ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО»

На правах рукописи

Hereel

Сысоев Дмитрий Сергеевич

ПРОЯВЛЕНИЕ МИКРОНЕОДНОРОДНОЙ СТРУКТУРЫ ФОСФАТНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАДИАЦИОННЫХ И ПОСТРАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Специальность - 01.04.04. «Физическая электроника»

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Санкт-Петербург

2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введ	ение	5							
Глава	а 1. Аналитический обзор	11							
1.1	Структура фосфатных стекол в колебательных процессах	11							
1.2	 Образование γ-наведенных центров окраски 14 								
1.3	Разложение спектров наведенного поглощения на отдельные	;							
	полосы	16							
1.4	Исследование структуры стеклообразных материалов с	;							
	использованием спектров наведенного оптического поглощения	19							
1.5	Заключение к главе 1. Постановка задачи настоящей работы	23							
Глава	а 2. Методика эксперимента	26							
2.1	Объекты исследования	26							
2.2	Синтез объектов исследования	33							
2.3	Проведение ионообменной обработки	35							
2.4	Измерение плотности	35							
2.5	Измерение показателя преломления	35							
2.6	Облучение образцов	36							
2.7	Измерение спектров оптического и наведенного оптического)							
	поглощения	36							
2.8	Измерение спектров оптического поглощения в ИК-диапазоне	37							
2.9	Измерение спектров электронного парамагнитного резонанса	37							
2.10	Измерение спектров комбинационного рассеяния	38							
2.11	2.11 Измерение спектров люминесценции 38								
2.12	Измерение отношения Ландау-Плачека	39							
Глава 3. Экспериментальные результаты исследований стеклообразных									
матер	риалов и их обсуждение	40							
3.1	Исследование фторофосфатных стекол системы	[

MgCaSrYBaAl₂F₁₄-Ba(PO₃)₂ первой серии (0-10 мол. % Ba(PO₃)₂) 40 41 3.1.1 Физико-химические свойства 3.1.2 Исследование спектров комбинационного рассеяния 44 3.1.3 Исследование спектров наведенного оптического 47 поглощения Исследование спектров наведенного ЭПР поглощения 49 3.1.4 Исследование спектров оптического поглощения в ИК-3.1.5 53 диапазоне 54 3.1.6 Выводы к разделу 3.1 Исследование фторофосфатных стекол системы MgCaSrYBaAl₂F₁₄-Ba(PO₃)₂ второй серии (0.5 - 3.0)% мол. $Ba(PO_3)_2$ 55 3.2.1 Исследование спектров наведенного оптического 56 поглощения 3.2.2 Исследование спектров наведенного ЭПР поглощения 58 3.2.3 Исследование Рэлеевского Мандельштам-И Бриллюэновского рассеяния 64 3.2.4 Выводы к разделу 3.2 66 Исследование свинцовофосфатных стекол составов системы $20K_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot xPbO \cdot (70-x)P_2O_5$ 67 3.3.1 Исследование спектров комбинационного рассеяния 68 3.3.2 Исследование спектров наведенного оптического 71 поглощения 3.3.3 77 Исследование спектров наведенного оптического поглощения образцов с добавкой Sn 3.3.4 Выводы к разделу 3.3 82 германофосфатных (90 -Исследование стекол системы

84

3.2

3.3

3.4

 $x)P_2O_5$ · $xGeO_2$ ·10La₂O₃

3.4.1	Исследование	спектров	наведенного	оптического			
	поглощения				85		
3.4.2	3.4.2 Исследование спектров люминесценции						
3.4.3	Выводы к разделу	y 3.4			100		
Глава 4. И	сследование влия	ния ионообм	иенной обработи	ки на стекла			
системы хЦ	$i_2O(40-x)Na_2O(35)$	$B_2O_3 \cdot 25P_2O_5$			102		
4.1.1 Физико-химические свойства							
4.1.2	Исследование спе	ектров оптич	еского поглощен	ИЯ	104		
4.1.3	Исследование спе	ектров люмин	несценции		105		
4.1.4	Исследование	спектров	наведенного	оптического	108		
	поглощения						
4.1.5 Выводы к разделу 4.1 1							
Заключение 11							
Список цитируемой литературы 11							

введение

Актуальность

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 вмешать высокие концентрации активаторов, высокая физическая и устойчивость) химическая 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

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

Научная новизна

Путем постепенного введения фосфатов во фторалюминатную матрицу (система MgCaSrYBaAl₂ F_{14} ·Ba(PO₃)₂, где содержание Ba(PO₃)₂ изменяется в пределах (0,1-3,0) мол.%) выявлена номенклатура структурных группировок, ответственных за образование радиационных дефектов. Комплексный спектров наведенного ЭПР анализ поглощения исходных И термообработанных образцов, оптического поглощения, а также спектров комбинационного рассеяния позволил установить наличие и уточнить механизмы образования дырочных центров PO₄²⁻ и PO₃²⁻ 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.

98.7MgCaSrBaAl₂ F_{14} ·1.3Ba(PO₃)₂, Впервые обнаружен состав характеризующийся сочетанием трех важных преимуществ: повышенной технологичностью по сравнению с исходной фторалюминатной матрицей (пониженной кристаллизационной способностью по данным ДTA). 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-х)MgCaSrBaAl₂ F_{14} ·хBa(PO₃)₂, где х=1–3 мол. %.

При анализе спектров наведенного оптического поглощения стекол свинцовофосфатной системы 20K₂O·10Al₂O₃·xPbO·(70-x)P₂O₅ впервые выявлена и идентифицирована полоса наведенного поглощения дырочной природы с максимумом в области 950 нм.

Впервые обнаружены и идентифицированы полосы поглощения и люминесценции Ge²⁺ в стеклах системы (90-х)P₂O₅·хGeO₂·10La₂O₃.

7

Практическая ценность результатов

Полученные закономерности строения и номенклатуры структурных группировок стеклообразных материалов, образованных двумя стеклообразователями, могут быть использованы при разработке стекол с заданными спектроскопическими параметрами и повышенной радиационнооптической стойкостью.

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

Основные положения, выносимые на защиту

1. Применение метода последовательного введения увеличивающихся по величине концентраций добавок метафосфата Ba(PO₃)₂ интервале (0,1 - 10) МОЛ. % В матрицу иттриевого усовита В MgCaSrBaYAlF₁₄, 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 составить схему формирования фосфатной сетки стекла.

2. Разработанные фторофосфатные стекла состава MgCaSrBaYAlF₁₄–Ba(PO₃)₂, с содержанием 1.1–1.5 мол. % Ba(PO₃)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 фторалюминтаном 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 P–O–P.

4. Присутствие двухвалентного германия в германовофосфатных стеклах системы La_2O_3 -GeO₂-P₂O₅ 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 20K₂O·10Al₂O₃·20PbO·50P₂O₅.

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 «ХХХVIII Неделя науки СПбГПУ», «ХL 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 «Иннофационнотехническое 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 (3 статьи в журналах перечня Scopus, 2 статьи в журналах переченя ВАК) и 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 39 рисунков, 11 таблиц. Список литературы включает 83 наименования.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Структура фосфатных стекол в колебательных процессах.

Структура фосфатных стекол подобна структуре силикатных стекол: в их основе находятся тетраэдрические единицы, связанные друг с другом общим атомом кислорода. Добавление модифицирующих компонентов приводит к разрыву цепочек, увеличению числа односвязанных атомов кислорода.

Виды колебаний цепочки метафосфата RPO_3 можно разделить на колебание групп и мостиков. Различают два вида групп: PO_2 и PO_3 . Группы, находящиеся в середине цепи $O=P-O^2$, обычно обозначаются PO_2 ; группы, находящиеся в конце цепи, обозначаются PO_3 .



Рис. 1.1. Структура фосфатных цепей.

Мостики – Р–О–Р–О–Р– обозначаются Р–О–Р. Прочность связи фосфоркислород Р–О во всех указанных случаях существенно различается. В группах РО₂ два атома кислорода удерживаются тремя связями: двумя типа σ и одной типа π . В мостиках кислород и фосфор связаны только σ -связью. Вследствие этого поглощение ИК- излучения, соответствующее колебанию Р–О в группе О=Р–О⁻, наблюдается в области более коротких длин волн, чем колебания PO₃ на конце связи. Прочность связи P–O в середине связи превосходит прочность подобной связи, расположенной в концевых группировках PO₃.

Колебания двух связей Р-О в группе О=Р-О сильно взаимодействуют друг с другом и вследствие этого расщепляются на два смешанных колебания. В одном из них обе связи колеблются в одинаковой фазе, и оно называется симметричным v_s PO₂, в другом – связи колеблются в фазе и дают ассиметричные противоположной колебания v_{as} PO₂. Поглощение ИК-излучения, вызванное ассиметричными колебаниями v_{as} PO₂, более располагается всегда В области коротких длин ВОЛН. чем симметричных.

Валентные колебания двух связей Р–О, исходящих от одного атома кислорода в Р–О–Р, также сильно влияют друг на друга и расщепляются на валентное симметричное v_s Р–О–Р и валентное ассиметричное v_{as} Р–О–Р. Кроме указанных расщеплений могут наблюдаться расщепления связанные с взаимодействием с другими связями Р–О.

Помимо частот валентных колебаний, в спектрах наблюдаются деформационные «ножничные» колебания групп PO₂, δ PO₂, маятниковые и веерные γ PO₂ и деформационные δ P–O–P. Другие возможные деформационные колебания имеют частоты ниже 400 см⁻¹, которые не фиксируются с помощью обычных ИК-спектров с оптикой NaCl и KBr. Полосы деформационных колебаний в большинстве случаев расположены близко к друг другу. Кроме того, они близки по частоте к валентным колебаниям связей металл–кислород, что создает дополнительные трудности при измерении. Таблица 1.1. Характеристические спектральные области поглощения некоторых видов колебаний фосфатов метафосфатов двухвалентных катионов [1].

Расположение связи	Вид	Интервал длин волн		
Р–О	колебаний	поглощения		
		λ, мкм	ν, cm ⁻¹	
В группе РО ₂	$v_{as} PO_2$	7,46–8,33	1340–1200	
	$\nu_s PO_2$	8,3–9,26	1200–1080	
	δPO_2	17,24–20,4	580–490	
Мостики Р–О–Р	$v_{as}POP$	9,26–11,11	1080–900	
	$v_s POP$	12,2–16,66	820–600	
	δΡΟΡ	25	400	
В группе РО ₃	$v_{as} PO_2$	8,33–9,9	1200-1100	
	$v_{s}PO_{2}$	9,9–10,1	1100–990	
	δPO_2	17,24–22,2	580-450	

Расщепление частот зависит и от геометрии аниона. Оно наиболее велико для групп, лежащих в одной плоскости, а для групп, лежащих в перпендикулярных плоскостях, минимально. Сведения о расщеплении колебаний очень ценны, так как они характеризуют форму цепей или число PO₃ в кольцевых метафосфатах.

Механизм взаимодействия метафосфатов с фторидами одновалентных катионов можно представить как разрушение полимерных цепей фосфатов с присоединением по месту разрыва атомов металла и фтора.

Таким образом, по мере увеличения концентрации RF_2 уменьшается количество групп $O=P-O^-$, расположенных в середине цепи, и увеличивается количество PO_3 групп, стоящих в конце цепи. Это явление приводит к уменьшению интенсивности поглощения, соответствующего данной группе.

1.2. Образование у-наведенных центров окраски.

Когда стеклообразные материалы подвергаются облучению ионизирующим некорпускулярным излучением (такому как рентгеновское или γ-излучение), происходящие эффекты связаны исключительно с электронными процессами. Данные эффекты происходят из-за перехода электронов в возбужденное состояние и перемещение по матрице стекла. В некоторых стеклах данные процессы имеют кратковременный характер и распределение электронов возвращается к изначальному при прекращении облучения, особенно в случае когда облучаемый образец имеет достаточно высокую температуру.

В других стеклах распределение электронов оказывается измененным по сравнению с изначальным даже после прекращения облучения. Хорошо известно, что окраска стекол происходит из-за захвата или удаления электронов с предшественников центров окраски.

Механизмы ионизационных процессов под действием γ-излучения хорошо изучены для кристаллов, в стеклообразных материалах данные процессы проходят с незначительными отличиями. Взаимодействие фотонов с атомами приводит к трем процессам: появлению фотоэлектронов, Комптонэффекту и образованию электрон-позитронных пар.

При перемещении возбужденные ПО матрице стекла, высокоэнергетические электроны теряют энергию при взаимодействии с электронами матрицы (в основном за счет кулоновского взаимодействия). Если данное взаимодействие достаточно сильно, связанные электроны покидают свои орбитали И приобретают кинетическую энергию, достаточную для перемещения по матрице. В случае, если взаимодействие не сильно, связанные электроны переходят В возбужденное достаточно состояние, что приводит к повышению тепловой энергии матрицы. В итоге, кинетическая энергия электронов трансформируется в тепловую энергию матрицы, что вызывает незначительный нагрев образцов (образец массой 1 г при облучении источником 60 Со нагреется на 2–3 °С при дозе 10⁶ Р) [3].

Обсудим процессы захвата, в которых принимают участие электроны и электрон-дефицитные области матрицы (дырки). Дырки перемещаются по матрице стекла до тех пор, пока они не захватываются, примером дырочной эффективным ловушки служить примесь достаточным может С отрицательным зарядом. Дырочный центр не обязательно должен иметь отрицательный заряд, захват может происходить в том случае, когда положительный заряд ядра примеси экранирован электронами сильнее, чем у атомов матрицы. В кристаллах и, скорее всего, в стеклах, процесс захвата дырок происходит значительно быстрее, чем захват электронов. Помимо захвата, дырки могут перемещаться по матрице стекла и рекомбинировать с электронами, таким образом уничтожая и дырку и электрон (как показывают кристаллов, процесс рекомбинации значительно менее измерения для дырок) [3]. Электроны, вероятен, чем захват аналогично дыркам, захватываются в областях с достаточным эффективным положительным зарядом. Процесс рекомбинации подвижных электронов с дырками матрицы является ОЛНИМ ИЗ основных механизмов при помоши которого возбужденные электроны занимают нормальное положение в матрице.

15

Вероятность отрыва носителя заряда от центра окраски при нагреве образца описывается выражением se^{-E/kT}, где E – высота потенциального барьера для захваченного электрона, s – частота отрыва носителя (обычно составляем более 10^9). Таким образом, если E примерно равен kT, то отрыв произойдет во время облучения и количество захваченных носителей будет пренебрежимо мало после окончания облучения. Если высота потенциального барьера достаточно велика, то наведенное оптическое поглощение останется постоянным даже после окончания облучения.

Скорость образования дефектов при облучении значительно ниже, чем скорость образования центров окраски при переносе носителей заряда. Данный эффект можно наблюдать при облучении образцов источником ⁶⁰Co: окрашивание образцов происходит в два различимых этапа, на первом происходит быстрый рост наведенного оптического поглощения, связанный с захватом носителей на уже имеющихся дефектах матрицы, на втором этапе захват носителей происходит на более медленно образующихся под действием γ-излучения дефектах.

1.3. Разложение спектров наведенного поглощения на отдельные полосы.

Результирующий спектр наведенного оптического поглошения представляет собой суперпозицию полос, принадлежащих различным центрам. Ценную информацию можно получить при изучении номенклатуры центров И кинетики ИХ образования. Для корректного изучения образующихся центров, необходимо проведение разложения результирующего графика на составляющие.

В работе [4] было показано, что, не смотря на сильное наложение полос наведенного поглощения в силикатном стекле, их форма представляет собой

16

гауссиану. В работе [3] представлено дальнейшее обсуждение формы данных полос. Пример эксперимента и разложение графиков на полосы представлены на рис. 1.2 и 1.3.



Рис. 1.2. Спектры наведенного оптического поглощения стекол боросиликатной системы. Облучение проводилось при помощи источника ⁶⁰Со, дозы указаны слева от графиков [3].

Центр окраски с захваченным электроном можно представить как боровский атом, помещенный в диэлектрическую среду матрицы стекла и способный к поглощению квантов света с последующими процессами электронных переходов. Данные переходы происходят между уровнями, на высоту которых оказывает влияние локальное окружение каждого центра окраски.



Рис. 1.3. Примеры разложения спектров наведенного поглощения на гауссовы составляющие [3].

Различия в локальном окружении для каждого центра окраски приводят к уширению результирующей полосы наведенного поглощения. Если различия в локальных окружениях каждого центра окраски достаточно случайны (что не противоречит представлениям о структуре стекол), то форма измеренных полос наведенного поглощения представляет собой гауссиану.

До тех пор, пока концентрация центров окраски мала и взаимодействия между ними не происходит, формы полос наведенного поглощения не должны изменяться при увеличении количества таких центров.

1.4. Исследование структуры стеклообразных материалов с использованием спектров наведенного оптического поглощения.

Метод исследования спектров наведенного поглощения позволяет изучить радиационные дефекты в стекле и оценить номенклатуру структурных группировок, за них отвечающих. Использование данного метода позволяет дополнить информацию о структуре стекла, получаемую при помощи других аналитических методов (комбинационного рассеяния, Рэлеевского и Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния, электронного парамагнитного резонанса, люминесценции, оптического поглощения и т.д.).

Пример использования данного метода представлен в [5]. Из полученных спектров люминесценции (рис. 1.4) видно, что при увеличении концентрации фосфатного компонента более 40 мол. % наблюдается перераспределение интенсивностей пиков между двумя группами полос, отвечающих за переходы ${}^{5}D_{3} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, ${}^{5}D_{3} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{5}D_{3} \rightarrow {}^{7}F_{1,2}$ и ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$, ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$.



