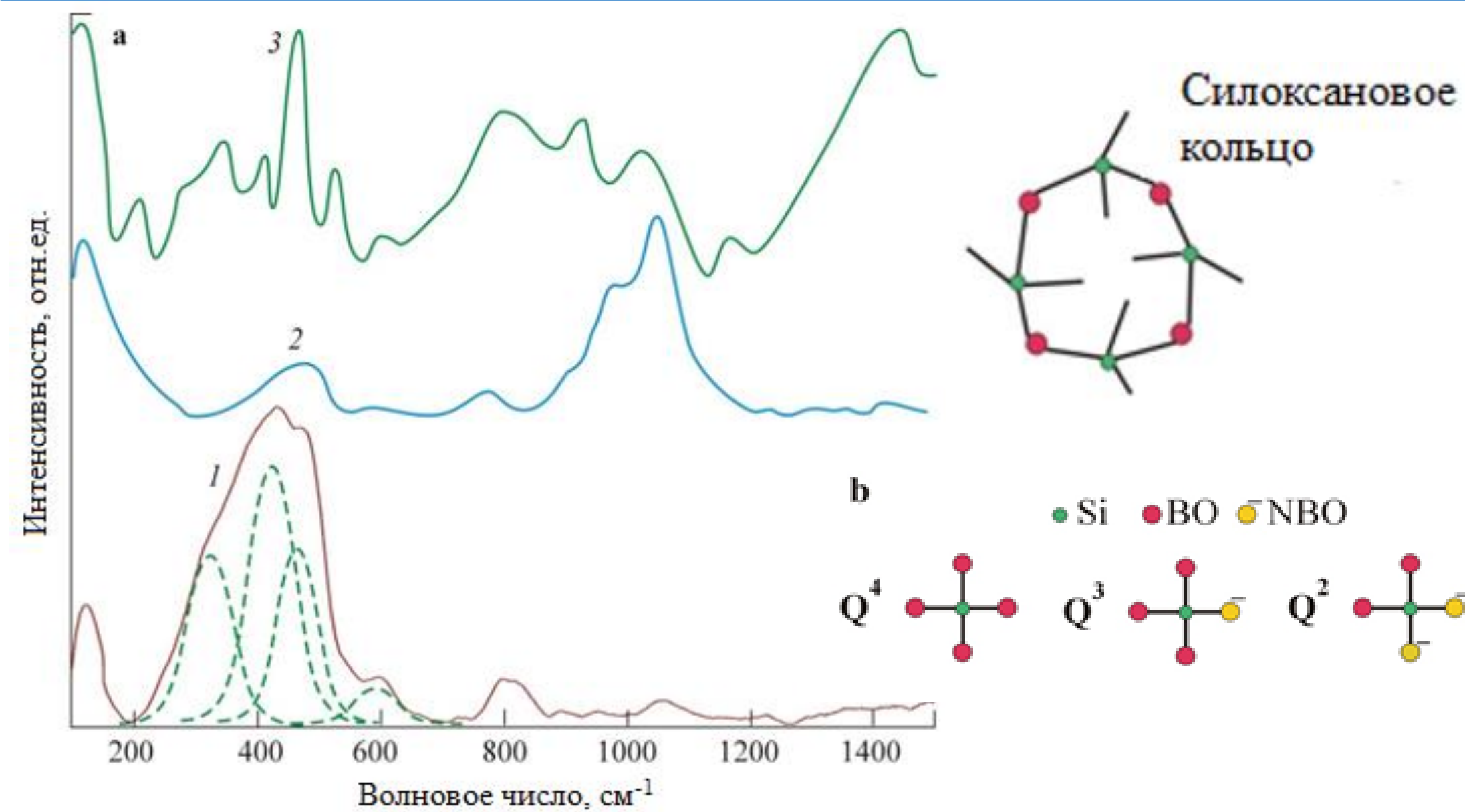


Рис.1 а: Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла (1), натрий содержащего силикатного стекла (2) и кристаллического α -кварца (3) после ЭО. Зеленые пунктирные кривые – разложение гауссианами. б: Некоторые структурные единицы кварцевых и силикатных стекол: BO - мостиковый кислород, NBO - немостиковый кислород.

Структурные изменения в стекле происходят не только во время ЭО, но и после облучения. Максимум энергии для электронов с $E = 50$ кэВ расположен на глубине 25-30 мкм. Таким образом, все изменения в стекле во время облучения электронами расположены в подповерхностном слое такой толщины. Основным процессом, который вызывает изменения в структуре кварцевого стекла, является разрыв химических связей быстрыми электронами.

