

# Кинетика накопления и распада парамагнитных центров в $\gamma$ -облученных активированных фосфатных стеклах

© Т.В. Бочарова

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bocharova@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 14 сентября 2004 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2004 г.)

Исследованы дозные зависимости и кинетика распада парамагнитных центров  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$  и радиационно-восстановленного европия  $\text{Eu}^{(3+)-}$  в  $\gamma$ -облученных фосфатных стеклах состава  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{P}_2\text{O}_5$ , активированных европием. Полученные данные рассматриваются в рамках модели объема захвата в приближении малой длительности облучения. Продемонстрировано уменьшение параметра объема захвата  $v$  с увеличением дозы облучения. Предложена интерпретация физического смысла параметра  $v$ .

## 1. Введение

Кинетика накопления и распада дефектов, создаваемых ионизирующим излучением в кристаллах и стеклах, является традиционным методом изучения радиационных процессов в твердых телах. Несмотря на то что кинетические кривые для кристаллов широко известны [1], до настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о кинетике накопления парамагнитных центров (ПМЦ), создаваемых  $\gamma$ -излучением в стеклах, в частности, фосфатных. Кинетика распада ПМЦ в фосфатных стеклах, активированных серебром, изучалась в [2,3] с целью прогнозирования радиофотолуминесцентных свойств стекол, пригодных для создания детекторов ионизирующего излучения. В то же время фосфатные стекла, активированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), широко используются как материал лазерной и волоконной техники; с этой точки зрения особый интерес вызывает уточнение роли ионов РЗЭ в пострadiационных процессах. Отметим, что европий  $\text{Eu}^{3+}$  традиционно используется в качестве модельного иона для изучения локального окружения активатора во фторофосфатных стеклах [4,5] в силу сравнительно несложной схемы термов и простой штарковской структуры интенсивного перехода  ${}^5D_0 - {}^7E_2$ . В процессах, развивающихся под воздействием ионизирующего излучения,  $\text{Eu}^{3+}$  выступает в качестве эффективной электронной ловушки [6,7], вступая в конкуренцию за захват электронов с электронными центрами захвата матрицы стекла. Это приводит к подавлению наведенных полос оптического поглощения и сигналов ЭПР, обусловленных указанными центрами, таким образом,  $\text{Eu}^{3+}$  является удобным зондом для определения природы радиационных дефектов в различных стеклах [7–9].

Цель настоящей работы — изучение радиационных эффектов, связанных со стабильными при  $T = 300$  К центрами захвата, в  $\gamma$ -облученных фосфатных стеклах методом ЭПР спектроскопии и выявление роли европия в кинетике накопления и распада ПМЦ.

## 2. Методика эксперимента

Объектами исследования являлись стекла состава  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{P}_2\text{O}_5$ . Оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  вводился путем эквимолекулярного замещения  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Концентрация активатора менялась от  $2.5 \cdot 10^{18}$  до  $2.5 \cdot 10^{20}$   $\text{ion/cm}^3$ . Синтез стекол проводился в печи с силитовыми нагревателями в кварцевых тиглях объемом 200 ml в течение 1.5 h с перемешиванием на основе реактивов марки „ОСЧ“. Температура синтеза была 1373 K, температура отжига 603 K. Для обеспечения присутствия европия в трехвалентном состоянии соблюдались окислительные условия синтеза, для чего исходные компоненты шихты обрабатывались 70% азотной кислотой. Отсутствие полосы поглощения на частоте 31 000–32 000  $\text{cm}^{-1}$  [10] и сигнала ЭПР [11], принадлежащих двухвалентному европию, свидетельствует о том, что при выбранных условиях синтеза восстанавливается не более 0.1% от общего количества введенного  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

ПМЦ создавались в стеклах при облучении  $\gamma$ -квантами со средней энергией 1.25 MeV изотопа  ${}^{60}\text{Co}$  при мощности дозы 100 rad/s при комнатной температуре. Экспозиционная доза варьировалась от  $10^5$  до  $5 \cdot 10^7$  rad. Измерения проводились по истечении 2 h с момента прекращения облучения в течение 1–1.5 h.

Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре РЭ–1306 в диапазоне 0–4 kOe на частоте 9 GHz при комнатной температуре при сохранении неизменных условий записи в пределах измеряемой серии образцов. В качестве эталона относительной концентрации ПМЦ использовался порошок  $\text{Mn}^{2+} : \text{ZnS}$ . В задачу исследования входило измерение относительных интенсивностей линий ЭПР при постоянной форме и ширине линий. В соответствии с этим определялась только пиковая интенсивность ЭПР поглощения.

Спектры оптического поглощения регистрировались до и после облучения на спектрофотометре Unicam SP 700. Толщина образцов составляла 1.3 mm.

