

09,08

Радиационные явления в микронеоднородных структурах фторалюминатных стеклообразных материалов

© Т.В. Бочарова¹, Д.С. Сысоев¹, А.Н. Власова², И.Г. Масленникова³, Н.О. Тагильцева⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

² Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dssysyoev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 31 января 2013 г.)

В окончательной редакции 24 июня 2013 г.)

Моделирование фторалюминатной матрицы с малыми добавками фосфатов позволило одновременно решить проблему создания малорассеивающих стекол с широким окном прозрачности в ИК-области и изучить фундаментальную проблему образования радиационных дефектов, характерных для фосфатной матрицы (PO_3^{2-} -дырочных, PO_3^{2-} -электронных, PO_4^{2-} -дырочных). С помощью сопоставления спектров наведенного оптического поглощения, ЭПР и КР удалось проследить образование дефектов при последовательном формировании фосфатной матрицы во фторалюминатном стекле. Показана возможность формирования дырочных центров PO_4^{2-} как на одиночных тетраэдрах, так и при разрыве мостиковых связей P–O–P, с одновременным образованием электронных центров PO_3^{2-} . В результате уточнения природы и механизмов образования радиационных центров окраски в изученных стеклах представляется перспективным введение в них в качестве протекторов церия (Ce^{3+}) и европия (Eu^{3+}).

1. Введение

Интерес, который вызывают фторалюминатные стекла, содержащие малые добавки фосфатов, обусловлен уникальностью их свойств. Такие стекла сочетают свойства как фторидной матрицы, так и фосфатной, а именно: сохраняют высокую прозрачность в ИК-области спектра, характерную для фторидных стекол, в то же время обладают пониженной кристаллизационной способностью, что обусловлено введением фосфатов. Отличительной особенностью фторидных стекол является их более высокая радиационно-оптическая устойчивость по сравнению не только с фосфатными стеклами, но в целом со всеми кислородсодержащими стеклами. Очевидно, что введение даже небольших добавок фосфатов неизбежно должно привести к увеличению количества радиационных центров захвата, образующих полосы оптического поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра. В связи с этим, представляет интерес уточнить номенклатуру образующихся центров окраски, механизмы их образования и сформулировать рекомендации по повышению радиационной оптической устойчивости.

С точки зрения физики радиационных процессов фосфатные стекла можно считать хорошо изученными, однако до сих пор нет устоявшейся точки зрения на природу и процесс образования центров окраски типа радикалов PO_4^{2-} и PO_3^{2-} . Несмотря на большое число работ, посвященных радиационному дефектообразованию во фторофосфатных стеклах [1–6], нет однозначности в

определении номенклатуры дефектов и механизмов их образования в стеклах, характеризующихся смешанным каркасом. Конструирование модельных стекол на основе фторалюминатной матрицы с плавно увеличивающейся концентрацией фосфатов дает возможность проследить формирование фосфатных групп и сопоставить их с известными радиационными дефектами фосфатной матрицы. Это позволит четко идентифицировать дефекты и использовать их характеристики для уточнения микронеоднородной структуры фторофосфатных, ниобиевофосфатных, свинцовофосфатных и других фосфатных стекол, представляющих практический интерес.

Целью работы являлось проведение надежной идентификации фосфатных структурных групп и дефектов путем совместного анализа спектров наведенного оптического и ЭПР-поглощения, а также спектров комбинационного рассеяния.

2. Методика эксперимента

Синтез фторофосфатных стекол осуществлялся в тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 под крышкой из того же материала в печи с карборундовыми нагревателями. Для синтеза использовалось сырье из химических реактивов квалификации „осч“, а также бой монокристаллов. Оптимальной для данных систем являлась температура синтеза 1173–1273 К, длительность 60 min. Для получения бесцветного однородного стекла