Рис. 1.4. Спектры люминесценции Tb³⁺ (1.2 мол. % TbF₃) в стеклах системы Ba(PO₃)₂–MgCaSrAl₂F₁₄, концентрация MgCaSrAl₂F₁₄: 0, 20, 40 (1); 80 (2); 7 (3) [5].

Интенсивности переходов с уровня ${}^{5}D_{4}$ растут с увеличением концентрации фторидов в ряду 40, 80, 95 мол. %, что говорит об уменьшении вероятности безызлучательного перехода. Сдвиги полос люминесценции в коротковолновую область на 1.0–1.5 нм позволяет сделать вывод о значительном изменении локального окружения ионов Tb³⁺ при превышении

концентрации фторидов 40 мол. %. Ожидается, что в данном случае в локальном окружении ионов Tb³⁺ происходит замена кислорода на фтор. В то же время, нет различий в спектрах стекол системы $5Ba(PO_3)_2 \cdot 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$, активированных различными концентрациями TbF₃ (0.1–1.2 мол. %). Спектры стекол с 0.1 и 1.2 мол. % практически идентичны, что говорит о фторидном окружении ионов Tb³⁺.

Для оценки замены кислорода на фтор в локальном окружении ионов Tb^{3+} было также проведено изучение спектров наведенного оптического поглощения (рис. 1.5).

Известно, что спектры наведенного оптического поглощения стекол системы $5Ba(PO_3)_2 \cdot 95MgCaSrBaAl_2F_{14}$ сходны со спектрами фосфатных стекол. В видимой области спектра имеются полосы наведенного поглощения с максимумами около 18860 см⁻¹ и 25000 см⁻¹. В соответствии с существующими представлениями, развитыми в [12], полоса с максимумом около 18860 см⁻¹ соответствует центру PO_4^{2-} (дырка, захваченная на немостиковом кислороде), а полоса с максимум около 25000 см⁻¹

Эффект введения тербия заключается в подавлении полосы наведенного поглощения с максимумом около 18860 см⁻¹. Известно, что Tb³⁺ является эффективной дырочной ловушкой и участвует в конкуренции за завхват дырок с предшественниками дырочных дефектов матрицы стекла (с центрами PO_4^{2-}). Также можно отметить рост интенсивности полосы наведенного поглощения с максимумом около 40000 см⁻¹, связанной с радиационно-окисленным Tb⁴⁺.



Рис. 1.5. Спектры наведенного оптического поглощения стекол системы 5Ba(PO₃)₂·95MgCaSrBaAl₂F₁₄, активированных TbF₃, мол. %: 0.005 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.05 (4), 0.1 (5), 0.2 (6), 0.5 (7), 1.2 (8). Толщина образцов 1 мм. Вставка: зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения с максимумом в области 18860 см⁻¹ (PO₄²⁻)от концентрации TbF₃ [5].

Из рис. 1.5 видно, что спектры можно разделить на две группы. На вставке представлена зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения с максимумом около 18860 см⁻¹ (PO_4^{2-}) от концентрации TbF₃, видно, что данная зависимость имеет немонотонный характер.

Данная полоса, как отмечено выше, связана с поглощением центрами фосфатной матрицы. Объяснение существованию двух концентрационных диапазонов для ионов Tb³⁺ для стекол данного состава можно дать, учитывая

теорию сегрегации активатора в стеклах [6]. Можно ожидать, что при введении малых концентраций ионов Tb^{3+} , они занимают «сайты» в «фосфатной» части матрицы стекла. Следовательно, эффективность подавления полосы наведенного поглощения, связанной с центром PO_4^{2-} , велика и превышает сечение рекомбинации дырок и электронов на центрах матрицы, что приводит к уменьшению интенсивности полосы с максимумом около 18860 см⁻¹.

Как только концентрация ионов Tb³⁺ превышает 0.02 мол. %. большинство «сайтов» фосфатной матрицы оказываются занятыми и ионы тербия начинают входить во фторидную часть матрицы стекла. В этом случае Tb^{3+} предшественники радиационных ионы И центров оказываются разделенными в матрице стекла и, следовательно, понижается эффективность захвата дырок ионами Tb³⁺ и возрастает вклад рекомбинации, что также приводит к росту интенсивности полосы электронной природы с максимумом около 25000 см⁻¹.

1.5. Заключение к главе 1. Постановка задачи.

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что изучение спектров наведенного оптического поглощения позволяет получить важную информацию о микронеоднородной структуре стекол. При этом радиационные дефекты, отвечающие за полосы наведенного поглощения и сигнал ЭПР, оказываются в основном связанными со структурными единицами фосфатной матрицы, в том числе в стеклах с низкой концентрацией фосфатов. Это позволяет анализировать структуру как активированных так и неактивированных стекол при изучении данных полос.

Анализ литературных данных показал острую необходимость разработки и изучения свойств составов стеклообразных веществ,

совмещающих важные качества фосфатной (низкая кристаллизационная способность), фторидной (высокое пропускание в УФ- и ИК-областях спектра, способность вмещения больших концентраций активаторов), германатной (высокое пропускание в ИК-области спектра, высокий коэффициентом диффузии) матриц.

Анализ данных литературы показал, что недостаточно изучены процессы, происходящие радиационно-устойчивых радиационные В свинцовофосфатных стёкла, используемых в качестве защитных окон. Не существует подробных исследований природы всей номенклатуры радиационных центров, которые возникают В данных стекле под воздействием излучения.

Анализ поведения радиационных дефектов, а также кинетика их распада в фосфат-содержащих системах с двумя стеклообразователями позволяет путем оценки изменения характеристик оптических и ЭПР-спектров судить о микронано-структуре таких материалов, a также И позволяет конструировать материалы С заданными спектроскопическими И оптическими свойствами.

Исходя из анализа литературных данных, могут быть сформулированы следующие задачи:

1. Необходима разработка модельной системы для изучения простейших фосфатных и механизмов образования из них более сложных фосфатных структур.

2. Необходимо проведение дополнительных исследований, направленных на идентификацию полос наведенного оптического поглощения в видимом диапазоне спектра фторофосфатных стекол.

3. Установление роли дефектов фосфатной матрицы в спектрах оптического пропускания свинцово-фосфатных и германо-фосфатных матриц.

4. Ввиду важности фосфатных «флинтов», необходимо уточнить номенклатуру радиационных центров окраски, ответственных за полосы наведенного оптического поглощения в видимой и ближней ИК областях спектра.

5. Необходимо проверить гипотезу о существовании двух независимых подсистем (фосфатной и германатной) с помощью анализа структурных группировок, участвующих в радиационных процессах.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

2.1. Объекты исследования.

Изучение модельных составов стекол на основе фторалюминатной матрицы с постепенно увеличивающейся концентрацией добавок фосфатов позволяет проследить этапы формирования фосфатных групп и достоверно сопоставить их с радиационными дефектами фосфатной матрицы, что даст возможность достоверно идентифицировать дефекты и уточнить микронеоднородную структуру представляющих практический интерес стекол на основе фосфатов [47].

Известно, что фторалюминатные стекла обладают большей радиационной оптической устойчивостью (РОУ) по сравнению с фосфатными. Таким образом, изучение РОУ во фторалюминатных стеклах необходимо проводить при более высоких дозах облучения.

Составы исследованных образцов фторофосфатных стекол первой серии представлены в таблице 2.1.

N⁰	Содержание компонентов, мол.%				
	Σ MgCaSrBaYAlF ₁₄	$Ba(PO_3)_2$			
1	100.0	_			
2	99.9	0.1			
3	99.8	0.2			
4	99.5	0.5			
5	99.0	1.0			
6	98.0	2.0			
7	97.0	3.0			
8	95.0	5.0			
9	92.5	7.5			
10	90.0	10.0			

Таблица 2.1. Составы исследованных фторофосфатных стекол (первая серия).

По результатм предварителных исследований, составы в области концентраций $Ba(PO_3)_2$ 1–3 мол. % оказались наиболее оптимальными по совокупности ряда свойств (технологических и оптических). Для детального изучения свойств составов в данном диапазоне была синтезирована дополнительная серия образцов с меньшим шагом изменения концентрации $Ba(PO_3)_2$. Составы исследованных образцов фторофосфатных стекол второй серии представлены в таблице 2.2.

$\mathbb{N}_{\mathbb{Q}}$	Содержание компонентов, мол.%					
	Σ MgCaSrBaYAl ₂ F ₁₄	$Ba(PO_3)_2$				
11	99.5	0.5				
12	99.0	1.0				
13	98.9	1.1				
14	98.7	1.3				
15	98.5	1.5				
16	98.3	1.7				
17	98.1	1.9				
18	98.0	2.0				
19	97.9	2.1				
20	97.7	2.3				
21	97.5	2.5				
22	97.3	2.7				
23	97.0	3.0				

Таблица 2.2. Составы исследованных фторофосфатных стекол (вторая серия).

В качестве модельного иона-активатора был выбран ион Eu³⁺, так как известно, что он является спектральным аналогом эрбия Er³⁺ (нашедшего применение в качестве активатора при создании волоконных усилителей) и имеет локальное окружение идентичное иону Er³⁺, но, в отличие от него, имеет сравнительно простую схему уровней и полосы люминесценции в видимой области спектра. Также представляло интерес введение ионов тербия Tb³⁺, считающегося аналогом европия, но, в отличие от ионов европия, проявляющего в радиационных и пострадиационных процессах

свойства дырочной ловушки. Составы активированных образцов третьей серии представлены в таблице 2.3.

N⁰	Содержание компонентов, мол.%						
	Σ MgCaSrBaYAl ₂ F ₁₄	$Ba(PO_3)_2$	EuF ₃	TbF ₃			
24	98.0	2.0	0.1	-			
25	98.0	2.0	0.5	-			
26	98.0	2.0	1.0	-			
27	98.0	2.0	-	0.1			
28	98.0	2.0	-	0.5			

Таблица 2.3. Составы исследованных фторофосфатных стекол (третья серия).

Представляет интерес провести систематическое изучение радиационных дефектов также в радиационно-защитных стеклообразных материалах с целью выяснения природы центров окраски и установления соответствующего иона-протектора.

С целью выявления и систематизации номенклатуры и природы центров окраски, ответственных за наведенное поглощение в видимой области спектра активированных редкоземельными ионами свинецсодержащих фосфатных стекол был синтезирован ряд с постепенным увеличением концентрации оксида свинца. Составы свинецсодержащих образцов представлены в таблицах 2.4 и 2.5.

N⁰	Содержание компонентов, мол.%					
	Al ₂ O ₃	K ₂ O	P_2O_5	PbO		
1	10	20	65	5		
2	10	20	60	10		
3	10	20	55	15		
4	10	20	50	20		
5	10	20	45	25		
6	10	20	40	30		
7	10	20	35	35		

Таблица 2.4. Составы исследованных свинцово-фосфатных стекол (четвертая серия).

N⁰	Содержание компонентов, мол.%						
	Al_2O_3	K ₂ O	P_2O_5	PbO	Tb ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Sn
8	10	20	50	20	_	-	-
9	10	20	50	20	0.1	-	-
10	10	20	50	20	0.3	-	-
11	10	20	50	20	0.6	-	-
12	10	20	50	20	-	0.1	-
13	10	20	50	20	-	0.3	-
14	10	20	50	20	-	0.6	-
15	10	20	50	20	-	-	0.2
16	10	20	50	20	-	-	0.4
17	10	20	50	20	-	-	0.5
18	10	20	50	20	-	-	0.8
19	10	20	50	20	-	-	1.6
20	10	20	50	20	-	-	2.0

Таблица 2.5. Составы исследованных активированных свинцово-фосфатных стекол (пятая серия).

С целью выявления номенклатуры и природы центров окраски, ответственных за наведенное поглощение активированных германийсодержащих фосфатных стекол, был синтезирован ряд с постепенным увеличением концентрации оксида германия и различными условиями синтеза, составы представлены в таблицах 2.6 и 2.7.

N⁰	Содержани	ие компонент	Условия синтеза	
	P ₂ O ₅	GeO ₂	LaO ₂	
1	90	-	10	нейтральные
2	85	5	10	
3	80	10	10	
4	70	20	10	
5	50	40	10	

Таблица 2.6. Составы исследованных германийсодержащих фосфатных стекол (шестая серия).

Таблица 2.7. Составы исследованных германийсодержащих фосфатных стекол (седьмая серия).

N⁰	Co	держани	Условия синтеза			
	P ₂ O ₅	GeO ₂	LaO ₂	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	
6	85	5	10	-	-	восстановительные
7	85	5	10	-	-	нейтральные
8	85	5	10	-	-	окислительные
10	85	5	10	0.1	-	окислительные
11	85	5	10	-	0.1	восстановительные

С целью установления влияния ионного обмена на локальное окружение иона активатора (европия) в фосфатных стеклообразных веществах был синтезирован ряд с различным щелочным составом. Составы образцов, подвергавшихся ионному обмену, представлены в таблиц 2.8.

N⁰	Содерж				
	Li ₂ O ₅	Na ₂ O	B_2O_3	P_2O_5	Eu ₂ O ₃
1	15	25	35	25	-
2	10	30	35	25	-
3	5	35	35	25	-
4	-	40	35	25	-
5	15	25	35	25	0.5
6	10	30	35	25	0.5
7	5	35	35	25	0.5
8	-	40	35	25	0.5

Таблица 2.8. Составы образцов, подвергавшихся ионному обмену (восьмая серия).

2.2. Синтез объектов исследования.

Синтез фторофосфатных стекол осуществлялся в стеклоуглеродных тиглях со стеклоуглеродными крышками в печи с карборундовыми нагревателями. В качестве сырья использовались химические реактивы квалификации «осч» и бой монокристаллов. Температура синтеза была выбрана 1173–1273 К как оптимальная для данных систем, длительность синтеза 60 мин. Для получения бессвильного однородного стекла и предохранения материала варочного сосуда от окисления синтез проводился в атмосфере осушенного аргона особой чистоты («осч»). Охлаждение стекломассы проводилось со скоростью 2 град/с непосредственно в тигле, для чего он помещался в специальный блок, что позволило получить образцы стекол с высокой долей фторидной компоненты и предотвратить кристаллизацию. Отливка стекломассы проводилась в графитовые и стальные формы, отжиг проводился в муфельной печи при температуре ~643 К. Полученные стекла имели форму дисков диаметром 30 мм и толщиной 6–7 мм.

Синтез свинцовофосфатных стекол осуществлялся в печах с карбидкремниевыми нагревателями в стекритовых тиглях объемом 100 мл при температуре 1370–1570 К. Отливка происходила в металлическую форму. Стекло отжигалось в муфельной печи при температуре 770–820 К.

Синтез германийсодержащих фосфатных стекол осуществлялся в корундовом тигле в печи с карборундовыми нагревателями. Для синтеза использовались химические реактивы квалификации «осч» и «хч». Синтез стекол двухстадийный, температура синтеза 1170–1570 К. Синтез проводился в атмосфере аргона «осч» для получения однородного стекла без свилей. Отжиг образцов проводился в муфельной печи при температурах 820–840 К.

Для получения окислительных условий синтеза P_2O_5 вводился через фосфорную кислоту H_3PO_4 . Для создания восстановительных условий синтеза P_2O_5 вводился через однозамещенный фосфорнокислый аммоний NH₄H₂PO₄. Для усиления восстановительных условий синтеза в некоторых случаях добавлялся уголь сверх 100 масс. %.

Синтез фторофосфатных и германофосфатных стекол осуществлялся специалистами кафедры технологии стекла и общей технологии силикатов Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института. сфинцовофосфатных НИТИ Синтез осуществлялся специалистами материаловедения. Составы были оптического модельных систем разработаны автором.

2.3. Проведение ионообменной обработки.

Образцы, отполированные для проведения ионообменной обработки, закрепляли в обоймы из нержавеющей стали, затем обоймы с образцами прогревали до температуры 660 К, после чего их опускали в расплав. Ионообменную обработку, сопровождаемую перемешиванием расплава, проводили в корундовых тиглях в лабораторной печи в течение 10 ч. Контроль температуры осуществляли термопарой, погруженной в расплав, точность поддержания температуры ± 2 К.

2.4. Измерение плотности.

Плотность измерялась методом гидростатического взвешивания с использованием аналитических весов AND GR-202 (дискретность 0,01 мг).

2.5. Измерение показателя преломления.

Расчет показателя преломления проводили с использованием рефрактометра ИРФ-23, позволяющего определить показатель преломления с точностью до $\pm 10^{-4}$.

Исследуемый образец с двумя плоскими полированными поверхности, расположенными под углом $\alpha = 90^{\circ} \pm 10$, накладывался на верхнюю грань измерительной призмы, между соприкасающимися поверхностями образца и призмы помещалась капля иммерсионной жидкости. С учетом известного показателя преломления призмы и измеренного с помощью прибора угла выхода скользящего луча вычислялся показатель преломления исследуемого образца.

2.6. Облучение образцов.

Для создания радиационных парамагнитных и оптических дефектов в матрице стекол, они подвергались облучению γ-квантами со средней энергией 1.25 Мэв при помощи источника ⁶⁰Со. Мощности дозы составляли 100–200 Р/с. Экспозиционная доза составляла от 10⁴ до 10⁸ Р.

2.7. Измерение спектров оптического и наведенного оптического поглощения.

