

ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛИТАМИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКЛОКЕРАМИК

Характерной особенностью структуры оптических стеклокерамик является наличие в объеме этих материалов нанокристаллических включений, которые в сочетании со стеклообразной матрицей обеспечивают уникальные свойства композита, недостижимые для однородных составов. В частности, широкое распространение получили стеклокерамики, отличающиеся крайне низкими значениями температурного коэффициентов линейного расширения ТКЛР $\alpha=(0\pm 1.5)\cdot 10^{-7}$ °С, - ситаллы с торговыми марками Zerodur, Cleaceram и Astrositall (СО-115М). Эта особенность обусловлена присутствием в этих материалах твердого раствора кристаллитов β -кварца, демонстрирующих отрицательное расширение в окружении остаточного стекла с положительным ТКЛР.

Желаемая структура стеклокерамики достигается специальной технологией термообработки, которая обычно подразделяется на стадию зародышеобразования и последующего роста кристаллов. В частности, при производстве стеклокерамики Zerodur на первом этапе добиваются формирования нанокристаллов $ZrTiO_4$ размером до 5 нм, которые являются зародышами для осаждения и дальнейшего роста кристаллитов β -кварца диаметром до 50 нм с объемной плотностью до 10^{22} м⁻³. Результатами керамизации является композит с высокой концентрацией $ZrTiO_4$ при массовой доли до 4% и несколько меньшим количеством кристаллов β -кварца, но с суммарным вкладом до 70% [1].

Поскольку все стадии производства стеклокерамики основаны на процессах с сильными нелинейными зависимостями от температуры, результаты керамизации требуют жесткого контроля с применением различных методов, среди которых анализ светорассеяния материала рассматривается как один из наиболее эффективных [2]. Исследование особенностей взаимодействия оптического излучения с наноструктурированным материалом позволяет оперативно получать ряд его характеристик, в том числе при неразрушающем контроле в условиях производства или последующем использовании, включающем какую-либо термообработку при высоких температурах.

Вопросы рассеяния света в стеклокерамике имеют и самостоятельное прикладное значение. Например, в работе [3] описана методика измерения диаметров лазерных пучков по анализу пространственных характеристик рассеянного света при пропускании излучения через частично мутную среду.

Следует отметить, что исследование рассеяния по анализу потерь на пропускание оказывается не вполне удобно, поскольку для этого надо использовать либо длинные образцы, либо ограничиваться коротковолновой областью оптического спектра. Второй способ нежелателен из-за близости края собственного поглощения материала, который, вообще говоря, может смещаться при отжиге, тем самым приводя к искажению результатов измерения рассеяния. Наличие в настоящее время интенсивных источников света во всем диапазоне спектра позволяет регистрировать непосредственно долю рассеянного излучения. Такой подход положен в основу измерений, выполненных в настоящей работе.

Схема экспериментальной установки представлена на Рис.1. Образец (1) в виде плоскопараллельной пластины из стеклокерамики с полированными гранями устанавливался под углом Брюстера к пучку линейно поляризованного излучения лазера (2). Плоскость поляризации находилась в плоскости падения для исключения побочного влияния отраженных лучей на результаты измерений рассеяния. Рассеянное излучение под углом θ собиралось объективом (4), регистрировалось CCD камерой (5) и анализировалось компьютером (6).

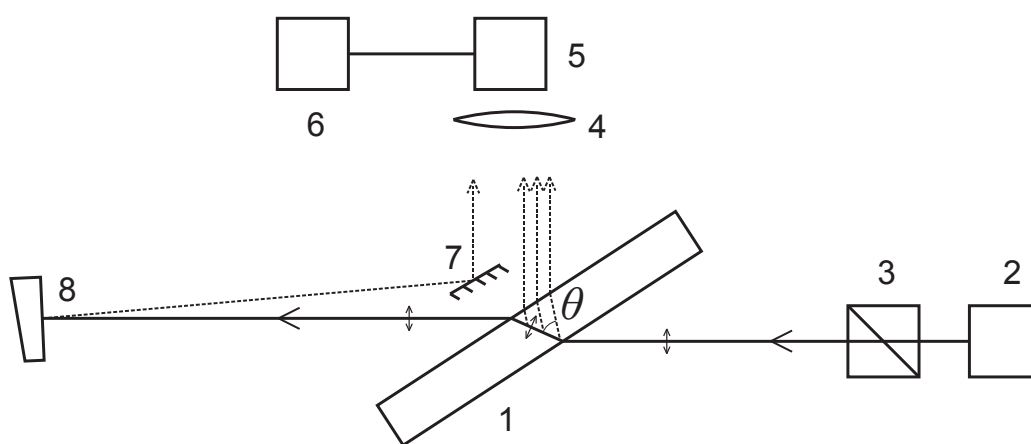


Рис.1 Схема экспериментальной установки
 1- исследуемый образец, 2 – лазер, 3 – поляризатор, 4 – объектив, 5 – CCD камера, 6 – компьютер, 7 – экран, 8 – светоделительная пластина

Амплитуда сигнала определялась в результате анализа цифровых изображений путем сравнения со значениями калибровочных сигналов,

получаемых от рассеивающего экрана (7) при отражении на него посредством клиновидной светоделительной пластины (8) известной (малой) доли основного пучка.

В качестве источников излучения (2) использовались полупроводниковые лазеры на длинах волн 405 и 980 нм, DPSS лазер на длине волны 532 нм и He-Ne лазер на длине волны 633 нм.