### 3. Результаты и их обсуждение

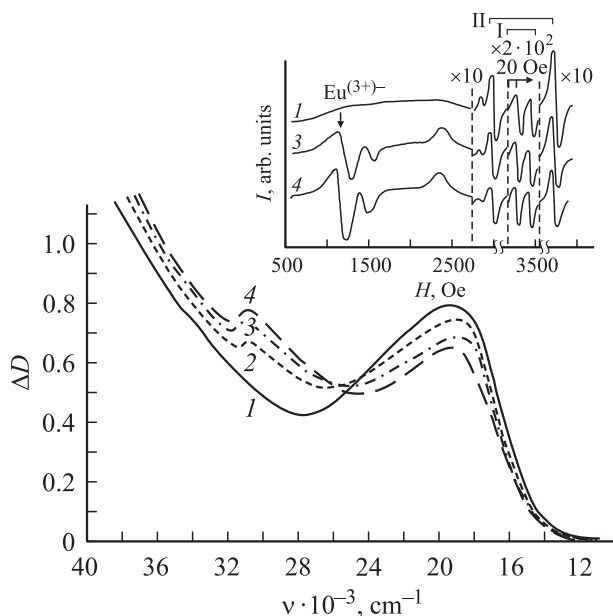
Спектры оптического поглощения неактивированного и активированных стекол исследуемого состава показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что спектр неактивированного стекла представляет собой суперпозицию полос наведенного поглощения, характеризующуюся максимумом в области  $19\,600\text{ cm}^{-1}$ . Одновременно регистрируются сигналы ЭПР двух центров, представляющие собой дублеты линий с константами сверхтонкого расщепления:  $A^I = (37 \pm 0.5)\text{ Oe}$  и  $A^{II} = (808 \pm 2)\text{ Oe}$  соответственно. По существующим представлениям, парамагнетизм облученных фосфатных стекол обусловлен фосфорно-кислородными полиэдрами, параметры ЭПР которых близки к параметрам ион-радикалов  $\text{PO}_4^{2-}$  (ПМЦ типа I) [12,13] и  $\text{PO}_3^{2-}$  (ПМЦ типа II) [14].

Известно [12,15–17], что в суперпозицию полос в видимой области спектра вносят вклад по крайней мере две полосы наведенного поглощения: длинноволновая полоса ( $\nu = 19\,600\text{ cm}^{-1}$ ), максимум которой отчетливо виден в спектре на рис. 1, традиционно приписываемая парамагнитному центру  $\text{PO}_4^{2-}$  [12], и коротковолновая полоса, положение максимума которой зависит от величины поля катиона-модификатора. Согласно [15–17], указанная полоса принадлежит электронным центрам окраски, не исключается также возможность ее принадлежности [16,17] электронным парамагнитным центрам  $\text{PO}_3^{2-}$ .

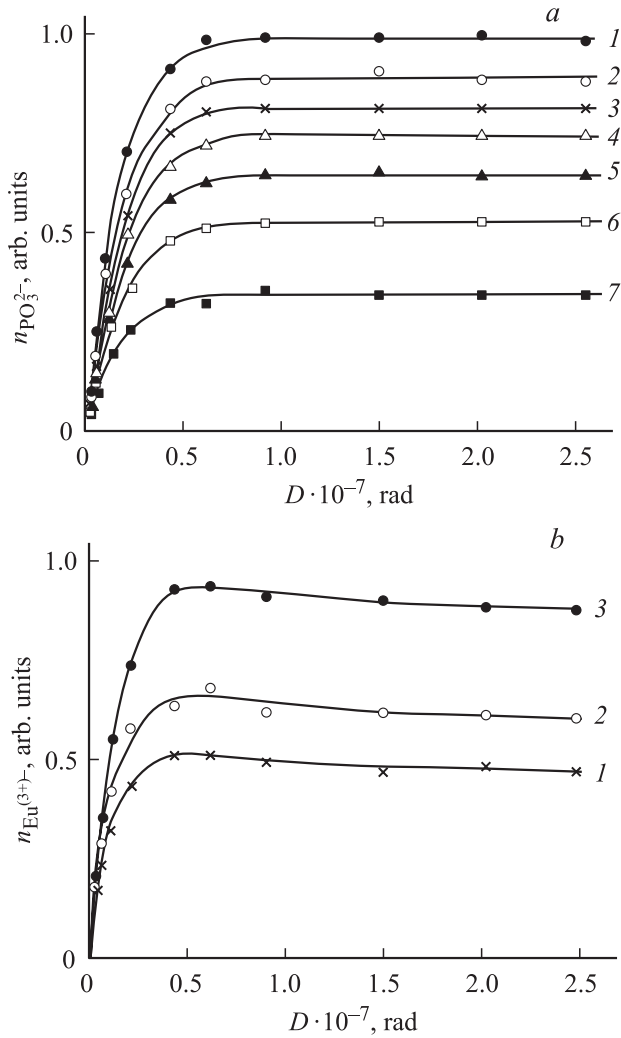
Введение в стекло европия существенно меняет спектр наведенного оптического и ЭПР поглощения. Появляющаяся полоса оптического поглощения с мак-