Регистрация спектров оптического поглощения образцов производилась при температуре 300 К на спектрофотометре SPECORD 40 в области длин волн 250–950 нм. Образцы представляли собой отполированные с обеих сторон пластины толщиной 1 мм. Для всех измерений использовалась фиксированная апертура приемника.

Предметом анализа являлись спектры наведенного оптического поглощения, являющиеся разностью между спектром оптического поглощения облученного образца и спектром оптического поглощения необлученного образца.

Запись спектров оптического поглощения облученных образцов производилась спустя 1–65 часов после облучения.

При необходимости проводилось дифференцирование спектров, что позволяло уточнить положение максимумов полос поглощения.

Для анализа сложных спектров выполнялось математическое разложение на контуры Гаусса с использованием моделирования в пакете Origin 7.5. При проведении разложения спектра на составляющие, исходные данные (положение максимума полос наведенного поглощения и их
полуширина) выбирались близкими к параметрам полос, известным из литературы.

2.8. Измерение спектров оптического поглощения в ИКдиапазоне.

Спектры ИК-поглощения измерялись с помощью ИК-фурьеспектрометра Люмэкс ИнфраЛЮМ ФТ-08 в диапазоне 1000–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и временем накопления 60 с.

Образцы представляли собой отполированные с обеих сторон пластины толщиной 1 мм.

2.9. Измерение спектров электронного парамагнитного резонанса.

ЭПР Измерения γ-облученных образцов выполнялись на РЭ-1306, модифицированном радиоспектрометре работающем 3-x В сантиметровом СВЧ-диапазоне с модуляцией магнитного поля 100 кГц и $5 \cdot 10^{17}$ имеющем предельную чувствительность спин/Тл. Образцы представляли собой параллелепипеды размером 2.2.10 мм³, разница в весе учитывалась путем нормирования интенсивности ЭПР поглощения на массу образцов.

Для того чтобы сигнал ЭПР не испытывал насыщения, СВЧ-мощность, подаваемая в резонатор, ограничивалась примерно 30 мкВт.

Напряженность постоянного магнитного поля измерялась измерителем магнитной индукции ШІ-І в комплекте с электронно-счетным частотомером ЧЗ-38, обеспечивающих высокую точность измерений (± 0.1 %), благодаря

использованию протонного датчика ЯМР поглощения. Линейность развертки магнитного поля на каждом диапазоне амплитуды была не хуже 0.3%. Микроволновая частота измерялась с помощью электронно-счетного частотомера ЧЗ-38 со вставным преобразующим частоту блоком СВЧдиапазона ЯЗЧ-43 (диапазона частот 4 – 122 ГГц). Погрешность измерения частоты СВЧ не превышала 10⁻⁵ %.

2.10. Измерение спектров комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре LabRam HR800, совмещенном с конфокальным микроскопом (Jobin-Yvon Horiba). В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника Nd:YAGлазера (длина волны излучения 532 нм). Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром ~2 мкм на поверхности образца.

Типичная плотность мощности не превышала 5 кВт/см², чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру исследуемых объектов.

Для анализа сложных спектров выполнялось математическое разложение на контуры Гаусса с использованием моделирования в пакете Origin 7.5. При проведении разложения спектра на составляющие, исходные данные (положение максимума полос и их полуширина) выбирались близкими к параметрам полос, известным из литературы.

2.11. Измерение спектров люминесценции.

Спектры люминесценции стекол измерялись при комнатной температуре на приборе СДЛ-1.В качестве источника возбуждающего света

использовалась ртутная лампа, для выделения полосы возбуждения использовался монохроматор МДР-12.

Разделение возбуждающего света и люминесценции от образцов проводилось посредством фильтров. В качестве фотоприемника использовался фотоумножитель ФЭУ-37, сигнал от которого через усилительное устройство поступал на ЭВМ.

Образцы представляли собой отполированные кубики со стороной 10 мм.

2.12. Измерение отношения Ландау-Плачека.

Измерения отношения Л-П ряда были произведены при помощи однопроходного интерферометра Фабри-Перо в диапазоне 50 ГГц, на рабочей волне $\lambda = 632.8$ нм, в качестве источника использовался лазер с выходной мощностью до 25 мВт. Для улучшения точности была применена процедура деконволюции. Отношение рассчитывалось как $R_{LP}=I_R/2I_{MB}$, где I_R – интенсивность Релеевского пика, I_{MB} – интенсивность Мандельштам-Бриллюэновского пика.

Точность измерения отношения Ландау-Плачека составила ±5% [7]. Измерения проводились на одном образце в нескольких точках (минимум четырех), наименьший результат брался за истинный.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

3.1. Исследование фторофосфатных стекол системы MgCaSrYBaAl₂F₁₄ – Ba(PO₃)₂ первой серии (0–10 мол. % Ba(PO₃)₂) [47].

Фторалюминатные стекла, содержащие добавки фосфатов, имеют значительную прикладную ценность, обусловленную наличием уникальных свойств. Стекла данных систем могут сочетать свойства как фторидной, так и фосфатной матриц: сохраняют характерную для фторидных стекол прозрачность в ИК-области спектра и, за счет добавления фосфатов, обладают пониженной кристализационной способностью.

Стекла на основе фторидов обладают боле высокой радиационнооптической устойчивостью по сравнению с фосфатными и любыми другими кислород-содержащими стеклами. Введение небольших добавок фосфатов во фторидную матрицу ожидаемо приводит к увеличению количества радиационных центров захвата, связанных с предшественниками дефектов, находящихся в фосфатной компоненте и образующих полосы наведенного оптического поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра.

Эффекты, лежащие в основе радиационных процессов в фосфатных стеклах, можно считать хорошо изученными, однако до сих пор не существует окончательной точки зрения на природу и процесс образования центров окраски типа PO_4^{2-} и PO_3^{2-} .

На данный момент существует значительное количество работ, посвященных изучению процессов радиационного дефектообразования во фторофосфатных стеклах [21–26]. Анализ данных работ показывает, что нет однозначности в определении номенклатуры дефектов и механизмов их образования в стеклах, образованных двумя стеклообразователями и имеющими смешанный каркас.

Создание модельных составов на основе фторалюминатной матрицы с увеличивающейся концентрацией фосфатной плавно компоненты (метафосфата бария) позволит проследить формирование структурных группировок фосфатной матрицы и сопоставить их проявление с известными литературными данными (спектрами наведенного оптического и ЭПР поглощения, комбинационного рассеяния и т.д.). Данный подход позволит идентифицировать структурные группировки, что необходимо для уточнения микронеоднородной структуры стекол различных систем с добавками фосфатов фторофосфатных, ниобиевофосфатных, (например, свинцовофосфатных и др.), представляющих практический интерес.

B эксперименте путем совместного спектров ланном анализа ЭПР наведенного оптического И поглощения, а также спектров комбинационного рассеяния, была проведена надежная идентификация фосфатной матрицы и структурных группировок, дефектов 3a НИХ отвечающих.

3.1.1. Физико-химические свойства.

С использованием методик, описанных в главе 2, были измерены плотность и показатель преломления исследуемых составов (результаты представлены в таблице 3.1).

N⁰	Состав, мол.%		Плотность,	Показатель
	Σ MgCaSrBaYAlF ₁₄	$Ba(PO_3)_2$	р, г/см ³	преломления,
				n _D
1	100.0	_	3.8423	1.44359
2	99.9	0.1	3.8458	1.44284
3	99.8	0.2	3.8431	1.44882
4	99.5	0.5	3.8454	1.44505
5	99.0	1.0	3.8506	1.44804
6	98.0	2.0	3.8651	1.45429
7	97.0	3.0	3.8748	1.45820
8	95.0	5.0	3.8720	1.46611
9	92.5	7.5	3.9059	1.48056
10	90.0	10.0	3.9296	1.49043

Таблица 3.1. Физико-химические свойства стекол первой серии.

Зависимости показателя преломления и плотности от концентрации метафосфата бария представлены на рис. 3.1.



Рис. 3.1. Зависимость плотности и показателя преломления от концентрации метафосфата бария в образцах первой серии.

В области концентраций метафосфата бария 0–0.5 мол. % можно отметить немонотонный характер зависимости показателя преломления. Данный эффект можно объяснить тем, что малые добавки метафосфата играют роль примесей и приводят к повышению рассеяния. При дальнейшем увеличении концентрации фосфатов наблюдается линейная зависимость роста показателя преломления от концентрации метафосфата бария, что можно объяснить возрастанием вклада поляризующей составляющей кислорода.

3.1.2. Исследование спектров комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния представлены на рис. 3.2.



Рис. 3.2. Спектры комбинационного рассеяния исследованных образцов первой серии. Номера кривых соответствуют номерам составов в табл. 2.1.

Для детального анализа спектров КР проводилось разложение полученных спектров на составляющие. Пример разложения спектра состава, содержащего 3 мол. % метафосфата бария, на гауссовы составляющие представлен на рисунке 3.3.



Рис. 3.3. Пример разложения спектра состава, содержащего 3 мол. % метафосфата бария (состав №7), на гауссовы составляющие. Черным цветом показан исходный спектр, зеленым – гауссовы составляющие, красным – огибащая гауссовых составляющих.

Из рис. 3.2 и 3.3 видно, что спектр состоит из совокупности полос с максимумами около 1000, 1060, 1164 и 1220 см⁻¹ и с максимумами около 570 и 760 см⁻¹. Из полученных графиков и разложений видно, что при введении фосфатов во фторалюминатное стекло наблюдается увеличение

интенсивности полосы в области 1000–1050 см⁻¹, традиционно приписываемой ортофосфатным группировкам [28, 29]. На рис. 3.4 и 3.5 представлены параметры обсуждаемых полос.



Рис. 3.4. Интенсивность полос КР образцов первой серии.

При концентрации Ва(PO)₃ 1 мол. % и выше, в спектрах появляются и начинают расти полосы, соответствующие мостиковым группам P–O–P и концевым группам (PO₃) [28, 29]. При содержании Ва(PO)₃ 5 мол. % более наиболее данные полосы растут наиболее интенсивно и одновременно сдвигаются в низкоэнергетическую область. Важно отметить, что после

концентрации Ва(PO)₃ более 2 мол.% происходит понижение интесивности полосы, соответствующей одиночным тетраэдрам, с одновременным ростом интенсивности полос, отвечающих за колебания мостиковых P–O–P и концевых (PO₃) группировок. Данный эффект говорит об объединении одиночных тетраэдров и формировании фосфатных цепочек.



Рис. 3.5. Положение максимумов полос КР образцов первой серии.

3.1.3. Исследование спектров наведенного оптического поглощения.

Спектры наведенного оптического поглощения исследуемых образцов представлены на рис. 3.6.

Из рис. 3.6 видно, что спектры разделяются на три группы, причем образец с концентрацией Ва(РО)₃ 1 мол. % является «пограничным».



Рис. 3.6. Спектры наведённого оптического поглощения образцов первой серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведённых

в табл. 2.1.

Образцам с содержанием Ba(PO₃)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 см⁻¹ (635 нм), 17300 см⁻¹ (578 нм), 26200 см⁻¹ (382 нм)) отвечают электронные центры окраски [31, 32].

Спектры образцов с содержанием $Ba(PO_3)_2$ 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 см⁻¹ (524 нм, дырочный $PO_4^{2^-}$)[33, 34], 25100 см⁻¹ (398 нм, дырочный $PO_3^{2^-}$) [34, 35] и 27100 см⁻¹ (369 нм, электронный центр $PO_3^{2^-}$) [19, 36, 37].

Полоса с максимумом около 25100 см⁻¹, принадлежащая дырочному центру PO_3^{2-} , была обнаружена в [35, 38] при изучении синтезированных в восстановительных условиях фосфатных стекол.

В работах [36, 37] показано, что полоса наведенного поглощения с максимумом около 27100 см⁻¹ проявляется при введении дырочных ловушек, например Tb³⁺, в щелочнофосфатные стекла при проведении синтеза в нейтральных и окислительных условиях, что позволяет приписать данную полосу центрам $PO_3^{2^-}$, имеющим электронную природу. В данной работе корректная идентификация данной полосы затруднена из-за малой концентрации электронных центров при используемых режимах синтеза и облучения. Важным является факт формирования данных полос наведенного оптического поглощения одновременно с появлением сигнала ЭПР, отвечающего за электронный центр $PO_3^{2^-}$ (см. раздел 3.1.4. «Исследование спектров наведенного ЭПР поглощения», рис. 3.7), что позволяет достоверно идентифицировать данный центр.

3.1.4. Исследование спектров наведенного ЭПР поглощения.

На рис. 3.7 представлены спектры наведенного ЭПР поглощения изученных образцов.



Рис. 3.7. Спектры наведенного ЭПР поглощения синтезированных образцов первой серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведённых в табл. 2.1.

Спектры, как видно из рис. 3.7, 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 $A_{CTC}^{I} = (3.4 \pm 1) \text{ мTл}$, соответствующим дырочным центрам $PO_4^{2^2}$.

Также в данных спектрах имеется центрально-резонансный сигнал, называемый в литературных источниках CR-линией [39, 40]. CR-линия образуется при наложении сигналов кислородно-фторидных группировок, образующих дырочные парамагнитные центры. Искажение данного сигнала происходит уже при введении 0.1 мол. % Ва(PO₃)₂, что вызвано ростом

интенсивности дублета от центров $PO_4^{2^-}$. Снижение интенсивности дырочных парамагнитных центров фторидной матрицы, происходящее при введении $Ba(PO_3)_2$, можно объяснить конкуренцией за захват дырки между ними и центрами $PO_4^{2^-}$.

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

На рис. 3.8 представлены спектры ЭПР поглощения отожженных образцов.





приведённых в табл. 2.1.

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).

Немонотонный характер изменения номенклатуры парамагнитных центров в отожженных образцах может быть объяснен следующим образом. При сопоставлении данных ЭПР и КР (см. раздел 3.1.2) можно предположить образование центров PO_4^{2-} в образцах с содержанием метафосфата бария до 0.5 мол. %. Кроме того, на одиночных тетраэдрах [PO₄] могут быть сформированы дырочные центры PO₄²⁻, что следует из спектров КР образцов 1-4. Поскольку синтез образцов был проведен в восстановительных условиях, следует ожидать присутствие как P³⁺ (трехвалентного) так и P⁵⁺ (пятивалентного). В таком случае, образование центров PO₃²⁻ должно происходить по различным механизмам: возможен как захват дырки на Р³⁺, так и захват электрона на Р⁵⁺ [38, 41]. Соответственно, можно ожидать присутствие в спектре ЭПР центров PO₃²⁻ различного происхождения. При этом следует ожидать, что с увеличением доли фосфатной компоненты центров PO₃²⁻ будет преобладать концентрация электронных над концентрацией дырочных из-за ослабления восстановительных условий.

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 $Ba(PO_3)_2$ свыше 1 мол. %, как видно из спектров КР.

Известно, что 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. % Ва(PO₃)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.

3.1.5. Исследование спектров оптического поглощения в ИКдиапазоне.

На рис. 3.9 представлены спектры оптического пропускания образцов второй серии.

Из рис. 3.9 видно, 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). Таким образом, для исследования спектроскопических свойств представляют интерес составы, содержащие 1–2 мол.% Ва(PO₃)₂.



Рис. 3.9. Спектры оптического пропускания образцов первой серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведённых в табл. 2.1.

3.1.6. Выводы к разделу 3.1.

1. При последовательном введении добавок фосфатов (Ва(PO₃)₂) во фтороалюминатную матрицу было исследовано постадийное образование структурных группировок фосфатной матрицы.

2. Было выявлено, что предшественниками дырочных центров PO_4^{2-} могут являться, в зависимости от концентрации добавок $Ba(PO_3)_2$ и, следовательно, структуры фосфатных цепей, как одиночные тетраэдры [PO₄], так и группировки, образующиеся при обрыве мостиковых P–O–P.

3. Анализ спектров ЭПР поглощения отожженных образцов и спектров наведенного оптического поглощения говорит о присутствии дырочных центров $PO_3^{2^-}$ и $PO_4^{2^-}$, а также электронных центров $PO_3^{2^-}$. Центры $PO_3^{2^-}$ дырочной и электронной природы ответственны за расположенные рядом полосы в области 25100–27100 см⁻¹ стеклах исследованной системы с концентрацией добавок Ba(PO_3)₂ от 2 мол. % до 10 мол. %.

4. Образование центров PO_3^{2-} электронной природы (полоса наведенного поглощения в области 27100 см⁻¹), происходит при разрыве мостиков P–O–P с одновременным с образованием центров PO_4^{2-} дырочной природы.

5. Была уточнена природа и механизмы образования радиационных центров окраски в исследованных составах. На основе полученных данных можно рекомендовать введение в них в качестве протекторных добавок как ионов церия (Ce^{3+} , дырочные ловушки), так и европия (Eu^{3+} , электронные ловушки).

3.2. Исследование фторофосфатных стекол системы MgCaSrYBaAl₂F₁₄ – Ba(PO₃)₂ второй серии (0.5–3.0 мол. % Ba(PO₃)₂) [9].

Фторалюминатные стекла обладают высокой прозрачностью в ИКобласти (до 7 мкм) и низкими теоретическими общими потерями порядка 0.001 ДБ/км [42]. Немаловажным обстоятельством является то, что согласно [43], фторалюминатные стекла способны вмещать до 12.8 мол. % ионов редкоземельных активаторов. Все это позволяет рассматривать данные стекла как перспективные материалы для создания оптических усилителей. Перспективность данных стекол также заключается в том, что на основе данных составов возможно получение материалов с оптическими постоянными, близкими к таковым монокристаллов флюорита [44]. Недостатком данных составов, снижающим возможность их практического использования, является их высокая кристаллизационная способность. Предварительные исследования показали [32, 45] возможность снижения кристаллизационной способности фторалюминатной матрицы путем введения малых добавок фосфатов, целью работы являлась разработка составов, совмещающих высокую технологичность фосфатных стекол и уникальные спектроскопические свойства фторалюминатных стекол.

