

На правах рукописи



Сысоев Дмитрий Сергеевич

**ПРОЯВЛЕНИЕ МИКРОНЕОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРЫ ФОСФАТНЫХ
СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАДИАЦИОННЫХ И
ПОСТРАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ**

Специальность – 01.04.04. «Физическая электроника»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург, 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

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

Официальные оппоненты: **Шадрин Евгений Борисович**
Доктор физико-математических наук, профессор
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, зав. лаборатории Физики фазовых переходов в твердых телах

Сидоров Александр Иванович
Доктор физико-математических наук, профессор
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина)

Защита состоится «18» февраля 2016г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, 4 учебный корпус, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета www.spbstu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

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

 А.С. Коротков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Настоящая работа посвящена изучению микронеоднородной структуры стеклообразных материалов на основе фосфатов путем изучения механизмов образования и номенклатуры радиационных дефектов, возникающих под действием γ -излучения, их параметров и влияния этих дефектов на оптические и спектроскопические свойства материалов.

Стеклообразные материалы благодаря комплексу свойств привлекают значительное внимание специалистов, работающих в области как фундаментальных исследований, так и прикладных разработок. Сфера использования таких материалов достаточно широка: волоконная и нелинейная оптика, оптоэлектроника, электроника, на их основе создаются наноматериалы, которые нашли применение в медицине и пр.

Фосфатные стеклообразные материалы традиционно используются для изготовления активных элементов твердотельных лазеров, генерирующих излучение в ближней ИК-области, работающих в режимах свободной генерации и модулированной добротности. Выбор фосфатной матрицы для лазеров, работающих в условиях излучения средней и высокой мощности, обусловлен его техническими характеристиками: высокому квантовому выходу люминесценции, ее минимальному тушению. Также, к достоинствам фосфатного стекла с точки зрения лазерных технологий относят небольшую склонность к кристаллизации, хорошие термооптические свойства.

Одной из наиболее интенсивно развивающейся областей применений фосфатных стеклообразных материалов является биофотоника и методы на ее основе (например, лазерная хирургия), требующие развития лазеров, работающих в средневолновой ИК-области спектра.

Большую практическую ценность также представляет совмещение достоинств фосфатной матрицы (низкая температура синтеза, способность вмещать высокие концентрации активаторов, высокая физическая и химическая устойчивость) с достоинствами других матриц: фторалюминатной (высокая прозрачность в ИК-диапазоне спектра) германатной (высокая прозрачность в ИК-диапазоне спектра, способность к ионному обмену), свинцовой (радиационно-защитные свойства).

Фторидные стекла являются перспективным материалом для изготовления оптических волноводов. Они выгодны особенно в среднем инфракрасном (2–5 мкм) диапазоне длин волн.

Германофосфатные стекла, несмотря на свою высокую стоимость, с успехом используются в качестве матрицы для создания оптических волокон, так же работающих в среднем ИК-диапазоне.

Свинцовофосфатные стекла используются в качестве защитных экранов, поэтому актуальной является задача уточнения номенклатуры структурных группировок фосфатной матрицы, ответственных за образование полос наведенного поглощения, расположенных в видимой и ИК областях спектра.

Цель настоящей работы – установление закономерностей формирования структурной сетки стеклообразной матрицы, образованной двумя стеклообразователями, одним из которых является фосфатный компонент, с помощью спектроскопии оптического поглощения, комбинационного рассеяния, релеевской и мандельштам-бриллюэновской спектроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, изучения физико-химических свойств, дополненных анализом радиационных и пострадиационных процессов.

Научная новизна

Путем постепенного введения фосфатов во фторалюминатную матрицу (система $\text{MgCaSrYBaAl}_2\text{F}_{14}\cdot\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, где содержание $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ изменяется в пределах (0.1–10.0) мол.%) выявлена номенклатура структурных группировок, ответственных за образование радиационных дефектов. Комплексный анализ спектров наведенного ЭПР поглощения исходных и термообработанных образцов, оптического поглощения, а также спектров комбинационного рассеяния позволил установить наличие и уточнить механизмы образования дырочных центров PO_4^{2-} и PO_3^{2-} и электронных центров PO_3^{2-} , а также идентифицировать полосы наведенного поглощения с максимумами в области 27000 см^{-1} и 25000 см^{-1} для двух последних центров соответственно.

Впервые обнаружен состав $98.7\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}\cdot 1.3\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, характеризующийся сочетанием трех важных преимуществ: повышенной технологичностью по сравнению с исходной фторалюминатной матрицей (пониженной кристаллизационной способностью по данным дифференциального термического анализа), пропусканием не менее 70% до длины волны 6.7 мкм (для образца толщиной 1 мм) и снижением отношения Ландау-Плачека на 40–50 % по сравнению с крайними составами в ряду $(100-x)\text{MgCaSrBaAl}_2\text{F}_{14}\cdot x\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, где $x=1-3$ мол. %.

При анализе спектров наведенного оптического поглощения стекол свинцовофосфатной системы $20\text{K}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{PbO}\cdot (70-x)\text{P}_2\text{O}_5$ впервые выявлена

и идентифицирована полоса наведенного поглощения дырочной природы с максимумом в области 950 нм.

Впервые обнаружены и идентифицированы полосы поглощения и люминесценции Ge^{2+} в стеклах системы $(90-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$.

Практическая ценность результатов

Полученные закономерности строения и номенклатуры структурных группировок стеклообразных материалов, содержащих два стеклообразователя, могут быть использованы при разработке стекол с заданными спектроскопическими параметрами и повышенной радиационно-оптической стойкостью.

На основе стеклообразных материалов исследованных систем могут быть разработаны усилители для средств телекоммуникации, медицинские лазеры, волноводы и защитные смотровые окна, а также изделия градиентной оптики.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Применение метода последовательного введения увеличивающихся концентраций метафосфата $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ в интервале (0,1 – 10) мол. % в матрицу иттриевого усовита MgCaSrBaYAlF_{14} , позволяет надежно идентифицировать наноразмерные структуры, характерные для фосфатной матрицы, в спектрах электронного парамагнитного резонанса и оптического поглощения гамма-облученных стеклообразных материалов, а также в спектрах комбинационного рассеяния исходных стеклообразных материалов, что позволило оценить этапы формирования фосфатной сетки стекла.

2. Разработанные фторофосфатные стекла состава $\text{MgCaSrBaYAlF}_{14}-\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, с содержанием 1.1–1.5 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, отличаются пониженными значениями отношения Ландау-Плачека в сочетании с сохранением прозрачности в области до 6 мкм не хуже, чем 60%.

3. Распад парамагнитных центров во фторалюминатном стекле с добавками фосфатов до 10 мол. % происходит при рекомбинации дырок от центров PO_4^{2-} и электронов от центров PO_3^{2-} , что свидетельствует о том, что данные центры образуются при разрыве мостиковых групп $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

4. Присутствие двухвалентного германия в германовофосфатных стеклах системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ проявляется в виде широкой полосы поглощения в области 250 нм (40000 см^{-1}) и широкой несимметричной полосы люминесценции в области 350–700 нм. Двухвалентный германий выступает в роли протектора в радиационных и пострадиационных процессах.

5. Присутствие ионов свинца в составе группировок, являющихся электронными и дырочными ловушками, приводит к появлению полос наведенного оптического поглощения в области 750 нм и 950 нм в спектре свинецсодержащих щелочноалюмофосфатных стекол состава $20\text{K}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 20\text{PbO}\cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$.