симумом в области  $31\,000\text{ cm}^{-1}$ , согласно [10], принадлежит радиационно-восстановленному европию  $\text{Eu}^{(3+)-}$ . Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации европия  $\text{Eu}^{3+}$  интенсивность полосы поглощения в области  $31\,000\text{ cm}^{-1}$  увеличивается, а интенсивность поглощения суперпозиции полос в видимой области спектра уменьшается. В связи с возможной неоднозначностью разложения спектра оптического поглощения на составляющие в дальнейшем анализировались спектры ЭПР. Из рис. 1 видно, что интенсивность сигнала II уменьшается при увеличении концентрации европия, в то время как интенсивность сигнала I меняется незначительно. Указанные изменения в спектре ЭПР матрицы стекла сопровождаются появлением спектра ЭПР, описанного в [18] как спектр ионов двухвалентного европия. Спектр имеет частично разрешенную тонкую структуру с характерными для конфигурации внешней оболочки ионов  $4f^7$  эффективными значениями  $g$ -фактора, соответствующими сингулярностям ЭПР спектра ориентационно-неупорядоченных матриц [18]. Поскольку при записи спектров ЭПР необлученных образцов не удалось зарегистрировать каких-либо ПМЦ, естественно было предположить, что наблюдаемый спектр принадлежит радиационно-восстановительному европию  $\text{Eu}^{(3+)-}$ . Данный вывод подтверждается наблюдающимся симбатным изменением интенсивностей ЭПР поглощения и полосы добавочного поглощения с максимумом в области  $31\,000\text{ cm}^{-1}$  с ростом содержания европия. Использование обозначения  $\text{Eu}^{(3+)-}$  предполагает, что, строго говоря, структурное положение двухвалентного  $\text{Eu}^{2+}$  и радиационно-восстановленного европия в матрице стекла могут отличаться; тем не менее будем полагать, что спектроскопические проявления  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{(3+)-}$  близки. Для количественной характеристики содержания ионов  $\text{Eu}^{(3+)-}$  в стекле в зависимости от введенного количества активатора и дозы облучения был выбран низкополевой компонент, соответствующий эффективному  $g$ -фактору  $\approx 6$ , так как он имеет наименьшую ширину ( $\Delta H = 180\text{ Oe}$ ) и наиболее ярко выраженные экстремумы (рис. 1). Измерялось отношение пиковой интенсивности компонентов дублетов в случае ПМЦ  $\text{PO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_3^{2-}$  и низкополевой компоненты  $\text{Eu}^{(3+)-}$  к пиковой интенсивности репера интенсивности ЭПР поглощения. Предварительные исследования показали, что в рабочих областях магнитного поля отношение исследуемых интенсивностей к уровню СВЧ мощности, подаваемой на образец, остается неизменным. Предполагалось, что во всем диапазоне исследованных концентраций активатора пиковая интенсивность регистрируемых сигналов ЭПР пропорциональна концентрации ПМЦ. Дозные зависимости для центров  $\text{PO}_4^{2-}$  представляют собой типичные кривые накопления с участком насыщения при дозах свыше  $10^7\text{ rad}$  [1] и в дальнейшем не рассматриваются при проведении оценок в рамках модели [19].

Кривые накопления центров  $\text{PO}_3^{2-}$  и  $\text{Eu}^{(3+)-}$  в образцах исследуемого стекла с различной концентрацией



**Рис. 1.** Спектры наведенного оптического поглощения образцов стекол модельного состава. Концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$ : 0 (1),  $0.25 \cdot 10^{20}$  (2),  $0.65 \cdot 10^{20}$  (3),  $1.0 \cdot 10^{20}$  ион/ $\text{cm}^3$  (4). Толщина образцов 1.3 мм. На вставке: спектры ЭПР образцов 1, 3 и 4. Доза облучения  $10^6\text{ rad}$ .



**Рис. 2.** *a* — зависимость интенсивности ЭПР поглощения центров  $\text{PO}_3^{2-}$  в образцах активированных стекол от дозы облучения. Концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$ : 0 (1),  $0.25 \cdot 10^{20}$  (2),  $0.5 \cdot 10^{20}$  (3),  $0.65 \cdot 10^{20}$  (4),  $1.0 \cdot 10^{20}$  (5),  $1.5 \cdot 10^{20}$  (6),  $2.5 \cdot 10^{20}$  ion/cm<sup>3</sup> (7). *b* — зависимость интенсивности ЭПР поглощения центров  $\text{Eu}^{(3+)-}$  в образцах активированных стекол от дозы облучения. Концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$ :  $1.0 \cdot 10^{20}$  (1),  $1.5 \cdot 10^{20}$  (2),  $2.5 \cdot 10^{20}$  ion/cm<sup>3</sup> (3).

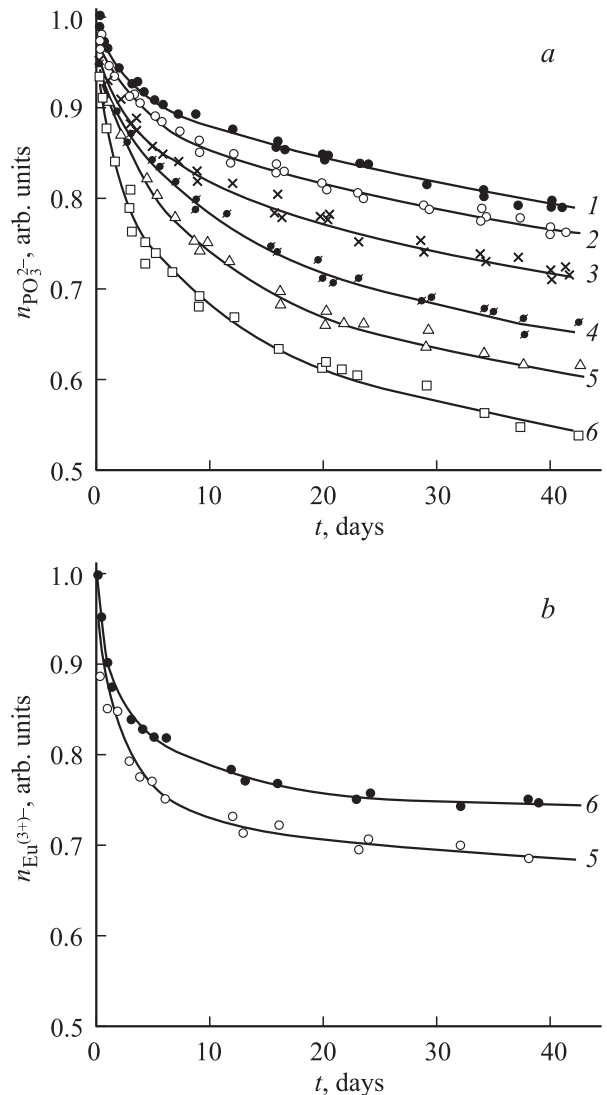
активатора показаны на рис. 2. Исследование кинетики распада ПМЦ проводилось для образцов, облученных дозой  $10^6$  rad. Зависимости концентрации центров от времени выдержки образцов после снятия облучения при температуре 300 К показаны на рис. 3.