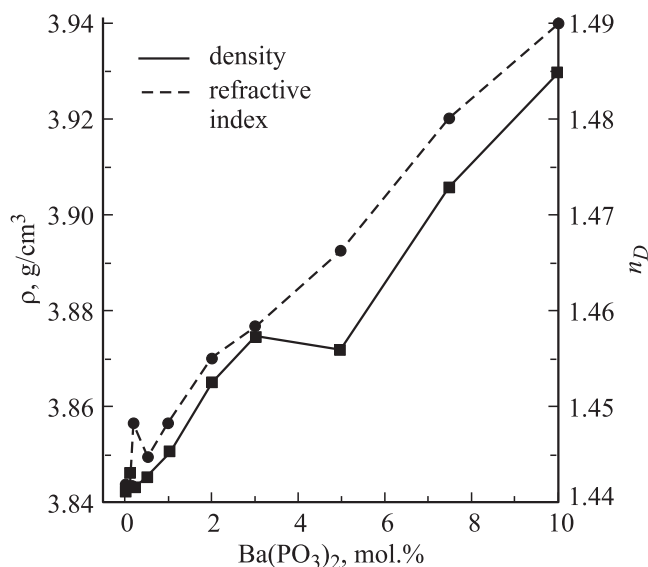


Рис. 1. Зависимость плотности (сплошная линия) и показателя преломления (пунктирная линия) от концентрации метафосфата бария в исследуемых образцах.

и предохранения материала варочного сосуда от окисления синтез проводился в атмосфере осушенного аргона особой чистоты („осч“). Отливку стекломассы проводили в графитовые и стальные формы с последующим отжигом в муфельной печи при температурах ~ 643 К. Полученные стекла имели вид дисков диаметром 30 mm и толщиной 6–7 mm. В связи с летучестью фтора синтез большей части активированных стекол одного и того же состава осуществлялся не менее 2–3 раз. Плотность измерялась методом гидростатического взвешивания.

Радиационные парамагнитные центры окраски создавались в стеклах при облучении их γ -квантами со средней энергией 1.25 MeV изотопа ^{60}Co при мощностях дозы 87, 100 и 200 R/s. Экспозиционная доза варьировалась от 10^5 до $2 \cdot 10^6$ R. Измерения, преследовавшие цель установить зависимость выхода центров окраски от состава, проводились, как правило, спустя 1 сутки после прекращения облучения. Термообработка образцов для проведения ЭПР-исследования проводилась при температуре 200°C в течение h.

— Спектр наведенного оптического поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра SPECORD 40.

— Для расчета показателя преломления использовали рефрактометр ИРФ-23, позволяющий определить показатель преломления с точностью до $\pm 10^{-4}$.

— Измерения ЭПР выполнялись на модифицированном радиоспектрометре РЭ-1306, работающем в 3-х сантиметровом СВЧ-диапазоне с модуляцией магнитного поля 100 kGz и имеющем предельную чувствительность $5 \cdot 10^{17}$ spins/T.

— Спектры КР были измерены в университете Клода Бернара (Лион). Спектры КР возбуждали аргоновым лазером ($\lambda_0 = 514.5$ nm) и записывали на двойном рамановском спектрометре. Для измерений использовались

полированные образцы, спектральная ширина щелей не превышала 3 cm^{-1} , запись спектров проводилась в параллельной поляризации.

Результаты измерений физико-химических свойств стекол представлены в таблице.

На рис. 1 представлены зависимости показателя преломления и плотности от концентрации метафосфата бария для стекол приведенных выше составов. Из рис. 1 видно, что увеличение плотности с увеличением содержания метафосфата бария носит нелинейный характер. В области 2–5 mol.% формирование менее плотной структуры стекла связано, по-видимому, с преобразованием каркаса стекла от фторалюмофосфатного к фосфатному. При этом показатель преломления изменяется практически линейно. Область, связанная с нелинейным изменением показателя преломления соответствует концентрациям 0–0.5 mol.% метафосфата бария. Это можно объяснить тем, что первые добавки метафосфата приводят к повышению рассеяния, что отражается в нелинейном характере изменения показателя преломления. Линейная зависимость показателя преломления от концентрации метафосфатов бария связана с тем, что при увеличении концентрации содержания метафосфатов бария происходит возрастание вклада поляризующей составляющей кислорода.