Апробация работы

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на Третьем всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых (Санкт-Петербург, 2009); 15th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2010 Int. Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (Санкт-Петербург, 2010 г.); научно-технических конференциях «XXXVIII Неделя науки СПбГПУ», «XL Неделя науки СПбПУ» и «XLI Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2009, 2011 и 2012 гг.); 11th International Conference on Atomically Controlled Surface, Interfaces and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2011 г.); Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2013 г.); Тринадцатой международной конференции «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2014 г.); III Научно-технической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» (Санкт-Петербург, 2015 г.), Региональной конференции «Иннофационно-техническое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» «INNO-TECH 2015» (Санкт-Петербург, 2015 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 5 статей (2 статьи в журналах перечня ВАК, 3 статьи в журналах, входящих в базу данных Scopus), 6 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 126 страницах, содержит 40 рисунков, 11 таблиц. Список литературы включает 83 наименования.

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 имеет обзорный характер. На основании анализа публикаций приводятся основные представления структуре фосфатных стеклообразных материалов, описаны основные структурные группировки фосфатных стекол.

Описаны основные процессы, происходящие в стеклообразных материалах под действием гамма-излучения, кратко рассмотрен процесс образования гамма-наведенных центров окраски.

Описана методика разложения спектров наведенного оптического поглощения на составляющие и приведено краткое физическое обоснование данной методики. Рассмотрен пример использования анализа спектров наведенного оптического поглощения в дополнение к другим спектроскопическим методикам.

На основании проведенного анализа публикаций сформулированы основные задачи исследований.

Вторая глава. Методика эксперимента

Во второй главе обосновывается выбор составов стеклообразных материалов, приводятся составы исследованных модельных серий образцов и методики примененных методов исследования.

Исследование микронеоднородной структуры стеклообразных материалов проводилось как «прямыми» методами (такими как спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), релеевская и мандельштам-бриллюэновская спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), изучение физико-химических свойств и др.), так и посредством изучения спектров наведенного оптического поглощения, что позволило сделать выводы о протекании радиационных и пострадиационных процессов и уточнить номенклатуру структурных группировок в исследуемых образцах.

Третья глава. Экспериментальные результаты исследований стеклообразных материалов и их обсуждение

Изучение модельных составов стекол на основе фторалюминатной матрицы с увеличивающейся концентрацией добавок фосфатов позволяет проследить этапы формирования фосфатных групп и достоверно сопоставить

их с радиационными дефектами фосфатной матрицы, что дает возможность достоверно идентифицировать дефекты и уточнить микронеоднородную структуру представляющих практический интерес стекол на основе фосфатов.

На рис. 1 приведены спектры комбинационного рассеяния образцов первой серии (иттриевый усовит MgCaSrBaYAlF_{14} с добавками $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$: 0; 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0; 5.0; 7.5; 10.0 мол. %), а также пример разложения спектра с 3 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ на составляющие.

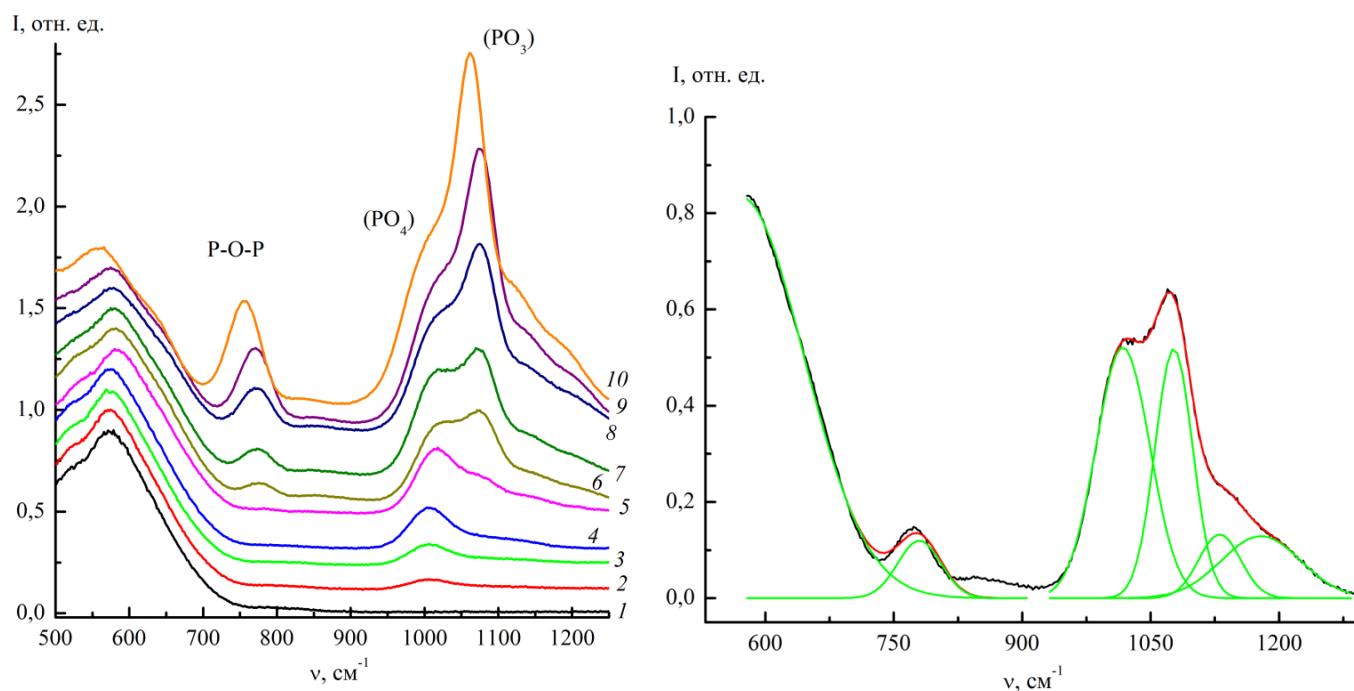


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния исследованных образцов первой серии. Пример разложения спектра состава, содержащего 3 мол. % метафосфата бария (состав №7), на гауссовы составляющие. Черным цветом показан исходный спектр, зеленым – гауссовы составляющие, красным – огибающая гауссовых составляющих.

Из рис. 1 видно, что спектр состоит из совокупности полос с максимумами около 1000, 1060, 1164 и 1220 cm^{-1} и с максимумами около 570 и 760 cm^{-1} . Из полученных графиков и разложений видно, что при введении фосфатов во фторалюминатное стекло наблюдается увеличение интенсивности полосы в области 1000–1050 cm^{-1} , традиционно приписываемой ортофосфатным группировкам. На рис. 2 приведены параметры обсуждаемых полос.

При концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 1 мол. % и выше, в спектрах появляются и полосы, соответствующие мостиковым группам P–O–P и концевым группам (PO_3) . При содержании $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 5 мол. % более наиболее данные полосы растут наиболее интенсивно и одновременно сдвигаются в низкоэнергетическую область. Важно отметить, что после концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ более 2 мол. %

происходит понижение интенсивности полосы, соответствующей одиночным тетраэдрам, с одновременным ростом интенсивности полос, отвечающих за колебания мостиковых P–O–P и концевых (PO_3) группировок. Данный эффект говорит об объединении одиночных тетраэдров и формировании фосфатных цепочек.