Применяются различные подходы к описанию радиационных процессов в активированных стеклах с целью оценки эффективности подавления наведенных полос оптического поглощения и сигналов ЭПР ионами-протекторами [19–23]. Наиболее простой и наглядный, с нашей точки зрения, подход развит Страудом [19,20] в рамках модели объема захвата в результате применения к процессу захвата носителей заряда ионом активатора схемы испытаний Бернулли [24]. В предположении,

что концентрация ионов активатора ( $C$ ) по величине много меньше концентрации мест ( $\rho$ ), которые могут быть заняты ионом активатора  $C \ll \rho$ , было получено выражение [20]

$$\ln \frac{n}{n_0} = -VC, \quad (1)$$

где  $n$ ,  $n_0$  — концентрации радиационных центров захвата в активированном и неактивированных стеклах;  $V$  — эффективный объем захвата, зависящий от времени выдержки образцов после прекращения облучения. Выражение (1) широко используется разными авторами для сравнительной оценки эффективности действия ионов-протекторов [6–8,25], а также для установления различной природы радиационных дефектов [9,26]. Несмотря на хорошее согласие расчетных и экспериментальных



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности ЭПР поглощения центров  $\text{PO}_3^{2-}$  (*a*) и  $\text{Eu}^{(3+)-}$  (*b*) в образцах активированных стекол от длительности выдержки образцов при  $T = 300$  К после прекращения облучения. Концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$ : 0 (1),  $0.25 \cdot 10^{20}$  (2),  $0.65 \cdot 10^{20}$  (3),  $1.0 \cdot 10^{20}$  (4),  $1.5 \cdot 10^{20}$  (5),  $2.5 \cdot 10^{20}$  ion/cm<sup>3</sup> (6).

данных, полученных для ионов активаторов переходных металлов [25] и РЗЭ [6–8,26] в различных матрицах, относительно физического смысла вычисляемого параметра отсутствует единая точка зрения. Для уточнения последнего представляется целесообразным вернуться к анализу вывода основного выражения (1) и отметить, что выражение (1) может быть заменено распределением Пуассона для оценки вероятности того, что носитель избежит захвата ионом при большом числе испытаний  $V \cdot \rho \geq 100$  в схеме Бернулли с параметром распределения  $\gamma = V \cdot C$ :  $p(z = 0) = \exp(-\gamma)$ , где  $z$  — число появлений редкого события. При этом параметр распределения  $\gamma$  численно равен среднему числу актов взаимодействия в объеме  $V$ . Если исходить из удобства сравнения экспериментальных и расчетных данных, целесообразно считать, что  $C$  — есть введенная концентрация активатора, и ионы, участвующие в захвате, составляют только ее малую долю. Из сравнения теоретических и экспериментальных кривых [7,8,19] следует, что хорошее согласие между ними наблюдается только до концентраций активатора таких, что  $\gamma < 1$ . Другими словами, согласно интерпретации [19], объем взаимодействия (объем захвата) есть некоторый объем, связанный с носителем, в том числе захваченным на радиационном центре матрицы стекла, присутствие в пределах которого только одного иона активатора приводит к захвату последним носителя заряда.

Можно предполагать, что основными процессами, протекающими под воздействием  $\gamma$ -излучения в активированном европием стекле, являются следующие:

- 1) рекомбинация свободных электронов и дырок;
- 2) захват свободных электронов электронными ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$  и свободных дырок дырочным ПМЦ  $\text{PO}_4^{2-}$ ;
- 3) захват электронов ионами трехвалентного европия  $\text{Eu}^{3+}$  с образованием ПМЦ радиационно-восстановленного европия  $\text{Eu}^{(3+)-}$ ;
- 4) рекомбинация свободных дырок с захваченными на центрах  $\text{Eu}^{(3+)-}$  электронами;
- 5) рекомбинация свободных дырок с захваченными на ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$  электронами;
- 6) рекомбинация свободных электронов с захваченными на ПМЦ  $\text{PO}_4^{2-}$  дырками;
- 7) перенос после воздействия  $\gamma$ -излучения электронов с ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ .

Действительно, захват свободных носителей ловушками с образованием ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{Eu}^{(3+)-}$  показан рис. 2. Концентрация ПМЦ растет с увеличением дозы облучения с последующим выходом на насыщение. Уровень, на который выходят кривые накопления ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$  при больших дозах облучения, понижается с увеличением содержания в стекле европия (рис. 2, а), что отражает эффективность действия ионов  $\text{Eu}^{3+}$  как центров захвата электронов. В случае  $\text{PO}_4^{2-}$  уменьшение их предельной концентрации с ростом концентрации активатора, по-видимому, связано с интенсивным протеканием процесса рекомбинации на ПМЦ  $\text{Eu}^{(3+)-}$ .

