

УДК 548.552.24

Е.В.Авдеева (6 курс, каф. ПФОТТ), Т.В.Бочарова, к.ф.-м.н., доц., А.М.Миронов, асп.

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НАТРИЕВОНИОБИЕВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Целью работы являлось выявление особенностей спектров наведенного поглощения ниобиевофосфатных стекол в зависимости от состава, обусловленных возможным формированием структуроподобных группировок в стекле. Объектами исследования являлись образцы стекол следующих серий: №1 –  $45 \text{ Na}_2\text{O} (55-x)\text{P}_2\text{O}_5 x\text{Nb}_2\text{O}_5$  и №2 –  $50 \text{ Na}_2\text{O} (50-x)\text{P}_2\text{O}_5 x\text{Nb}_2\text{O}_5$ , в которых содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  составляло  $x = 5, 10, 20, 25, 30, 35$  мол. %.

В используемых далее обозначениях две первые цифры соответствуют концентрации оксида натрия, а две последние – концентрации оксида ниобия. Например, маркировка 4505 обозначает стекло серии №1, содержащее 45 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 5 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Облучение образцов стекол проводили на источнике  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  при комнатной температуре. Мощность дозы составляла 200 рад/с. Доза облучения варьировалась в пределах  $5 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^6$  рад. свыше 10 мол. % интенсивность наведенного поглощения резко уменьшается. Наблюдаемые спектры образцов являются результатом наложения трех полос поглощения с максимумами в области 770, 500 и 420 нм. По существующим представлениям полосу поглощения с максимумом в области 500 нм связывают с дыркой, локализованной на немостиковых кислородах –  $\text{PO}_4^{2-}$  центром [1,2], полосу поглощения с максимумом 420 нм приписывают электронным центрам окраски фосфатной матрицы [3], согласно [4] в активированных тербием стеклах за нее отвечает  $\text{PO}_3^{2-}$  центр – электрон, локализованный на трехкоординированном фосфоре. Полоса поглощения с максимумом в области 770 нм отсутствует в спектрах фосфатных стекол. В то же время аналогичную полосу поглощения наблюдали в спектрах исходной окраски стекол, сваренных в восстановительных условиях, в спектрах электрохромной окраски [5], а также в спектрах  $\gamma$ -облученных стекол [6]. В работах указанная полоса была приписана полярону, т.е. интервалентному поглощению  $4d$  электронами  $\text{Nb}^{4+}$ . Кроме указанной полосы в области 770 нм в спектрах исходной окраски наблюдались также полоса поглощения с максимумом в области 580 нм, приписываемая двухузельному полярону. В то же время, если концентрация поляронов мала, то вероятность встречи двух поляронов с образованием биполярона тоже невелика, и можно предположить, что в спектре наведенного поглощения биполяронная полоса будет незаметна, по крайней мере, в случае малых доз облучения.

Спектры оптического поглощения регистрировали на спектрофотометре SPECORD M 40 через 2 часа после прекращения облучения и затем через 1 сутки. Спектры необлученных образцов стекол обеих серий не содержат полос поглощения в видимой и ближней ИК области спектра. С увеличением концентрации  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в стекле край поглощения сдвигается в длинноволновую область спектра. Спектры образцов 4505 и 4510 представляет собой суперпозицию нескольких полос поглощения. С увеличением концентрации ниобия. Опираясь на выше сказанное, можно предположить, что за полосу поглощения с максимумом 770 нм в полученных спектрах отвечают центры  $\text{Nb}^{4+}$ . Наличием других полос, связанных с ниобием, в спектрах, полученных при дозах до  $5 \cdot 10^5$  рад, по-видимому, можно пренебречь. С увеличением содержания ниобия интенсивность данной полосы уменьшается одновременно с уменьшением концентрации «фосфатных» центров.

С целью уточнения положения наблюдаемых полос поглощения были получены спектры наведенного поглощения при дозах  $10^6$ ,  $2 \cdot 10^6$ ,  $5 \cdot 10^7$  рад, наиболее характерные из них для дозы  $5 \cdot 10^7$  показаны на рис. 1, который позволяет сделать следующие выводы. Во-

первых, положение максимумов полос, о которых шла речь выше, в спектрах образцов с низкой концентрацией ниобия 4505 и 4510 становится более ярко выражено, что позволяет провести разложение спектра на полосы с большей достоверностью. Во-вторых, с ростом дозы облучения интенсивность наведенного поглощения в спектрах образца 4520, и в меньшей степени образца 4530, увеличивается в области 650 нм.

Следует отметить, что наведенное поглощение в указанной области отсутствует в спектре образца 4535. Таким образом, если проанализировать дозную зависимость интенсивности наведенного поглощения, соответствующей различным длинам волн, для образцов 4505 и 4510 оказывается, что приращение интенсивности поглощения в области 500, 420 и 770 нм в спектрах указанных образцов происходит практически симбатно. С ростом интенсивности поглощения в области 420, 500 нм, начиная с дозы  $5 \cdot 10^5$  рад, наблюдается одновременный рост интенсивности поглощения в области 770 нм. В то же время анализ спектров образцов 4520 и 4530 при различных дозах показывает, что после распада центров окраски, ответственных за суперпозицию полос наведенного поглощения в области 400–500 нм при дозе 2–10 рад, появляется новая полоса поглощения с максимумом в области 650 нм после облучения до дозы  $5 \cdot 10^7$  рад.