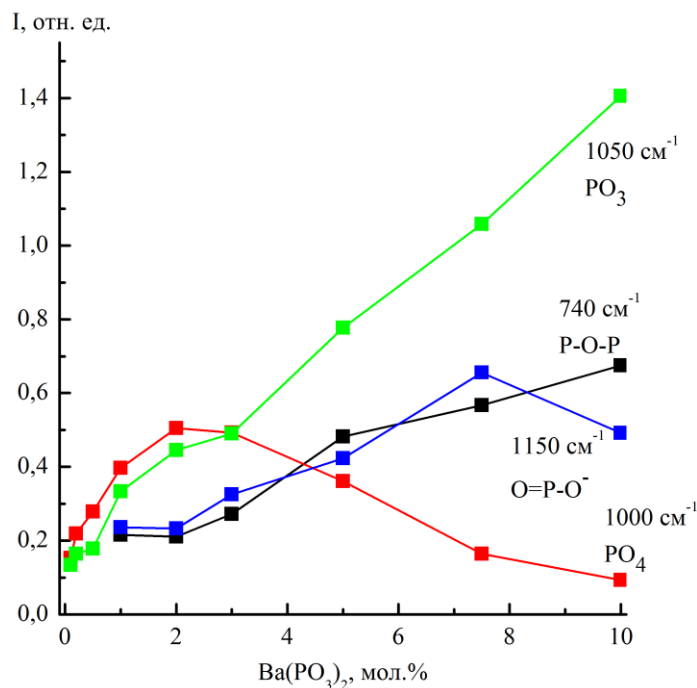


Рис. 2. Интенсивность полос КР образцов первой серии.

Для образцов первой серии было проведено исследование спектров наведенного оптического поглощения. Спектры разделяются на три группы, причем образец с концентрацией $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 1 мол. % оказался «пограничным».

Образцам с содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ до 1 мол. % соответствуют типичные для облученных фторалюминатных стекол спектры, являющиеся суперпозицией полос наведенного поглощения с неявно выраженными максимумами в видимой области спектра. За данные полосы (с максимумами около 15740 cm^{-1} (635 нм), 17300 cm^{-1} (578 нм), 26200 cm^{-1} (382 нм)) отвечают электронные центры окраски. Спектры образцов с содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ более 1 мол. %, имеют вид, характерный для спектров облученных фосфатных стекол. Полосы наведенного поглощения, образующие данные спектры, описаны в литературе, спектры образованы полосами с максимумами около 19100 cm^{-1} (524 нм, дырочный PO_4^{2-}), 25100 cm^{-1} (398 нм, дырочный PO_3^{2-}) и 27100 cm^{-1} (369 нм, электронный центр PO_3^{2-}). Важным является факт формирования данных полос наведенного оптического поглощения одновременно с появлением сигнала ЭПР, отвечающего за электронный центр PO_3^{2-} , что позволяет достоверно идентифицировать данный центр.

На рис. 3 приведены спектры наведенного ЭПР поглощения изученных образцов.

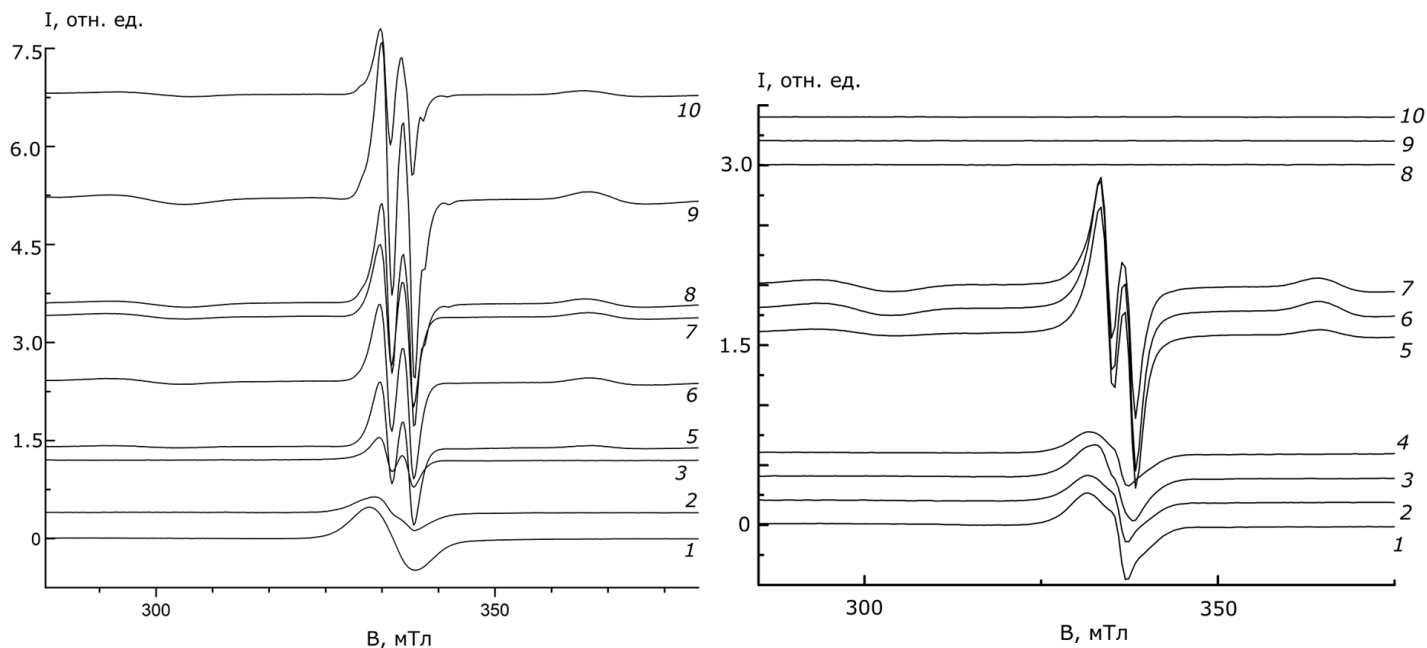


Рис. 3. Спектры наведенного ЭПР поглощения синтезированных (слева) и отожженных (справа) образцов первой серии.

Спектры делятся на две группы. Первая группа (образцы 1–4, спектр образца 4 скрыт, так как практически не отличается от образца 3) характеризуется дублетным сигналом с константой СТС $A_{СТС}^I = (3.4 \pm 1)$ мТл, соответствующим дырочным центрам PO_4^{2-} . Также в данных спектрах имеется центрально-резонансный сигнал, называемый в литературных источниках CR-линией (образуется при наложении сигналов кислородно-фторидных группировок, образующих дырочные парамагнитные центры). Искажение данного сигнала происходит уже при введении 0.1 мол. % $Va(PO_3)_2$, что вызвано ростом интенсивности дублета от центров PO_4^{2-} . Снижение интенсивности дырочных парамагнитных центров фторидной матрицы, происходящее при введении $Va(PO_3)_2$, можно объяснить конкуренцией за захват дырки между ними и центрами PO_4^{2-} .

Спектры образцов 5–10 отличаются наличием дополнительного дублетного сигнала центров PO_3^{2-} с константой $A_{СТС}^{II} = (64.3 \pm 4)$ мТл. Кроме того, в спектре ЭПР с увеличением концентрации $Va(PO_3)_2$ наблюдается резкое увеличение интенсивности ЭПР поглощения центров PO_4^{2-} .