Процесс деградации центров в результате изотермического обесцвечивания может быть описан с помощью кривой зависимости интенсивности ЭПР поглощения ПМЦ от времени выдержки после снятия облучения при  $T = 300 \text{ K}$  (рис. 3). Из рис. видно, что с увеличением концентрации европия скорость распада электронных центров  $\text{PO}_3^{2-}$  растет, а скорость распада центров  $\text{Eu}^{(3+)-}$  — уменьшается. Это означает, что между данными центрами существует связь: по-видимому, осуществляется пострадиационный перенос электронов из ловушек матрицы к ионам активатора с последующим захватом на них.

Следуя интерпретации [19], составим систему уравнений, дающую полуколичественное описание перечисленных выше процессов. Во избежание трудоемкости расчетов, связанных с учетом в системе уравнений процессов прямой рекомбинации свободных электронов и дырок, будем пренебрегать этими процессами.

$$\frac{de}{dt} = aI \exp(-v_3 C_3) - bIe \cdot \exp(-v_2 C_2) - ke - C_3 pe, \quad (2)$$

$$\frac{dh}{dt} = fI \exp(-v_2 C_2) - gIh \exp(-v_3 C_3) - mh, \quad (3)$$

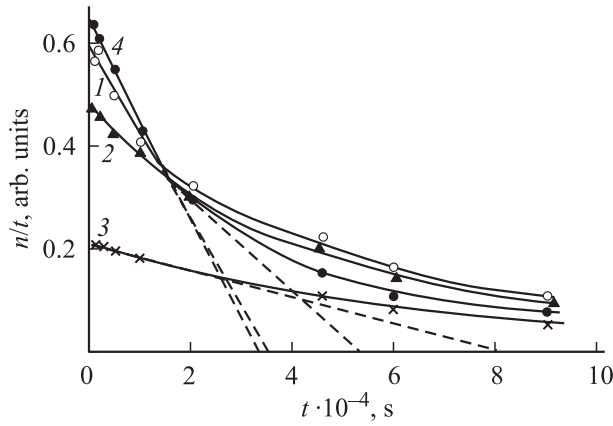
$$\frac{dC_3^-}{dt} = rI[1 - \exp(-v_3 C_3)] - sIC_3^- \exp(-v_2 C_2) + C_3 pe, \quad (4)$$

$$C_3^- + e = h, \quad (5)$$

$$C_3 + C_2 = C. \quad (6)$$

Здесь  $C$  — общая концентрация введенного европия;  $C_3$  — концентрация ионов трехвалентного европия  $\text{Eu}^{3+}$ ;  $C_3^-$  концентрация ионов трехвалентного европия, захвативших электрон ( $\text{Eu}^{(3+)-}$ );  $C_2$  — концентрация ионов двухвалентного европия;  $h, e$  — концентрация захваченных дырок и электронов;  $I$  — мощность дозы облучения;  $v_3, v_2$  — объемы захвата электронов для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и дырок для ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . При составлении уравнений учтено, что в общем случае  $C \neq C_3$ . Интегрирование уравнений при  $I > 0$  и затем при  $I = 0$ , позволяет получить в явном виде выражение для  $e, h$  и  $C_3^-$  для момента времени  $t$ , прошедшего после прекращения облучения (длившегося время  $t$ ).

При рассмотрении концентрации ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$  будем пользоваться приближением малой длительности облучения образцов, что позволяет считать концентрацию  $\text{PO}_3^{2-}$  не экспоненциальной, а квадратичной функцией длительности облучения  $t$ . Корректность использования данного приближения может быть проверена с помощью построения зависимости  $n_{\text{PO}_3^{2-}}/t = f(t)$ , например, для трех образцов. Из рис. 4 видно, что представленные данные спрямляются в области изменения  $t$  до  $2 \cdot 10^4 \text{ s}$ .



**Рис. 4.** Зависимость  $n/t = f(t)$ , где  $n$  — интенсивность сигнала ЭПР центров  $\text{PO}_3^{2-}$  (1–3) и  $\text{Eu}^{(3+)-}$  (4) в образцах стекол состава, концентрация трехвалентного европия в которых составляет: 0 (1),  $0.25 \cdot 10^{20}$  (2),  $1.5 \cdot 10^{20}$   $\text{ion/cm}^3$  (3, 4). Сплошные прямые — интерполяция экспериментальных данных, штриховые — аппроксимация линейными зависимостями.

что соответствует диапазону доз  $0-2 \cdot 10^6$  rad. В качестве рабочей была выбрана доза  $10^6$  rad. Условия эксперимента таковы, что весь введенный европий является трехвалентным, т.е.  $C_2 = 0$ . Тогда решение системы уравнений принимает окончательный вид. Концентрация электронных ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$  равна

$$e = Iat \left[ 1 - \frac{1}{2} t(bl + pC_3 + k) \exp[-(v_3C_3 + k\tau + pC_3\tau)] \right] \quad (7)$$

$$\text{или приближенно } e \approx e_0 \cdot \exp(-VC_3), \quad (8)$$

$$\text{где } e_0 = Iat \cdot \exp \left\{ - \left[ \frac{1}{2} t(bl + k) + k\tau \right] \right\}, \quad (9)$$

$$V = v_3 + p\tau + \frac{1}{2} pt. \quad (10)$$

В случае  $\text{Eu}^{(3+)-}$  представляется возможным получить простое аналитическое выражение для его концентрации при любой длительности  $t$ , при условии что  $\tau = 0$

$$C_3^- = rIt \left[ 1 - \frac{1}{2} sIt \right] + \left\{ \frac{ItapC_3}{bl + k + pC_3} \times \left[ \left( 1 - \frac{1}{2} t \right) (sI - bl - pC_3 - k) \exp(-sIt) + \left( 1 - \frac{1}{2} sIt \right) \right] - rIt \left[ 1 - \frac{1}{2} sIt \right] \right\} \exp(-v_3C_3). \quad (11)$$

