

На правах рукописи



ВЛАСОВА Анна Николаевна

**РАДИАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МИКРОНЕОДНОРОДНЫХ
СТРУКТУРАХ АКТИВИРОВАННЫХ ФОСФАТНЫХ И ФТОРИДНЫХ
СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность – 01.04.04. «Физическая электроника»

01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург-2010

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор
Бочарова Татьяна Викторовна

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор
Ханин Самуил Давидович
Кандидат физико-математических наук
Королева Екатерина Юрьевна

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики».

Защита состоится «9» декабря 2010 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, 2 учебный корпус, ауд. 470.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет».

Автореферат разослан «02» ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.229.01,
доктор технических наук, профессор

А.С. Коротков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Настоящая работа посвящена выявлению микронеоднородной структуры активированных фосфатных и фторидных стекол путем исследования механизмов образования и параметров радиационных дефектов, возникающих под действием γ -излучения, их влияния на оптические и спектроскопические свойства материалов.

В последние годы стеклообразные и стеклокристаллические материалы привлекают значительное внимание физиков, работающих в области, как фундаментальных исследований, так и прикладных разработок, благодаря комплексу уникальных свойств, которыми они обладают. Сфера использования таких материалов достаточно широка: электроника, оптоэлектроника, волоконная и нелинейная оптика, на их основе создаются наноматериалы, которые нашли применение в медицине и пр.

В настоящее время большая часть исследований сосредоточена на поисках новых материалов. Особый интерес вызывают фторофосфатные, ниобиевофосфатные и свинцовофосфатные стекла. Активированные ниобиевофосфатные стекла представляют интерес для создания на их основе активных волноводов, применяемых для передачи информации на небольшие расстояния. Свинцовофосфатные стекла используются в качестве защитных экранов в учреждениях, работающих с ионизирующими излучениями. Поэтому задача разработки радиационно-устойчивых оптических стекол с заданными параметрами является актуальной.

В настоящее время проводится разработка волоконных усилителей на основе стекол, содержащих эрбий Er^{3+} и празеодим Pr^{3+} , излучение которых приходится на ближнюю ИК область спектра, в которой выполнение экспериментальных исследований затруднено. В качестве пробных ионов активаторов традиционно используются ионы европия Eu^{3+} и тербия Tb^{3+} , которые в радиационных процессах выступают в качестве электронных и дырочных ловушек соответственно. Изучение их спектроскопических характеристик в зависимости от концентрации и состава стекла при условии их неоднородного распределения позволит оптимизировать составы стекол, использование которых возможно при создании планарных волноводов, конверторов излучения и усилителей для средств телекоммуникации. Таким образом, необходимость установления влияния активаторов на структуру, спектроскопические и физико-химические свойства стекол является актуальной.

Цель настоящей работы – установить закономерности формирования микроструктуры активированных стеклообразных материалов на основе фторидов и фосфатов, обусловленной пространственным распределением ионов редкоземельных элементов (Tb^{3+} , Eu^{3+}).

Научная новизна

Показано, что анализ зависимостей числа центров окраски от концентрации вводимых активаторов служит инструментом для определения смены локального окружения активаторов в стеклообразных материалах на основе фторидов и фтор-, ниобий- и свинецсодержащих фосфатов.

Установлены максимальные концентрации ионов тербия во фторалюминатном стекле, при которых они располагаются вблизи структурных единиц, содержащих кислород.

Установлено, что электронный парамагнитный центр PO_3^{2-} , ответственный за полосу в области 370 нм ($27\,000\text{ см}^{-1}$), образуется при разрыве $P-O-P$ связи под воздействием γ -облучения.

Установлено, что распределение ионов активаторов Eu^{3+} и Tb^{3+} в стеклах составов $95MgCaSrBaAl_2F_{14} \cdot 5Ba(PO_3)_2$ и $60MgCaSrBaAl_2F_{14} \cdot 40Ba(PO_3)_2$ до концентраций 0,01 и 0,05 мол. % происходит независимо друг от друга.

Проведена идентификация номенклатуры радиационных центров окраски в свинцовофосфатных стеклах, дающих полосы поглощения в видимой области спектра.

Установлено, что в стеклообразных материалах на основе фторидов и фтор-, ниобий- и свинецсодержащих фосфатов локализация ионов европия и тербия, концентрации которых не превышают величины 0,5 мол. % в зависимости от состава матрицы, происходит вблизи фосфатных группировок.

Практическая ценность результатов. Полученные закономерности пространственного распределения ионов активаторов во фторалюминатных, фторофосфатных, ниобиевофосфатных и свинцовофосфатных стеклах в зависимости от состава стекол и концентрации активаторов могут быть использованы при разработке радиационно-стойких стекол с заданными оптическими свойствами. На основе стекол указанных систем могут быть разработаны конверторы излучения, планарные волноводы и усилители для средств телекоммуникации.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Предложенный подход, основанный на анализе параметров радиационных явлений, позволяет выявить особенности микронеоднородной структуры

активированных стекол с различным содержанием фосфатов в тех случаях, когда применение структурно-чувствительных методов не дает результата.