Исследование образцов первой серии позволило более точно определить область составов с концентрацией добавок Ba(PO₃)₂, при которых фторофосфатное стекло обладает достаточным оптическим пропусканием. Для более детального изучения данной узкой области составов была синтезирована вторая серия образцов.

3.2.1. Исследование спектров наведенного оптического поглощения.

На рис. 3.10 представлены спектры наведенного оптического поглощения образцов второй серии.

Более мелкий шаг изменения концентрации $Ba(PO_3)_2$ 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 $Ba(PO_3)_2$ 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.



Рис. 3.10. Спектры наведенного оптического поглощения образцов второй серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведённых в табл. 2.2.

Данные результаты дополнительно подтверждают предположение, что в области составов фторалюминатных стекол, содержащих 1,5-2,0 мол.% происходит перестроение структуры стекла и формирование $Ba(PO_3)_2$, смешанного фторофосфатного каркаса. Детальное обсуждение процессов образования радиационных центров окраски затруднено, так как данные процессы представляют собой совокупность конкурирующих образования, радиохимических процессов рекомбинации распада И

предшественников центров, принадлежащих группировкам различных матриц.

3.2.2. Исследование спектров наведенного ЭПР поглощения.

На рис. 3.11 и 3.12 представлены спектры наведенного ЭПР поглощения образцов второй серии.



Рис. 3.11. Спектры наведенного ЭПР поглощения образцов второй серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведённых

в табл. 2.2.



Рис. 3.12. Спектры наведенного ЭПР поглощения образцов второй серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведённых в табл. 2.2.

Видно, что спектр ЭПР образца № 11 (0,5 мол.% Ва(РО₃)₂) содержит одиночную бесструктурную практически симметричную линию с gфактором 2.016 \pm 0.002 и шириной $\Delta H = (6.6 \pm 0.2)$ мТл, известную как CRцентрально-резонансный сигнал. Следует линия или отметить наблюдаемого незначительное отличие спектра ОТ формы спектра парамагнитного центра (ПМЦ), выявленного в работе авторов [40] и фторалюминатного стекла близкого полученного для состава, не содержащего кислородсодержащих добавок (фосфатов).

При введении уже 1,0 мол. % Ва(PO₃)₂ (образец №12) наблюдается заметное искажение формы данного сигнала. В ЭПР-спектрах образцов, содержащих 1,3% Ва(PO₃)₂ и выше, центральный сигнал может быть описан как суперпозиция двух сигналов: спектр центрально резонансного сигнала и дублет линий с постоянной СТС (3.4 ± 0.05) мТл, принадлежащий, очевидно, центру захвата PO₄²⁻. Наряду с этим, в спектрах стекол, содержащих свыше 1,5 мол.% Ва(PO₃)₂, наблюдается дублет линий с постоянной СТС ($65.5 \pm$ 0.2) мТл, форма спектра и величина постоянной СТС позволяет предполагать его связь с центром PO₃²⁻ [36].

Принимая во внимание представления, развитые в работе [51] о возможности образования центров PO_4^{2} как на одиночных тетраэдрах [PO₄], так и при разрыве мостиковой связи -P-O-P- с одновременным образованием центров $PO_3^{2^-}$, имеющих электронную природу, представляется возможным объяснить корреляцию данных рис. 3.10, рис. 3.11 и рис. 3.12. А именно, в стеклах, содержащих свыше 1,5 мол.% Ba(PO₃)₂, наряду с одиночными тетраэдрами [PO₄], формируются пирофосфатные группировки, разрыв мостиковой связи в пределах которых и приводит к образованию парных дефектов $PO_4^{2^-}$ и $PO_3^{2^-}$ в соответствии с моделью, выдвинутой в работе [36, 47].

Анализируя совокупность данных ЭПР и оптического поглощения γоблученных стекол, содержащих 1,7–2,0 мол.% Ва(PO₃)₂, необходимо отметить, что наряду с резким ростом интенсивности сигнала ПМЦ PO₄²⁻

CR-линии наблюдается снижение интенсивности И интенсивности наведенного поглощения в области 280 нм (35500 см⁻¹). Исходя из гипотезы авторов работы [31] об идентификации полосы наведенного поглощения с максимумом в области 280 нм (35500см⁻¹) и ПМЦ, ответственные за CRлинию, следует отметить, что рост концентрации центров PO₄²⁻ означает, повидимому, что последние вступают в конкуренцию за захват дырок с ПМЦ фторалюминатной матрицы, подавляя последние. Данные рис. 3 показывают, что поскольку в спектрах изучаемых составов стекол, содержащих свыше 1.5 мол.% Ва(РОз)₂, наряду с ПМЦ захвата фосфатных группировок РО₄²⁻ присутствуют также центры PO₃²⁻, нельзя исключать роль последних в радиационно-химических процессах, которая, по-видимому, сводится к конкуренции за захват электронов с электронными центрами окраски фторалюминатной матрицы, что отчетливо прослеживается на рис. 3.10. А именно, в спектрах стекол, содержащих 2.1 мол. % Ва(PO₃)₂ и более, не наблюдается указанных полос наведенного поглощения выше (c максимумами в области 635, 574, 383 нм (15750, 17400, 26100 см⁻¹ соответственно)).

Анализ концентрационной зависимости интенсивности ЭПР сигналов, за которые ответственны центры PO₃²⁻, показывает, что после возникновения в спектре образца, содержащего 1,5 мол.% Ва(РО₃)₂, заметный рост числа указанных центров наблюдается в спектрах образцов стекол, содержащих 2,7–3,0 мол.% Ва(РО₃)₂. При этом спектры центрального сигнала, как было указано выше, являющегося суперпозиции двух спектров, оказываются Сопоставление данных идентичными. настоящих результатами, С полученными авторами при исследовании спектров комбинационного рассеяния [47, 52] фторалюминатных стекол идентичных составов. содержащих малые добавки Ва(РО₃)₂ позволяет утверждать, что высказанное предшественников ПМЦ РО3²⁻ предположение о происхождении В результате разрыва мостиковых связей является вполне обоснованным.

Представляет интерес рассмотреть спектры ЭПР поглощения активированных образцов, в состав которых входит 2 мол.% Ва(PO₃)₂. Выбор данного состава обусловлен тем, что рассмотренные выше концентрационные изменения и тенденции их изменения для данного состава являются вполне устойчивыми. Также данный состав, при сохранении пропускания на уровне не менее 60% до 6.5 мкм, характеризуется пониженной кристаллизационной способностью.

На рис. 3.13. представлены спектры образцов состава № 18, активированных Тb и Eu.

С точки зрения влияния введения редкоземельного активатора на структуру стекла первыми следует обсудить спектры стекол, активированных эрбием, поскольку известно, что эрбий не принимает участие в радиационных процессах. Из рис. 3.13 отчетливо видно, что при введении всего лишь 0,1 мол.% EuF₃ происходит значительное увеличение интенсивности сигнала PO_4^{2-} не представляется вполне корректным.

Необходимо отметить, что дальнейшее увеличение концентрации активатора до 1 мол. % не сопровождается видимыми изменения интенсивности обоих сигналов. Наблюдаемые тенденции изменения числа ПМЦ могут быть объяснены в рамках высказанного ранее предположения о том, что ионы редкоземельных элементов, введенные в концентрации даже 0,1 мол. %, на стадии расплава формирует свое окружение, состоящее из фосфатных структурных группировок. Опираясь на данные работы [36], согласно которым в неактивированном стекле близкого состава основными фосфатными группировками являются орто- и пирофосфатные группы, следует считать, что введение ионов редкоземельных элементов приводит к разрыву мостиковых связей с образованием парных дефектов PO_4^{2-} и PO_3^{2-} . Увеличение концентрации ионов редкоземельных элементов до 1 мол.%, повидимому, не увеличивает число оборванных мостиковых связей, вследствие насыщения ближайшего окружения ионов P33 ионами кислорода из



существующих фосфатных групп, введенных в концентрации 2 мол.% Ва(PO₃)₂.

Рис. 3.13. Спектры наведенного ЭПР поглощения образцов третьей серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведённых в табл. 2.3.

В отличие от ионов эрбия, ионы тербия выступают в качестве дырочной ловушки в радиационных процессах, то есть участвуют в конкуренции за захват дырки с предшественниками собственных дырочных центров. Из представленных спектров ЭПР активированных тербием образцов видно, что при увеличении содержания тербия интенсивность сигнала, приписываемого дырочному ПМЦ PO_4^{2-} в спектрах образцов, содержащих 0,5 мол.% $Ba(PO_3)_2$ уменьшается, что отражает процесс вышеуказанной конкуренции.

3.2.3. Исследование Рэлеевского и Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния.

Параметром, определяющим спектроскопическую пригодность стекол, является также значение интенсивности Рэлеевского рассеяния. На рис. 3.14 представлена 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.

Из рис. 3.14 видно, что в области концентраций 1–3 мол. % наблюдается уменьшение постоянной Ландау-Плачека, что, по-видимому, означает формирование группировок, обеспечивающих пониженное рассеяние.

Для объяснения природы данного эффекта был использован проведенный выше анализ номенклатуры радиационных центров окраски гамма-облученных образцов, который является важным структурночувствительным методом для идентификации структурных группировок.

Для стекла с содержанием 1 мол. % Ва(PO₃)₂ можно предположить наличие структурных группировок и, соответственно, дефектов, характерных для фосфатных и фторидных матриц.



Рис. 3.14. Зависимость отношения Ландау-Плачека от концентрации метафосфата бария. Для кварцевого стекла измеренное отношение Ландау-Плачека составило 22–24 о.е.

Данные результаты позволяют говорить, что области 1 мол. % Ba(PO₃)₂ происходит перестроение структуры стекла и формирование смешанного фторофосфатного каркаса стекла. Детальное изучение процессов образования радиационных центров окраски затруднено, так как в данные процессы представляют собой совокупность конкурирующих радиохимических процессов образования, распада и рекомбинации предшественников центров, принадлежащих различным матрицам. Сложность протекания радиационных процессов в стекле не позволяет получить полную корреляцию между результатами М-Б спектроскопии абсорбционной электронной И спектроскопии.

Непротиворечивое объяснение понижению коэффициента Л-П в области концентрации Ва(РО₃)₂ 1–2 мол. % можно предложить, если допустить, что образующийся переходный смешанный каркас является наиболее увязанным. Анализ группировок, проведенный выше помощью KP. С метода поддерживает данную гипотезу и объясняет ее наличием пирофосфатных группировок, оказывающих связывающее лействие счет, за предположительно, связей PO_3F^{2-} , впервые выявленных в [22].

3.2.4. Выводы к разделу 3.2.

1. Уточнена номенклатура составов фторалюминатного стекла с малыми добавками метафосфата бария (в области 1.5–2 мол. %), обладающих пониженной по сравнению с исходными фторалюминатными стеклами кристаллизационной способностью (по данным ДТА) и пропусканием не менее 60% до длины волны 6.4 мкм (1430 см⁻¹) для образцов толщиной 1 мм.

2. Результаты исследования спектров оптического и ЭПР поглощения γ-облученных стекол свидетельствуют о том, что стекла, содержащие более 1,7 мол. % Ва(PO₃)₂ характеризуются наличием мостиковых –P–O–P– связей. Наличие таких «мостиков» не противоречит предположению [45] о сшивании смешанного фторофосфатного каркаса стекла, состоящего из цепочек октаэдров AlF₆.

3. Выдвигается предположение, что ионы РЗЭ, введенные в стекло состава 2.0 мол.% Ва(РО₃)₂, вызывают разрыв мостиковых связей Р–О–Р вследствие формирования своего локального окружения.

4. В области концентрации добавок фосфатов 1,3–1,5 мол.% обнаружены составы, отличающиеся пониженным значением отношения Ландау-Плачека на 30 % (по сравнению с крайними составами в диапазоне концентраций добавок фосфатов 1 – 3 мол. %).

3.3. Исследование свинцовофосфатных стекол составов системы 20K₂O·10Al₂O₃·xPbO·(70-x)P₂O₅[10].

Вследствие повышения требований оптического приборостроения к средствам телекоммуникации возникает необходимость разработки составов, а также установления особенностей технологии синтеза, структуры радиационно-стойких многосвинцовых стекол c повышенным светопропусканием в УФ области спектра. Такие устройства должны обладать не только повышенной радиационно-оптической устойчивостью, но рабочей областью спектра. Недостаточно И расширенной высокая радиационно-оптическая устойчивость, пониженное пропускание в ближней УФ области спектра, а также высокая температура синтеза ограничивает возможность использования силикатных радиационно-стойких флинтов для изготовления защитных смотровых окон облучательных установок технического и медицинского назначения и машин радиационно-химической разведки [53].

Известно [54–56], граница что фундаментального поглощения свинцовофосфатных стекол значительно сдвинута в коротковолновую сторону по сравнению с таковой у свинецсодержащих других матриц. По мнению авторов [53], исходя из сказанного поиск перспективных составов радиационно-стойких флинтовых защитных стекол С повышенной прозрачностью в ближнем УФ и синей областях спектра представляется целесообразным вести в области составов многосвинцовых фосфатных стекол с добавками оксидов элементов I-V групп периодической системы. Необходимость оптимизации состава нового стекла по всем этим параметрам привела к тому, что к настоящему моменту на опытном стекловаренном производстве НИТИОМ синтезированы экспериментальные многосвинцовые фосфатные стекла более чем 150 составов [53].

Представляло интерес провести систематическое изучение радиационных дефектов в таких стеклах с целью выяснения природы центров окраски и установления соответствующего иона-протектора. Целью работы являлось выявление номенклатуры и природы центров окраски, ответственных за наведенное поглощение в видимой области спектра активированных редкоземельными ионами свинецсодержащих фосфатных стекол.

3.3.1. Исследование спектров комбинационного рассеяния.

На рис. 3.15. представлены спектры спектры комбинационного рассеяния образцов четвертой серии.

Видно что, спектры КР фосфатного стекла, содержащего 5 мол. % РbO, по частотному положению и соотношению интенсивностей являются характерными для фосфатных группировок. В дальнейшем данный состав будет называться исходным. Для исходного стекла наблюдается полоса при 1195 см⁻¹, которая соответствует симметричным колебаниям в группировке $O=P-O^-$ (колебания $v_s(PO_2)$ и плечо при 1260 см⁻¹, соответствующее несимметричным колебаниям в группировке $O=P-O^-$ (колебания $v_{as}(PO_2)$), а также обнаружена полоса при 680 см⁻¹ («мостиковые колебания» $v_s(P-O-P)$) и широкая полоса при 350 см⁻¹, принадлежащая деформационным колебаниям фосфатных тетраэдров. Дальнейшее обсуждение спектров КР целесообразно разделить на две составляющие по концентрации PbO: 5–20 мол. % PbO и 20–30 мол. % PbO.



Рис. 3.15. Спектры комбинационного рассеяния образцов четвертой серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведённых в табл. 2.4.

В пределах интервала 5–20 мол. % РbO введение оксида свинца приводит к постепенному сдвигу полосы при 1195 см⁻¹ в низкочастотную область до 1150 см⁻¹ и одновременно усиливается интенсивность суперпозиции полос и увеличивается ее ширина в области 950–1200см⁻¹. Вместе с тем, проявляется полоса при 1050 см⁻¹, соответствующая колебаниям «концевых» групп $v_s(PO_3)$. При этом положение полосы с максимумом в области 680 см⁻¹, приписываемой колебаниям «мостиковых» групп P–O–P, остается неизменным. Такие изменения спектра обычно интерпретируются как следствие укорочения метафосфатных цепей в сетке стекла.

При концентрации 20 мол. % PbO полосы колебаний группировок v_{as} (РО₂) исчезают. Доминирующее положение в спектрах данных стекол 1090 см⁻¹, что занимает суперпозиция полос с максимумом в области свидетельствует о проявлении колебаний «концевых» групп v_s(PO₃). Важно отметить, что именно в этой области концентраций оксида свинца положение полосы при 680-740 см⁻¹, соответствующей «мостиковым» Р-О-Р группам, смещается в высокочастотную область спектра и уменьшается по интенсивности. Интенсивность полосы при 350 см⁻¹, принадлежащей колебаниям фосфатных деформационным тетраэдров, значительно усиливается. Таким образом, можно предположить, что при содержании оксида свинца 20 мол.% происходит перестройка структуры стекла, сопровождающаяся, согласно модели, предложенной в [57], образованием структурных группировок, содержащих свинец.

Известно, что полосы, которые могли быть интерпретированы как колебания связи Pb–O в полиэдрах, сосредоточены в низкочастотной области спектра (95–130 см⁻¹), согласно данным авторов [58], изучавших спектры КР высокосвинцовых стекол. В настоящей работе обсуждение полос, расположенных в низкоэнергетической области спектра не представляется корректным. Важно отметить, что проведенная интерпретация спектров КР образцов стекол модельной системы стекол не противоречит заключению работы [59], посвященной изучению спектров КР метафосфатов натрия и свинца.

3.3.2. Исследование спектров наведенного оптического поглощения.