Спектры отожженных образцов можно разделить на три группы: в первую группу можно объединить спектры, которые отличаются наличием сигналов от центров PO_4^{2-} и искаженной CR-линии (образцы 1–4), вторую группу –

сигналами центров PO_4^{2-} и PO_3^{2-} , а также, возможно, малоинтенсивной CR-линии (образцы 5–7). Третья группа спектров не содержит ни один из описанных выше сигналов (образцы 8–10).

При сопоставлении данных ЭПР и КР можно предположить образование центров PO_4^{2-} в образцах с содержанием метафосфата бария до 0.5 мол. %. Кроме того, на одиночных тетраэдрах $[\text{PO}_4]$ могут быть сформированы дырочные центры PO_4^{2-} , что следует из спектров КР образцов 1–4. Поскольку синтез образцов был проведен в восстановительных условиях, следует ожидать присутствие как P^{3+} (трехвалентного) так и P^{5+} (пятивалентного). В таком случае, образование центров PO_3^{2-} должно происходить по различным механизмам: возможен как захват дырки на P^{3+} , так и захват электрона на P^{5+} . Соответственно, можно ожидать присутствие в спектре ЭПР центров PO_3^{2-} различного происхождения. Важным является тот факт, что дублетные сигналы от центров PO_3^{2-} в спектрах ЭПР появляются одновременно с формированием пирофосфатных группировок в образцах с концентрацией $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ свыше 1 мол. %, как видно из спектров КР.

При отжиге облученных образцов происходит рекомбинация центров противоположной природы и обесцвечивание оптических радиационных дефектов (особенно если эти центры расположены рядом в матрице стекла). С этой точки зрения необходимо рассмотреть спектры третьей группы образцов после отжига (образцы 8–10, содержащие 5–10 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$). В условиях, когда предшественники центров окраски и парамагнитных центров фторидного компонента не принимают значительного участия в процессах перезахвата носителей заряда (как видно из спектров наведенного оптического поглощения, рис. 3.6), а также принимая во внимание уменьшение доли P^{3+} , единственный возможный механизм распада центров должен включать рекомбинацию дырок от центров PO_4^{2-} и электронов от центров PO_3^{2-} . Полная рекомбинация возможна при близком расположении данных центров, что предполагает их образование при разрыве мостиковых групп P-O-P .

Для образцов первой серии изучалось оптическое пропускание в ИК-области спектра. Показано, что введение фосфатов приводит к сдвигу края поглощения в высокоэнергетическую область спектра. По данным спектрам возможно определить максимально допустимую концентрацию фосфатов, при которой уровень пропускания оказывается не ниже 60% до длины волны 6.4 мкм (1430 см^{-1}). Для исследования спектроскопических свойств практический интерес представляют составы, содержащие 1–2 мол.% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

Исследование образцов первой серии позволило более точно определить область составов с концентрацией добавок $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, при которых фторофосфатное стекло обладает достаточным оптическим пропусканием. Для

более детального изучения данной узкой области составов была синтезирована вторая серия образцов (иттриевый усовит MgCaSrBaYAlF_{14} с добавками $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$: 0.5; 1.0; 1.1; 1.3; 1.5; 1.7; 1.9; 2.0; 2.1; 2.3; 2.5; 2.7; 3.0 мол. %).

На рис. 4 приведены спектры наведенного оптического поглощения образцов второй серии, видно, что всю совокупность спектров можно разделить на три группы, при этом спектры стекол, содержащих 1.7–2.0 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, являются граничными.

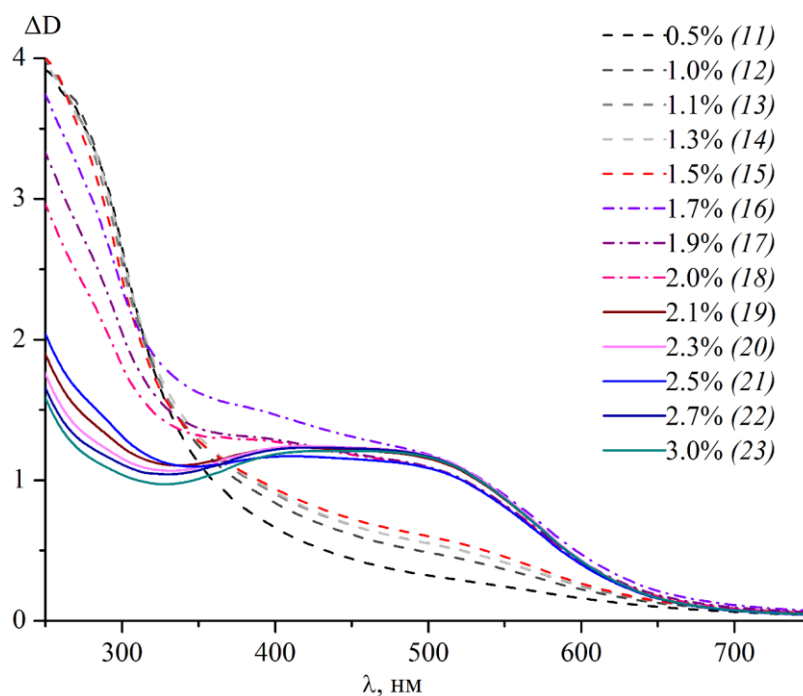


Рис. 4. Спектры наведенного оптического поглощения образцов второй серии.

Более мелкий шаг изменения концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ позволил точнее определить составы, занимающие промежуточное положение между спектрами, характерными для фторидных и фосфатных составов. Для второй серии промежуточное положение занимают спектры трех образцов с концентрацией $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 1,7–2,0 мол. %. Для стекол указанных составов можно предположить наличие структурных группировок и, соответственно, радиационных дефектов, характерных как для фосфатной так и фторидной матриц.

Для образцов второй серии изучалась зависимость коэффициента Ландау-Плачека ($R_{LP}=I_R/2I_{MB}$, где I_R – интенсивность Релеевского пика, I_{MB} – интенсивность Мандельштам-Бриллюэновского пика) от концентрации метафосфата бария оптическое пропускание в ИК-области спектра. В области концентраций 1–3 мол. % наблюдалось уменьшение постоянной Ландау-Плачека. Для объяснения природы данного эффекта был использован проведенный анализ номенклатуры радиационных центров окраски гамма-

облученных образцов, который является важным структурно-чувствительным методом для идентификации структурных группировок. Результаты анализа позволяют говорить, что области концентраций 1–2 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ происходит перестроение структуры стекла и формирование смешанного фторофосфатного каркаса стекла. Непротиворечивое объяснение понижению коэффициента Л-П можно предложить, если допустить, что образующийся переходный смешанный каркас является наиболее увязанным. Анализ группировок, проведенный с помощью метода КР, поддерживает данную гипотезу и объясняет ее наличием пирофосфатных группировок, оказывающих связывающее действие за счет, предположительно, связей PO_3F^{2-} .

Представляло интерес провести систематическое изучение радиационных дефектов в свинцовофосфатных стеклах с целью выяснения природы центров окраски и установления соответствующего иона-протектора. Для изучения была синтезирована модельная система $20\text{K}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{PbO}\cdot (70-x)\text{P}_2\text{O}_5$, ($x= 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35$), содержащая различные концентрации активаторов (Eu, Tb, Sn).

Проведенный выше анализ группировок, принадлежащих фосфатной матрице позволил в спектрах наведенного оптического поглощения свинцово-фосфатных стекол определить группировки, связанные со свинцом. Проведенный анализ спектров наведенного оптического и ЭПР поглощения позволяет сделать вывод, что наведенные сигналы (полоса наведенного поглощения ($\nu_{\text{макс}}= 12300\text{--}13500\text{ см}^{-1}$) и сигнал ЭПР представляющий собой симметричную линию с g-фактором 1.9997 и $\Delta H = (2.6 \pm 0.1)\text{ мТл}$) обусловлены введением свинца.