2. При введении ионов РЗЭ (Eu^{3+} и Tb^{3+}) в концентрациях, не превышающих 0,5 мол. % в зависимости от состава матрицы стекла во фтор-, ниобий- и свинецсодержащих фосфатных стеклообразных материалах, образуются кластеры, включающие указанные ионы и фосфатные структурные единицы.
3. Радиационные дырочные центры PO_4^{2-} формируются как на одиночных тетраэдрах, так и при разрыве P – O – P связи, в то время как электронные центры PO_3^{2-} – в основном при разрыве P – O – P связи.
4. Пространственное распределение ионов тербия во фторалюминатных стеклах состава 36 мол. % AlF_3 – 12,5 мол. % YF_3 – 51,2 мол. % RF_2 , где R = Mg, Ca, Sr, Ba зависит от его концентрации и при его содержании, не превышающем 0,01 мол. %, характеризуется кластерообразованием. Ионы Tb^{3+} стабилизируют электронные центры окраски.
5. Распределение ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} во фторофосфатных стеклах составов 95 MgCaSrBaAl₂F₁₄·5 Ba(PO₃)₂ и 60 MgCaSrBaAl₂F₁₄·40 Ba(PO₃)₂ является независимым вплоть до концентрации 0,01 и 0,05 мол. % соответственно.

Апробация работы

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на 1st International Symposium on Innovations in Advanced Materials for Electronics and Optics (ISAMEO-1-La Rochelle), La Rochelle, France (June 14 – 17, 2006); Tenth International Workshop on New Approach to High-Tech: nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2006), Olsztyn, Poland (5-8- July, 2006); 8th International Otto Schott Colloquium, Jena, Germany (23-27 July 2006); III и V Межвузовской конференции молодых ученых (Санкт-Петербург, 2006 и 2008 гг.); Eleventh International Workshop on New Approach to High-Tech: Nano Design, Technology, Computer Simulations (NDTCS-2007), Bayreuth, Germany (17-21 September 2007); Всероссийских научно-технических конференциях «XXXV Неделя науки СПбГПУ» и «XXXVI Неделя науки СПбГПУ» и «XXXVII Неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург 2006, 2007 и 2008 гг.), I и III Всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (Санкт-Петербург, 2007 и 2009 гг.); XIV Международной конференции «Диэлектрики-2008» (Санкт-Петербург, 2008); 12th International Workshop on New Approach to High-Tech: Nano Design,

Technology, Computer Simulations (NDTCS-2007), Minsk, Belarus (23-27 June 2008); Международная молодежная научная конференция «XVIII Туполевские чтения» (Казань, 26-28 мая 2010 г.); XIV Всероссийская конференция по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования в технических университетах» (Санкт-Петербург, 2010).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 27 печатных работ, в том числе 11 статей (6 статей в журналах перечня ВАК), 16 публикаций в трудах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и раздела, посвященного основным результатам и выводам, а также оглавления, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Оригинальный материал изложен в третьей и четвертой главах, которые включают полученные результаты и их обсуждение. Материал диссертации изложен на 159 страницах, содержит 61 рисунок, 11 таблиц. Список литературы включает 116 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы, определены объекты исследования и их практическая значимость, сформулирована цель работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава. Аналитический обзор. Первая глава диссертации носит обзорный характер. На основании анализа публикаций приводятся основные представления о неупорядоченной и неоднородной структуре стеклообразных материалов, обсуждается применимость понятия «дефект» к неупорядоченным твердым телам. Рассматривается структура стеклообразных материалов на основе фторидов и фосфатов, механизмы образования и основные типы радиационных дефектов в них. Анализируется роль ионов переменной валентности в радиационных процессах и границы применимости моделей объема захвата и эффективного объема захвата свободных носителей ионами активатора.

Показано, что распределение ионов активаторов в стеклообразных матрицах, указанных составов, при изучении радиационных и пострадиационных процессов, протекающих в стеклообразных материалах под воздействием ионизирующего излучения, не является статистическим – явление сегрегации активатора.

На основании проведенного анализа публикаций сформулированы основные задачи исследований.

Вторая глава. Методика эксперимента. Исследование микронеоднородной структуры стеклообразных материалов проводилось в основном косвенным методом – изучались радиационные процессы, то есть процессы, протекающие под воздействием γ -излучения, и дополнялось (подтверждалось) прямыми методами, такими как спектроскопия комбинационного рассеяния, релеевская и мандельштам-бриллюэновская спектроскопия, изучение физико-химических свойств и др. Облучение образцов проводилось на источнике ^{60}Co при комнатной температуре.

В главе 2 обосновывается выбор составов стеклообразных материалов и виды активаторов, приводятся составы исследованных серий образцов и описание примененных методов исследования.

Третья глава. Экспериментальные результаты исследований стеклообразных материалов на основе фторидов и их обсуждение

С точки зрения физики протекания радиационных процессов стеклообразные материалы с существенными добавками фосфатов можно считать хорошо изученными, однако до сих пор нет устоявшейся точки зрения на механизмы образования радиационных центров. Подход, основанный на изучении совокупности параметров радиационных явлений, протекающих в стеклах под воздействием γ -излучения, их анализ с применением модели эффективного объема захвата и установление корреляции полученных результатов с результатами исследований физико-химических свойств и спектроскопических характеристик, может быть использован как инструмент исследования микронеоднородной структуры активированных стекол.