Из работы [57] известно, что спектр фосфатного стекла, как содержащего, так и не содержащего PbO, представляет собой суперпозицию полос наведенного поглощения с максимумами в области 530 нм и 410 нм, традиционно приписываемых центрам окраски, связанными с полиэдрами и [PO₃]. Полоса поглощения с максимумом 530 нм традиционно $[PO_4]$ приписывается дырочным собственным центрам окраски PO₄²⁻ [33], полоса поглощения с максимумом в области 370-400 нм, согласно представлениям, развитым в [47, 51] является суперпозицией двух полос поглощения, с максимумами 370 нм и 400-450 нм. Согласно модели [47], полоса с максимумом 370 нм принадлежит электронным собственным центрам PO₃²⁻ 400-450 нм принадлежит [12, 36], полоса с максимумом в области дырочным собственным центрам PO₃²⁻ [12, 33], положение полосы зависит от силы поля катиона-модификатора.

Стоит отметить, что в работе [57] были зарегистрированы спектры ЭПР образцов стекол близких составов, которые представляли собой дублетные сигналы от ПМЦ, характеризующиеся константами СТС: $PO_4^{2^-} - A_{u30}^{I} = (3.8\pm0.05) \text{ мТл}, PO_3^{2^-}(I) - A_{u30}^{II} = (80.8\pm0.2) \text{ мТл} \text{ и } PO_3^{2^-}(II) - A_{u30}^{III} = (115.0\pm0.5) \text{ мТл}.$ Из данных ЭПР, представленных в [57] следует, что введение оксида свинца приводит к снижению концентрации собственных дырочных $PO_4^{2^-}$ и электронных $PO_3^{2^-}$ центров, вследствие радиационно-химических реакций: $Pb^{2^+} + e^- \rightarrow Pb^{(2^+)^-}(I)$ и $Pb^{2^+} + h^+ \rightarrow Pb^{(2^+)^+}(II)$.

На рис. 3.16. представлены спектры наведенного оптического поглощения стекол четвертой серии, полученные спустя 1 час после облучения.



Рис. 3.16. Спектры наведенного оптического поглощения стекол четвертой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.4. Доза 2.10⁶ Р.

Из рисунка 3.16 видно, что, начиная с концентрации оксида свинца 5 мол. % в спектрах образцов наблюдается появление полосы поглощения в области 720 нм и дальнейший рост ее интенсивности с ростом содержания PbO до (20-25) мол.%, одновременно с этим край поглощения сдвигается в длинноволновую область. Присутствие в стекле 5 мол.% PbO первоначально ведет к снижению интенсивности наведенного поглощения в области 400– 500 нм, за которое отвечают фосфатные группировки.

Полосу, имеющую максимум в области 720 нм, в ряде работ связывают с формированием группировок матрицы стекла, включающих ионы Pb²⁺, при этом свинец выполняет роль модификатора [57], данные центры окраски
электронную природу. С дальнейшим $(<u><math>UO_{Pb}^{+}$ </u>) имеют увеличением содержания оксида свинца интенсивность поглощения в области 720-730 нм УΦ увеличивается, одновременно край поглощения сдвигается В длинноволновую область. В спектре образца, содержащего 25 мол.% PbO, интенсивность наведенного поглощения в области 720-730 нм имеет максимальное значение по сравнению со спектрами других образцов, при этом полоса в области ближнего УФ края поглощения оказывается максимально сдвинутой в длинноволновую область.

Нельзя не отметить значительное перекрытие полос наведенного поглощения, поэтому оценить абсолютную интенсивность полосы наведенного поглощения в области 720–730 нм не представляется корректным. Увеличение содержания оксида свинца до 30 мол.% приводит к заметному снижению интенсивности наведенного поглощения в области 720–730 нм.

Авторами [61] было отмечено влияние природы и концентрации ионов щелочных металлов на спектры наведенного оптического поглощения стекол состава $(30-x)R_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot 20PbO \cdot 50P_2O_5$ (где R = Na, K; x = 4, 6, 8), которое заключается в том, что уменьшение силы поля щелочного катиона вызывает положения максимума наведенного СДВИГ полосы поглощения В длинноволновую область, при этом интенсивность наведенного поглощения в области 720-800 нм растет ввиду двух обстоятельств, а именно: сдвиг края УФ-поглощения в длинноволновую область спектра и рост интенсивности самой полосы с максимумом в области 720 нм. Поэтому наиболее интересным анализа представляются спектры ДЛЯ стекла состава $20K_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot 20PbO \cdot 50P_2O_5$, в которых указанная дл

инноволновая полоса является наиболее интенсивной и ярковыраженной. Стекло данного состава названо модельным.

На рис. 3.17 представлены спектры наведенного оптического поглощения стекол четвертой серии, полученные спустя 1 час после облучения.

73



Рис. 3.17. Спектры наведенного оптического поглощения стекол пятой серии. Доза 2·10⁶ Р.

Известно, что ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} , участвуя в радиационных процессах, выступают в качестве электронных и дырочных центров захвата соответственно. Обсуждение спектров образцов неактивированных стекол исследуемой серии было проведено выше. Представленные на рисунке 3.15 спектры можно разделить на две группы, а именно: спектры образцов стекол, активированных европием и спектры образцов стекол, активированных тербием, а также спектр образца стекла модельного состава.

При введении оксида европия в концентрации 0,3–0,6 мол.% наблюдается уменьшение интенсивности наведенного поглощения в области,

расположенной в более длинноволновом диапазоне от 390 нм, при этом можно отметить появление полосы поглощения в области 320 нм, традиционно приписываемому Eu^{2+} [62]. По-видимому, можно ожидать протекание следующих радиационно-химических реакций: $\text{ЦO}_{Pb}^+ + e \rightarrow \text{ЦO}_{Pb}$; $\text{Eu}^{3+} + e \rightarrow \text{Eu}^{(3+)-}$, то есть возникает конкуренция за захват электронов между предшественниками электронных центров окраски, связанных со свинцом, и ионами Eu^{3+} . Кроме того, как видно из рисунка наблюдается подавление наведенного поглощения в области 390–490 нм. Поглощение в данной области частично можно связать с электронными центрами окраски PO_3^{2-} , поэтому нельзя отрицать возможность участия ионов Eu^{3+} в конкуренции за захват электронов также с предшественниками указанных центров окраски PO_3^{2-} ($\text{PO}_3^{-+} e = \text{PO}_3^{2-}$).

Из рис. 3.17 видно, что спектры модельного стекла и спектры образцов стекол, содержащих Tb_2O_3 , совпадают в длинноволновой области, положение которой превышает 530 нм (18000 см⁻¹). При этом, при введении Tb_2O_3 наблюдается рост интенсивности наведенного поглощения в области (390–490) нм. Подобный эффект был обнаружен ранее в спектрах фосфатных стекол [36].

Если принять BO внимание модель образования собственных радиационных дефектов, а именно дырочного PO_4^{2-} и электронного PO_3^{2-} при разрыве Р-О-Р [47], то естественно предположить, что рост интенсивности наведенного поглощения в области (390–490) нм, как и в случае фосфатных стекол [36], связан с переносом нерекомбинировавших электронов на предшественники электронных центров окраски PO₃²⁻. Последнее возможно в том случае, если сечение захвата ионов активаторов оказывается много большим, чем сечение рекомбинации $\sigma_{3ax} >> \sigma_{pek}$. Естественно предположить, что в этом случае ионы активаторов локализуются вблизи фосфатных группировок.

Интересно рассмотреть спектры наведенного оптического поглощения стекол пятой серии, зарегистрированные спустя 7 суток после облучения, которые представлены на рис. 3.18.



Рис. 3.18. Спектры наведенного оптического поглощения стекол пятой серии, полученные спустя 168 часов (1 неделю) после облучения. Доза 2·10⁶ Р.

Видно, что принципиальный характер спектров изученных образцов стекол сохранился. Интенсивность наведенного поглощения в области 720–730 нм снизилась по сравнению с первоначально зарегистрированными спектрами (спустя 1 час) образцов неактивированного стекла и активированных тербием более, чем в два раза, при этом интенсивность

наведенного поглощения в спектрах образцов стекол, активированных европием, практически обратилась в нуль. Последнее обстоятельство объясняется в рамках гипотезы, выдвинутой в работе [41] при обсуждении спектров наведенного оптического поглощения активированных европием фосфатных стекол, в частности, вопроса деградации парамагнитных центров PO_4^{2-} , PO_3^{2-} , $Eu^{(3+)-}$ в результате изотермического обесцвечивания. Было установлено, что при увеличении концентрации ионов европия растет скорость распада электронных центров PO_3^{2-} , при этом скорость распада центров $Eu^{(3+)-}$ наоборот уменьшается. Этот эффект можно объяснить наличием взаимосвязи между данными центрами, которая заключается в пострадиационном переносе электронов от центров PO_3^{2-} к ионам Eu^{3+} с последующим захватом на них.

Если перенести данные представления на спектры активированных стекол, полученные спустя 1 час и 168 часов (7 суток) после облучения, то можно предположить, что в процессе изотермического обесцвечивания осуществляется пострадиационный перенос электронов с центров ЦO_{Pb} на ионы Eu^{3+} , что подтверждается спектрами на рис. 3.17 и 3.18.

3.3.3. Исследование спектров наведенного оптического поглощения образцов с добавкой Sn.

В работе [ЭПР] были изучены спектры наведенного ЭПР поглощения модельного стекла $20K_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot 20PbO \cdot 50P_2O_5$. Из проведенного анализа следует, что в спектрах присутствует интенсивный сигнал, который представляет собой практически симметричную линию с g-фактором 1.9997 \pm 0.0005 и шириной линии $\Delta H = (2.6 \pm 0.2)$ мТл, а также известный дублетный сигнал, связанный с группировками PO_3^{2-} . Можно ожидать присутствие дублетов двух типов от ПМЦ $PO_3^{2-}(I)$ и $PO_3^{2-}(II)$.

В спектре наведенного оптического поглощения данной серии наблюдается ПНП с максимумом приблизительно в области 13500 см⁻¹ [61]. Введение ионов тербия в стекло модельного состава в качестве дырочной ловушки [36] и ионов европия в качестве электронной ловушки (обе серии образцов синтезировались в окислительных условиях) позволили сопоставить эффективность подавления наведенных γ -излучением полосы поглощения ($v_{\text{макс}}$ =13500 см⁻¹) и сигнала ЭПР с g-фактором 1.9997 ± 0.0005, связанных со свинцом.

Поскольку введение дырочной ловушки (ионов тербия) приводит к подавлению сигнала ЭПР, при этом интенсивность полосы наведенного поглощения практически не меняется, а при введении ионов электронной ловушки (ионов европия) заметно уменьшается, можно предположить, что в совокупности с представленными выше результатами за полосу наведенного поглощения отвечают электронные центры окраски, тогда как за сигнал ЭПР с g-фактором 1.9997±0.0005 – дырочные парамагнитные центры. Можно предположить, что в силу того, что сечение рекомбинации свободных носителей больше, чем сечение захвата ионами тербия дырок, концентрация электронных центров окраски остается практически постоянной, что и наблюдается в эксперименте. Это означает, что ионы тербия и предшественники электронных центров окраски, связанных со свинцом разнесены в матрице стекла.

Связь ПНП $v_{\text{макс}}$ = (12300–13500) см⁻¹ с ионом Pb²⁺ очевидна, в то же время данная полоса не отражает оптические переходы между собственными уровнями иона свинца Pb⁺ [78].

Поскольку предполагается, что многосвинцовые стекла для восстановления исходной окраски следует подвергать термообработке, представляло интерес изучить действие такой добавки как олово на интенсивность наведенного поглощения. Известно, что олово в фосфатных и силикатных стеклах может принимать форму Sn²⁺ и Sn⁴⁺. Валентная форма ионов олова определяется составом матрицы: природой стеклообразователя и

природой оксидов, в частности, наличием и количественным содержанием оксида алюминия [80]. Можно ожидать, что в отличие от силикатных стекол, а также в стеклах с увеличенной концентрацией оксида алюминия доля олова, находящегося в состоянии Sn⁴⁺ оказывается существенно выше в исследованных стеклах.

Проведенный анализ спектров наведенного оптического и ЭПР поглощения позволяет сделать вывод, что наведенные сигналы (полоса наведенного поглощения ($v_{\text{макс}}$ = 12300–13500 см⁻¹) и сигнал ЭПР представляющий собой симметричную линию с g-фактором 1.9997 и Δ H = (2.6 ± 0.1) мТл) обусловлены введением свинца. В то же время, различная природа центров окраски (электронные ловушки) и ПМЦ (дырочные ловушки) позволяют сделать вывод, что они являются предшественниками разных дефектов. В работе [57] предложена модель центра окраски, ответственных за ПНП ($v_{\text{макс}}$ = 12300–13500 см⁻¹). Согласно ей, центр представляет собой дефект, в состав которого входит группировка Pb²⁺-O²⁻.

На рис 3.19 представлены спектры наведенного оптического поглощения стекол пятой серии 20K₂O·10Al₂O₃·20PbO·50P₂O₅, с добавкой олова, записанные на пятый день после облучения.

Из анализа спектра ЭПР, проведенного выше, можно предполагать, что вклад в суперпозицию должны давать полосы наведенного поглощения, обусловленные обсуждаемыми парамагнитными центрами, $PO_3^{2-}(I)$ $(A_{_{H30}}{}^{II}=(80.8 \pm 0.2) \text{ мTл})$ и $(PO_3^{2-}(II) - A_{_{H30}}{}^{III}=(115.0 \pm 0.5) \text{ мTл}).$



Рис 3.19. Спектры наведенного оптического поглощения стекол пятой серии, активированных оловом, полученные спустя 120 часов (5 дней) после облучения. Доза 2·10⁶ Р.

Представляется целесообразным провести разложение спектров наведенного оптического поглощения на гауссовы составляющие.

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 $Pb^{(3+)-}$ (Pb⁺), а также две другие более высокоэнергетическую полосу с максимумами в области 21000 см⁻¹, которую можно связать с центрами PO₃²⁻.



Рис. 3.20. Пример разложения спектра состава, содержащего 2.0 мол. % олова (20) на гауссовы составляющие. Черным цветом показан исходный спектр, зеленым – гауссовы составляющие, красным – огибащая гауссовых составляющих.

Низкоэнергетическая полоса была обнаружена впервые и только в спектрах образцов, содержащих оксид свинца. В работах, посвященных исследованию спектров ЭПР [81, 82], выдвигается предположение о том, что в радиационных процессах, протекающих в свинецсодержащих стеклах под действием гамма-излучения, ионы свинца Pb²⁺ могут выступать

одновременно в качестве как электронной $Pb^{(2+)-}$ (Pb⁺), так и дырочной $Pb^{(2+)+}$ (Pb³⁺).

Можно выдвинуть предположение, что за происхождение низкоэнергетической (длинноволновой с максимумом в области 10500 см⁻¹) полосы отвечают центры дырочной $Pb^{(2+)+}$ (Pb^{3+}) природы. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что интенсивность данной полосы практически не изменяется с введением олова, тогда как интенсивность полос, предположительно связанных с электронными центрами окраски $Pb^{(2+)-}$ ($PO_3^{2-}(I)$ и $PO_3^{2-}(II)$) заметно снижается. На данный момент невозможно утверждать однозначно, что за полосу поглощения в области 10500 см⁻¹ отвечают центры, за которые ответственны ПМЦ $Pb^{(2+)+}$ (Pb^{3+}).

О существовании центров Pb³⁺ говорится также при изучении воздействия рентгеновского излучения в метафосфате натрия, активированного свинцом. Предполагается, что Pb³⁺ активно участвует в пострадиационных процессах [13].

Можно предположить, что γ -облучение приводит к образованию иона $Pb^{(2+)+}$, участвующего в перераспределении электронной плотности на ионах кислорода. С другой стороны, возрастает вероятность образования электронного центра окраски, состоящего из ионов свинца и кислорода, с образованием центра $Pb^{(2+)-}$ – O^- .

3.3.4. Выводы к разделу 3.3.

1. Из анализа спектров КР исследуемых стекол следует, что с увеличением концентрации свинца от 5 до 25 мол. % наблюдается разрыв метафосфатных цепочек, о чем свидетельствует проявление колебаний концевых групп (v_s(PO₃)).

2. Обнаружена полоса поглощения, связанная с присутствием свинца в стекле, расположенная в области 720 нм. Центры окраски,

ответственные за ее появление, являются электронными ловушками, что подтверждается спектрами наведенного оптического поглощения активированных стекол.

3. Наблюдается корреляция между поведением полосы в спектрах КР в области 700 см⁻¹, обусловленной колебанием групп Р–О–Р, и уменьшением интенсивности полосы наведенного оптического поглощения в области 720 нм.

4. Показано, что введение оксида тербия не оказывает влияние на интенсивность полосы наведенного поглощения в области 720 нм, за которое отвечают центры окраски, связанные со свинцом, в то же время введение оксида европия приводит к полному «подавлению» указанной выше полосы наведенного поглощения. Поскольку ионы Eu³⁺ играют роль электронной ловушки в радиационных и пострадиационных процессах, то их можно рекомендовать в качестве протектора в многосвинцовых радиационно-стойких фосфатных стеклах.

5. Продемонстрирована справедливость модели пострадиационного переноса электронов с центра окраски, связанного со свинцом и ответственного за полосу поглощения с максимумом в области 720 нм, на ионы европия с образованием центра Eu ⁽³⁺⁾⁻ для данной стеклообразной системы.