Вместе с тем форма указанной полосы поглощения в спектрах поглощения образцов 4520 и 4530 отличается. В спектре образца 4530 положение максимума полосы сдвинуто в длинноволновую область, и наблюдающаяся полоса обладает большей шириной. По-видимому, это позволяет предположить, что уже при дозе  $2 \cdot 10^6$  рад в спектре указанного образца начинает формироваться полоса поглощения, характеризующаяся максимумом в

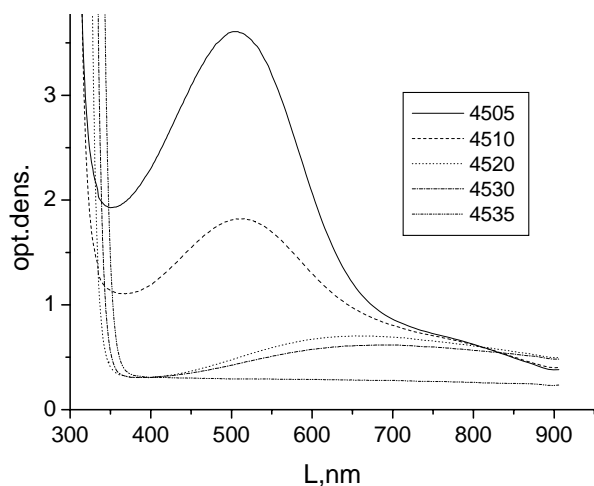


Рис. 1. Спектры наведенного поглощения при дозе  $5 \cdot 10^7$  рад.

ближней ИК области спектра. Характерной особенностью спектров образца 4535, полученных при различных дозах облучения, является поведение слабой полосы поглощения в области 400 нм. При росте дозы облучения до дозы  $2 \cdot 10^6$  рад интенсивность указанной полосы поглощения уменьшается. При дозе  $5 \cdot 10^7$  рад спектр стеклам 4535 представляет, очевидно, суперпозицию полос поглощения, максимумы которых слабо выражены и соответственно интерпретация их затруднена. Отметим, только, что отличный от нуля коэффициент поглощения в ближней ИК области (800–900 нм) в изучаемом спектре указывает на возможность появления полосы поглощения, тенденция образования которой наблюдалась в спектре образца 4530.

Поскольку максимум указанной полосы поглощения проследить по спектрам не удастся, то остается открытым вопрос, что отражает спектр: непосредственно полосу или ее коротковолновый край в области 800–900 нм. Появление данной полосы в спектрах образцов, содержащих высокие концентрации ниобия, по-видимому, указывает на ее связь с ниобиевыми группировками. Возможным объяснением проявлению полосы поглощения с максимумом в области 650 нм в спектрах образцов 4520 и 4530 с довольно высокой концентрацией ниобия, рост интенсивности которой становится заметным только при высоких дозах облучения, является образование двухузельных биполяронов [5]. В пользу данного предположения свидетельствует сохранение полосы поглощения в области 770 нм, обусловленной поляронами в изучаемых спектрах. Можно полагать, что вероятность образования двух поляронов в соседних узлах неизбежно увеличивается с ростом дозы облучения. В спектрах образца 4535 как полоса поглощения в области 770 нм, так и в области 650 нм становятся неразличимы. По виду спектра не представляется возможным

судить о присутствии указанных полос в спектре.

В натриевониобиевофосфатных стеклах, содержащих до 10 мол.%  $Nb_2O_5$ , концентрация радиационных центров фосфатной матрицы незначительна, образование центров  $PO_4^{2-}$  в стеклах, содержащих 20 мол.%  $Nb_2O_5$ , возможно при дозе облучения  $2 \cdot 10^6$  рад и выше. Структура стекол, содержащих 20 и 30 мол.%  $Nb_2O_5$ , отличается наибольшей неупорядоченностью, что проявляется в многообразии центров окраски, дающих полосы поглощения в видимой области спектра. Сделано предположение о связи полосы поглощения с максимумом в области 650 нм с центрами, представляющими собой биполярны. В спектрах наведенного поглощения стекла, содержащих свыше 30 мол.% обнаружено появление новой полосы в ближней ИК области спектра.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Карапетян Г.О., Шерстюк А.И., Юдин Д.М. Исследование оптических и ЭПР – спектров  $\gamma$ -облученных фосфатных стекол // Оптика и спектр. 1967. Т.22. №3 С.333-449.
2. Berger B., Vignaud G., Olazcuaga R., Zahir M. ESR of X-ray irradiated vitreous and crystalline sodium metaphosphate // J/ Non-Crystalline Solids. 1983 V. 54. N 1-2. P. 113-119.
3. Вильчинская Н.В., Дмитрюк А.В., Игнатьев Е.Г., и др. Механизмы пострadiационных превращений в щелочно-фосфатных стеклах, активированных медью // ДАН СССР 1984. Т.274. №5. С.457-459.
4. Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Яшуржинская О.А. О корреляции оптических и ЭПР спектров  $\gamma$ -облученных активированных фосфатных стекол // Физ. и хим. стекла 1985. Т. 11. № 6. С. 677-684.
5. Краевский С.Л. Спектральные аналогии кристалла ниобата лития и литиево-ниобиевофосфатного стекла // Физ. и хим. стекла. 1994. Т. 20. №3. с. 290-230.
6. Петровский Г.Т., Щеглова З.Н., Евтушенко И.В. Некоторые свойства стекол системы  $Na_2O-Nb_2O_5-P_2O_5$  // Физ. и хим. стекла. 1979. Т.5. №5. С.595-598.