Поскольку предполагается, что многосвинцовые стекла для восстановления исходной окраски следует подвергать термообработке, представляло интерес изучить действие такой добавки как олово на интенсивность наведенного поглощения. На рис 5 приведены спектры наведенного оптического поглощения стекол пятой серии $20\text{K}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 20\text{PbO}\cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$, с добавкой олова, записанные на пятый день после облучения.

В результате проведенного разложения спектров серии образцов, удалось выявить малоинтенсивную низкоэнергетическую полосу (положение максимума 10500 см^{-1} . полуширина 1250 см^{-1}), более высокоэнергетическую полосу с максимумом 13500 см^{-1} , за которые отвечают предположительно электронные центры окраски, включающие $\text{Pb}^{(3+)-}$ (Pb^+), а также две другие более высокоэнергетическую полосу с максимумами в области 21000 см^{-1} , которую можно связать с центрами PO_3^{2-} . Выдвинуто предположение, что за

происхождение низкоэнергетической (длинноволновой с максимумом в области 10500 см^{-1}) полосы отвечают центры дырочной $\text{Pb}^{(2+)+}$ (Pb^{3+}) природы.

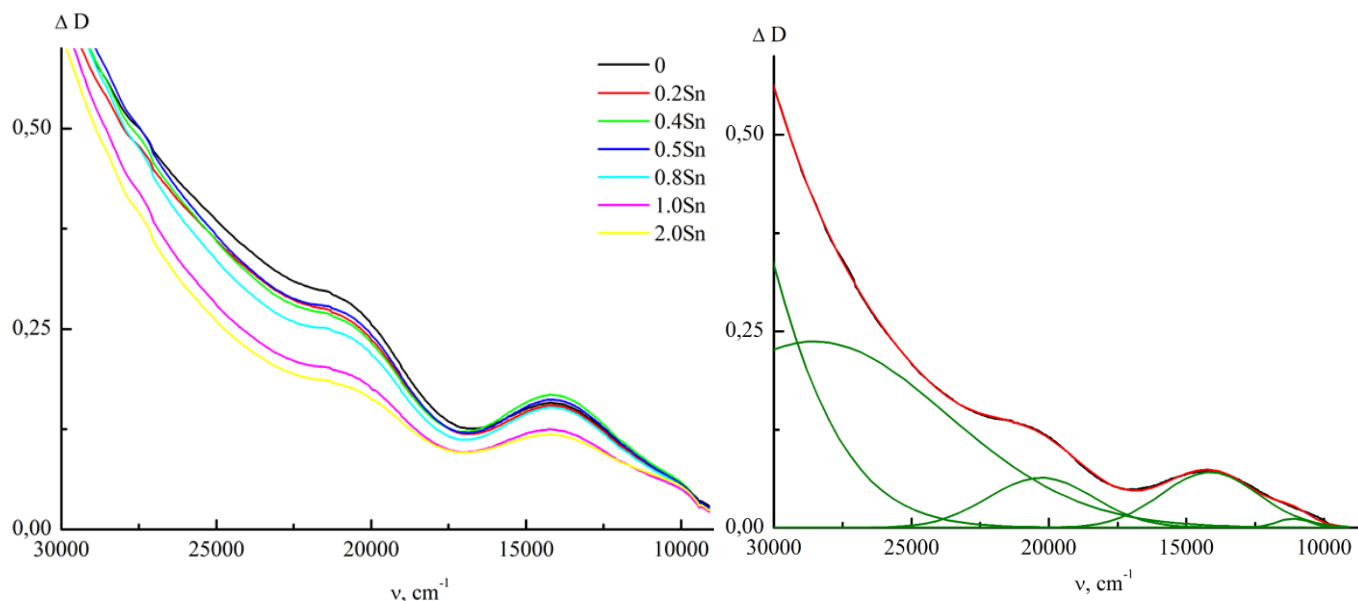


Рис 5. Спектры наведенного оптического поглощения сфинцовофосфатных стекол, активированных оловом. Пример разложения спектра состава, содержащего 2.0 мол. % олова (20) на гауссовы составляющие. Черным цветом показан исходный спектр, зеленым – гауссовы составляющие, красным – огибающая гауссовых составляющих.

Для выявления номенклатуры и природы центров окраски, ответственных за наведенное поглощение активированных германийсодержащих фосфатных стекол была синтезирована модельная система $(90-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$ ($x=0; 5; 10; 20; 40$) с различными активаторами (Eu^{3+} , Tb^{3+}) и условиями синтеза (окислительные, восстановительные, нейтральные). Изучение радиационных и пост-радиационных процессов позволяет сделать вывод о структурных группировках, которые составляют матрицу стекла. Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения о спектрах наведенного оптического поглощения гамма-облученных фосфатных стекол, содержащих германий, за исключением ЭПР-исследований.

Параметры выявленных полос наведенного поглощения (ПНП) (рис. 6), приписываемых трем типам центров: дырочным PO_4^{2-} (18800 см^{-1} , 530 нм) и PO_3^{2-} (21500 см^{-1} , 465 нм) и электронным PO_3^{2-} (27500 см^{-1} , 363 нм) подтверждают их связь с фосфатными группировками. Полоса с максимумом поглощения 32000 см^{-1} не выявлена в исследованиях оптических спектров наведенного поглощения фосфатных стекол, можно предположить, что данная

полоса связана с группировками P–O–Ge, которые были впервые описаны в литературных источниках при исследовании спектров КР.