6. В спектрах наведенного оптического поглощения обнаружена низкоэнергетическая полоса с максимумом в области 10500 см⁻¹. Можно выдвинуть предположение, что за происхождение полосы отвечают центры дырочной Pb⁽²⁺⁾⁺ (Pb³⁺) природы.

3.4. Исследование германофосфатных стекол системы (90x)P₂O₅·xGeO₂·10La₂O₃[11].

Разработка новых стеклообразных материалов, характеризующихся структурой, описание которой отлично от уже существующих моделей, а также необходимость оптимизация методик синтеза германийсодержащих стекол требует развития детальных представлений об особенностях построения матрицы неупорядоченных стеклообразных диэлектриков. Исследование германатных стекол, как сложных неупорядоченных и неоднородных систем, имеет большое значение для решения фундаментальной проблемы, связанной с природой стеклообразного вещества [63].

Германофосфатные стекла, несмотря на свою высокую стоимость, с успехом используются в качестве матрицы для создания оптических волокон, работающих в среднем ИК-диапазоне [64]. С другой стороны, данные стекла обладают низким показателем преломления и высоким коэффициентом диффузии, что позволяет создавать на их основе медицинские эндоскопы с помощью ионообменной диффузии.

Целью исследования являлось выявление номенклатуры и природы центров окраски, ответственных за наведенное поглощение активированных германийсодержащих фосфатных стекол. Изучение радиационных и пострадиационных 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, выполненных в работе [65]. 3.4.1. Исследование спектров наведенного оптического поглощения.

На рис. 3.21 представлены спектры наведенного оптического поглощения стекол шестой серии.



Рис. 3.21. Спектры наведенного оптического поглощения стекол шестой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.6. Доза $2 \cdot 10^6$ Р.

На рис. 3.20 представлен пример разложения спектра состава №2 на гауссовы составляющие.



Рис. 3.22. Пример разложения спектра состава №2 на гауссовы составляющие. Черным цветом показан исходный спектр, зеленым – гауссовы составляющие, красным – огибащая гауссовых составляющих.

Из рис. 3.21 видно, что спектры 1 и 2 являются характерными для γ облученных фосфатных стекол и представляет в видимой области спектра огибающую нескольких полос поглощения. Основной вклад дают две полосы поглощения с максимумами, соответствующими диапазону волновых чисел 22000–27000 см⁻¹. Полоса с выраженным максимумом в области 18860 см⁻¹ по данным [33, 34] традиционно приписывается центрам окраски, обусловленным захватом дырки на π -связи кислорода с фосфором полиэдра [PO₄] (центр PO₄²⁻). Природа широкой полосы обсуждалась ранее

неоднократно [12, 26, 66]. Однако о природе наведенного поглощения в области 22000-27000 см⁻¹ не существует единой точки зрения. Основной вклад в интенсивность наведенного поглощения в данной области дают две полосы, связанные, по мнению авторов [51], с полиэдром [PO₃]. Согласно [39], более высокоэнергетическая полоса (приблизительное положение максимума v_{max}=25000-27000 см⁻¹) приписывается центрам электронной природы $PO_3^{2^-}$, более низкоэнергетическая полоса ($v_{max} = 22000 - 24000 \text{ см}^{-1}$) – PO₃²⁻ центрам дырочной природы, связанным с присутствием трехвалентного фосфора, присутствие которого допустимо в образцах, синтезированных в нейтральных и восстановительных условиях. Несмотря на одинаковый химический символ (центр PO₃²⁻), центры дырочной природы и электронной имеют различное генетические происхождение, природы механизм образования которых приводился в [38, 47].

Поскольку дырочный и электронный центры PO₃²⁻ имеют одинаковую электронную структуру, это должно отражаться в близком значении параметров положения максимумов полос и их полуширине.

На рис. 3.22 представлено разложение спектра образца № 2 на гауссовы составляющие. Параметры выявленных полос наведенного поглощения (ПНП), приписываемых трем типам центров: дырочным PO₄²⁻ (18800 см⁻¹, 530 нм) и PO₃²⁻ (21500 см⁻¹, 465 нм) и электронным PO₃²⁻ (27500 см⁻¹, 363 нм) близки к таковым, выявленным в работах авторов [26], что подтверждает 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 Р–О–Ge, которые были впервые выявлены в спектрах комбинационного рассеяния (КР) [68, 69].

Из рассмотрения представленного разложения можно заметить, что положение изобестической точки практически совпадает с краем крыла полосы поглощения, которая может быть приписана группировкам, в состав которых входит германий. Наличие изобестической точки может указывать на взаимовлияние двух «независимых» подсистем исследуемых стекол, что коррелирует с выводами работы [68].

Согласно существующим представлениям, структуру щелочногерманофосфатных стекол можно рассматривать как состоящую из раздельно существующих фосфатной и германатной подсистем [68], причем ионы щелочных металлов ассоциированы в основном с фосфатной составляющей. Известно, что введение в стекло щелочных катионов приводит к деполимеризации фосфатной составляющей с последовательным преобразованием колец коротких цепей из [PO₄] тетраэдров в мостиковые группы P–O–P и одиночные тетраэдры.

Номенклатура структурных группировок хорошо изучена для стекол составов NaPO₃–GeO₂ в работе [67]. Введение GeO₂ приводит к деполимеризации метафосфатной составляющей (наблюдаемые полосы соответствуют положению 1165 см⁻¹, 685 см⁻¹). Добавка от 10 до 20 мол.% GeO₂ ведет к появлению пирофосфатных группировок (758 см⁻¹), причем обусловленной максимум колебаниями мостиков P-O-P, полосы, наблюдался при 20 мол.% содержании GeO₂, а также к преобразованию всех мостиков Р-О-Р стеклообразного метафосфата к мостиковым связям пирофосфатных групп. Таким образом, германий выполняет роль модификатора [67].

Как известно согласно валентно-конфигурационной теории вязкого течения [69], существует численная связь между энтропией активации вязкого течения S_{η}^* и количеством мостиковых ковалентных связей, с которыми центральный атом структурного полиэдра связан с другими полиэдрами [70, 71].

В случае Na(PO)₃ $S_{\eta}^* = 1380$ Дж/моль град, тогда как у La(PO₃)₃ $S_{\eta}^* = 370$ Дж/моль град (для стекол, сваренных в нейтральных условиях [72]). Авторами [19] исследована зависимость энтропии активации вязкого течения от состава, изменяющаяся в ряду NaPO₃–La(PO₃)₃. Наблюдаемая зависимость позволяет сделать предположение о том, что исследуемые составы в настоящей работе имеют преимущественно трехмерную структуру, в то время как для чистого NaPO₃ характерна цепочечная структура. Таким образом, на основании этого можно утверждать, что в стеклах исследуемых в работе составов присутствие оксида германия приводит к большему разрушению фосфатной подсистемы, чем в стеклах на основе NaPO₃, приводя к трансформации метафосфатных цепей в пирофосфатные группировки при меньших концентрациях германия, чем указано в [69], таким образом, ссылка на данные указанной работы корректна.

Обратимся к рассмотрению радиационных дефектов, отражающих номенклатуру структурных группировок. Согласно предложенной модели образования дырочных центров PO₄²⁻ и электронных центров PO₃²⁻ в едином процессе, а именно при разрыве «напряженной» связи Р-О-Р, а также центров PO_4^{2-} на изолированных тетраэдрах, можно было бы ожидать существование центров окраски PO₃²⁻ в образцах вплоть до содержания GeO₂ в количестве 20 мол.%, а дырочных центров PO_4^{2-} даже в образце с 40 мол.% GeO₂. Тем не менее, ПНП, за которые были бы ответственны указанные центры окраски, отсутствуют в спектрах образцов 3, 4 и 5. Следует радиационно-химические реакции необходимо предположить, ЧТО В включить не только процессы рекомбинации и захвата свободных носителей на предшественниках центров окраски, а также процессы рекомбинации захваченных и свободных носителей, но и принять во внимание по крайне мере еще один канал перезахвата свободных носителей.

Авторы целого ряда работ выдвинули предположение о существовании формы германия Ge²⁺ в кристаллах, характеризующегося рядом полос поглощения с максимумами, расположенным в высокоэнергетической области 5.35–5,8 эВ (231–213 нм, 43290–46950 см⁻¹) [73], полосой люминесценции с максимумом в области 510 нм (19600 см⁻¹) [74] и сигналом ЭПР с g-фактором в области 1,996 [65].

На рис. 3.23 представлены спектры поглощения необлученных фосфатных стекол седьмой серии, синтезированных в различных

окислительно-восстановительных условиях, полученные в работе [75]. 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.



Рис. 3.23. Спектры оптического поглощения стекол седьмой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.7.

Одним из выдвигаемых объяснений причины появления полосы в области 240 нм (41667 см⁻¹) является замена связей Р–О–Р на Р–О–О–Р и частичное восстановление германия до двухвалентного состояния [65].

В результате разложения спектра стекла состава 2 (см. рис. 3.22) 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 Ge²⁺, в то же время, данная полоса наблюдалась в спектрах оптического поглощения метафосфата лантана [38], синтезированного в различных условиях, поэтому природа данной полосы остается не до конца определенной.

С целью проверки предположения были исследованы образцы состава $5\text{GeO}_210\text{La}_2\text{O}_385\text{P}_2\text{O}_5$, синтезированные в жестких окислительных условиях, в том числе с добавкой Eu₂O₃ (0,1 мол.%), а также образцы того же состава, синтезированные в восстановительных условиях, в один из которых был введен Tb₂O₃ (0,1 мол.%) (седьмая серия), составы образцов представлены в табл. 2.7.

На рис. 3.24 представлены спектры наведенного оптического поглощения *γ*-облученных образцов.



Рис. 3.24. Спектры наведенного оптического поглощения стекол седьмой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.7. Доза 2.10⁶ Р.

На рисунке 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. 3.24 видно, что спектры образцов 6 и 11 можно считать идентичными в области 9000–37000 см⁻¹ (270–1100 нм). Отсутствие ярко выраженных полос ПНП в видимой области спектра лантанофосфатных стекол наблюдалось ранее в работах [76, 77], посвященных изучению влияния условий синтеза на образование радикалов в аморфном ультрафосфате лантана.

Данные, полученные авторами [76, 77], позволяют связать отсутствие наведенного поглощения в анализируемых спектрах с присутствием тригональных полиэдров [PO₃], с включенным трехвалентным фосфором. Кроме того, нельзя исключить тот факт, что участниками в радиационнохимических реакциях являются также центры захвата дырок Ge^{2+} и Tb^{3+} . Если учесть, что положение полос поглощения Ge^{2+} и Tb^{3+} близки, то именно это обстоятельство объясняет одинаковый вид начальных участков спектров в области 37500 см⁻¹.

Рассмотрим образцов, спектры синтезированных В жестких окислительных условиях (образцы 8 и 10). В отличие от спектров предыдущей серии образцов 3.24 ИЗ рис. видно, что спектр неактивированного образца 8 представляет собой суперпозицию полос, положение которых было выявлено с помощью разложения спектров на гауссовы составляющие. Положение максимума полос соответствует 400 нм

92

 (25000 см^{-1}) (за данную полосу ответственны электронные центры окраски PO_3^{2-}) и 520 нм (19230 см⁻¹) (за данную полосу отвечают дырочные центры окраски PO_4^{2-}).

Из рис. 3.24 видно, что введение Eu_2O_3 (что означает увеличение концентрации электронных ловушек Eu^{3+}) приводит к исчезновению полосы поглощения в области 400 нм (25000 см⁻¹), при этом в спектре образца, активированного европием, проявляется полоса поглощения в области 330 нм (30300 см⁻¹), традиционно связываемая с Eu^{2+} . Относительно изменения интенсивности полосы с максимумом в области 520 нм представляется некорректным сделать строгие предположения. Однако из рис. 3.24 видно, что интенсивность данной полосы, связанной с дырочными центрами окраски PO_4^{2-} в присутствии европия даже увеличивается. Это можно связать с процессами пострадиационного переноса дырок на предшественники центров окраски PO_4^{2-} . Последнее возможно в том случае, если сечение захвата ионов активаторов оказывается много большим, чем сечение рекомбинации $\sigma_{\text{зах}} >> \sigma_{\text{рек}}$.

Для стекол, синтезированных в окислительных условиях, представляется очевидным, в силу малого сечения рекомбинации, возрастание числа дырочных центров окраски:

$$PO_4^{3-} + h = PO_4^{2-};$$

 $PO_3^{-} + e = PO_3^{2-};$
 $Eu^{3-} + e = Eu^{(3-)+}.$

С целью изучения процессов рекомбинации и изотермического обесцвечивания центров окраски полученных образцов были проведены исследования изменения оптического поглощения в течение 65 часов после снятия образцов с облучения (рис. 3.25 и 3.26).





Из рис. 3.25 видно, что спектр образца 8 представляет собой в видимой области спектра суперпозицию полос с максимумами λ_{max} 533–540 нм (18760–18518 см⁻¹), за которую отвечают дырочные центры окраски PO₄²⁻ и $\lambda_{max} = 400$ нм (25000 см⁻¹), за которую отвечают электронные центры окраски PO₃²⁻. Положение полос практически не зависит от длительности периода времени, прошедшего после облучения.



Рис. 3.26. Изотермическая кинетика распада центров окраски в спектре образца 10 (седьмая серия, таблица 2.7), синтезированного в жестких окислительных условиях, с добавлением 0,1 мол. % Eu₂O₃. Доза облучения 2.10⁶ P.

Поскольку образец, содержащий оксид европия, синтезировали в окислительных условиях, можно ожидать, что единственной формой европия является ион Eu³⁺, выполняющий роль электронной ловушки в радиационных процессах. В спектре образца, содержащего оксид европия, наблюдается только длинноволновая полоса. Очевидно, что ионы Eu³⁺ и предшественники центров PO₃²⁻ вступают в конкуренцию захват электронов, что приводит к «подавлению» более коротковолновой полосы $\lambda_{max} = 400$ нм (25000 см⁻¹).

3.4.2. Исследование спектров люминесценции.

В работе [74] наблюдалась полоса люминесценции Ge²⁺ в кристаллах, легированных германием. В другой работе [73] авторы демонстрируют поглощения И люминесценции, которые наблюдались спектры В легированных Ge^{2+} кристаллах KBr, KI, KCl. Наиболее интенсивные полосы поглощения характеризуются положением максимумов: С₃: 5,85 эВ (212 нм), C₂: 5,67 эВ (218 нм), C₁: 5,37 эВ (230 нм), а также менее интенсивная полоса В, которая имеет максимум при 4,92 эВ (252 нм) в спектре KCl:Ge. В спектре КВг:Ge полосы имеют максимумы при C₃: 5,20 эВ (238 нм), C₂: 5,06 эВ (245 нм), C₁: 4,82 эВ (257 нм), В: 4,37 эВ (281 нм). Более длинноволновые полосы имеются в спектре KI:Ge.

В зависимости от длины волны возбуждения, авторы выделяют совокупность четырех групп полос, сформированных из шести или восьми индивидуальных полос. При этом положения максимумов и полуширины полос в спектре поглощения (возбуждения) одинаковы для всех полос люминесценции. Это позволило авторам заключить, что все эти полосы люминесценции принадлежат центрам $\text{Ge}^{2+}-\text{v}_c^-$ с одинаковой структурой. Центр $\text{Ge}^{2+}-\text{v}_c^-$ представляет катионную вакансию вблизи Ge^{2+} .

Представляло интерес проверить существование подобного центра в активированных стеклах модельной системы состава 85P₂O₅·5GeO₂·10La₂O₃, синтезированных в различных окислительно-восстановительных условиях. На рис. 3.27 представлены спектры люминесценции стекол седьмой серии.



Рис. 3.27. Спектры люминесценции стекол седьмой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.7. Длина волны возбуждения 248 нм.

Из рисунка образцах, синтезированных видно, что В В восстановительных условиях (№ 6, 11), появляется широкая ассиметричная области, полоса люминесценции В видимой 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).

Следует отметить, что, несмотря на различия, связанные как с электронным строением конкретного ртутеподобного иона, так и с влиянием стеклообразной среды, в которую он помещен, в спектрах поглощения и

люминесценции автор работы [78] выделяет ряд общих черт, а именно: все спектральные полосы имеют значительную полуширину $(10^3-10^4 \text{ cm}^{-1})$ и слабо выраженную структуру, спектр люминесценции представляет собой одну широкую полосу в видимой области спектра, время жизни возбужденного состояния лежит в пределах $10^{-6}-10^{-8}$ с.

Интересный эффект был обнаружен при регистрации спектров люминесценции облученных образцов $(1,3 \cdot 10^6 \text{ P}, \text{ Co}^{60})$, который заключается в том, что облучение приводит к уширению полосы люминесценции и смещении ее максимума на 60 нм в длинноволновую область спектра, см. рис. 3.28 и 3.29.



Рис. 3.28. Спектры люминесценции образца №6 до и после облучения. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.7. Длина волны возбуждения 248 нм. Доза 1,3·10⁶ Р.



Рис. 3.29. Спектры люминесценции образца №11 до и после облучения. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.7. Длина волны возбуждения 248 нм. Доза 1,3·10⁶ Р.

Сопоставление со спектрами люминесценции центра $Ge^{2+}-v_c$ в кристалле KBr:Ge при возбуждении в полосу C₁ [73] позволяет предположить, что обнаруженные полосы обусловлены также Ge^{2+} , поскольку их положение практически совпадает с положением полос люминесценции выявленного авторами центра в указанном выше кристалле. По-видимому, облучение приводит к переводу части ионов германия Ge^{4+} согласно радиационно-химической реакции $Ge^{4+} + e + e \rightarrow Ge^{(4+)--}$ в состояние Ge^{2+} .