Изменение концентрации радиационно-восстановленного европия за время  $\tau$  при условии, что  $\tau$  мало по величине в приближении малой длительности  $t$  определяется

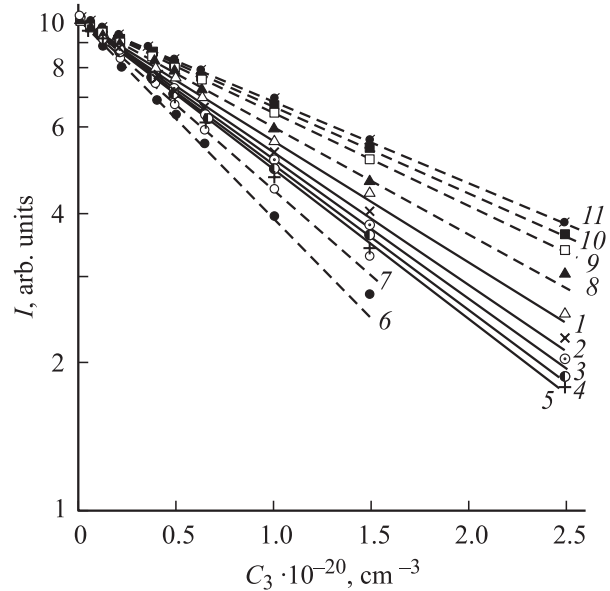
$$\Delta C_3^- \approx Iapt\tau \left[ 1 - \frac{1}{2} \tau(k + pC_3) \right] C_3 \exp(-v_3C_3). \quad (11a)$$

Выражения (7)–(11a) позволяют определить ряд параметров. Из (8), (9) получим, что

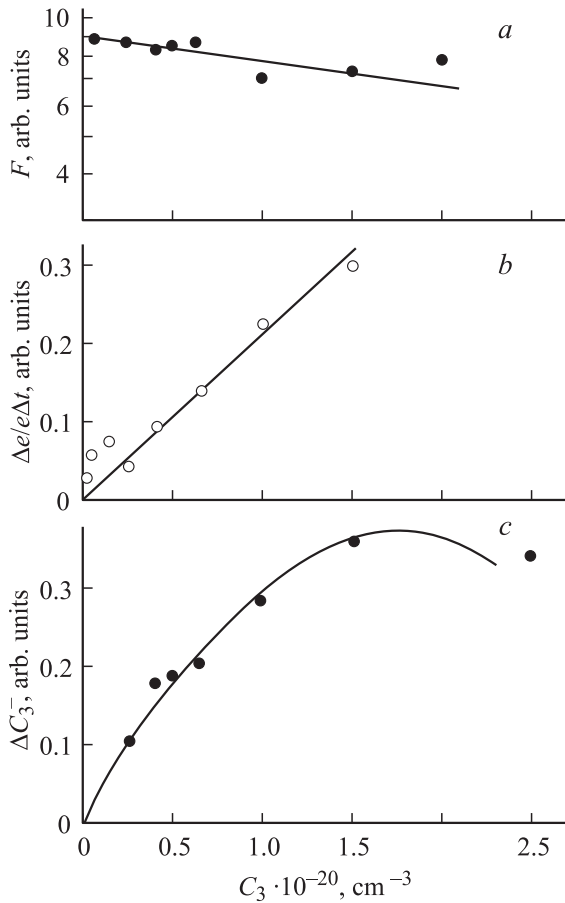
$$\ln \frac{e}{Iat} = - \left[ \frac{1}{2} t(bl + k) + k\tau \right] - VC_3. \quad (12)$$

Отсюда следует, что величина эффективного объема захвата  $V$  может быть найдена из зависимостей рис. 2, 3 путем представления их в координатах  $\ln n/n_0 = f(C_3)$ , где  $n, n_0$  — концентрация ПМЦ в активированном стекле, содержащем  $\text{Eu}^{3+}$  в концентрации  $C_3$ , и неактивированном стекле соответственно (рис. 5). Из рис. 5 видно, что полученные экспериментальные данные хорошо удовлетворяют линейным зависимостям в указанных координатах, причем изменение тангенса угла наклона прямых (сплошные кривые) отражает увеличение значения эффективного объема захвата с увеличением интервала времени, в течение которого эти образцы находились после прекращения облучения при комнатной температуре до проведения измерений. Эффективный объем захвата  $V$  составляет  $(5.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-21}$   $\text{cm}^3$  при  $t = 7.2 \cdot 10^3$  s,  $\tau = 0$ .

Параметры  $p$  и  $k$  характеризуют перенос носителей от центров  $\text{PO}_3^{2-}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  и процесс термического обесцвечивания  $\text{PO}_3^{2-}$  соответственно. Значения этих параметров могут быть найдены, исходя из следующего.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности ЭПР поглощения центров  $\text{PO}_3^{2-}$  от концентрации ионов трехвалентного европия, построенная в координатах  $\ln n/n_0 = f(C_3)$ , в образцах, облученных различными дозами. Для образца, облученного до дозы  $10^6$  rad, длительность выдержки при  $T = 300$  K после прекращения облучения составила: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4) и 12 days (5) — сплошные кривые. Доза облучения:  $10^5$  (6),  $2 \cdot 10^5$  (7),  $2 \cdot 10^6$  (8),  $6 \cdot 10^6$  (9),  $1.5 \cdot 10^7$  (10) и  $2.5 \cdot 10^7$  rad (11). Штриховые кривые — данные получены в день облучения. Точки — эксперимент, прямые построены согласно (1) для определения  $V$ .



