

О ВЛИЯНИИ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Известно, что спектроскопические свойства активаторов зависят от их локального окружения. Традиционно для исследования локального окружения ионов РЗЭ используются спектрально-люминесцентные методы, при этом в связи с невысокой чувствительностью этих методик вводят не менее 1 мол. % содержащего ионы РЗЭ. Таким образом, открытым остается вопрос о локальном окружении и, следовательно, пространственном распределении ионов РЗЭ, концентрации которых оказываются существенно меньшими.

Для всех кислородных соединений фосфора основным структурным элементом является тетраэдр $[\text{PO}_4]$. Микронеоднородное строение метафосфатов является следствием того, что в процессе высокотемпературного синтеза имеет место преобразование метафосфатных группировок $[\text{PO}_4]^{1-}$ в ультра- $[\text{PO}_4]^0$ и пирофосфатные $[\text{PO}_4]^{2-}$ группировки, с образованием изолированных ортофосфатных групп $[\text{PO}_4]^{3-}$.

В целом механизмы образования дефектов определяются характером релаксационных процессов в области температур ниже T_g . При выработке стекла со снижением температуры сокращаются межатомные расстояния. Поскольку сокращение длины связей облегчено у немостиковых атомов кислорода и затруднено у мостиковых, то возникновение микронапряжений растяжений должно создавать условия для разрыва мостиковой связи под воздействием γ -излучения.

Известно, что энергия необходимая для разрыва одной фосфорно-кислородной связи составляет около 6,2 эВ, что меньше энергии элементарных электронных возбуждений, возникающих при γ -облучении. Следовательно, возможен ионизационный механизм разрыва фосфорно-кислородной связи.

Для описания процессов, протекающих в активированных стеклах, традиционно используется модель (эфффективного) объема захвата [1].

Перейдем к обсуждению структуры изученного стекла $5\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 95\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}$. Будем исходить из того, что ионы РЗЭ сами формируют свое окружение. И поскольку ионы стремятся понизить свое зарядовое состояние, для них предпочтительно иметь в своем окружении атомы кислорода. Поэтому при введении малых добавок ионов РЗЭ (менее 0.01 мол.%) они попадают в «шубу» из пиро- и ортофосфатов. Когда количество ионов превышает некоторую, назовем ее критической, концентрацию, они удаляются друг от друга и распределяются в стекле статистически. В итоге структура стекла может быть представлена в виде цепей, составленных из октаэдров AlF_6^{3-} , соединенных пирофосфатными мостиками. При этом места локализации ионов остаются вблизи мостиков, которые превращаются в ортофосфаты.

Попытаемся оценить размеры неоднородностей, образующихся в стекле состава $5\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 95\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}$, при введении малых добавок ионов РЗЭ из чисто формальный соображений.

5 мол.% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ составляют приблизительно 10^{21} см^{-3} Р – О – Р мостиков. Из данных КР следует, что структура неактивированного стекла составлена из орто- и пирофосфатов. Исходя из данных по анализу зависимостей типа $\ln(n/n_0) = -VC_3$, полученных с помощью ЭПР спектроскопии при исследовании рядов стекол состава $5\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 95\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}$ активированных тербием и европием критическая концентрация ионов, при которой происходит предположительная замена кислородного окружения у ионов РЗЭ на фторидное составляет приблизительно $(1.005 - 2.01) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (0.005-0.01 мол.%) [2]. То есть при превышении данной, критической, концентрации ионы активаторов в составе локального

окружения имеют как фосфатные, так и фторидные группировки. Предположим, что это и есть число фосфатных кластеров, а именно, каждый ион находится в окружении 8 атомов кислорода, т.е. фосфатных тетраэдров.

Переходя на линейные размеры, получим, что число мостиков (пирогрупп) – 10^7 см^{-1} (размер каждого 5-6 Å), критическая концентрация – 10^6 см^{-1} . Предполагая, что на один кластер приходится один ион РЗЭ, видим, что его линейный размер порядка 50 Å.

Однако данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что размер микронеоднородностей составляет порядка 200 Å. Тогда структура активированного стекла $5\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 95\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}$ может быть изображена следующим образом (см. рис. 1).

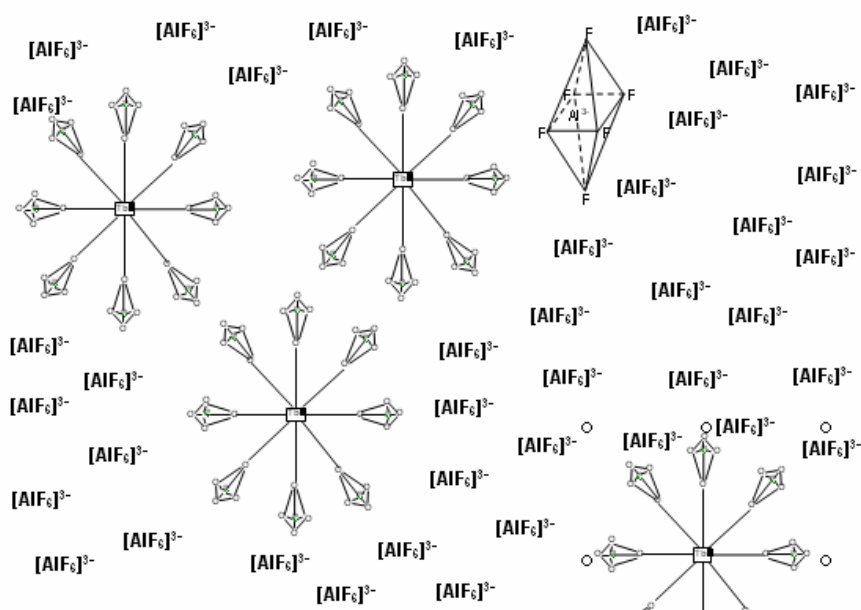


Рис. 1. Предполагаемая схема формирования фосфатных областей

ЛИТЕРАТУРА:

1. J.S.Stroud. J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 7.P. 2442-2450, J.S.Stroud. J. Chem. Phys. 1961. V. 35. N 3. P. 844-850.
2. Т.В.Бочарова, Радиационно - и фотостимулированное дефектообразование в активированных оксидных и фторидных стеклах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук С. 22 – 2006.