Поскольку места локализации ионов Ge^{4+} и $\text{Ge}^{(4+)--}$ идентичны и при этом не совпадают с положением Ge^{2+} , нельзя ожидать совпадение параметров полос люминесценции для ионов Ge^{2+} и $\text{Ge}^{(4+)--}$.

3.4.3. Выводы к разделу 3.4.

1. Обнаружены и определены параметры полос наведенного оптического поглощения фосфатногерманатных стекол составов (90-x)P₂O₅·xGeO₂·10La₂O₃ (x=0, 5, 10, 20, 40). Установлено, что за наведенное поглощение образцов стекол, содержащих до 5 мол.% GeO₂ и выше, в видимой области спектра отвечают фосфатные группировки, механизм образования которых согласуется с ранее выдвинутой моделью [47]. Наличие изобестической точки в спектрах оптического поглощения исследованных образцов может свидетельствовать о взаимном влиянии двух независимых подсистем, что согласуется с выводами, высказанными в [68] на основе изучения спектров КР.

2. Анализ спектров наведенного оптического поглощения активированного европием образца демонстрирует участие Eu^{3+} в подавлении наведенного поглощения в области 400 нм (25000 см⁻¹, электронный центр PO_3^{2-}).

3. В видимой области спектров наведенного оптического поглощения образцов стекол, синтезированных в восстановительных условиях, неактивированных и активированных тербием, не наблюдается полос наведенного поглощения, причем спектры практически совпадают.

Обнаружена широкая полоса поглощения в области 250 нм (40000 см⁻¹), предположительно связанная с Ge²⁺ в образцах, синтезированных в восстановительных условиях.

5. Обнаружена широкая неоднородная полоса люминесценции в области 350–700, которая предположительно представляет собой суперпозицию близкорасположенных узких пиков люминесценции, наблюдавшихся в легированных двухвалентным германием щелочно-галлоидных кристаллах.

6. Сравнение спектров люминесценции облученного и необлученного образцов позволяет выдвинуть гипотезу о том, что места

локализации исходного Ge^{2+} и радиационно-восстановленного $Ge^{4+} \rightarrow Ge^{2+}$ не совпадают.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНООБМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТЕКЛА СИСТЕМЫ xLi₂O·(40-x)Na₂O·35B₂O₃·25P₂O₅ [8].

В связи с возросшими требованиями, предъявляемыми, в частности, к средствам телекоммуникаций, возникает необходимость расширения номенклатуры стекол, применяемых для градиентной оптики и разработки температурных режимов ионообменных процессов.

Большая часть из используемых в настоящее время стекол, подвергаемых ионообменной обработке, являются высокотемпературными, что приводит к большому рассеянию сигнала, поэтому целесообразен поиск составов, в которых возможен процесс протекания процесса ионообменной диффузии при низких температурах.

К таким стеклам можно отнести, например, стекла борофосфатных систем, которые наряду с относительно низкой температурой синтеза позволяют получать градиентные элементы с перепадом показателя преломления ($\Delta n = 130 \cdot 10^{-4}$).

Несомненный интерес представляет использование такого уникального свойства фосфатных стекол, как возможность содержания большой концентрации ионов-активаторов (например ионов редкоземельных элементов), при этом в образцах не наблюдается концентрационного тушения [79].

Поскольку такие ионы как Er³⁺, Pr³⁺ и Dy³⁺, введенные в стекло, позволяют получить устойчивую генерацию, такая система может быть с успехом использована в качестве оптических усилителей.

Таким образом, представляет интерес создание в одном элементе генерирующей и усиливающей среды на основе фосфатных стекол, активированных редкоземельными ионами. В силу того, что основой каркаса фосфатного стекла являются длинные цепи, составленные из тетраэдров [PO₄] (в отличие от жесткого каркаса силикатных стекол), в фосфатных стеклах имеется возможность с помощью ионного обмена управлять спектроскопическими свойствами ионов активатора через влияние на их локальное окружение.

Цель работы – установить 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 10⁶ Р.

4.1.1. Физико-химические свойства.

Используя 2. методики, описанные главе были измерены В представляющие важность для данного исследования физико-химические свойста образцов составов: исследуемых плотность И температура кристаллизации. Результаты измерений представлены в таблице 4.1.

N⁰	х, мол. %	Плотность,	Температура
		р, г/см ³	кристаллизации, °С
1	15	2,5679	500
2	10	2,4929	570
3	5	2,4905	565
4	0	2,4842	560
5	15	2,4896	540
6	10	2,4923	490
7	5	2,4993	550
			1

Таблица 4.1. Физико-химические свойства стекол восьмой серии.

0	2,5059	560
	0	0 2,5059

4.1.2. Исследование спектров оптического поглощения.

Специально подобранный концентрационный ряд по составу фосфатных стекол позволяет проследить спектроскопические свойства стекол при постепенном увеличении содержания ионов натрия вместо ионов лития (при снижении значения х). С помощью проведения процесса ионного обмена происходит непосредственное замещение ионов Li⁺ на Na⁺ вследствие низкотемпературной диффузии.

На рис. 4.1 представлены спектры оптического поглощения активированных стекол до и после ионообменной обработки.

104



Рис. 4.1. Спектры оптического поглощения стекол восьмой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.8, образцы *5u*, *7u*–после ионообменной обработки.

Видно, что при замещении ионов Li⁺ на Na⁺ край полосы поглощения сдвигается в длинноволновую часть спектра. Такое изменение целесообразно связать с увеличением содержания ионов активатора Eu^{2+} , максимум полосы поглощения которых составляет примерно 348 нм. На этом же рисунке представлены спектры ионнообмененных образцов составов *5u* и *7u*.

4.1.3. Исследование спектров люминесценции.

На рис. 4.2 представлены спектры люминесценции активированных стекол до и после ионообменной обработки.

Из рисунка 4.2 видно, что по мере замещения ионов лития ионами натрия в составе синтезированных стекол наблюдается уширение и смещение в низкоэнергетическую область спектра полосы люминесценции ионов Eu^{2+} . Это можно объяснить тем, что сила поля катиона-модификатора (щелочные ионы) падает при переходе от лития к натрию, и, следовательно, ионы натрия в меньшей степени оттягивают электронную плотность тетраэдра [PO₄]; при этом увеличивается проникновение s- и p-электронов кислорода в оболочку европия, что приводит к ослаблению связи атома европия с его дальними электронами и увеличению спектроскопического расщепления, что проявляется экспериментально в сдвиге полосы от ионов Eu^{3+} (${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{0}$) и Eu^{2+} в низкоэнергетическую сторону при замене модификатора.



λ, нм

Рис. 4.2. Спектры люминесценции стекол восьмой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.8, образцы 5*u*, 7*u*, 8*u* – после ионообменной обработки.

Возможность изменения углов между структурными элементами в стеклообразной матрице без существенных энергетических потерь обуславливается, в основном, увеличением неоднородности щелочного состава и, как следствие этого, уменьшение степени ковалентности связи ведет к расширению диапазона структурных изменений в стекле и увеличению неоднородного уширения спектральных линий. Этим объясняется увеличение полуширин линий поглощения и люминесценции Eu^{3+} (${}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{0}$) при замене ионов-модификаторов.

Из полученных спектров видно, что при замещении лития натрием в составах синтезированных стекол соотношение концентраций Eu²⁺/Eu³⁺ изменяется в сторону уменьшения концентрации Eu²⁺. Это можно объяснить влиянием разрыва двойной связи немостикового кислорода в тетраэдре [PO₄] 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 NaNO₃ при замещении ионов лития из стекла на ионы натрия из расплава наблюдается, наоборот, изменение соотношения концентраций Eu^{2+}/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.

Эффективность ионного обмена оценивалась при помощи интерферограмм поперечного слоя. На рис. 4.3 представлена интерферограмма для образца №1, подвергшегося ионообменной обработке.

Для данного образца проведеные измерения показали, что глубина ионообменного слоя составляет x = 0.62 мм, достигнутый перепад показателя преломления $|\Delta \mathbf{n}| = 7.6 \cdot 10^{-4}$.



Рис. 4.3. Интероферограмма поперечного тонкого среза стекла состава $15Li_2O\cdot25\ Na_2O\cdot35B_2O_3\cdot25P_2O_5$.

4.1.4. Исследование спектров наведенного оптического поглощения.

Представляло интерес сравнить влияние ионизирующего излучения на спектроскопические характеристики синтезированных и ионообмененных стекол. С целью изучения радиационных дефектов, создаваемых в стеклах переменного щелочного состава под действием ионизирующего излучения, образцы стекол были подвергнуты облучению γ-квантами до дозы 10⁶ Р.
Спектр оптического поглощения образца №1 после облучения представляет собой совокупность полос наведенного поглощения, характерную для типичного фосфатного стекла, и является суперпозицией, по крайней мере, трех полос поглощения. Традиционно полосы поглощения с максимумом в области приблизительно 500 нм связываются с дырочными центрами, ион-радикалами $PO_4^{2^-}$, более коротковолновая полоса поглощения, которая на спектрах не просматривается и маскируется УФ краем поглощения спектра, может быть приписана электронным центрам, ионрадикалам $PO_3^{2^-}$.

На рис. 4.4 и 4.5 представлены спектры наведенного оптического поглощения стекол восьмой серии.



Рис. 4.4. Спектры наведенного оптического поглощения стекол восьмой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.8. Доза

Видно, что при замещении ионов лития на ионы натрия в составах стекол, число радиационных дефектов, связанных с дырочными центрами PO₄²⁻ практически не изменяется или слабо растет.

Аналогичные спектры для образцов активированных стекол №5-8 (рис. 4.5) несколько отличаются от представленных на рис. 3.29 появлением новых полос в коротковолновой области и слабым ростом полосы, связанной с радиационными дефектами $PO_4^{2^-}$.



Рис. 4.5. Спектры наведенного оптического поглощения стекол восьмой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.8. Доза 10^6 Р.

Поскольку в ряду составов образцов стекол №5-8 при замещении ионов лития на ионы натрия в синтезированных стеклах концентрация ионов Eu^{2+} уменьшается за счет перехода в трехвалентное состояние, конкуренция за захват дырки между ионом европия и радиационным дефектом PO_4^{2-} должна ослабевать, при этом число дефектов данного типа должно возрастать, что и наблюдается в эксперименте.

Конкурирующие радиационно-химические реакции проходят по следующим схемам:

$$\operatorname{Eu}^{2+} + h \to \operatorname{Eu}^{(2+)+};$$
$$\operatorname{PO_4^{3-}} + h \to \operatorname{PO_4^{2-}},$$

где *h* – дырки, образующиеся при гамма-облучении.

Нельзя пренебрегать возможностью других радиационно-химических реакций:

$$Eu^{3+} + e \rightarrow Eu^{2+};$$

PO₃⁻ + e \rightarrow PO₃²⁻,

где е – высокоэнергетичные электроны, образованные на физической стадии гамма-облучения.



Рис. 4.6. Спектры наведенного оптического поглощения стекол восьмой серии. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 2.8,

образец 5u – после ионообменной обработки. Доза 10^6 Р.

Спектры наведенного оптического поглощения ионообмененных стекол, представленные на рис. 4.6 существенно отличаются от представленных на рис. 4.5.

Видно, что в спектре ионообмененного гамма-облученного стекла полоса поглощения, связанная с дырочными центрами $PO_4^{2^-}$, сдвинута в коротковолновую область спектра относительно спектра стекла, не прошедшего обработки ионным обменом. Поскольку, как указано выше, ионный обмен сопровождается восстановлением ионов европия до состояния Eu^{2^+} , то можно ожидать, что при облучении возникает конкуренция за захват дырок между ионами Eu^{2^+} и дырочными радиационными центрами $PO_4^{2^-}$ (см. схему реакций), следовательно, концентрация указанных центров в ионообмененном стекле должна быть меньше, при этом концентрация электронных центров PO_3^{2-} может даже возрасти, что подтверждается экспериментом.

4.1.5. Выводы к разделу 4.1.

1. Показано, что при замещении лития на натрий в составах синтезированных стекол соотношение концентраций Eu^{2+}/Eu^{3+} изменяется в сторону уменьшения концентрации Eu^{2+} .

2. Установлено, что в результате проведения ионообменной диффузии из расплава соли NaNO₃ при замещении ионов лития из стекла на ионы натрия из расплава наблюдается изменение соотношения концентраций Eu^{2+}/Eu^{3+} в сторону увеличения концентрации Eu^{2+} .

3. Установлено, что при замещении лития на натрий в составах синтезированных стекол концентрация дырочных радиационных дефектов PO₄²⁻ после гамма-облучения слабо растет.

4. В результате проведения ионообменной диффузии из расплава соли NaNO₃ при замещении ионов лития из неактивированного стекла на ионы натрия из расплава наблюдается рост концентрации радиационных дефектов (дырочных PO_4^{2-} и электронных PO_3^{2-}) вследствие роста числа напряженных связей Р–О–Р.

5. Проведение ионообменной обработки активированного стекла в расплаве соли NaNO₃ 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-} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты

1. Выявлена номенклатура радиационных дефектов, а следовательно, и фосфатных структурных единиц за них ответственных, в системе MgCaSrYBaAl₂F₁₄ – Ba(PO₃)₂, где содержание Ba(PO₃)₂ изменяется в пределах (0,1 – 3,0) мол.%. При этом учитывается плавный переход от восстановительных условий синтеза к условиям близким к нейтральным.

2. Комплексный анализ спектров наведенного ЭПР поглощения исходных и термообработанных образцов, оптического поглощения, а также

спектров КР стекол системы MgCaSrYBaAl₂F₁₄ – Ba(PO₃)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+} (Tb³⁺), так и ионов Eu^{3+} .

4. При исследовании данных ДТА, оптических свойств и спектров РМБР фторалюминатных стекол системы MgCaSrYBaAl₂F₁₄ – Ba(PO₃)₂, выявлены составы стекол, в которых диапазон изменения Ba(PO₃)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. % Ba(PO₃)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 K₂O·Al₂O₃·P₂O₅ в концентрации от 5 до 25 мол.% заключается в разрыве метафосфатных цепочек.

6. При анализе спектров наведенного оптического поглощения стекол свинцовофосфатной системы 20K₂O·10Al₂O₃·xPbO·(70-x)P₂O₅ выявлены полосы наведенного поглощения с максимумами в области 720 и 950 нм. Введение дырочной Tb³⁺ и электронной Eu³⁺ 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 актированных $20K_2O \cdot 10Al_2O_3 \cdot xPbO \cdot (70 - x)P_2O_5$ свинецсодержащих стеклах системы позволил рекомендовать номенклатуру и концентрации ионов-протекторов, а именно: Ce³⁺ (Tb³⁺) и Eu³⁺.

8. Впервые обнаружены определены параметры И полос наведенного оптического поглощения видимой области В спектров фосфатногерманатных $(90-x)P_2O_5$ ·xGeO₂·10La₂O₃, стекол системы происхождение которых связано с фосфатными группировками РО₄ и Р–О–Р. Анализ спектров наведенного оптического поглощения (наличие изобестичестической точки) демонстрирует справедливость предположения о взаимном влиянии двух независимых подсистем при формировании сетки стекла, высказанного в [68] на основе изучения спектров КР.

9. Установление природы и номенклатуры фосфатных группировок в фосфатногерманатных стеклах системы $(90-x)P_2O_5 \cdot xGeO_2 \cdot 10La_2O_3$ позволяет рекомендовать в качестве протектора ионы Ce^{3+} (Tb³⁺).

10. Впервые обнаружены определены параметры полос И Ge^{2+} (90люминесценции В поглощения стеклах И системы $x)P_2O_5$ · $xGeO_2$ ·10La₂O₃.

11. Показано, что в отличие от синтезированных стекол системы $xLi_2O(40-x)Na_2O(35B_2O_3(25P_2O_5))$, в которых замещение лития на натрий в составе приводит к уменьшению соотношения концентраций Eu^{2+}/Eu^{3+} , проведение ионообменной диффузии из расплава соли NaNO₃ с аналогичным замещением ионов лития (из стекла) на ионы натрия (из расплава) приводит к увеличению соотношения концентраций Eu^{2+}/Eu^{3+} .

12. Проведение ионообменной обработки активированного стекла в расплаве соли NaNO₃ приводит к замещению ионов лития стекла на ионы натрия, что сопровождается восстановлением ионов европия до состояния Eu^{2+} , обеспечивающим уменьшение концентрации дырочных радиационных

116

дефектов PO_4^{2-} вследствие участия ионов Eu^{2+} в конкуренции за захват дырок с предшественниками дефектов PO_4^{2-} .

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикуп по технологии стекла и ситаллов, 2-е изд. // М.: Стройиздат, 1970.

[2] Бойчинова Е.С., Брынзова Е.Д., Мохов А.А., Плющева Л.Н., Смирнова В.И. Инфракрасная спектроскопия // Л.: [Учебное пособие], 1972.

[3] Levy P.W. The kinetics of gamma-ray induced coloring of glass // J. American Ceram. Soc., 1960. Vol. 43, №8. P. 389–395.

[4] Levy P.W. Reactor and Gamma-Ray Induced Coloring of Corning Fused Silica // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1960. Vol. 13, № 3–4. P. 287– 295.

[5] Bocharova T.V., Karapetyan G.O., Mironov A.M., Khalilev V.D., Tagil'tseva N.O. Gamma-induced absorbtion spectra as a new method for RE-ion environment study in fluorophosphates glasses // Optical Materials, 2006. №28. P 1296–1300.