На рисунке 1 представлены спектры наведенного оптического и ЭПР поглощения серии фторалюминатных стекол состава 36 мол. % AlF_3 – 12,5 мол. % YF_3 – 51,2 мол. % RF_2 , где $\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, из которых видно, что всю совокупность спектров можно разделить на две группы. Стеклам с содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ до 1 мол. % соответствуют спектры наведенного оптического поглощения, типичные для облученных фторалюминатных стекол, а спектры ЭПР поглощения характеризуются радиационными центрами, связанными с одиночными тетраэдрами $[\text{PO}_4]$ и дефектами фторалюминатной матрицы. Вторая группа спектров, отвечающих составам с долей метафосфата бария, превышающей 1 мол. %, имеет вид, характерный для спектров

фосфатных стекол. Предполагается, что спектры (рисунок 1 а) представляют собой суперпозицию полос наведенного поглощения (ПНП) с максимумами $\sim 18800 \text{ см}^{-1}$, $\sim 25000 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 27000 \text{ см}^{-1}$, за которые ответственны дырочные PO_4^{2-} и PO_3^{2-} и электронный PO_3^{2-} центры. В силу малой концентрации электронных центров PO_3^{2-} и перекрытия полос, точная идентификация затруднена. Однако разложение на гауссовы составляющие, а также процедура дифференцирования спектров позволяют выявить ПНП и установить положения максимумов выявленных полос. Спектры наведенного ЭПР поглощения (рисунок 1 б – г) характеризуются парамагнитными центрами (ПМЦ), связанными с радикалами PO_4^{2-} и PO_3^{2-} .

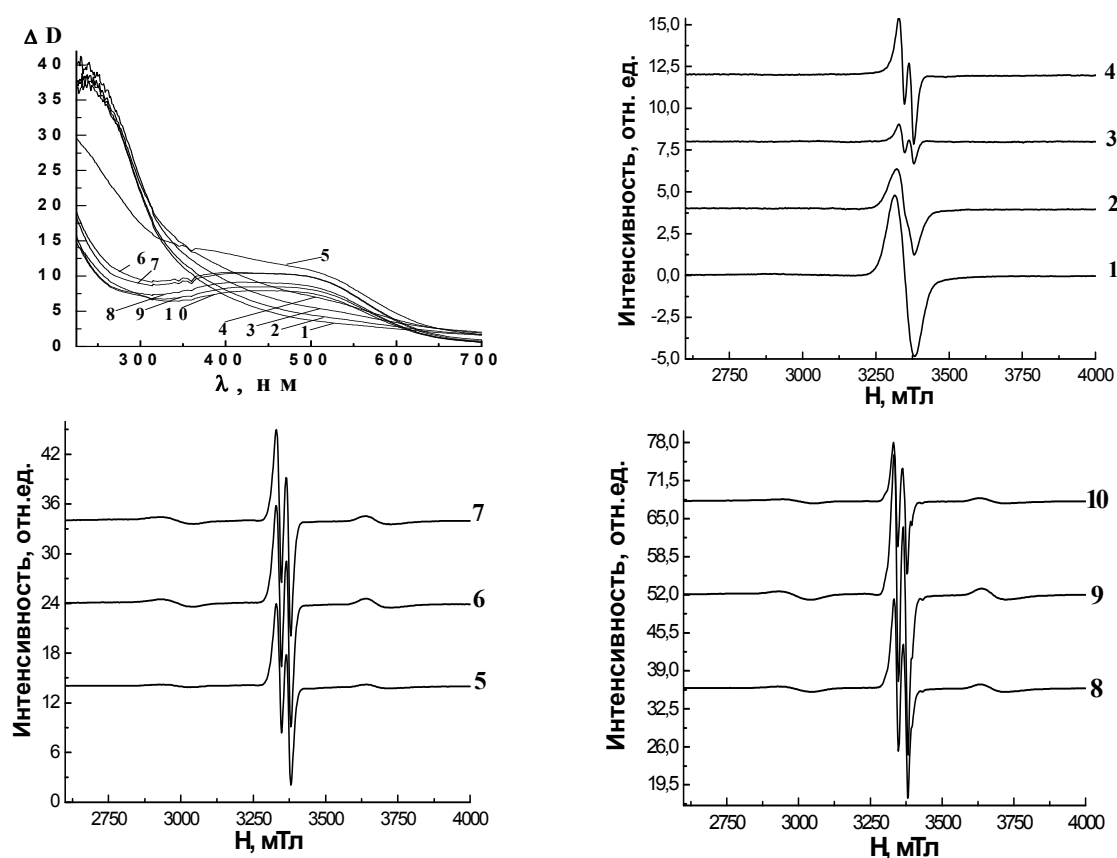


Рисунок 1 – Спектры наведённого оптического (а) и ЭПР (б – г) поглощения стёкол состава MgCaSrYBaAlF_{14} с содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, мол. %: 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,5 (4); 1,0 (5); 2,0 (6); 3,0 (7); 5,0 (8); 7,5 (9); 10,0 (10). Доза облучения $2 \cdot 10^6 \text{ Р}$

Из сравнения полученных результатов с результатами анализа спектров комбинационного рассеяния (КР), представленных на рисунке 2, и зависимостей основных физико-химических свойств можно заключить, что образование центров PO_3^{2-} имеет место, только при формировании в стекле

пирофосфатных группировок, тогда как центры PO_4^{2-} могут быть сформированы как на одиночных тетраэдрах, так и при разрыве P–O–P связи.

