

氟锆酸盐玻璃的 γ 射线辐照效应

王浩炳 李瑞华 邓佩珍

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

用电子顺磁共振谱研究了在液氮温度及在室温下氟锆酸盐玻璃的 γ 射线辐照效应。实验结果表明,辐照后的玻璃中形成了 Zr^{3+} 、 F_2^- 、 F^0 及一种俘获氧杂质的空穴中心(标号为U)等缺陷。在低温辐照时,非桥氟的存在是产生 F_2^- 和 F^0 缺陷的原因。温度高于400K时,所有缺陷全部消失。常温下经 γ 射线辐照过的玻璃,在紫外区出现一个吸收峰。辐照对该玻璃的红外透过率影响不大。

关键词 氟锆酸盐玻璃, 辐照效应。

1 引 言

近年来,对氟锆酸盐玻璃材料的光学、机械、结构和电性能方面已作了大量的工作^[1~5]。这类玻璃从 $\sim 0.25\ \mu\text{m}$ 的紫外到 $6\ \mu\text{m}$ 的红外波段有极宽的透光性能,很有希望用作红外光纤和红外窗口材料。用这类材料做成的光纤,具有信息容量大,损耗低、重量轻、占用空间小等优点。然而通讯材料在使用过程中,或许会遇到恶劣的环境,如核爆炸、核泄漏、X射线、 γ 射线等放射源的照射,它们都可能会影响光通讯的质量。因此,研究射线对氟锆酸盐玻璃性能的影响,具有重要的实用价值。

2 实 验 部 分

玻璃成份: $53ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 4LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 20NaF$ (mol%) 简称为 ZBLAN 玻璃。

2.1 样品辐照

辐照采用 $Co^{60}\gamma$ 射线源,总剂量为 $1 \times 10^7\ \text{rad}$ 。常温辐照是在室温下进行的。样品尺寸为 $20 \times 15 \times 2.4\ \text{mm}^3$ 。低温辐照是扎装有 $\phi 2.8 \times 15\ \text{mm}^2$ 玻璃样品的高纯石英管放入一特制的液氮容器中进行的。

2.2 电子顺磁共振谱测定

电子顺磁共振谱测定采用美国 E-112 型电子顺磁共振谱仪,其微波频率为 10 GHz、调制频率为 100 kHz。实验分以下几个方面进行:

- 1) 样品在 77 K 温度下辐照、77 K 下测定。
- 2) 在室温下辐照、室温下测定。
- 3) 对在 77 K 下辐照后的玻璃样品进行恒温 5 分钟的一系列退火处理,每升温 10K 测定一次电子顺磁共振谱。

2.3 分光光谱测定

采用美国 $\lambda-9$ 型分光光谱仪测定室温下经 γ 射线辐照过的样品在 $0.2\sim 5\ \mu\text{m}$ 范围内的吸收光谱及透过光谱。

3 结果与讨论

3.1 低温辐照引起的缺陷

图 1(a) 为在 77 K 温度下, 经 1×10^7 rad 剂量的 γ 射线辐照、并在 77 K 温度下测定的氟锆酸盐玻璃的电子顺磁共振谱、图 1(b) 和图 1(c) 分别为经 77 K 下辐照, 然后在 193 K 和 373 K 温度下测定的电子顺磁共振谱。谱线 a 除了 $g=2.0036$ 稍有些不同外, 与文献[6,7] 的报道基本相似。谱图上出现的一系列峰, 分别对应于 F_2^- 、 F^0 、 Zr^{3+} 缺陷^[6]。 F_2^- 和 F^0 的形成可以借助 $2ZrF_4\cdot BaF_2$ 玻璃的结构来解释。从结构图^[6] 可以看出, 对于锆原子来讲, 邻近的四个氟原子是非桥氟, 其它二个氟原子是桥氟。 γ 射线辐照的结果, 一个空穴如被最邻近的二个非桥氟俘获, 就可形成 F_2^- 分子离子, 如果被俘获在一个非桥氟上, 并移动到一间隙位置, 则形成一个 F^0 缺陷。因此可以认为空穴缺陷产生在非桥氟原子上。为了进一步说明氟锆酸盐玻璃缺陷产生的原因, 可以将 BaF_2 和 ZrF_4 多晶在相同条件下分别进行辐照和测定。图 2 为在 77 K 下经 1×10^7 rad 剂量的 γ 射线辐照后, 并在 77 K 下测定的 BaF_2 的电子顺磁共振谱。根据文献[9] 的报道, 这些信号是由 V_K 中心(F_2^- 分子离子) 产生。图 3 是 ZrF_4 的电子顺磁共振谱, 图中没有检出 F_2^- 和 F^0 缺陷, 与文献[6] 所得的结果相似。因为 ZrF_4 多晶没有非桥氟, 而氟锆酸盐玻璃有类似于 BaF_2 多晶的非桥氟结构, 所以有可能产生 F_2^- 和 F^0 缺陷。

