

УДК 548.552.24

Е.В.Авдеева (4 курс, каф. ПФОТТ), Т.В.Бочарова, доц., к.ф.м.н.

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В НИОБИЕВОФOSФАТНЫХ СТЕКЛАХ

ABSTRACT: Color centers in niobium phosphate glasses, absorption spectra of alkali niobium phosphate glasses and LiNbO_3 crystal are discussed in the terms of polarons and bipolarons. Main attention is paid to analysis of γ -induced absorption spectra of alkali niobium phosphate glasses. The bands due to both color centers of phosphate matrix of PO_4^{2-} , PO_3^{2-} and Nb^{4+} centers in spectra of glass under investigation are obtained and analyzed.

Хорошо известно, что кристалл LiNbO_3 обладает рядом уникальных свойств, из которых электрооптические и акустооптические свойства приобрели особое значение в связи с развитием волоконной оптики [1]. В частности, представляет интерес синтез новых материалов, обладающих высокими значениями постоянной Керра для создания на их основе активных волноводов. Среди широкого класса ниобийсодержащих стекол именно ниобиевофосфатные стекла, на основе системы $\text{R}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, отличаются резким ростом значения постоянной Керра с увеличением содержания Nb_2O_5 . Представляет несомненный интерес выяснить структуру группировок, ответственных за эффект Керра в ниобиевофосфатной матрице.

В настоящее время, особое внимание уделяется изучению спектров оптического поглощения, спектров релеевского и мандельштам-бриллюэновского рассеяния, комбинационного рассеяния.

Известно, что как кристалл ниобата лития [2], так и образцы рассматриваемого класса стекол, в частности, образцы, содержащие свыше 40 мол.% P_2O_5 могут окрашиваться изначально в синий цвет [3]. Причем эта окраска является нежелательным свойством материала. В то же время, в стекле такая окраска может быть получена с помощью обратимого электрохромного эффекта [4]. Как правило, стекла составов, склонных к электрохромизму, исходно бесцветны.

В работе [4] изучались спектры стекол состава 15 Nb_2O_5 45 P_2O_5 40 Li_2O (стекло1), окрашенного при варке и спектры стекол состава 18 Nb_2O_5 30 P_2O_5 52 Li_2O (стекло2), в которых окраска наводилась в результате пропускания через них постоянного электрического тока. Автору [4] удалось показать, что спектры стекла1 близки к спектру восстановленного кристалла LiNbO_3 и представляют собой суперпозицию четырех полос с максимумами в области 770 нм, 588 нм, 385 нм, и слабо интенсивную полосу в области 833 нм.

Руководствуясь интерпретацией автора [4], полосы поглощения 770 нм, 385 нм, следует приписать изолированным ионам Nb^{4+} , а полосу поглощения 588 нм следует отнести к так называемым, биполяронам $\text{Nb}^{4+} - \text{Nb}^{4+}$, локализованным на связи $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$. Исследование спектров образцов стекла 2, склонного к электрохромизму, позволили автору [4] установить, что спектр этого стекла характеризуется наличием только двух полос 770 нм и 385 нм. За появление этих полос ответственны, по мнению автора [4], одиночные поляроны Nb^{4+}

В работе [3] изучались спектры наведенного оптического поглощения γ облученных образцов стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$, характеризующиеся увеличивающимся содержанием Nb_2O_5 от 10 до 30 мол.% при постоянном соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5=1:1$ Доза γ облучения составила 10^5 Р. Анализ спектров показал, что с ростом содержания Nb_2O_5 , уменьшается интенсивность поглощения в области 770нм, 385нм, а также снижается интенсивность поглощения в области 500 нм. Следует отметить, что за появление полос в этой и смежной с ней области ответственны центры окраски (ЦО) фосфатной матрицы.

По существующим представлениям [5], за появление полосы поглощения в области 500 нм ответственны дырочные ЦО PO_4^{2-} , а полоса поглощения в области 400 нм обусловлена электронными ЦО, по предположению авторов [6], электронные ЦО могут быть созданы по механизму образования кулоновской пары [7] и связаны с полиэдром $[\text{PO}_3]$.

Цель настоящей работы состояла в изучении спектров наведенного оптического поглощения γ облученных ниобиевофосфатных стекол и кинетики изотермического обесцвечивания ЦО.

Объектами исследования являлись стекла системы $45 \text{ Na}_2\text{O} \times \text{Nb}_2\text{O}_5 (55-x) \text{ P}_2\text{O}_5$, где $x=5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ мол.%, подвергнутые облучению γ квантами источника Co^{60} до дозы 10^5 Р. Запись спектров наведенного оптического поглощения проводилась спустя 2 часа после окончания облучения.

Анализ полученных результатов показал, что спектр стекла, содержащего 5 мол.% Nb_2O_5 характеризуется наличием ярко выраженных полос поглощения в областях 770 нм, 500 нм, 420 нм. Две последние, очевидно, обусловлены ЦО фосфатной матрицы. С увеличением содержания Nb_2O_5 , интенсивность полос, обусловленных ЦО на полиэдрах $[\text{PO}_4]$ и $[\text{PO}_3]$ резко уменьшается, при этом возрастает интенсивность поглощения в области 380-400 нм и ближней УФ области. Предполагая, что в результате γ облучения возможно протекание радиационно-химической реакции $\text{Nb}^{5+} + e \rightarrow \text{Nb}^{4+}$, на что указывает наличие полосы в области 770 нм, представляет интерес дальнейший анализ спектров.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Vong Ding, Yoshinari Miura, Shinje Nakaoka, Tokuro Nanba. Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation. // Journal of Non-Cryst. Solids 1999, V. 259 p.132-138.
2. Koppitz J., Schirmer O.F., Kuznetsov A.I. Thermal dissociation of bipolarons in reduced undoped LiNbO_3 . // Europhys Lett. 1987, V.4. №9. p.1055-1059.
3. Петровский Г.Т., Щеглова З.Н., Евтушенко И.В. Некоторые свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ // Физ. и хим. стекла. 1979., Т.5 №5 с.595-598.
4. Краевский С.Л. Спектральные аналогии кристалла ниобата лития и литиево ниобиевофосфатного стекла. // Физ. и хим. стекла., 1994. Т.20 №3 с.290-299
5. Карапетян Г.О., Юдин Д.М. Изучение действия γ -излучения на фосфатные стекла методом электронного парамагнитного резонанса. // ФТТ., 1961, Т.3 №9, с.2827-2834.
6. Вильчинская Н.В., Дмитрюк А.В., Игнатъев Е.Г., Карапетян Г.О., Петровский Г.Т. Механизмы пострадиационных превращений в щелочнофосфатных стеклах, активированных медью. // ДАН, СССР, 1984. Т.274, №5, с.1117-1119.
7. Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Шелехин Ю.Л. Парамагнитные центры в γ -облученных активированных фосфатных стеклах. // Физ. и хим. стекла., 1985, Т.11, №2, с.233-237.