Поскольку ранее были исследованы радиационные явления во фтор-алюминатных стеклах указанного модельного состава в присутствии электронной ловушки (активатор – европий), то представляет интерес исследовать фторалюминатные стекла того же состава, активированные тербием (TbF_3). В результате γ -облучения, интенсивность полос, расположенных в видимой области меняется незначительно при введении тербия, а в ближней УФ области растет с увеличением концентрации вводимого TbF_3 как вследствие роста интенсивности полосы исходного Tb^{3+} , так и радиационно-восстановленного $\text{Tb}^{(3+)+}$. В спектре ЭПР регистрируется центрально-резонансный сигнал, интенсивность которого уменьшается с ростом концентрации тербия. Предположительно, ПМЦ, ответственные за данный сигнал, представляют центры, в состав которых входит кислород, например $[\text{OF}_n]^{m-}$.

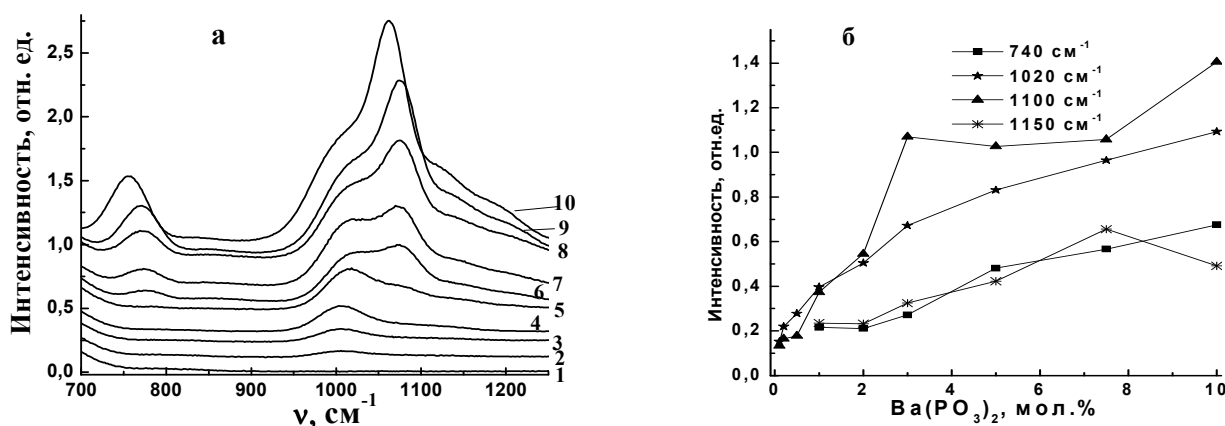


Рисунок 2 – Спектры комбинационного рассеяния стекол состава MgCaSrYBaAlF_{14} с содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, мол. %: 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,5 (4); 1,0 (5); 2,0 (6); 3,0 (7); 5,0 (8); 7,5 (9); 10,0 (10) (а); зависимости относительного числа орто- и пиро групп от концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (б)

Концентрационная зависимость относительной интенсивности ЭПР поглощения ПМЦ анализировалась с использованием модели эффективного объема захвата, параллельно проводился анализ спектров КР, физико-химических свойств и др. Оцененное значение параметра объем захвата $3,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$, соответствующее диапазону концентраций до 0,005 мол. %, превышает более чем в три раза объем захвата центров PO_4^{2-} в фосфатном стекле по отношению к ионам Tb^{3+} . Ранее аналогичный результат был получен для ионов Eu^{3+} . Следовательно, можно предполагать, что места, где локализуются ионы обоих типов,

размещаются от предшественников центров окраски (ЦО) и ПМЦ на расстоянии меньше среднестатистического. По-видимому, число таких мест ограничено.

Изучалось влияние различных концентраций ионов тербия на кинетику распада ЦО, ответственных за полосы поглощения, расположенные в видимой области спектра. На рисунке 3 представлены результаты исследования кинетики распада ЦО, ответственных за полосу поглощения в области 575 нм. Скорость распада электронных ЦО уменьшается, это означает, что введение TbF_3 приводит к их стабилизации. Экспериментальные кинетические зависимости аппроксимируются двумя экспонентами. Хорошая корреляция с экспериментальными данными наблюдается при условии, что постоянные τ_1 и τ_2 в показателе экспоненты отличаются на два порядка. В области концентраций TbF_3 до 0,005 мол. % постоянная τ_1 в противоположность общей тенденции к снижению резко увеличивается. Это может быть связано с резким изменением локального окружения ионов Tb^{3+} . Можно ожидать, что ионы тербия распределяются в благоприятных местах фторалюминатной матрицы, по-видимому, связанных с присутствием кислорода.

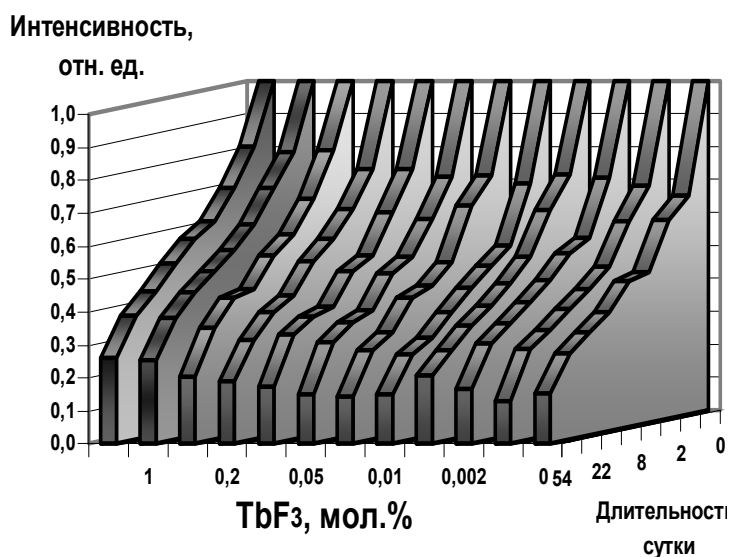


Рисунок 3 – Кинетика распада центров окраски, ответственных за полосу поглощения с максимумом в области 575 нм в стеклах состава $MgCaSrYBaAl_2F_{14}$, активированных TbF_3 .