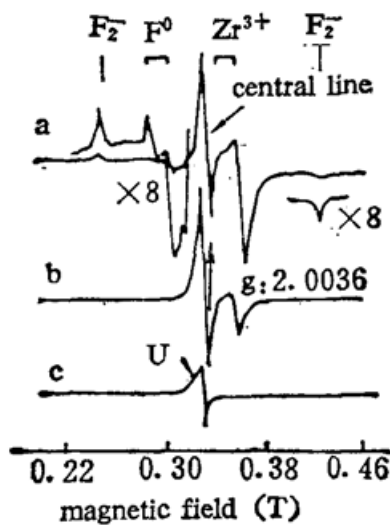


Fig. 1 ESR spectra of ZBLAN glass irradiated at 77 K
(curve a, b, and c were measured at 77 K, 193 K and 373 K respectively)

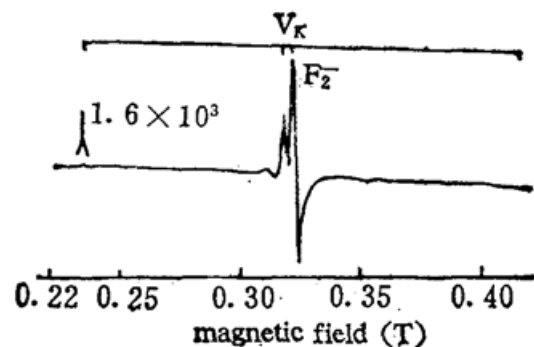


Fig. 2 ESR spectrum of polycrystalline BaF_2 irradiated and measured at 77 K

3.2 缺陷的稳定性

为了了解由辐照引起的这些缺陷的稳定性, 可以对样品进行等时退火处理, 并在每一个

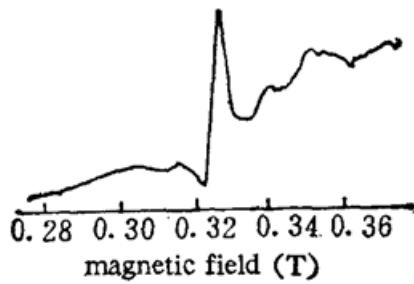


Fig. 3 ESR spectrum of polycrystalline ZrF_4 irradiated and measured at 77 K

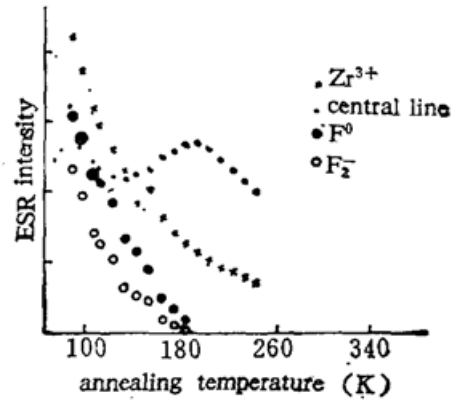


Fig. 4 Isochronal anneal results of ZBLAN glass after irradiating by γ -ray at 77 K

温度间隔下分别测定它们的电子顺磁共振谱。再从每一个谱上获得各类缺陷的峰值强度。它们与温度之间的关系如图 4 所示。图中的信号强度只表示相对强度关系。从图中可以看出 F_2^- 和 F^0 是极不稳定的。当温度为 140 K 时, F_2^- 信号衰减了 80%; 到近 183 K 时, 完全消失。在 193 K 时 F^0 信号也已完全消失。在这温度下, 中心线和 Zr^{3+} 中心信号在电子顺磁共振谱中占支配地位。在 250 K~305 K 之间由于水气凝结在样品上的缘故, 不能测到准确的信号。

由于 Zr^{3+} 中心与来自 F_2^- 和 F^0 少数几个空穴重新复合成为非顺磁性的 Zr^{3+} 离子, 所以在 183 K 以前, Zr^{3+} 信号衰减得十分快, 至大约 370 K 时, 只有很弱的 Zr^{3+} 能测出, 大于 400 K 时, 就不再能测出 Zr^{3+} 光谱。这和在高温下 Zr^{3+} 与空穴中心一比一消失的现象相一致。