3. Исследование спектров комбинационного рассеяния

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния исследованных образцов. Из рис. 2 видно,

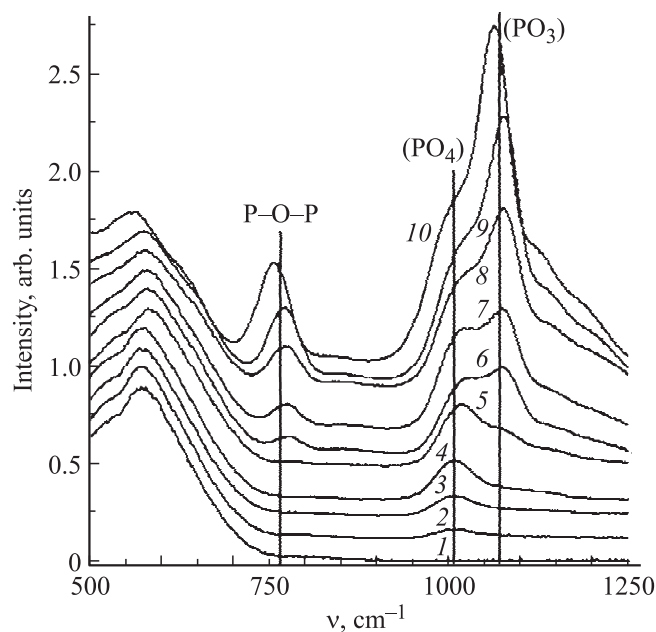


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния исследованных образцов. Номера спектров соответствуют номерам составов в таблице.

Составы, плотность и показатель преломления исследованных фторалюминатных стекол

Стекло, №	Содержание компонентов, mol.%		Плотность, ρ , g/cm ³	Показатель преломления, n_D
	$\Sigma\text{MgCaSrBaYAlF}_{14}$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$		
1	100.0	—	3.8423	1.44359
2	99.0	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

Примечание. В качестве объекта исследования был выбран минерал усовит [7,8], в который был дополнительно введен фторид иттрия, что позволило получить стеклообразное вещество.

что спектр состоит из ряда перекрывающихся полос с максимумами в области 1000, 1060, 1164 и 1220 cm^{-1} и с максимумами в области 570 и 760 cm^{-1} . Видно, что при введении фосфатов во фторалюминатное стекло наблюдается формирование полосы в области 1000–1050 cm^{-1} , эта полоса традиционно приписывается ортофосфатным группировкам [9–10]. При содержании фосфатов 1 mol.% и выше, появляются полосы, приписываемые концевым группам (PO_3) и мостиковым группам P–O–P [9–10]. Наиболее интенсивный рост полос с одновременным сдвигом их в низкоэнергетическую область спектра наблюдается для образцов с содержанием метафосфата 5 и более mol.%. Заметно, что интенсивность полосы, принадлежащей колебаниям концевых групп (PO_3), растет значительно, чем интенсивность полосы, принадлежащей ортофосфатным группировкам, что можно объяснить замедлением формирования одиночных тетраэдров.

Начиная с концентрации 5 mol.% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ видно, что в области 770 cm^{-1} спектр отчетливо сдвигается в низкоэнергетическую область, что свидетельствует об образовании стабильного смешанного каркаса стекла. Следует отметить корреляцию данного эффекта с изменением плотности образцов.

Видно, что при появлении в спектре пятого образца полосы, приписываемой связи P–O–P, прекращается сдвиг положения совокупности полос в области 500–600 cm^{-1} в высокоэнергетическую область спектра. Одновременно с увеличением концентрации метафосфата бария наблюдается сдвиг в низкоэнергетическую область спектра полос P–O–P и совокупности полос в области 500–600 cm^{-1} . Это можно объяснить тем, что образование связей P–O–P приводит к перераспределению электронной плотности и ослаблению колебаний группировок типа AlF_4 и AlF_6 [11], отвечающих за полосы в области 500–600 cm^{-1} , из-за сшивающего действия связей P–O–P.

4. Исследование спектров наведенного оптического поглощения

На рис. 3 представлены спектры наведенного оптического поглощения исследуемых образцов. Из рис. 3 видно, что всю совокупность спектров можно разделить на две группы, при этом спектр стекла, содержащего 1 mol.% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, является граничным.