Таким образом, можно сделать вывод о том, что примененный к фторалюминатным стеклам подход, то есть анализ совокупности параметров, характеризующих радиационные явления, может быть применен для уточнения микронеоднородной структуры фосфатсодержащих стеклообразных материалов.

В качестве объектов исследования представлялись целесообразными составы $95 MgCaSrBaAl_2F_{14} \cdot 5 Ba(PO_3)_2$ и $60 MgCaSrBaAl_2F_{14} \cdot 40 Ba(PO_3)_2$, представляющие практический интерес: для первого состав характерно значительное снижение рассеяния света при введении ионов РЗЭ, а стекла

второго состава обладают наиболее стабильной структурой. В качестве ионов активаторов использовались ионы европия и тербия. Ион Tb^{3+} является дырочной ловушкой в отличие от иона европия, являющегося электронной ловушкой.

Анализ спектров наведенного оптического поглощения стекол состава $95MgCaSrBaAl_2F_{14} \cdot 5Ba(PO_3)_2$, активированных тербием, оказался затруднен, ввиду того, что спектры представляют собой суперпозицию полос наведенного поглощения, обусловленных ЦО как фосфатной, так и фторалюминатной матрицы. Однако разложение спектров на гауссовы составляющие и изучение зависимостей интенсивности выявленных ПНП от концентрации вводимого TbF_3 , выявило два интервала концентраций – (0 – 0,01) мол. % и (0,01 – 0,05) мол. % – величины объема захвата для которых составляют $V = 38,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$ и $V = 1,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$ соответственно. Большая величина объема захвата для диапазона (0 – 0,01) мол. % означает, что ионы Tb^{3+} сосредоточены преимущественно вблизи фосфатных группировок. Критическая концентрация, при которой происходит смена характера локального окружения ионов тербия составляет 0,01 мол. %.

Соактивация стекол того же состава ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} позволила установить взаимное расположение и поведение ловушек противоположного характера в фосфатсодержащих стеклах. Для указанных стекол также определяется критическая концентрация, и в зависимостях физико-химических свойств и спектрах КР также наблюдаются особенности при данной концентрации. Это дает основание предполагать, что в изучаемых стеклах, при критическом значении концентрации ионов активатора наблюдаются структурные перестройки.

Изучение спектров наведенного оптического (рисунок 4) и ЭПР поглощения стекол $60MgCaSrBaAl_2F_{14} \cdot 40Ba(PO_3)_2$, активированных тербием, подтверждает сделанный выше вывод о том, что структура стекла зависит от концентрации вводимого активатора, а разложение на гауссовы составляющие позволило надежно идентифицировать дефекты, образующиеся в стекле. Для стекол указанного состава, соактивированных европием и тербием, также были получены спектры наведенного ЭПР и оптического поглощения, представленные на рисунке 5. Из рисунка 5 видно, что при концентрации EuF_3 , превышающей 0,02 мол. % интенсивность ПНП в области 18600 см^{-1} значительно снижается. Отметим, что с ростом концентрации EuF_3 наблюдается значительный рост интенсивности поглощения в области

$30\,000\text{ см}^{-1}$, что обусловлено, по-видимому, ростом концентрации как радиационно-восстановленного $\text{Eu}^{(3+)-}$, так и двухвалентного Eu^{2+} . При значении волнового числа $26\,000\text{ см}^{-1}$ наблюдается изобестическая точка, что указывает на взаимное влияние двухвалентного европия и дырочных центров PO_4^{2-} .