Установлено, что наибольшее светорассеяние характерно для образцов стеклокерамики Zerodur, а наименьшее – для Clearceram. На Рис.2 представлены спектральные зависимости рассеяния, а снимок в верхнем углу иллюстрирует результат сравнительного анализа треков лазерного пучка в рассматриваемых материалах на длине волны излучения 633 нм.

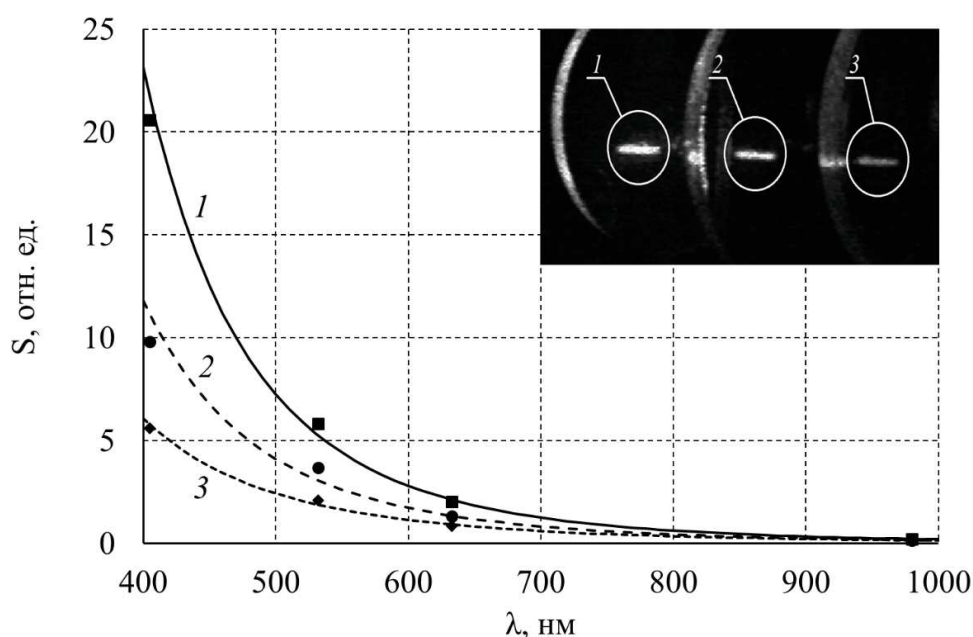


Рис.2 Спектральные зависимости рассеяния лазерного излучения в оптических стеклокерамиках: 1 – Zerodur, 2 - Astrositall (CO-115M), 3 - Clearceram

При рассеянии поляризованного света связь интенсивностей падающего на единицу объема дисперсной системы I_0 и рассеянного S света, согласно теории Рэлея, описывается выражением

$$S = I_0 \left(\frac{1}{\lambda^4} \right) \frac{16\pi^4 a^6 N}{R^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 (\cos \theta)^2 ,$$

где λ – длина волны падающего света, n и n_0 – показатели преломления частиц и среды соответственно, a – средний радиус частиц, N – их концентрация, θ – угол наблюдения, R – расстояние до места регистрации интенсивности рассеянного света. Естественно, определенные искажения вносятся при прохождении света через

границу образца, но они не оказывают влияния на сравнение относительных величин при данном рассмотрении.

Особое внимание обращает на себя теоретически предсказываемая сильная зависимость рассеяния от длины волны света, а именно: $S(\lambda) \sim \lambda^{-4}$. Экспериментальные результаты оказываются близки ожидаемым, однако, заметны и отличия. В частности, для Zerodur $S_1(\lambda) \sim \lambda^{-5,2}$, для Astrositall $S_2(\lambda) \sim \lambda^{-4,7}$ и для Cleaceram $S_3(\lambda) \sim \lambda^{-4,1}$. Это лишь говорит о сложности состава и структуры рассматриваемых материалов, которые не в полной мере могут характеризоваться в рамках упрощенной модели. Аналогичные отклонения отмечаются и в других работах, в том числе и их связь с условиями керамизации [2].

Существенно, что характеристики светорассеяния остаются постоянными при высокотемпературном отжиге данных материалов, что свидетельствует об их хорошей термостойкости. В настоящей работе установлено, что отжиг в течение 1 часа при температуре 800оС не сопровождается заметным изменением параметров.

Однако, часовой отжиг при 950°С, например, в стеклокерамике Astrositall увеличивает на порядок даже относительно слабое светорассеяние на длине волны 980 нм. Такая термообработка может быть применена при изготовлении образцов для специальных приложений, удовлетворяющих требованиям методики в работе [3].

В то же время стабильность параметров исследованных материалов позволяет рассматривать их в качестве образцов с фиксированным аттестованным уровнем светорассеяния, которые предусмотрены во многих стандартных методиках, например, исследования коллоидных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.J. Davis, I.Mitra. Crystallization Measurements Using DTA Methods: Applications to Zerodur. J. Am. Ceram. Soc. 2003, Vol.86, pp.1540–1546
2. V.M.Khomenko. K.Langer. R.Wirth. On the influence of wavelength-dependent light scattering on the UV-VIS absorption spectra of oxygen-based minerals: a study on silicate glass ceramics as model substances. Phys Chem Minerals. 2003, Vol. 30, pp. 98 – 107.
3. П.А.Андреев, И.С.Мануйлович, О.Е.Сидорюк. Особенности фотометрического контроля сфокусированных пучков мощного лазерного излучения. Лазеры в науке, технике, медицине. Сборник научных трудов. Т.30. стр. 109-113, Москва, 2019.