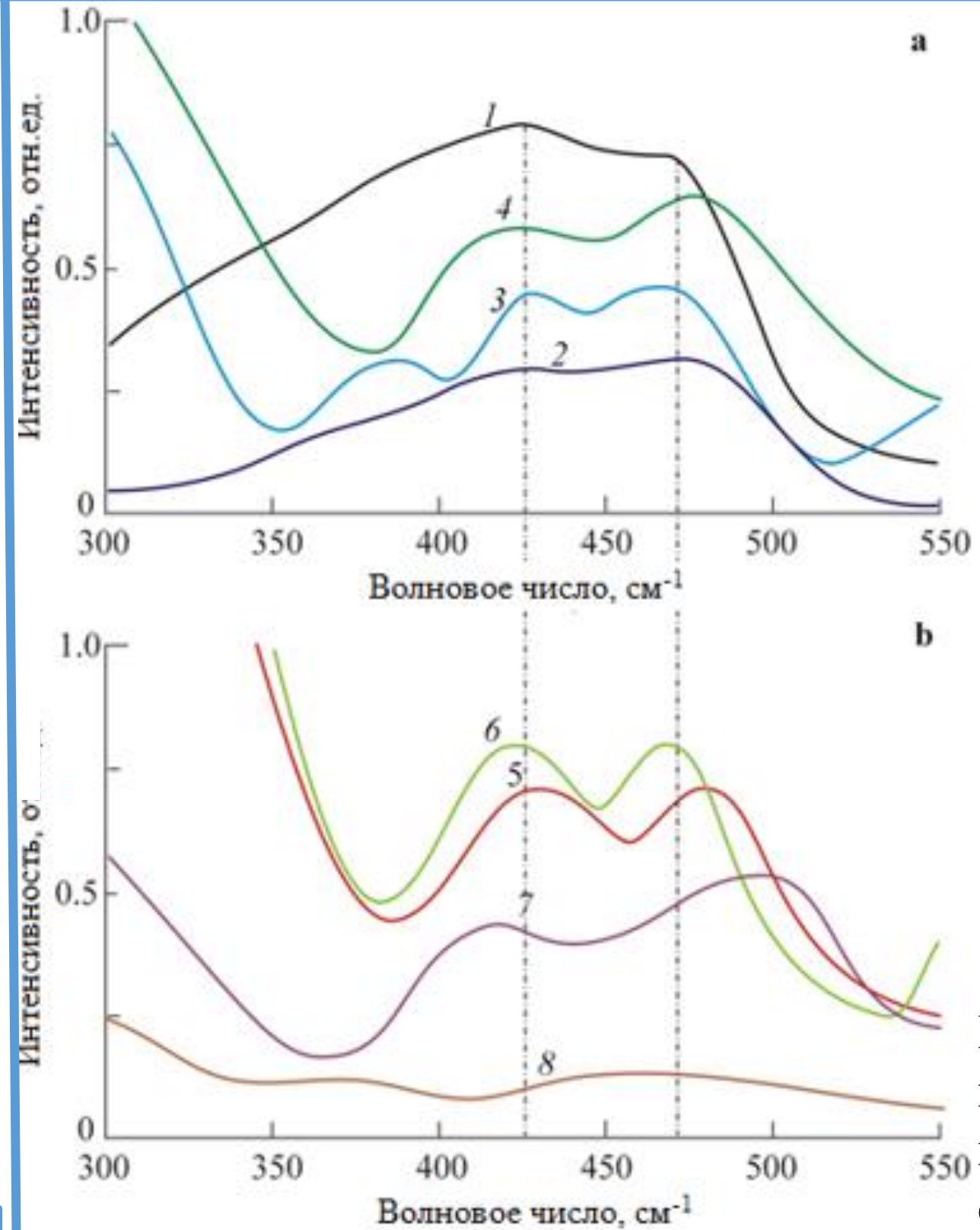


Рис.2 Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла. а: Дозы облучения D в мКл/см²: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15; б: Дозы облучения D в мКл/см²: 5 – 30, 6 – 40, 7 – 60, 8 – 80.