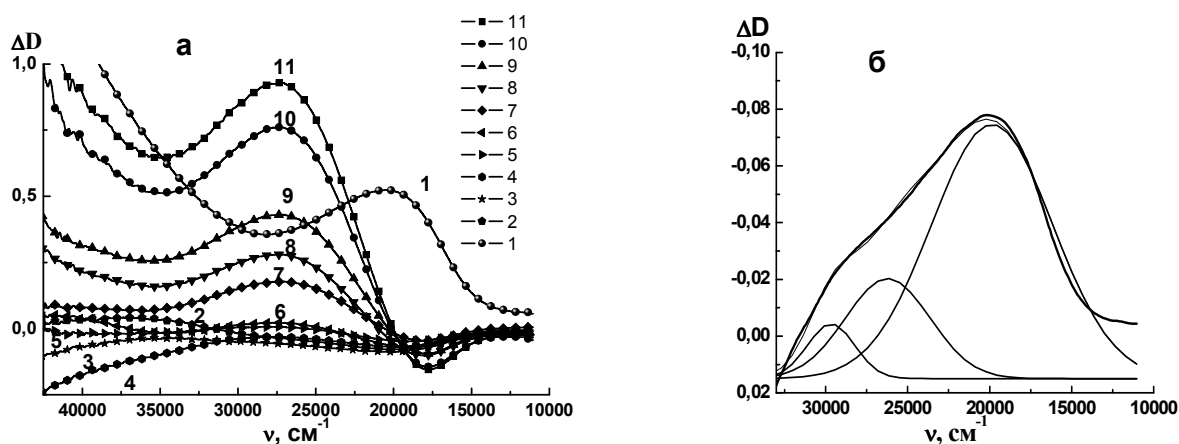


Рисунок 4 – Результаты вычитания спектра неактивированного стекла из спектров активированных стекол состава $40\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 60\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}$, содержащих 0 (1); 0,001 (2); 0,002 (3); 0,005 (4); 0,01 (5); 0,02 (6); 0,05 (7); 0,1 (8); 0,2 (9); 0,5 (10); 1,0 (11) мол. % Tb^{3+} . Доза облучения $2 \cdot 10^6$ Р. Толщина образцов – 1 мм. (а) Разложение на гауссовы составляющие спектра 2 в области отрицательных значений оптической плотности (б)

Спектр ЭПР исследуемых стекол содержит дублет линий, обусловленный центрами PO_4^{2-} с константой СТС (35 ± 1) Гс, и дублетные сигналы, относимые к различным типам PO_3^{2-} центров. Анализ зависимости относительного числа центров PO_3^{2-} и PO_4^{2-} от концентрации EuF_3 показал, что дублеты линий, приписываемые дырочным центрам PO_4^{2-} и PO_3^{2-} продолжают существовать в спектрах стекол, содержащих только 0,15 мол. % TbF_3 , несмотря на то, что, в спектрах наведенного оптического поглощения (рисунок 5) при данной концентрации TbF_3 полоса наведенного поглощения, приписываемая дырочным PO_4^{2-} центрам, практически исчезает. Кроме того, введение EuF_3 в диапазоне концентраций от (0,001 – 0,02) мол. % не влияет на концентрацию дырочных центров PO_4^{2-} , при этом концентрация центров PO_3^{2-} растет. А это означает, что дублетный ЭПР сигнал предпочтительно относить к дырочным ПМЦ, в рамках данного концентрационного диапазона, количество ионов Tb^{3+} , расположенных в фосфатных областях, остается постоянным. Очевидно, что места локализации ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} различны.

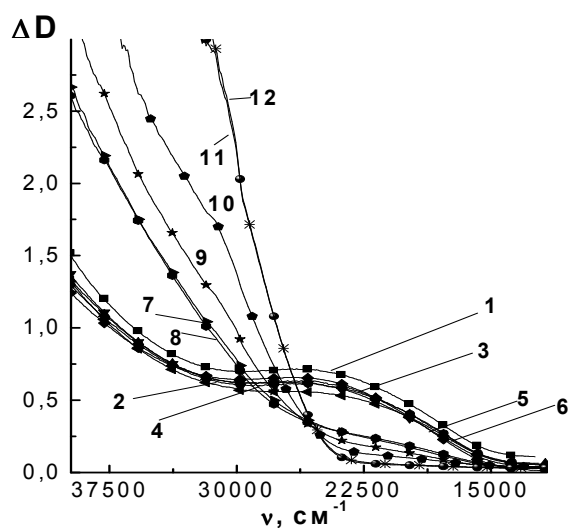


Рисунок 5 – Спектры наведенного оптического поглощения для стекол состава $40\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 60\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}$, с концентрацией TbF_3 0,15 мол. % и EuF_3 , мол. %: 0 (1); 0,001 (2); 0,002 (3); 0,005 (4); 0,01 (5); 0,02 (6); 0,05 (7); 0,1 (8); 0,2 (9); 0,5 (10); 1,0 (11); 1,2 (12). Доза облучения $2 \cdot 10^6$ Р. Толщина образцов – 1 мм

Приведенные выше результаты исследований групп образцов различного состава, активированных ионами тербия и соактивированных тербием и европием, позволяют утверждать, что ионы РЗЭ оказывают решающее влияние именно на фосфатную составляющую.

Четвертая глава. Экспериментальные результаты исследований стеклообразных материалов на основе ниобий- и свинецсодержащих фосфатов и их обсуждение

Объектами исследования являлись стекла состава $20 \text{K}_2\text{O} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{PbO} \cdot 50 \text{P}_2\text{O}_5$, активированные малыми концентрациями тербия и олова. В видимой области спектры наведенного оптического поглощения стекол, активированных ионами тербия, представляют собой суперпозицию четырех полос наведенного поглощения. Полоса в области 700 нм по данным литературы приписывается ЦО, в состав которого входит Pb^{2+} . При введении тербия интенсивность ПНП в области 740 нм остается практически неизменной, таким образом, она может быть связана с ЦО электронной природы. Это подтверждается тем, что при введении олова наблюдается снижение интенсивности указанной полосы. Заметим, что при этом характер изменения концентрации ЦО дырочной природы зависит от соотношения сечения рекомбинации электронов и дырок и сечения захвата свободных носителей ионами активатора. Введение ионов тербия в стекло указанной серии и фосфатное стекло состава $80 \text{NaPO}_3 \cdot 20 \text{La}(\text{PO}_3)_3$ подтверждает высказанное предположение, так как в первом случае изменения интенсивности ПНП, связываемой с дырочными ЦО практически не происходит, а во втором – наблюдается ее рост, что отражено на рисунке 6.