Стеклам с содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ до 1 mol.% соответствуют спектры, которые являются типичными для облученных фторалюминатных стекол [12]. Спектры представляет собой суперпозицию полос с неявно выраженными максимумами в видимой области спектра. Известно, что за данные полосы (с максимумами в обла-

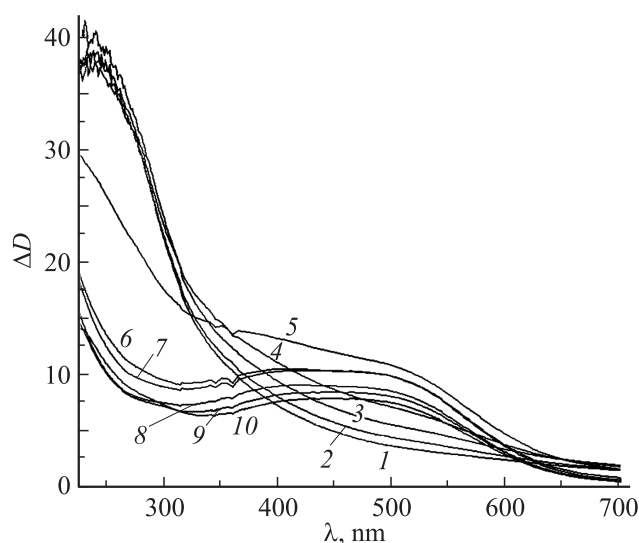


Рис. 3. Спектры наведенного оптического поглощения стекол первой серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведенных в таблице.

сти $15\,750$, $17\,400$, $26\,100\text{ cm}^{-1}$) отвечают электронные центры окраски [12–13].

Вторая группа спектров, отвечающих составам с долей метафосфата бария свыше $1\text{ mol.}\%$, имеет вид, характерный для спектров фосфатных стекол. Из литературы известно, что спектры представляют собой суперпозицию полос поглощения с максимумами в области $\sim 19\,000\text{ cm}^{-1}$ [14–16], $25\,000\text{ cm}^{-1}$ [16,17] и $27\,000\text{ cm}^{-1}$ [18–20], за которые ответственны: дырочные центры PO_4^{2-} и PO_3^{2-} и электронный центр PO_3^{2-} соответственно. Известно, что положение полосы поглощения с максимумом в области $25\,000\text{ cm}^{-1}$, принадлежащей дырочному центру PO_3^{2-} , было выявлено в работах [17,21], посвященных изучению спектров наведенного поглощения щелочнофосфатных стекол, синтезированных в восстановительных условиях. В тоже время в работах [19,20] доказано, что при введении дырочных ловушек, например, таких как Tb^{3+} в щелочнолантанофосфатные стекла, синтез которых проводился в нейтральных и окислительных условиях, проявляется полоса наведенного поглощения с максимумом в области $27\,000\text{ cm}^{-1}$. Это позволило авторам приписать ее электронным центрам окраски PO_3^{2-} . К сожалению, в силу малой концентрации электронных центров PO_3^{2-} , корректное выявление полосы, за которую они отвечают, в данной работе затруднено. Важно отметить, что полосы формируются одновременно с появлением сигнала ЭПР, отвечающего за электронный центр PO_3^{2-} (см. раздел „Исследование спектров ЭПР“, рис. 4), следовательно, можно сделать вывод о том, что за их происхождение отвечает один и тот же радиационный центр.

5. Исследование спектров ЭПР

Метод ЭПР является структурно чувствительным и позволяет изучить структурные группировки в гамма-облученных неактивированных стеклах. Спектры наведенного ЭПР-поглощения изученных образцов представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что спектры можно разделить на две группы. Первая группа спектров (образцы 1–3, спектр образца 4 слабо отличается от спектра образца 3 и не показан для улучшения наглядности) характеризуется дублетным сигналом, традиционно [15,22] приписываемым центрам дырочным PO_4^{2-} , с константой СТС $A_{\text{СТС}}^1 = (3.4 \pm 1)\text{ mT}$, а также центрально-резонансным сигналом, называемом в литературе CR-линией [23,24], за которую отвечают кислородно-фторидные группировки, образующие дырочные парамагнитные центры. Наблюдаются искажения центрального сигнала при введении уже $0.1\text{ mol.}\%$ метафосфата бария, что связано с ростом интенсивности дублета от центров PO_4^{2-} . Быстрое снижение интенсивности дырочных парамагнитных центров фторидной матрицы с введением метафосфата бария, по-видимому, обусловлено конкуренцией за захват дырки между этими центрами и центрами PO_4^{2-} . Вторая группа спектров