**Рис. 6.** Концентрационные (по  $\text{Eu}^{3+}$ ) зависимости: доли центров  $\text{PO}_3^{2-}$ , остающихся в образцах, после их выдержки при  $T = 300\text{ K}$  в течение 6 дней после прекращения облучения; точки — эксперимент, прямые построены согласно (13) для определения параметров  $p$  и  $k$  (a); относительной скорости изотермического обесцвечивания центров  $\text{PO}_3^{2-}$ ; точки — эксперимент, прямые построены согласно (14) для определения параметров  $p$  и  $k$  (b); изменения концентрации центров  $\text{Eu}^{3+}$  по истечении 6 дней после прекращения облучения, точки — эксперимент, кривая — расчет по (11 a) (c).

С помощью (7) найдем долю центров, остающихся в стекле после выдержки образца в течение времени  $\tau$  при температуре 300 K после прекращения облучения

$$F = \frac{e_\tau}{e_{\tau=0}} = \exp[-(k + pC_3)\tau]. \quad (13)$$

Из данных рис. 6, a значения параметров для  $\tau = 6\text{ days}$  равны  $k = 1.9 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ ,  $p = 2.6 \cdot 10^{-27}\text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Значения указанных параметров могут быть найдены также из выражения

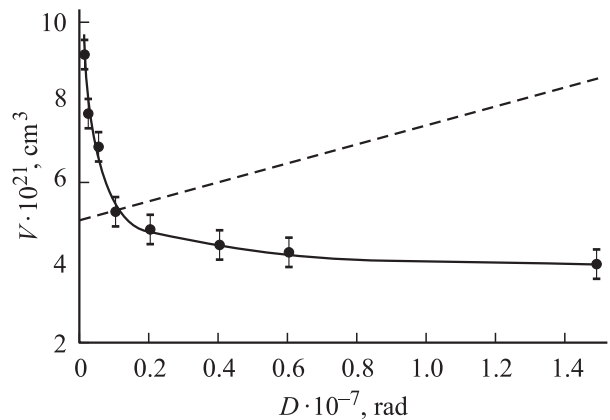
$$-\left(\frac{1}{e} \frac{de}{dt}\right) = pC_3 + k, \quad (14)$$

полученного путем дифференцирования уравнения (7) и представляющего собой относительное уменьшение

концентрации  $\text{PO}_3^{2-}$  центров. По результатам измерений, проведенным в день облучения с интервалом времени 9 h (рис. 6, b), видно, что относительная скорость изотермического обесцвечивания увеличивается с концентрацией активатора. Полученные значения соответствуют  $k = 5.8 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ ,  $p = 4.7 \cdot 10^{-26}\text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Уменьшение параметра  $p$  при увеличении времени выдержки образцов после прекращения облучения при 300 K  $\tau$  означает, что в первые моменты времени осуществляется перенос от центров  $\text{PO}_3^{2-}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  электронов, характеризующихся большими значениями  $p$ . Аналогичное рассуждение может быть проведено и для  $k$ .

Значение объема захвата  $v_3$ , полученное из (10) с учетом найденных параметров, составляет  $5.1 \cdot 10^{-21}\text{ cm}^3$ . Расхождение между величинами  $p$  и  $k$ , найденными двумя способами, не оказывает существенного влияния на значение параметра  $v_3$ .

Перейдем к рассмотрению дозных зависимостей ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$ . Оказалось, что представление данных рис. 2, a в виде зависимости концентрации центров  $\text{PO}_3^{2-}$  от введенной концентрации европия в координатах  $\ln n/n_0 = f(C_3)$  приводит к линейному характеру зависимости даже для доз, превышающих  $2 \cdot 10^6\text{ rad}$  (штриховые кривые на рис. 5), что позволяет вычислить зависимость эффективного объема захвата  $V$  от дозы облучения. Из рис. 7 видно, что с увеличением дозы облучения значения  $V$  уменьшаются. В то же время анализ уравнений (7)–(10) приводит к существенно другим результатам. Подстановка в (10) вычисленных значений параметров  $p$ ,  $k$  для  $\tau \approx 0$  и  $t = 10^4\text{ s}$  (дозы  $10^6\text{ rad}$ ) позволило получить кривую, отмеченную штриховой линией рис. 7. Наблюдаемое расхождение между экспериментальной (сплошная кривая) и расчетной (штриховая кривая) дозными зависимостями рис. 7, по-видимому, объясняется отсутствием учета зависимости параметра  $v_3$  от длительности облучения. Таким образом, строгое описание экспериментальных данных в рамках уточненной модели требует учета эффекта уменьшения параметра  $V$  ( $v_3$ ) с увеличением длительности облучения.



**Рис. 7.** Зависимость эффективного объема захвата от дозы облучения. Сплошная кривая — эксперимент, штриховая — расчет по (10).

Рассмотрим роль процессов, связанных с радиационным восстановлением  $\text{Eu}^{3+}$ . Из рис. 3, *a* и *b* видно, что с увеличением концентрации европия  $\text{Eu}^{3+}$  скорость изотермического обесцвечивания центров  $\text{PO}_3^{2-}$  увеличивается, а центров  $\text{Eu}^{(3+)-}$  падает. Приращение концентрации ионов, находящихся в принудительном валентном состоянии  $\text{Eu}^{(3+)-}$ , после прекращения облучения за время  $\tau$  в зависимости от введенной концентрации европия  $\text{Eu}^{3+}$  описывает уравнение (11а). Подстановка параметров  $v_3$  и  $p, k$  для  $\tau = 6 \text{ days}$  позволяет рассчитать кривую, которая представлена на рис. 6, *c* (параметр  $a$  найден из оценки радиационного выхода центров в [27]). Рисунок показывает, что наблюдается в целом удовлетворительное согласие теоретического расчета с экспериментом.