Соответственно места локализации ионов тербия связаны с фосфатными группировками исследуемого стекла.

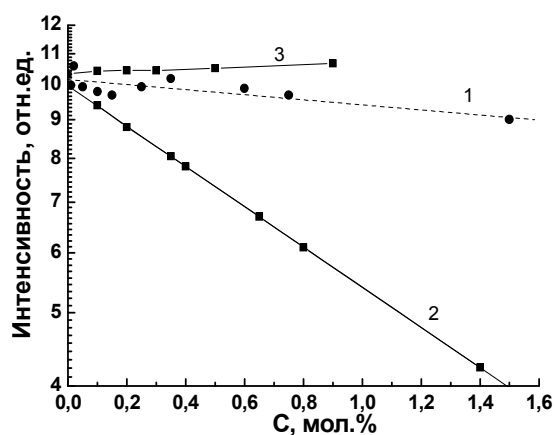


Рисунок 6 – Зависимость относительной интенсивности ПНП с максимумом в области 740 нм от концентрации Tb^{3+} (1) и Sn^{4+} (2) для стекол состава $20 K_2O \cdot 10 Al_2O_3 \cdot 20 PbO \cdot 50 P_2O_5$ и с максимумом в области 370 нм от концентрации Tb^{3+} для стекол состава $80 NaPO_3 \cdot 20 La(PO_3)$ (3)

Изучение кинетики изотермического обесцвечивания позволило выявить ПНП с максимумом в области 900 нм, а также заключить, что введение олова приводит к снижению скорости распада электронных ЦО, связанных со свинцом и электронными центрами PO_3^{2-} .

В качестве ниобийсодержащего фосфатного стеклообразного материала был выбран состав $45 Na_2O \cdot 25 Nb_2O_5 \cdot 30 P_2O_5$. Ранее в стеклах указанного состава, активированных европием, наблюдался интересный эффект, который заключался в увеличении интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в стеклах прошедших термообработку в зависимости от длительности термообработки. Этот факт может быть объяснен исходя из предположения о неравномерном распределении ионов активаторов в матрице стекла. Таким образом, применение предложенного выше подхода к изучению неоднородной структуры стекла было особенно интересно.

Изучение спектров наведенного оптического поглощения показало, что спектры представляют собой суперпозицию как минимум четырех полос поглощения. На рисунке 7 приведена зависимость интенсивности суперпозиции полос в области 600 нм от концентрации ионов Eu^{3+} . Увеличение интенсивности поглощения, сопровождающееся дальнейшим снижением при увеличении концентрации европия, можно объяснить, сделав следующее предположение: европий, введенный в малых концентрациях, до 0,1 мол. %, находится в фосфатных областях. С ростом концентрации европий локализуется в периферийных областях фосфатной структуры, то есть нахождение его вблизи ниобатных группировок становится более вероятным, что подтверждает сделанные ранее предположения о неравномерном распределении ионов активаторов в матрице стекла.

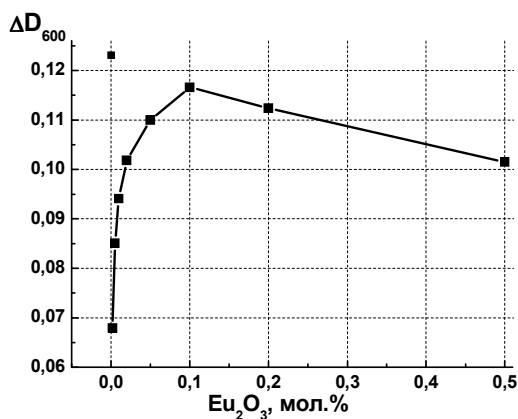


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности суперпозиции полос в области 600 нм для стекла состава $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ от концентрации вводимого активатора

Основные результаты

1. Ионы РЗЭ (Eu^{3+} и Tb^{3+}) и переходных металлов (Sn^{2+}) при малых концентрациях (до 0,5 мол. %) формируют кислородное окружение в стеклообразных материалах на основе фторидов и фтор-, ниобий- и свинецсодержащих фосфатов.
2. Установлено, что окружение ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в фторалюминатных, фторофосфатных, ниобиевофосфатных и свинцовофосфатных стеклообразных материалах зависит от состава матрицы и концентрации активатора.
3. Продемонстрировано, что распределение ионов тербия во фторалюминатных стеклах не является статистическим. Вплоть до 0,005 мол. % или $\sim 1,1\cdot 10^{19}$ ион/см³ они сосредоточены в микронеоднородных областях матрицы стекла.
4. Показано, что дырочные и электронные центры PO_3^{2-} ответственны за близко расположенные полосы в области $(25 - 27)\cdot 10^3$ см⁻¹ во фторалюминатных стеклах с переменным содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ от 2 мол. % до 10 мол. %.
5. Образование центров PO_3^{2-} , ответственных за полосу в области 27000 см⁻¹, происходит при разрыве мостиков P – O – P.
6. Показано, что в стекле состава $5\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 95\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}$ критическая концентрация ионов тербия или европия при постоянной концентрации тербия, при которой происходит изменение характера локального окружения (от кислородного к смешанному) составила 0,005 и 0,01 мол. % или $1,05\cdot 10^{18}$ и $2,09\cdot 10^{18}$ ион/см³ соответственно.
7. Показано, что в стекле состава $40\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 60\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}$ критическая концентрация ионов тербия или европия при постоянной концентрации тербия, при которой происходит изменение характера локального окружения

(от кислородного к смешанному) составила 0,01 мол. % и 0,05 мол. % или $1,3 \cdot 10^{18}$ и $2,6 \cdot 10^{18}$ ион/см³.