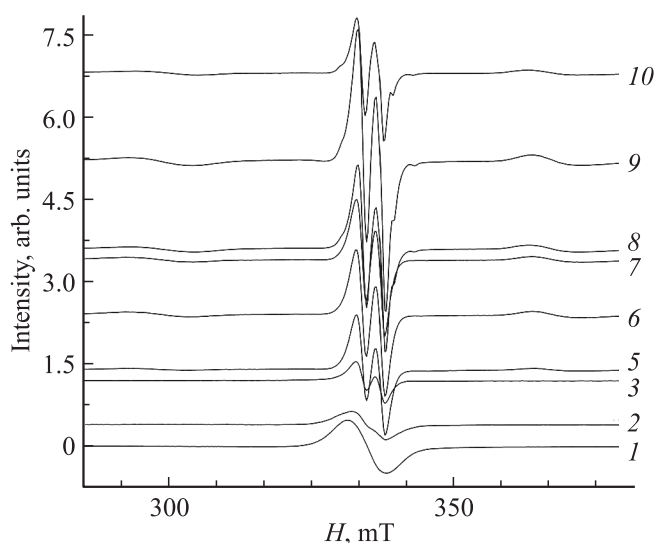


Рис. 4. Спектры наведенного ЭПР-поглощения синтезированных образцов. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведенных в таблице.

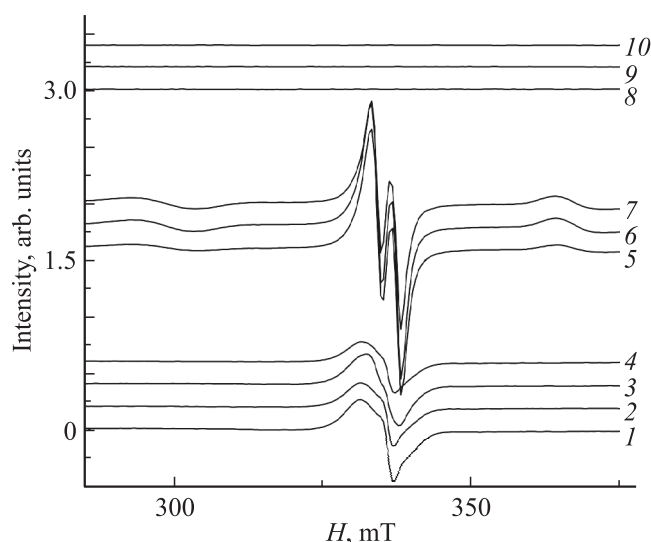


Рис. 5. Спектры наведенного ЭПР-поглощения отожженных образцов стекол первой серии. Номера кривых соответствуют номерам составов, приведенных в таблице.

(образцы 5–10) характеризуется наличием еще одного дублетного сигнала от центров PO_3^{2-} с константой сверхтонкой структуры $A_{\text{СТС}}^{\text{II}} = (64.3 \pm 4)\text{ mT}$. Кроме того, в спектре ЭПР с увеличением концентрации метафосфата бария наблюдается резкое увеличение пиковой интенсивности ЭПР-поглощения центров PO_4^{2-} .

На рис. 5 представлены спектры ЭПР-поглощения отожженных образцов. Из рис. 5 видно, что спектры можно разделить на три группы: первая группа характеризуется наличием, как и спектры неотожженных образцов, сигналов от центров PO_4^{2-} и искаженной CR-линии, вторая группа — сигналами от центров PO_4^{2-} , PO_3^{2-} и, возможно, малоинтенсивной CR-линии, а третья группа

спектров не содержит ни один из вышеперечисленных сигналов.