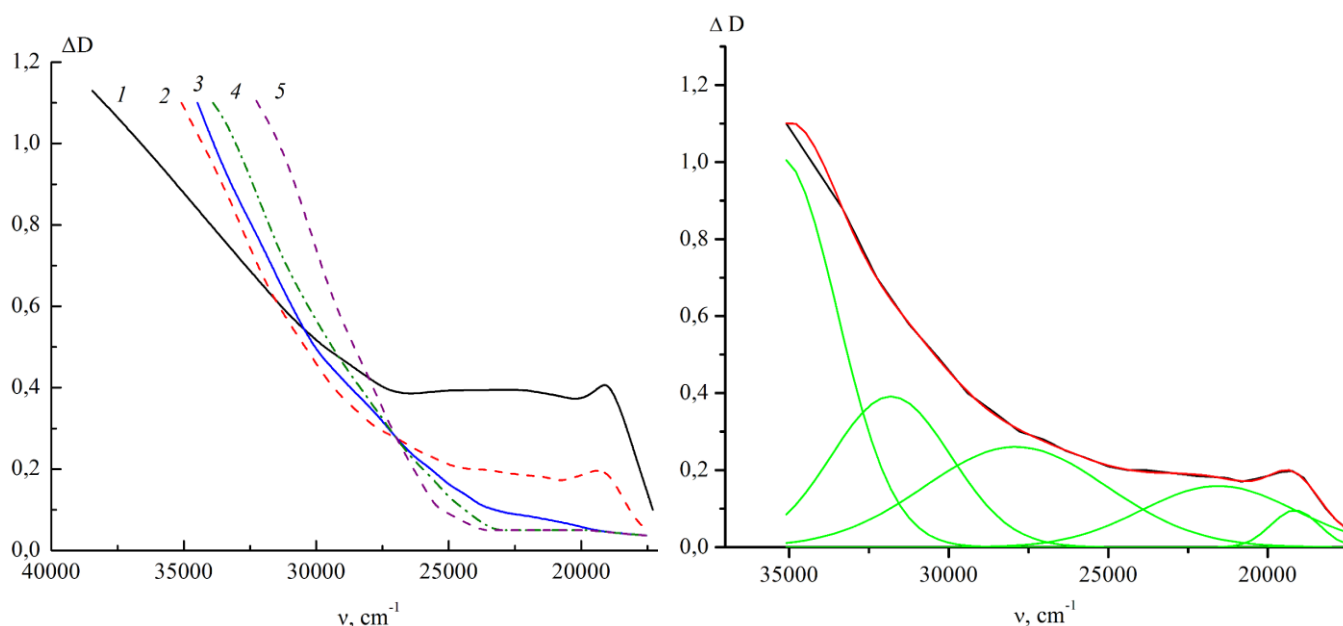


Рис. 6. Спектры наведенного оптического поглощения стекол германофосфатной системы ($x=0; 5; 10; 20; 40$). Пример разложения спектра состава №2 ($85\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$) на гауссовы составляющие. Черным цветом показан исходный спектр, зеленым – гауссовы составляющие, красным – огибающая гауссовых составляющих.

Положение изобестической точки практически совпадает с краем крыла полосы поглощения, которая может быть приписана группировкам, в состав которых входит германий. Наличие изобестической точки указывает на взаимовлияние двух «независимых» подсистем исследуемых стекол, что коррелирует с литературными данными.

На рис. 7 приведены спектры поглощения необлученных фосфатных стекол состава $85\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$, синтезированных в различных окислительно-восстановительных условиях (6 – восстановительные, 7 – нейтральные, 8 – окислительные). Видно, что отличительной чертой спектров образцов является появление полосы поглощения с максимумом в области 250 нм (40000 см^{-1}) и сдвиг края поглощения в низкоэнергетическую область спектра с усилением восстановительных условий синтеза.

В результате разложения спектров (рис. 6) удалось выявить полосу с максимумом в области 250 нм (40000 см^{-1}), которая имеет наибольшую интенсивность в спектре образца, синтезированного в восстановительных условиях. Представляется целесообразным связать данную полосу с

присутствием Ge^{2+} . С целью проверки предположения были исследованы образцы состава $5\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 85\text{P}_2\text{O}_5$, синтезированные в жестких окислительных условиях (образец №6), в том числе с добавкой Eu_2O_3 (0,1 мол.%, образец №10), а также образцы того же состава, синтезированные в восстановительных условиях, в один из которых был введен Tb_2O_3 (0,1 мол.%, образец №11).

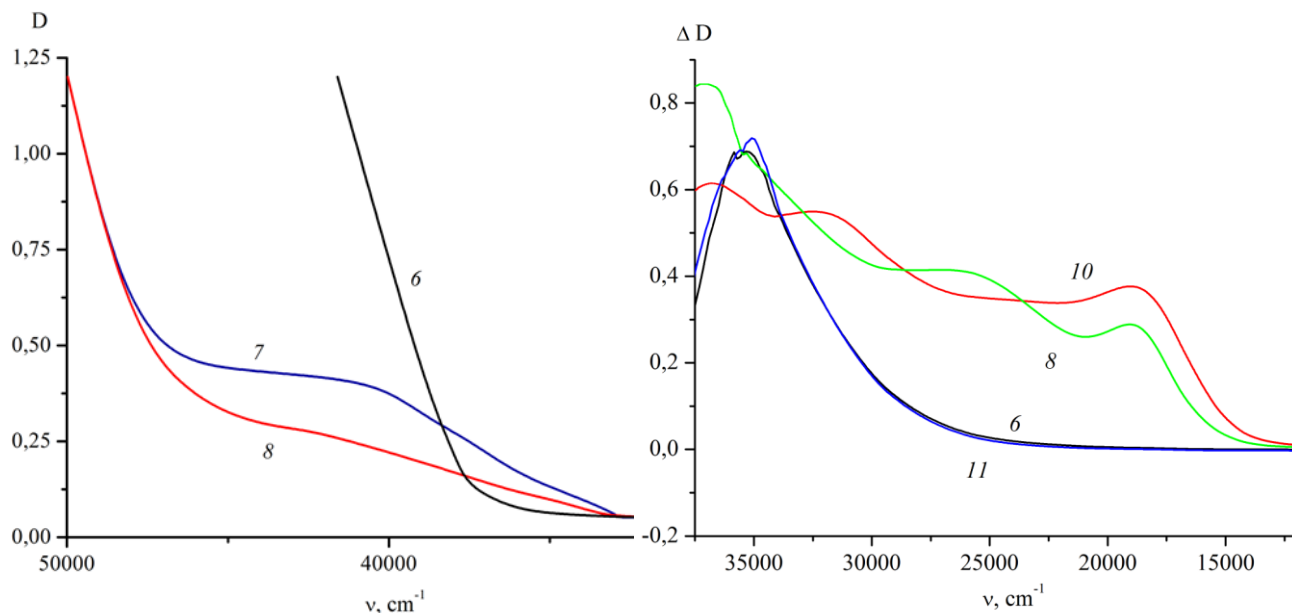


Рис. 7. Спектры оптического поглощения (слева) и наведенного оптического поглощения (справа) стекол германофосфатной системы.

На рисунке 7 (спектры наведенного оптического поглощения) прослеживается разделение спектров на группы, соответствующие образцам, синтезированным в окислительных (№8 и №10) условиях и образцам, синтезированным в восстановительных условиях (№6 и №11). Целесообразно рассмотреть в первую очередь спектры образцов, синтезированных в восстановительных условиях (образец 6 и образец 11 в таблице 2). Из рис. 7 видно, что введение Eu_2O_3 (электронная ловушка) приводит к исчезновению полосы поглощения в области 400 нм (25000 cm^{-1}), при этом в спектре образца, активированного европием, проявляется полоса поглощения в области 330 нм (30300 cm^{-1}), традиционно связываемая с Eu^{2+} .

Для стекол, синтезированных в окислительных условиях, представляется очевидным, в силу малого сечения рекомбинации, возрастание числа дырочных центров окраски: $\text{PO}_4^{3-} + h = \text{PO}_4^{2-}$; $\text{PO}_3^- + e = \text{PO}_3^{2-}$; $\text{Eu}^{3-} + e = \text{Eu}^{(3-)+}$.

В ряде работ наблюдались полосы люминесценции Ge^{2+} в щелочногалоидных кристаллах, легированных германием. Представляло

интерес уточнить валентное состояние германия в исследованной системе путем исследования спектров люминесценции (представлены на рис. 8).