8. Места локализация ионов тербия Tb³⁺ в стеклообразном материале 20 K₂O·10 Al₂O₃·20 PbO·50 P₂O₅, связаны с фосфатными группировками.
9. Впервые выявлена полоса с максимумом в области 900 нм, предположительно связанная с собственными дырочными центрами окраски, в состав которых входит Pb⁽²⁺⁾.
10. Показано, что ионы Eu³⁺ в стекле состава 45Na₂O·25Nb₂O₅·30P₂O₅ при концентрации не превышающей 0,1 мол. % располагаются в фосфатных областях матрицы стекла, при концентрациях Eu³⁺ свыше 0,1 мол. % их локализация происходит на периферии фосфатных областей.

Результаты настоящей работы позволяют утверждать, что анализ совокупности параметров радиационных явлений может применяться в качестве инструмента для установления характера микронеоднородной структуры стеклообразных материалов с различным содержанием фосфатов, для определения концентраций, при которых происходит смена локального окружения вводимых активаторов, а также позволяет проводить идентификацию дефектов, возникающих в стекле под действием ионизирующего излучения.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Бочарова**, Т.В. Пространственное распределение ионов Eu³⁺ и Tb³⁺ во фторалюминатных стеклах [Текст] / Бочарова Т.В., Власова А.Н., Миронов А.М. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. — 2008. — вып. 3 (59). — С. 156–163.
2. **Власова**, А.Н. О влиянии ионов редкоземельных элементов на структуру фторофосфатных стекол состава Ba(PO₃)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄ [Текст] / Власова А.Н., Бочарова Т.В., Тагильцева Н.О. // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. — 2008. — № 58. Опотехника, оптоинформатика, оптические материалы. — С. 70–76.
3. **Бочарова**, Т.В. Локальное окружение ионов Eu³⁺ и Tb³⁺ во фторофосфатных стеклах системы Ba(PO₃)₂ – MgCaSrBaAl₂F₁₄ [Текст] / Бочарова Т.В., Власова А.Н., Карапетян Г.О., Курявый В.Г., Миронов А.М.,

Тагильцева Н.О. // Физика и химия стекла. — 2008. — Т. 34. — № 5. — С. 899–911.

4. **Бочарова, Т.В.** Пространственное распределение ионов Tb^{3+} во фторофосфатных стеклах системы $Ba(PO_3)_2 - MgCaSrBaAl_2F_{14}$ [Текст] / Бочарова Т.В., Власова А.Н., Карапетян Г.О., Тагильцева Н.О. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. — вып. 11 (79) Естественные и точные науки: Физика. — 2009. — С. 107–115.
5. **Бочарова, Т.В.** Влияние вторичных термообработок на спектроскопические свойства стекол системы $Na_2O - Nb_2O_5 - P_2O_5$ [Текст] / Бочарова Т.В., Власова А.Н., Карапетян Г.О., Миронов А.М. // Неорганические материалы. — 2010. — Т. 46 — вып. 1. — С. 81–86.
6. **Бочарова, Т.В.** О влиянии малых добавок редкоземельных элементов на структуру фторофосфатных стекол [Текст] / Бочарова Т.В., Власова А.Н., Карапетян Г.О., Масленникова И.Г., Сироткин С.А., Тагильцева Н.О. // Физика и химия стекла. — 2010. — Т.36. — № 3. — С. 350–360.

Прочие публикации по теме диссертации:

7. **Власова, А.Н.** Пространственное распределение ионов Tb во фторалюминатных стеклах [Текст] / Власова А.Н., Титов И.Н. // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО — Вып. 26. Исследования в области приборостроения. — 2006. — С. 312–315.
8. **Bocharova, T.** Manifestation of microinhomogeneous structure of doped fluorophosphates glasses in gamma-induced optical spectra [Текст] / T. Bocharova, G. Karapetyan, N. Tagil'tseva, A. Vlasova // Proceedings of SPIE. — 2007. — V. 6597. — P. 6597-104–6597-108.
9. **Bocharova, T. V.** Spatial distribution of rare-earth ions in fluorophosphate glasses of traditional composition [Текст] / Bocharova T.V., Tagil'tseva N.O., Vlasova A.N. // Proceedings of SPAS. 11th International workshop on New Approaches to high-tech: NDTCS-2007. 17-21 September, 2007, Bayreuth, Germany. — 2007. — V. 11. — P. 11302-1–11302-6.
10. **Тагильцева, Н.О.** Спектры оптического поглощения и физико-химические свойства активированных фторалюминатных стекол [Текст] / Тагильцева Н.О., Бочарова Т.В., Власова А.Н. и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). — 2008. — № 3(29). — С. 22–26.
11. **Bocharova, T.** Effect of thermal treatment on spectroscopic properties of europium doped niobate phosphate glasses [Текст] / T. Bocharova, A. Vlasova, G. Karapetyan, A. Mironov // Proceedings of SPIE. — 2009. — V. 7377 — P.73770J-1 –73770J-7.