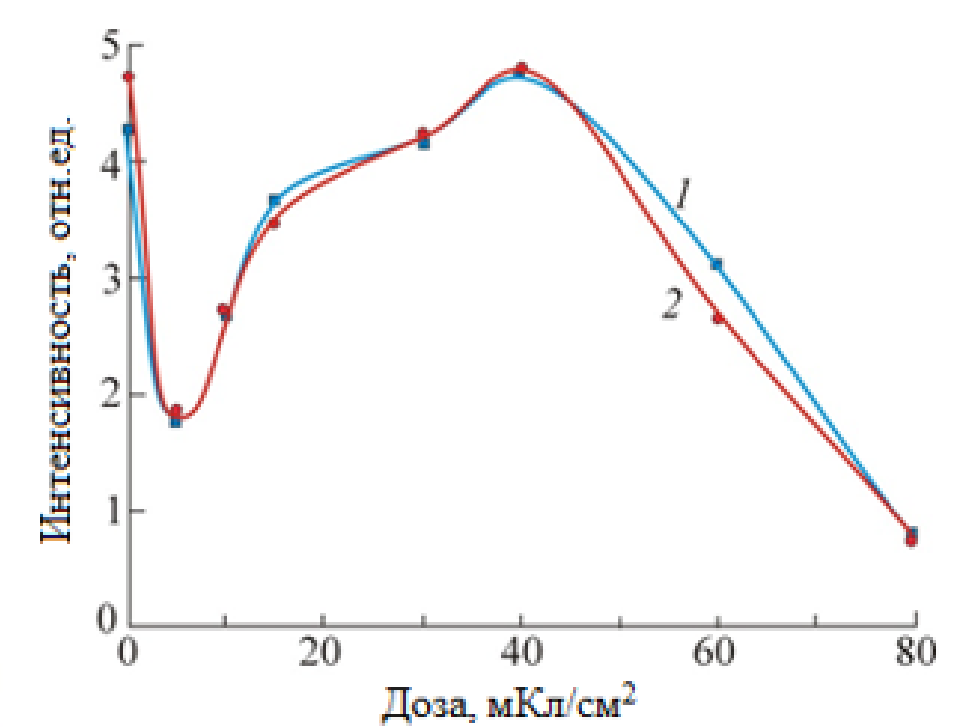


Рис.3 Влияние дозы облучения на интенсивность комбинационных полос при $\nu = 465$ см⁻¹ (1) и 420 см⁻¹ (2).

Энергия связи Si-O составляет примерно 8эВ. Электроны с более высокими энергиями могут разрывать связи в силоксановых кольцах, уменьшая их концентрацию в стекле. Это подтверждается снижением интенсивности полос комбинационного рассеяния на 420 см⁻¹ и 465 см⁻¹, что можно отнести к вибрациям Si-O-Si для $D \leq 5$ мКл/см².