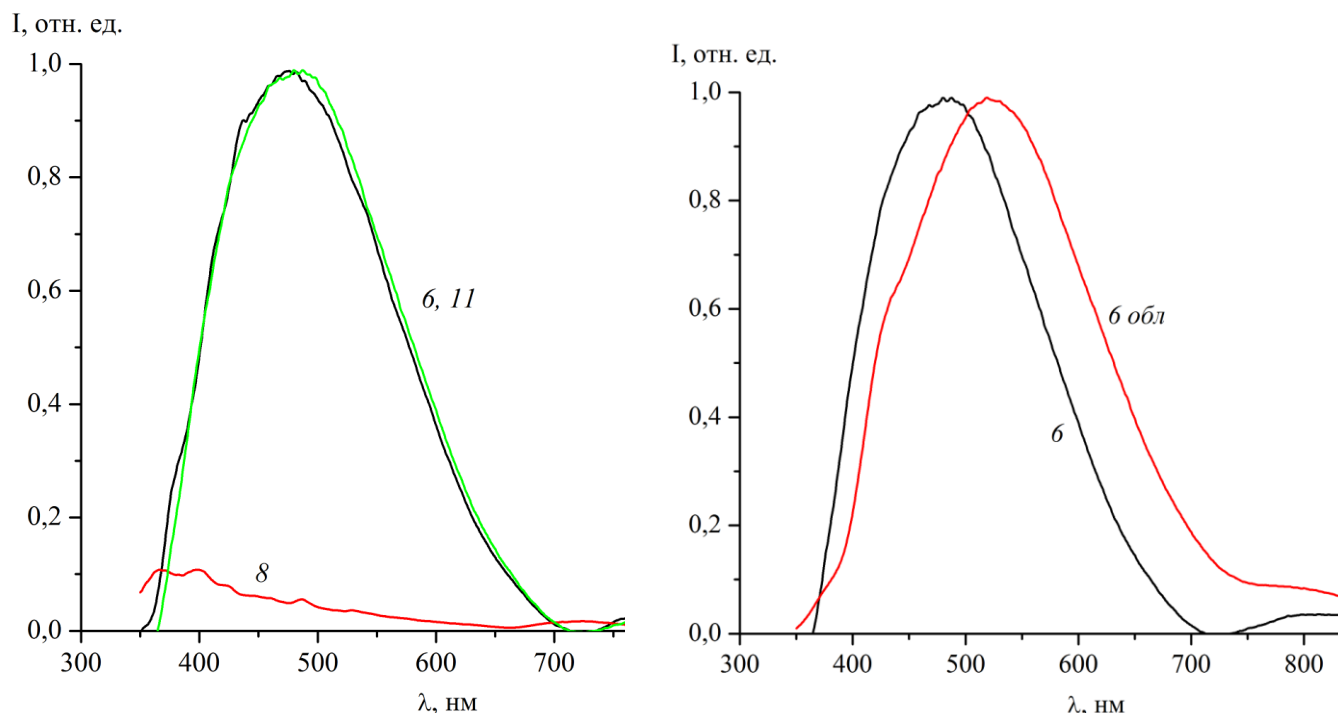


Рис. 8. Спектры люминесценции стекол системы $85\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$ (6 – восстановительные условия, 11 – восстановительные условия + 0.1 мол. % Tb_2O_3 , 8 – окислительные условия). Справа спектры люминесценции состава №6 до и после облучения.

Из рисунка видно, что в образцах, синтезированных в восстановительных условиях (№ 6, 11), появляется широкая асимметричная полоса люминесценции в видимой области, характеризующаяся неоднородной структурой, в то же время в спектре стекла, синтезированного в окислительных условиях данная полоса отсутствует. Данная широкая полоса люминесценции имеет максимум при 475–480 нм и полуширину 7610 см^{-1} (0,94 эВ) и, предположительно, представляет собой суперпозицию узких полос люминесценции, наблюдавшихся в щелочногалоидных кристаллах.

Четвертая глава. Исследование влияния ионообменной обработки на стекла системы $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (40-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{P}_2\text{O}_5$

Цель исследования заключалась в установлении влияние ионного обмена на локальное окружение иона активатора (европия), изменение окружения надежно проявляется в спектроскопических свойствах стекол. Оценить изменения структуры стекла можно по спектрам наведенного оптического поглощения гамма-облученных стекол, исследованные образцы были

подвергнуты облучению гамма-квантами до дозы 10^6 Р. На рис. 9 представлены спектры люминесценции образцов изучаемой системы, $x = 15$ (образцы 1 и 5); 10 (образцы 2 и 6); 5 (образцы 3 и 7); 0 (образцы 4 и 8). Образцы 5–8 активированы 0.5 мол. % Eu_2O_3

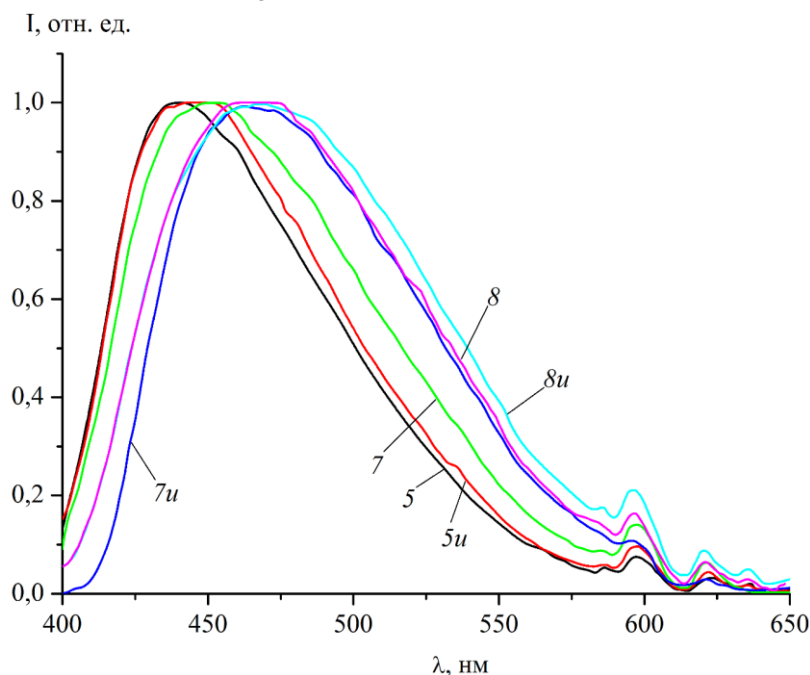


Рис. 9. Спектры люминесценции стекол системы $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (40-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{P}_2\text{O}_5$, образцы $5u$, $7u$, $8u$ – после ионообменной обработки.

Из полученных спектров видно, что при замещении лития натрием в составах синтезированных стекол соотношение концентраций $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ изменяется в сторону уменьшения концентрации Eu^{2+} . Это можно объяснить влиянием разрыва двойной связи немоستيкового кислорода в тетраэдре $[\text{PO}_4]$ на ион европия. Присутствие иона с большей силой поля катиона (лития) вблизи тетраэдра приводит к поляризации последнего и, следовательно, разрыву двойной связи и восстановлению европия.

В результате проведения ионообменной диффузии из расплава соли NaNO_3 при замещении ионов лития из стекла на ионы натрия из расплава наблюдается, наоборот, изменение соотношения концентраций $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ в сторону увеличения концентрации Eu^{2+} . Это объясняется тем, что в результате ионного обмена ион натрия, более крупный, чем ион лития, создает сжимающее напряжение, которое действует на электронную оболочку европия, облегчая тем самым его переход в двухвалентное состояние.

Основные результаты

1. Выявлена номенклатура радиационных дефектов, а следовательно, и фосфатных структурных единиц за них ответственных, в системе

$\text{MgCaSrYBaAl}_2\text{F}_{14} - \text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, где содержание $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ изменяется в пределах (0,1 – 3,0) мол. %.