中心线的信号强度在 133 K 以前衰减较慢, 而在 133 K 以后逐渐上升, 接近到 193 K 时, 因 F_2^- 和 F^0 已完全消失, 所以达到最大值。高于 193 K 时, 信号又缓慢衰减。在 310 K 附近, 电子顺磁共振谱中开始出现一个新的标号为 U 的信号与中心线开始重叠(如图 1(g) 所示)。这时测定中心线信号强度是困难的, 而到 380 K 时, 中心线完全消失。

3.3 室温电子顺磁共振谱

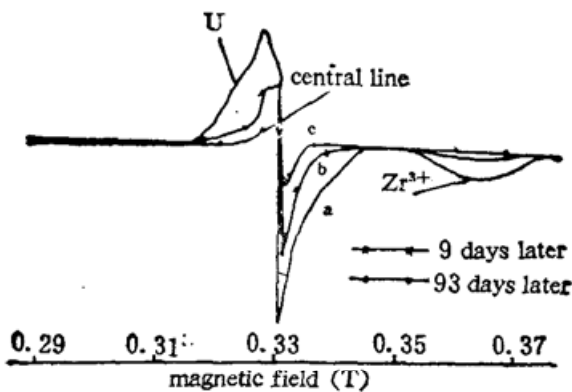


Fig. 5 ESR spectra of ZBLAN glass irradiated and measured at room temperature (curve a: after two hours; curve b & c 9 and 93 days later respectively)

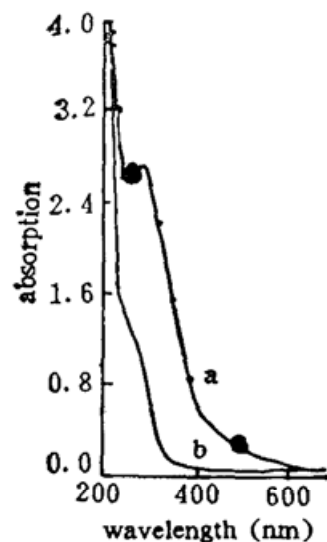


Fig. 6 Optical absorption spectra of ZBLAN glass at room temperature (curve a: after irradiation; curve b: before irradiation)

图 5 是在室温下辐照和测定的氟锆酸盐玻璃的电子顺磁共振谱, 图 5 中曲线 a 为辐照后放置 2 小时测定的谱, 曲线 b 和曲线 c 是室温辐照样在黑暗中分别暴露在空气中 9 天和 93 天后测定的谱. 谱中除了中心线和 Zr^{3+} 信号外, 还存在 U 信号. 当辐照样品暴露在空气中一段时间后, 信号都衰减.

Fisanich 等人^[8]也发现过在室温下用 1.7 MeV 电子辐照氟锆酸盐玻璃出现的 U 信号. 他们认为该信号并不是简单的表征了 V_k 型缺陷, 而是更加类似于 $(OF)^{2-}$ 分子, Cases 等人^[9]认为 U 信号可能与氧杂质有关.

4. 室温吸收光谱和透过光谱

图 6(a)、图 6(b)分别是辐照前后玻璃的吸收光谱. 辐照前, 在紫外和可见光范围内没有明显的吸收峰. 辐照后, 在 290 nm 处出现一个吸收峰.

图 7 示出辐照对玻璃透过率的影响. 由图看出, 该玻璃在 0.3~5 μm 范围内有较高透过率; 辐照强度越大, 透过率越低. 当波长大于 0.7 μm 后, 辐照对透过率的影响就比较小. 实验证明, 将样品放在黑暗中暴露一段时间后, 其透过率会逐渐恢复, 但经 93 天后测定, 还没有恢复到原来状态. 由于玻璃中的微量水导致在 2.8~3.1 μm 范围, 有一个较大的吸收峰.