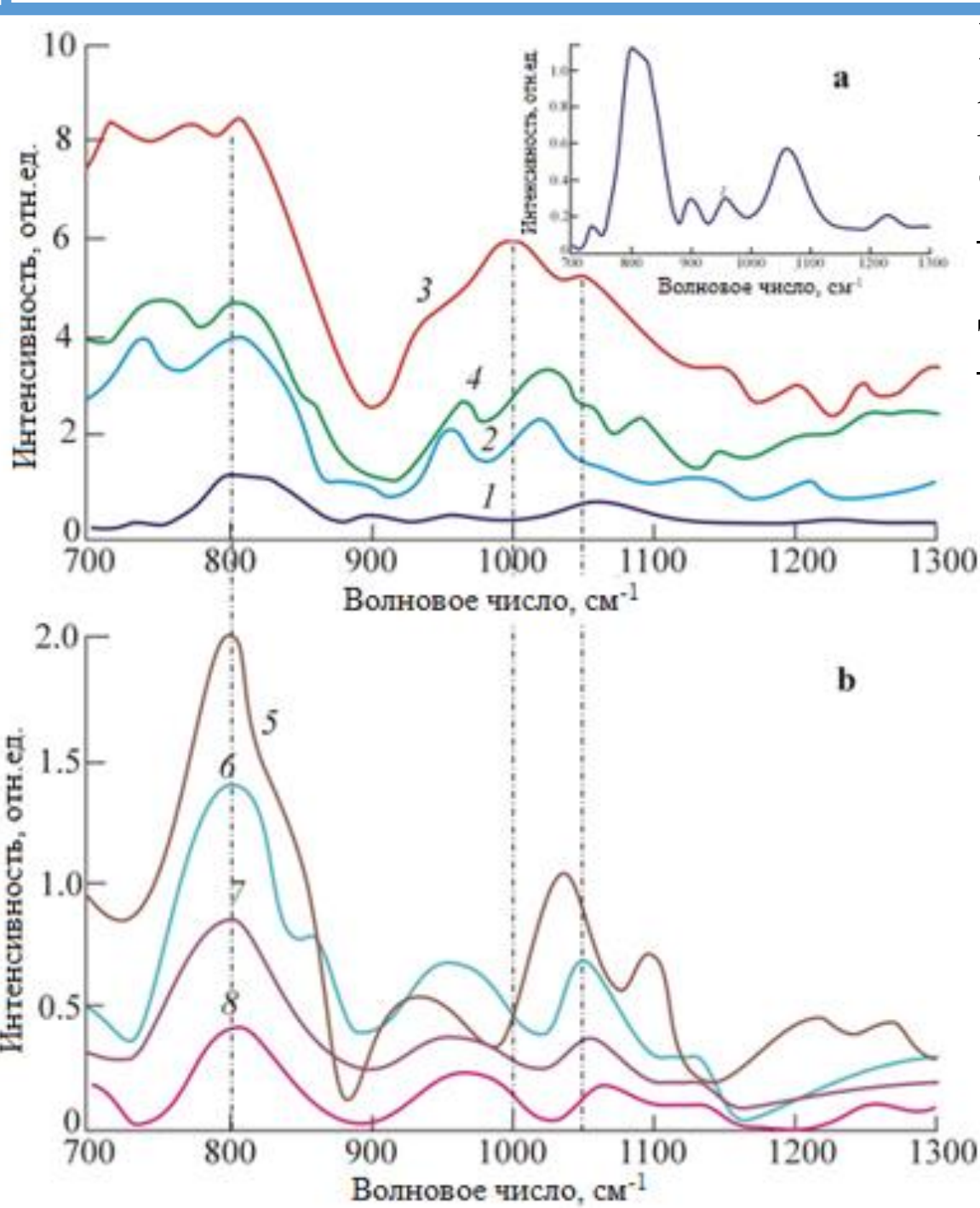


Рис.4 Спектры комбинационного рассеяния кварцевого стекла. а: Дозы облучения D в мКл/см²: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15. Вставка – кривая 1. б: Дозы облучения D в мКл/см²: 5 – 30, 6 – 40, 7 – 60, 8 – 80.

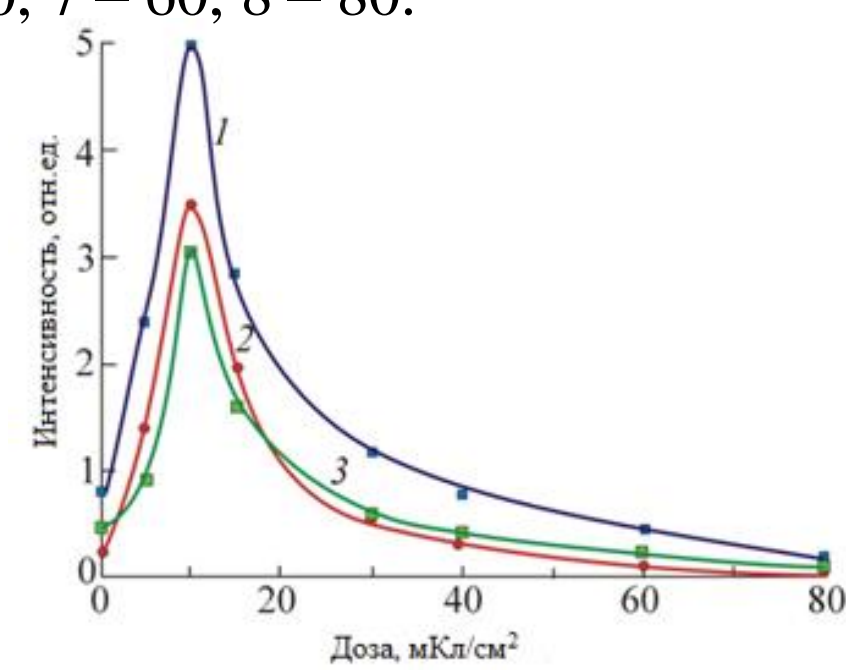


Рис.5 Влияние дозы облучения на интенсивность комбинационных полос при $\nu = 800$ см⁻¹ (1), 1000 см⁻¹ (2) и 1075 см⁻¹ (3).