2. Комплексный анализ спектров наведенного ЭПР поглощения исходных и термообработанных образцов, оптического поглощения, а также спектров КР стекол системы $\text{MgCaSrYBaAl}_2\text{F}_{14} - \text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ позволил установить наличие и уточнить механизмы образования дырочных центров PO_4^{2-} и PO_3^{2-} и электронных центров PO_3^{2-} , а также идентифицировать полосы наведенного поглощения с максимумами в области 27000 см^{-1} и приблизительно 25000 см^{-1} для двух последних центров соответственно.

3. В результате уточнения природы и механизмов образования радиационных центров в стеклах изученной системы представляется перспективным введение в них в качестве ионов протекторов как ионов Ce^{3+} (Tb^{3+}), так и ионов Eu^{3+} .

4. При исследовании данных ДТА, оптических свойств и спектров РМБР фторалюминатных стекол системы $\text{MgCaSrYBaAl}_2\text{F}_{14} - \text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, выявлены составы стекол, в которых диапазон изменения $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ составляет 1,5 – 2,0 мол.%, отличающиеся пониженной по сравнению с исходными фторалюминатными стеклами кристаллизационной способностью, пропусканием не менее 60 % вплоть до длины волны 6,4 мкм (1430 см^{-1}) (толщина образцов 1 мм), а также снижением отношения Ландау-Плачека на 20 % (по сравнению с крайними составами в диапазоне концентраций 1 – 3 мол. % $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$).

5. Установленная корреляция данных спектров КР и спектров наведенного оптического поглощения доказывает, что роль свинца при введении его в виде оксида в фосфатную матрицу $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в концентрации от 5 до 25 мол.% заключается в разрыве метафосфатных цепочек.

6. При анализе спектров наведенного оптического поглощения стекло свинцовофосфатной системы $20\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{PbO} \cdot (70-x)\text{P}_2\text{O}_5$ выявлены полосы наведенного поглощения с максимумами в области 720 и 950 нм. Введение дырочной Tb^{3+} и электронной Eu^{3+} ловушек в качестве ионов-зондов позволило установить природу радиационного центра, ответственного за более коротковолновую полосу.

7. Анализ радиационных и пострадиационных процессов, протекающих при комнатной температуре в активированных свинецсодержащих стеклах системы $20\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{PbO} \cdot (70-x)\text{P}_2\text{O}_5$ позволил рекомендовать номенклатуру и концентрации ионов-протекторов, а именно: Ce^{3+} (Tb^{3+}) и Eu^{3+} .

8. Впервые обнаружены и определены параметры полос наведенного оптического поглощения в видимой области спектров фосфатногерманатных

стекло системы $(90-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$, происхождение которых связано с фосфатными группировками PO_4 и $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. Анализ спектров наведенного оптического поглощения (наличие изобестическая точка) демонстрирует справедливость предположения о взаимном влиянии двух независимых подсистем при формировании сетки стекла, высказанного на основе изучения спектров КР.

9. Установление природы и номенклатуры фосфатных группировок в фосфатногерманатных стеклах системы $(90-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$ позволяет рекомендовать в качестве протектора ионы Ce^{3+} (Tb^{3+}).

10. Впервые обнаружены и определены параметры полос поглощения и люминесценции Ge^{2+} в стеклах системы $(90-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{GeO}_2 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3$.

11. Показано, что в отличие от синтезированных стекол системы $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (40-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 35\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{P}_2\text{O}_5$, в которых замещение лития на натрий в составе приводит к уменьшению соотношения концентраций $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, проведение ионообменной диффузии из расплава соли NaNO_3 с аналогичным замещением ионов лития (из стекла) на ионы натрия (из расплава) приводит к увеличению соотношения концентраций $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$.

12. Проведение ионообменной обработки активированного стекла в расплаве соли NaNO_3 приводит к замещению ионов лития стекла на ионы натрия, что сопровождается восстановлением ионов европия до состояния Eu^{2+} , обеспечивающим уменьшение концентрации дырочных радиационных дефектов PO_4^{2-} вследствие участия ионов Eu^{2+} в конкуренции за захват дырок с предшественниками дефектов PO_4^{2-} .

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в научных изданиях, входящих в перечень ВАК и Scopus:

1. Бочарова Т.В., Тагильцева Н.О., Сысоев Д.С., Васильева А.Г. Влияние ионообменной обработки и гамма-облучения на спектроскопические свойства фосфатных стекол, активированных европием // Научно-технические ведомости СПбГПУ, 2011. № 4(134). С. 137–142.

2. Bocharova T. V., Sysoev D. S., Vlasova A. N., Maslennikova I. G., Tagil'tseva N. O. Radiation Phenomena in Microinhomogeneous Structures of Fluoroaluminate Glass-Like Materials // Physics of the Solid State, 2014. Vol. 56, № 2. P. 353–358.

3. Т.В. Бочарова Т.В., Сысоев Д.С., Щербаков К.В., Тагильцева Н.О. Радиационные центры окраски в активированных стеклах модельной системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ // Известия СПбГТИ(ТУ), 2014. №27. С. 14–19.

4. Sirotkin S. A., Sysoev D. S., Bocharova T. V., Ziatdinov A. M., Klinkov V. A., Loboda V.V., Tagil'tseva N. O. Spectroscopic Properties of the Glass of

Fluoroaluminate Systems with Small Additives of Barium Metaphosphate Activated with the Ions of Rare Earth Elements // *Glass Physics and Chemistry*, 2015. Vol. 41, № 3. P. 265–271.

5. Bocharova T.V., Sysoev D.S., Aseev V.A., Tagil'tseva N.O. Radiation-Induced Color Centers in Phosphogermanate Glass-Like Materials // *Glass Physics and Chemistry*, 2015. Vol. 41, № 4. P. 378–384.

Публикации в трудах конференций:

1. Сысоев Д.С., Власова А.Н., Бочарова Т.В. Исследование влияния ионообменной диффузии на спектроскопические параметры активированных европием стекол // *Наука и инновации в технических университетах. Материалы третьего всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. Санкт-Петербург, 2009. С. 135–137.*

2. Сысоев Д.С., Бочарова Т.В. Проявление микронеоднородной структуры активированных фторофосфатных стекол в спектрах КР // *XL Неделя науки СПбГПУ: материалы международной научно-практической конференции. Ч. IX. Санкт-Петербург, 2011. С. 138–140.*

3. Клинков В.А., Сысоев Д.С., Бочарова Т.В. Влияние ионов редкоземельных элементов на формирование структуры фторалюминатных стекол с малым содержанием фосфатов // *XLI Неделя науки СПбГПУ: материалы научно-практической конференции с международным участием. Ч. IX. Санкт-Петербург, 2012. С. 159–161.*

4. Бочарова Т.В., Тагильцева Н.О., Сысоев Д.С., Сергеева О.А. Спектроскопические свойства фторалюминатных стекол с малыми добавками метафосфата бария, активированных ионами РЗЭ // *Тезисы конференции Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика». Санкт-Петербург, 2013. С. 167.*

5. Арбузов В.И., Бочарова Т.В., Сысоев Д.С. Оптические свойства многосвинцовых фосфатных стекол // *Тезисы докладов Тринадцатой международной конференции "Физика диэлектриков". Санкт-Петербург, 2014. Т. 2. С. 22–25.*

6. Бочарова Т.В., Сысоев Д.С., Зиятдинов А.М., Лобода В.В., Тагильцева Н.О. Влияние природы ионов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} на оптические и спектроскопические свойства фторалюминатных стекол с малыми добавками $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ // *Сборник тезисов Региональной конференции «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного региона России» «INNO-TECH 2015». Санкт-Петербург, 2015. С. 14.*