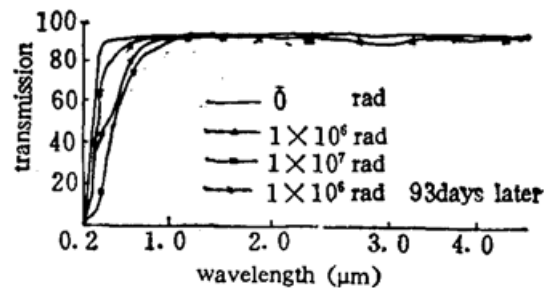


Fig. 7 Irradiation effects on transmissivity of ZBLAN glass

4 结 论

在液氮温度下, γ 射线辐照能使 ZBLAN 玻璃产生缺陷. 用电子顺磁共振方法研究表明, 这些缺陷是由 Zr^{3+} 、 F_2^- 和 F^0 组成, 玻璃中非桥氟的存在是形成 F_2^- 和 F^0 缺陷的原因. 等时退火表明, 这些缺陷极不稳定, F_2^- 、 F^0 和 Zr^{3+} 中心分别在 183 K、193 K 和 370 K 左右消失. 大于 400 K 时, 所有缺陷全部消失. 在室温下测定经 γ 射线辐照过的样品, 在 290 nm 处出现一个吸收峰. 辐照能使玻璃透过率下降, 特别是 0.2~0.7 μm 之间影响较大, 大于 0.7 μm 波长则影响较小. 辐照过的样品在黑暗中暴露在空气中一段时间后, 透过率会明显上升. 在室温下经 γ 射线辐照过的样品的电子顺磁共振谱中, 还存在一个可能与环境中的水或氧杂质有关的 U 信号. 在电子顺磁共振谱中没有看出与该玻璃中的其它元素如 Al、La 和 Na 等有关的缺陷存在.

参 考 文 献

- [1] J. Lucas, M. Chanthan sihn *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids*, 1978, **27** (2): 273~283
- [2] R. M. Almeida, J. D. Mackenzie, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74** (11): 5954~61
- [3] R. M. Almeida, J. D. Mackenzie, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78** (11): 6502~11
- [4] B. Bendow, M. G. Drexhage *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1981, **52** (3) Part 1: 1460~1461
- [5] K. Tanimura, M. Ali *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids.*, 1985, **70** (3): 397~407
- [6] R. Cases, D. L. Griscom *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids*, 1985, **72** (1): 51~60
- [7] K. Tanimura, W. A. Sibley *et al.*, *J. Appl Phys.*, 1985, **58** (12): 4544~4552
- [8] P. E. Fisanich, L. E. Halliturton *et al.*, *J. Non-Crystalline Solids*, 1985, **70** (1): 37~44
- [9] J. H. Beaumont, W. Hayes *et al.*, *Proc. Roy. Soc(Lond)*, 1970 **A315**, 69

Effects of γ -ray irradiation on fluorozirconate glass

WANG HAOBING LI RUIHUA DENG PEIZHEN

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 5 June 1991; revised 25 September 1991)

Abstract

The γ -ray irradiation effects on fluorozirconate glass have been studied by means of Electron Spin Resonance spectroscopy (ESR) at liquid-nitrogen temperature and room temperature. The irradiation-induced defects were found to be Zr^{3+} , F^0 , F_2^- and a kind of centers assigned as a hole trapped on oxygen impurity (U signal). The presence of non-bridging fluorines is the reason to cause the defects F^0 and F_2^- , when the irradiation is performed at low temperatures. These defects are unstable, at about 400 K all defects vanish from ESR spectra of this glass. The γ -ray irradiation at room temperature produces a absorption peak within ultraviolet region and almost has no effects on the transmission within infrared region.

Key words fluorozirconate glass, irradiation effect.

第六届全国集成光学学术讨论会在烟台召开

由中国光学学会纤维光学与集成光学专业委员会主持、烟台大学承办的第六届全国集成光学学术讨论会于1991年8月27~29日在山东省海滨城市烟台市召开。会议由清华大学彭吉虎教授主持。来自全国12个省市、30多个科研单位、高等院校和工厂等科技人员100多位代表参加会议。

大会共录用论文121篇,涉及到论文课题领域有:(1)光波导理论及计算;(2)制造工艺及评价;(3)光波导器件;(4)激光器、探测器及光电子集成;(5)光双稳及光计算;(6)光通信系统及光电传感等。学术交流分五个组同时进行宣读。半导体光子学领域的最新研究(例如MOCVD和分子束外延生长工艺,能以原子层的准确度生长半导体),改进了器件的性能和基于电子约束机理而产生量子效应的新结构。这类新结构半导体的极其优良的性能,使它们产生了一系列新颖的应用,例如,量子阱激光器、超晶格探测器、光双稳及光计算元件及光电子集成等,从而促使集成光学向前迈了一大步。

下届会议将于1992年下半年与纤维光学联合召开。

(黎 风)