Немонотонный по составу характер изменения номенклатуры ПМЦ в термообработанном стекле может быть объяснен только со следующей позиции. Во-первых, нельзя исключать образование центров PO_4^{2-} (видно из сопоставления спектров КР) в образцах с содержанием метафосфата бария до 0.5 mol.%. Кроме того, дырочные центры PO_4^{2-} могут быть сформированы на одиночных тетраэдрах $[\text{PO}_4]$, что следует из спектров КР 1, 2, 3, 4. Поскольку стекла синтезировались в восстановительных условиях, можно ожидать присутствие в структуре стекла как трех- так и пятивалентного фосфора, тогда образование центров PO_3^{2-} происходит по различным механизмам: как при захвате дырки на трехвалентном фосфоре, так и при захвате электрона на пятивалентном фосфоре [21,25]. Следовательно, можно ожидать присутствие в спектре ЭПР центров PO_3^{2-} различного генетического происхождения. При этом, очевидно, что с увеличением доли фосфатных группировок, концентрация электронных центров PO_3^{2-} должна преобладать над дырочными ввиду ослабления восстановительных условий синтеза.

Следует отметить, что интенсивные дублетные сигналы от центров PO_3^{2-} появляются одновременно с формированием пирофосфатных группировок в образцах с содержанием метафосфата бария свыше 1 mol.%, что следует из анализа спектров КР. Можно выдвинуть предположение, что образование дырочных центров PO_4^{2-} и электронных центров PO_3^{2-} в образцах с содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ свыше 1 mol.% происходит одновременно при разрыве напряженной связи $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

Известно, что термообработка облученных образцов сопровождается процессами обесцвечивания радиационных дефектов, а также процессами рекомбинации центров противоположной природы особенно в том случае, если эти центры занимают соседние места в структуре стекла. В этом случае следует обратить внимание на третью группу спектров термообработанных образцов стекол, содержание метафосфата бария в которых составляет 5 mol.% и выше. Из рис. 4 видно, что сигналы, связанные со структурными группировками фосфатного компонента отсутствуют. Следовательно, 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), а также в силу уменьшения доли трехвалентного фосфора, единственным механизмом распада центров остается механизм рекомбинации дырок от центров PO_4^{2-} и электронов от центров PO_3^{2-} , которые первоначально были образованы при разрыве мостиковых групп $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

Поскольку данные стекла являются перспективными для создания оптических усилителей, представляется целесообразным проанализировать влияние различных ионов-протекторов на их оптические свойства. Для

центров окраски, которые создаются под влиянием ионизирующего излучения в бескислородных фторалюминатных стеклах и имеющих электронную природу, необходимо введение электронных ловушек в виде трехвалентного европия. Проведенные исследования показали, что этот тип дефектов характерен для составов с концентрацией метафосфата бария не более 1 mol.%. В то же время в составах с более высокой концентрацией метафосфата бария ионизирующее излучение вызывает также образование дырочных центров окраски, создающих полосы в видимой области спектра. Анализ позволил определить природу дырочных дефектов, каковыми являются PO_4^{2-} , поэтому предпочтительным является введение также Ce^{3+} в качестве ловушки дырок.

6. Заключение

Образование совокупности дефектов фосфатной матрицы было изучено путем последовательного введения добавок метафосфата бария во фтороалюминатное стекло, позволившего плавно перейти от сильновосстановительных условий синтеза к условиям, близким к нейтральным.

Было выявлено, что предшественниками дырочных центров PO_4^{2-} могут являться как одиночные тетраэдры $[\text{PO}_4]$, так и структурные группировки, образующиеся при разрыве мостиков $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

Совместный анализ данных ЭПР-поглощения термообработанных образцов и спектров оптического поглощения позволяет сделать вывод о наличии в структурах стекол разработанных составов одновременно дырочных центров PO_3^{2-} и PO_4^{2-} , а также электронных PO_3^{2-} . Показано, что дырочные и электронные центры PO_3^{2-} ответственны за близкорасположенные полосы в области $25\,000-27\,000\text{ см}^{-1}$ во фторалюминатных стеклах с переменным содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ от 2 mol.% до 10 mol.%.

Показано, что образование электронных центров PO_3^{2-} , ответственных за полосу в области $27\,000\text{ см}^{-1}$, происходит одновременно с образованием дырочных центров PO_4^{2-} при разрыве мостиков $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

В результате уточнения природы и механизмов образования радиационных центров окраски в изученных стеклах представляется перспективным введение в них в качестве протекторов церия (Ce^{3+}) и европия (Eu^{3+}).