[6] Дмитрюк А.В., Карапетян Г.О., Максимов Л.В. Сегрегация активатора и ее спектроскопические следствия // Журнал прикладной спектроскопии, 1975. Т. 22, № 1. С. 153–182.

[7] L. Maksimov, A. Anan'ev, V. Bogdanov, T. Markova, V. Rusan, O. Yanush. Inhomogeneous structure of inorganic glasses studied by Rayleigh, Mandel'shtam-Brillouin, Raman scattering spectroscopy, and acoustic methods // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2011. №25, 012010.

[8] 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.

[9] 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.

[10] Т.В. Бочарова Т.В., Сысоев Д.С., Щербаков К.В., Тагильцева Н.О. Радиационные центры окраски в активированных стеклах модельной системы К₂O–Al₂O₃–PbO–P₂O₅ // Известия СПбГТИ(ТУ), 2014. №27. С. 14–19.

[11] 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. [12] Вильчинская Н.В., Дмитрюк А.В., Игнатьев Е.Г., Карапетян Г.О., Петровский Г.Т. Механизмы пострадиационных превращений в щелочнофосфатных стеклах, активированных медью // ДАН СССР, 1984. Т. 274, № 5, С. 1117–1120.

[13] Barkatt A., Ottolenghi M., Rabani J. Pulse radiolysis of sodium metaphosphate glasses // J. Phys. Chem., 1972. V. 76, № 2, P. 203–213.

[14] Barkatt A., Ottolenghi M., Rabani J. Spur recombination and diffusion processes in pulse irradiated inorganic glasses // J. Phys. Chem., 1973. V. 77, № 24, P. 2857–2863.

[15] Лившиц В.Я., Марчук Е.А., Мокин Н.К. Щелочноборофосфатные стекла как основа для И.О. изменения показателя преломления // Физика и химия стекла, 1989. Т. 15, № 4. С. 616–619.

[16] Лившиц В.Я., Мокин Н.К., Поталицин М.Г. Модули упругости, показатель преломления и его изменения при ионном обмене в расплавах солей для щелочно-фосфатных стекол // Физика и химия стекла, 1992. Т. 18, №3. С. 104–110.

[17] Карапетян Г.О., Петровский Г.Т., Ремизов Н.В., Хоренян Р.Г.
Эффект сегрегации ативаторов в фосфатных стеклах // ДАН СССР, 1988. Т.
301, №1. С. 84–88.

[18] Вайнштейн И.А., Зацепин А.Ф., Кортов В.С., Щапова Ю.В. Правило Урбаха в стеклах PbO–SiO₂// ФТТ, 2000. Т. 42, № 2. С 224–229.

[19] Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Ящуржинская О.А. О корреляции оптических и ЭПР спектров γ-облученных активированных фосфатных стекол // Физика и химия стекла, 1985. Т. 11, № 6, С. 677–684.

[20] Бочарова Т.В. Радиационно- и фотостимулированное дефектообразование в активированных оксидных и фторидных стеклах // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физикоматематических наук. Санкт-Петербург, 2006. [21] Юдин Д.М., Шендрик А.В., Петровская М.Л., Николина Г.П. Тетрафосфорный радикал в фосфатных стеклах // ФТТ, 1973. Т. 9, С. 2636– 2640.

[22] Петровский Г.Т., Урусовская Л.Н., Юдин Д.М. Влияние фтора на микроструктуру фосфатных стекол // Изв. АН СССР. Неорган матер, 1976. Т. 9, С. 1615–1620.

[23] Степанов С.А., Урусовская И.Б. Влияние оксида церия на радиационную устойчивость щелочных фторфосфатных стекол // Физика и химия стекла, 1992. Т. 18, № 5, С. 551–555.

[24] Bocharova T., Golubkov V., Karapetyan G., Mironov A., Tagil'tseva N. Structural microinhomogeneity of fluorophosphates glasses with small additions of europium // Proceedings of SPIE, Optical Materials and Applications, 2004. V. 5946, P. 59460301–59460306.

[25] Bocharova T.V., Karapetyan G.O., Khalilev V.D., Mironov A.M., Tagil'tseva N.O. Gamma-induced optical absorption spectra as a new method for RE-ion environment study in fluorophosphates glasses // Optical Materials, 2006.
V. 28, P. 1296–1300.

[26] Ehrt D., Ebeling P., Natura U. UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses // J. Non-Crystalline Solids, 2000. V. 263/264, P. 240–250.

[27] Усов П.Г. Усовит – новый бариевый фторалюминат // Записки Всесоюзного минералогического общества: Сборник научных трудов, II серия, 1967. Ч. 1, С. 16.

[28] Халилев В.Д., Карапетян К.Г., Богданов В.Л., Носырева Е.Б., Януш О.В. Строение и свойства фторофосфатных стекол на основе усовита // Физика и химия стекла, 1996. Т. 16, № 4, С. 529–533.

[29] Халилев В.Д., Петровская М.Л., Николина Г.П. Закономерности стеклообразования в фосфатных стеклах, содержащих фтор // Физика и химия стекла, 1975. Т. 1, № 6, С. 508–511.

[30] Kawamoto Y., Kono A. Raman spectroscopic study of AlF₃–CaF₂–BaF₂ glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. V. 85, № 3, P. 335–345.

[31] Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Миронов А.М., Мищенко Н.М., Тагильцева Н.О. Радиационные и пострадиационные процессы во фторалюминатных стеклах // Неорганические материалы, 2006. Т. 42, № 6, С. 741–751.

[32] Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Тагильцева Н.О., Халилев В.Д. Оптические свойства γ-облученных фторалюминатных стекол, содержащих Ва(PO₃)₂ // Неорганические материалы, 2001. Т. 37, № 8, С. 1010–1016.

[33] Карапетян Г.О., Шерстюк А.И., Юдин Д.М. Исследование оптических и ЭПР спектров γ-облученных фосфатных стекол // Оптика и спектроскопия, 1967. Т. 23, № 3, С. 443–449.

[34] Bishay A. Gamma-ray induced coloring of some phosphate glasses // J. American Ceram. Soc., 1961. V. 44, № 11, P. 545–552

[35] Лунтер С.Г., Федоров Ю.К. Центры окраски и спектральные свойства неодимовых фосфатных стекол // Физика и химия стекла, 1988. Т. 1, №1, С. 72–78.

[36] Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Шелехин Ю.Л. Парамагнитные центры в γ-облученных активированных фосфатных стеклах // Физика и химия стекла, 1985. Т.11, №2. С. 233–237

[37] Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Миронов А.М. Локальное окружение активатора и модель объема захвата во фторофосфатных стеклах, активированных ионами РЗЭ // Неорганические материалы, 2005. Т. 41, № 8, С. 1016–1024.

[38] Карапетян Г.О., Русан В.В., Ящуржинская О.А. Влияние условий варки на свойства радиационных центов окраски в лантанофосфатных стеклах // Физика и химия стекла, 1985. Т. 11, № 2, С. 181–187.

[39] Bogomolova L.D., Krasil'nikova N.A., Trul O.A., Bogdanov V.L., Khalilev V.D., Panfilov K.V., Caccavale F. EPR of radiation-induced defects in fluoroaluminate glasses // J. Non-Crystalline Solids, 1994. V. 175, P. 84–90. [40] Bogomolova L.D., Teplyakov Yu.G., Jachkin V.A., Prushinsky S.A., Bogdanov V.L., Khalilev V.D., Caccavale F., LoRusso S. On the formation of radiation-induced defects in fluoroaluminate glasses // Optical Materials, 1996. V. 5, P. 311–320.

[41] Бочарова Т.В. Кинетика накопления и распада парамагнитных центров в γ-облученных активированных фосфатных стеклах // ФТТ, 2005. Т.
47, № 9, С. 1578–1585.

[42] Дмитрюк А.В., Тагильцева Н.О., Халилев В.Д. Фторалюминатные стекла, активированные тербием // Стекло и керамика, 1997. Т. 3. С. 3–6.

[43] Бочарова Т.В., Тагильцева Н.О., Халилев В.Д. Воздействие ионизирующего излучения на европийсодержащие фторалюминатные стекла, активированные CeF₃, TiO₂, V₂O₅, CrF₃, CuF₂ // Неорганические материалы, 1999. Т. 35. № 1. С. 94–98.

[44] Тагильцева Н.О. Разработка фторфосфатного стекла с оптическими постоянными флюорита. Научно-техническая конференция аспирантов СПбГТИ (ТУ), 1997. Тез.докл. С. 22.

[45] Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Тагильцева Н.О., Халилев В.Д. Исследование влияния добавок метафосфата бария на строение фторалюминатных стекол методами оптической и ЭПР спектроскопии // Физика и химия стекла, 2001. Т. 27. № 1. С. 70–78.

[46] Bocharova T., Tagil'tseva N., Khalilev V. Effect of ionizing radiation on europium-containing fluoroaluminate glasses activated with CeF₃, TiO₂, V₂O₅, CrF₃ and CuF₂ // Inorganic Materials, 1999. V. 35, P. 94–98.

[47] Бочарова Т.В., Сысоев Д.С., Власова А.Н., Масленникова И.Г., Тагильцева Н.О. Радиационные явления в микронеоднородных структурах фторалюминатных стеклообразных материалов // Физика твердого тела, 2014. Т. 56. № 2. С. 349–354.

[48] Bocharova T., Karapetyan G., Mironov A., Tagil'tseva N. Spectroscopic properties of Eu³⁺ in fluorophosphates glasses // Phosphorous Research Bulletin, 2002. Is. 13, P. 87–90.

[49] Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Prushinsky S.A., Dmitriev S.A., Stefanovsky S.V., Teplyakov Yu. G., Caccavale F., Cattaruzza E., Bertoncello R., Trivillin F. Paramagnetic defects induced by ion implantation in oxide glasses // J. Non-Crystalline Solids, 1997. V. 210, P. 101–118.

[50] Н. Исикава, Ё. Кобаяси. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982.280 с. С. 67.

[51] Бочарова Т.В., Власова А.Н., Карапетян Г.О., Масленникова И.Г., Сироткин С.А., Тагильцева Н.О. О влиянии малых добавок редкоземельных элементов на структуру фторофосфатных стекол // Физика и химия стекла, 2010. Т. 36, № 3. С. 350–360.

[52] Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Миронов А.М., Тагильцева Н.О., Януш О.В., Зависимость спектроскопических свойств европия от характера пространственного распределения ионов РЗЭ во фторофосфатных стеклах// Физика и химия стекла, 2005. Т. 31, №4. С. 563–572.

[53] Арбузов В.И., Андреева Н.З., Леко Н.А., Никитина С.И., Орлов Н.Ф., Федоров Ю.К. Оптические, спектральные и защитные свойства многосвинцовых фосфатных стекол // Физика и химия стекла, 2005. Т.31, №5. С. 797–808.

[54] Раабен Э.Л., Толстой М.Н. Концентрационные зависимости в спектрах поглощения стекол, содержащих оксид свинца // Физика и химия стекла, 1988. Т. 14, № 6. С. 815–820.

[55] Арбузов В.И., Белянкина Н.Б., Спектроскопические и фотохимические свойства церия // Физика и химия стекла, 1990. Т. 16, № 4. С. 593–604.

[56] Арбузов В.И. Фотоперенос электрона в активированных стеклах // Дисс. на соискание степени д. ф.-м. н, 1996. СПб, ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова». 559 с.

[57] Бочарова Т.В., Карапетян Г.О. Воздействие γ-излучения на добавочное оптическое и ЭПР поглощение фосфатных и фторидных стекол, содержащих свинец // Физика и химия стекла, 2005. Т. 31, № 6. С. 1011–1027.

[58] Войтова В.М., Куликова О.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н., Колташев В.В., Плотниченко В.Г. Исследование стеклообразущих систем PbO–GeO и PbO–B₂O₃ // Успехи в химии и химической технологии, 2007. Т. XXI., № 7 (75). С. 46–49.

[59] Садыков С.А. Экспериментальные исследования метафосфатов натрия и свинца методом высокотемпературного комбинационного рассеяния света // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», 2004. №1 (22). С. 1–2.

[60] Бочарова Т. В. Свойства и структура свинецсодержащих фторалюминатных стекол, активированных европием // Неорганические материалы, 2004. Т. 40, №10. С. 1258–1264.

[61] Арбузов В.И., Бочарова Т.В., Сысоев Д.С. Оптические свойства многосвинцовых фосфатных стекол // Тезисы докладов Тринадцатой международной конференции "Физика диэлектриков", 2-6 июня 2014 г., РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия, С. 101–104.

[62] Арбузов В.И. Ковалева Н.С. Радиационно-индуцированное восстановление ионов Eu³⁺ и его влияние на образование центров окраски в фосфатном стекле // Физика и химия стекла, 1994. Т. 20, № 4. С. 492–499.

[63] Иванова Т.Н. Структура германатных стекол и расплавов по данным колебательной спектроскопии // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Екатеринбург, 2013.

[64] Artyushenko V. Mid IR-Fiber Optics for Process Spectroscopy and IR-Laser Power Delivery in Advanced Photonics // OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2014). Paper JTu3A.10.

[65] Галимов Д.Г., Карапетян Г.О., Юдин Д.М. Исследование структуры германатных стекол методом ЭПР // Стеклообразное состояние: Тр. V Всесоюзн. Сов.-Л., 1971. С. 208–209.

[66] Байдакова О.Л., Дмитрюк А.В., Петровский Г.Т., Ящуржинская О.А. Ступенчатая кинетика термического обесцвечивания радиационных центров окраски в фосфатных стеклах // Химическая физика, 1987. Т. 6, № 6. С. 782– 788.

[67] Кабанов В.О., Карапетян Г.О., Русан В.В., Януш О.В. Структурная роль GeO₂ в натриевогерманатнофосфатных стеклах // Физика и химия стекла, 1991. Т. 17, № 4. С. 557–563.

[68] Henderson G.S., Amos R.T. The structure of alkali germanophosphate glasses by Raman spectroscopy // Journal of non-crystalline solids, 2003. V. 328. P. 1–19.

[69] Немилов С.В., Канчиева О.Н., Комарова Н.В. Вязкость и упругие свойства стеклообразных метафосфатов с одно- и двухзарядными катионами // Физика и химия стекла, 1990. Т. 16, № 4, С. 541–548.

[70] Немилов С.В. Вязкость и структура стекла // Стеклообразное состояние: Тр. IV Всесоюзного Совещания, 1965. С. 64–68.

[71] Немилов С.В. О взаимосвязи свободной энергии активации вязкого течения и энергии химических связей в стеклах // Физика твердого тела, 1964. Т. 6, № 5. С. 1375–1379.

[72] Карапетян Г.О., Русан В.В., Таганцев Д.К. Вязкость стекол системы NaPO₃ - La(PO₃)₃ // Физика и химия стекла, 1987. Т. 13, № 5. С. 768–771.

[73] Nagirnyi V., Stolovich A., Zazubovich S., Jaanson N. Polarization spectroscopy of potassium halide crystals doped with divalent germanium ions // Phys. Rev. B, 1994. V. 50, №6. P. 3553–3563.

[74] Лущик Н.Е. Щелочно-галоидные кристаллофосфоры, активированные германием // Исследование по люминесценции: Тр. Института физики и астрономии АН ЭССР, Тарту, 1958. № 7. С. 134–140.

[75] Бочарова Т.В., Иванов Д.А., Карапетян Г.О. Воздействие γ-облучения на радиационно-оптическую устойчивость фосфатных стекол, активированных германием // Физика и химия стекла, 1991. Т. 17, № 1. С. 191–194.

[76] Бебих Л.Г., Корниенко Л.С., Литвин Б.Н., Рыбалтовский А.О., Тихомиров В.А. Влияние условий синтеза на образование радикалов в

аморфном ультрафосфате лантана // Изв. АН СССР. Неорган. Матер, 1983. Т. 19, № 4. С. 684–686.

[77] Бебих Л.Г., Корниенко Л.С., Литвин Б.Н., Рыбалтовский А.О., Тихомиров В.А. Радиационные парамагнитные центры в стеклообразном и кристаллическом ультрафосфате лантана // Физика и химия стекла, 1984. Т. 10, № 2. С. 139–144.

[78] Раабен Э.Л. Влияние химического состава стекла на люминесценцию редкоземельных и ртутеподобных ионов в видимой области спектра // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Ленинград, 1991.

[79] Карапетян Г.О. Люминесценция стекол с редкоземельными активаторами // Известия АН СССР. Сер. физич., 1963. Т. 27. С. 799–802.

[80] Подхалюзин В.П., Серегин П.П., Сычев М.М. Мессбауэровское исследование валентного состояния атомов олова в стеклах системы CaO – SnO – SiO₂.

[81] Cases R., Griscom D.L., Tran D.C. Radiation effects in ZrF₄ based glasses. I Electron spin resonance // J. Non-Crystalline Solids, 1985. V. 72, №. 1. P. 51–63.

[82] Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Prushinsky S.A., Dmitriev S.A., Stefanovsky S.V., Teplyakov Yu. G., Caccavale F. Paramagnetic species induced by ion implantation of Pb^+ and C^+ ions in oxide glasses // J. Non-Crystalline Solids, 1998. V. 241. P. 174-183.

[83] Глебов Л.Б., Плюхин А.Г., Раабен Э.Л., Толстой М.Н., Трухин А.Н. Люминесценция свинца в силикатных стеклах // Физика и химия стекла, 1990. Т.16, № 2. С. 245–252.