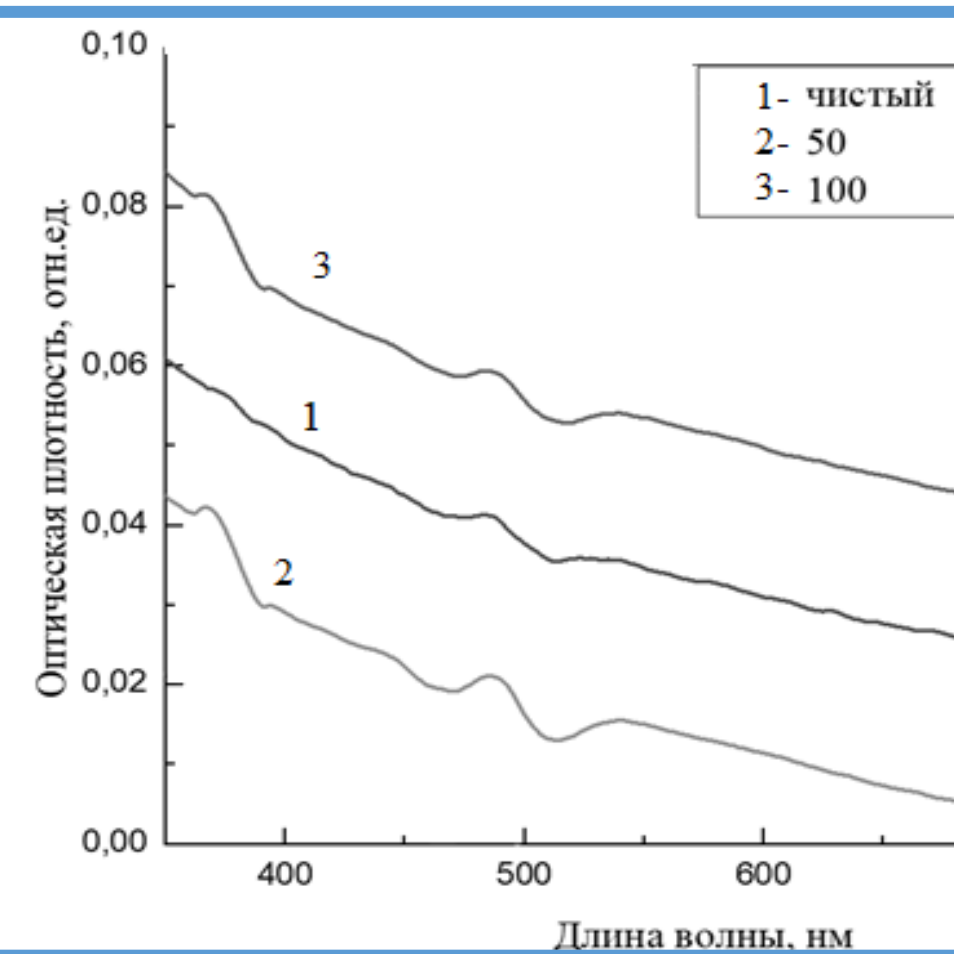


Рис.6 Спектры оптической плотности образца с дозами 50, 100 мКл/см², и необлученного образца

Электронное облучение при различных дозах слабо влияет на поглощение стекла. Происходит возникновение слабых полос поглощения при 335 нм, соответствующая ТЕ-центру, который представляет собой ловушку для электронов, и 470 нм - возникновение дырочного центра с немостиковым кислородом (BO).

Для низких доз облучения концентрация радиационных индуцированных дефектов низкая – восстановление силоксановых колец после ЭО затруднено. Но из рис.3 и рис.5 видно, что при более высоких дозах происходит увеличение концентрации силоксановых колец и снижение концентрации дефектов. Очевидно, что чем выше доза облучения, тем выше концентрация дефектов в стекле. С высокой концентрацией дефектов легче сформировать новые силоксановые кольца, тем самым восстанавливая структуру. При превышении дозы ЭО 40мКл/см² наблюдается снижение интенсивности рамановских полос на 420 и 465 см⁻¹. Это можно объяснить разрушением Q², Q³ и Q⁴ структурных блоков, что делает восстановление силоксановых колец невозможным.

Выводы: Эксперименты показали, что существует три конкретных интервала дозы электронного облучения, которые производят различные изменения в структуре кварцевого стекла. В первом, для доз меньше, чем 10 мКл/см², происходит разрушение силоксановых колец, составляющих стеклянную сеть. Во втором, для доз 10-40мКл/см², восстановление силоксановых колец после облучения электронами происходит, из-за высокой концентрации структурных дефектов, таких как Q² и Q³. В третьем, для доз больше, чем 40мКл/см², восстановление силоксановых колец не наблюдается. Причиной этого является разрушение электронами Q², Q³ и Q⁴ структурных блоков, которые составляют силоксановые кольца.