Авторы статьи выражают благодарность С. Сироткину (Университет им. Клода Бернара Лион, Франция) за выполнение измерений спектров комбинационного рассеяния.

Список литературы

- [1] Д.М. Юдин, А.В. Шендрик, М.Л. Петровская, Г.П. Николина. ФТТ **9**, 2636 (1973).
- [2] Г.Т. Петровский, Л.Н. Урусовская, Д.М. Юдин. Неорганические материалы **9**, 1615 (1976).

- [3] С.А. Степанов, И.Б. Урусовская. *Физика и химия стекла* **18**, 5, 555 (1992).
- [4] T. Bocharova, V. Golubkov, G. Karapetyan, A. Mironov, N. Tagil'tseva. *Opt. Mat. Appl.* **5946**, 59460301 (2004).
- [5] T.V. Bocharova, G.O. Karapetyan, V.D. Khalilev, A.M. Mironov, N.O. Tagil'tseva. *Opt. Mater.* **28**, 1296 (2006).
- [6] D. Ehrt, P. Ebeling, U. Natura. *J. Non-Cryst. Solids* **263/264**, 240 (2000).
- [7] П.Г. Усов. *Записки Всесоюзного минералогического общества: Сб. науч. тр., II сер.* **1**, 16 (1967).
- [8] В.Д. Халилев, К.Г. Карапетян, В.Л. Богданов, Е.Б. Носырева, О.В. Януш. *Физика и химия стекла* **16**, 4, 529 (1996).
- [9] В.Д. Халилев, М.Л. Петровская, Г.П. Николина. *Физика химия стекла* **16**, 508 (1975).
- [10] В.Д. Халилев, К.Г. Карапетян, В.Л. Богданов, Е.Б. Носырева, О.В. Януш. *Физика и химия стекла* **16**, 4, 529 (1990).
- [11] Y. Kawamoto, A. Kono. *J. Non-Cryst. Solids* **85**, 3, 335 (1986).
- [12] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, А.М. Миронов, Н.М. Мищенко, Н.О. Тагильцева. *Неорган. материалы* **42**, 6, 741 (2006).
- [13] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, Н.О. Тагильцева, В.Д. Халилев. *Неорган. материалы* **37**, 8, 1010 (2001).
- [14] Г.О. Карапетян, А.И. Шерстюк, Д.М. Юдин. *Оптика и спектроскопия* **23**, 3, 443 (1967).
- [15] Н.В. Вильчинская, А.В. Дмитриук, Е.Г. Игнатъев, Г.О. Карапетян, Г.Т. Петровский. *ДАН СССР*. **274**, 5, 1117 (1984).
- [16] A. Bishay. *J. Am. Cer. Soc.* **44**, 11, 545 (1961).
- [17] С.Г. Лунтер, Ю.К. Федоров. *Физика и химия стекла* **1**, 1, 72 (1988).
- [18] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, О.А. Ящуржинская. *Физика и химия стекла* **11**, 6, 677 (1985).
- [19] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, Ю.Л. Шелехин. *Физика и химия стекла* **11**, 2, 233 (1985).
- [20] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, А.М. Миронов. *Неорган. материалы* **41**, 8, 1016 (2005).
- [21] Г.О. Карапетян, В.В. Русан, О.А. Ящуржинская. *Физика и химия стекла* **11**, 2, 181 (1985).
- [22] Г.О. Карапетян, Д.М. Юдин. *ФТТ* **3**, 9, 2827 (1961).
- [23] L.D. Bogomolova, N.A. Krasil'nikova, O.A. Trul, V.L. Bogdanov, V.D. Khalilev, K.V. Panfilov, F. Saccavale. *J. Non-Cryst. Solids* **175**, 84 (1994).
- [24] L.D. Bogomolova, Yu.G. Teplyakov, V.A. Jachkin, S.A. Prushinsky, V.L. Bogdanov, V.D. Khalilev, F. Saccavale, S. LoRusso. *Opt. Mater.* **5**, 311 (1996).
- [25] Т.В. Бочарова. *ФТТ* **47**, 9, 1578 (2005).