Остановимся на рассмотрении дозной зависимости центров  $\text{Eu}^{(3+)-}$ . Как видно из рис. 2, *b*, кривая накопления ПМЦ имеет слабо выраженный максимум в области доз  $6 \cdot 10^6 \text{ rad}$  для концентрации европия  $C_3 = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ ion/cm}^{-3}$  (кривая 3), с уменьшением концентрации  $C_3$  максимум становится более пологим или совсем исчезает, что согласуется с анализом выражения (11) при условии постоянства значения  $v_3$ . Одним из условий существования максимума зависимости  $C_3^-(t)$  (11) является выполнение соотношения  $(sI - bI - pC_3 - k) > 0$ . Более сильным является неравенство  $s > b$ , т.е. эффективность распада вследствие рекомбинации центров  $\text{Eu}^{(3+)-}$  должна быть выше, чем центров  $\text{PO}_3^{2-}$ . Этот вывод согласуется с предположением о протекании интенсивного процесса рекомбинации  $\text{Eu}^{(3+)-}$ , сделанным выше, при рассмотрении дозных зависимостей центров  $\text{PO}_4^{2-}$ . Проведение более точной оценки требует учета существования распределения величины параметра объема захвата, что заслуживает отдельного исследования.

Представляет интерес уточнить физический смысл параметра объема захвата. На наш взгляд, целесообразно определить объем захвата таким образом: при попадании в него иона активатора либо предшественника центра захвата (в отсутствие активатора) происходит захват последними свободного носителя, так что с увеличением дозы облучения объем захвата данного носителя должен уменьшаться при возрастании общего количества свободных носителей. Именно это и происходит (рис. 7) при изменении дозы от  $10^5$  до  $(2-4) \cdot 10^6 \text{ rad}$ : уменьшение параметра  $v_3$  превалирует над ростом выражения  $p\tau + \frac{1}{2}p\tau$  в (10). Если распространить выражение (10) на случай доз свыше  $2 \cdot 10^6 \text{ rad}$ , что оправдано с точки зрения хорошего согласия экспериментальных данных рис. 5 и расчетов по (10), значение  $V = 4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ , найденное как предельно минимальное при дозах, превышающих  $6 \cdot 10^6 \text{ rad}$  на рис. 7, по-видимому, может рассматриваться в качестве характеристики матрицы стекла. Предполагая, что объем взаимодействия иона активатора и носителя заряда можно представить в форме сферы, объему может быть сопоставлен ха-

рактерный линейный параметр-радиус шара, равный  $R = (10.7 \pm 0.3) \text{ \AA}$ .

Известно, что в стекле могут реализоваться два крайних случая значений линейного параметра. В первом случае параметр  $R$  — радиус сферы захвата — может достигать значений, соответствующих сотням ангстрем, что, согласно [28,29], реализуется в стекле при наличии сегрегации активатора — повышенной локальной концентрации активатора в полярных микрообластях. Другой крайний случай соответствует половине минимального межионного расстояния для ионов РЗЭ в сферических комплексах и составляет несколько ангстрем. Например, для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  в фосфатном стекле  $R_{\text{min}}$  равен соответственно 5.1 и 5.6  $\text{ \AA}$  [30]. Полученное промежуточное значение  $R$  в рассматриваемом случае по сравнению с указанными выше значениями радиусов захвата может быть объяснено частичной сегрегацией активатора.

Известно [31,32], что в щелочных стеклах существует два типа структурных полиэдров: малополярные сеткообразующие, в рассматриваемом случае  $[\text{PO}_4]$ , и сильнополярные, такие как  $[\text{PO}_4]^{-n}$ , где  $n$  — величина заряда на полиэдре. Появление полярного полиэдра определяется наличием модификатора. Изучение влияния модификаторов на спектроскопические свойства активатора в таких стеклах показало, что последний связан с полярными полиэдрами [31]. Явление избирательного вхождения активатора, обуславливающее его повышенную по сравнению со среднестатистической концентрацию в полярных микрообластях, получило название „сегрегация активатора“ [32]. Сегрегационные явления в фосфатных стеклах состава, близкого к изучаемому, при изменении содержания компонентов матрицы не наблюдались [33]. В то же время возможность их протекания сохраняется, так как подчеркивается в [33], ионы активатора исходно (в расплаве) могут образовывать области, соответствующие по составу метафосфату РЗЭ. Трудно учитываемым фактором является распределение микрообластей по размерам, однако увеличение плотности стекол в процессе отжига позволяет предполагать уменьшение средних расстояний активатор–лиганд в процессе ассоциации мелких областей. Наличие областей неоднородности может служить причиной отклонения характера распределения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в стекле от случайного, что и приводит к наблюдаемым значениям  $R$ . Не исключено, что объем захвата, в частности, его минимальное значение, можно рассматривать в качестве характеристики распределения ионов активатора в матрице стекла.

## 4. Заключение

Получены кривые накопления и распада радиационных ПМЦ в активированных европием фосфатных стеклах. Показана возможность пострадиационного переноса электронов от ПМЦ  $\text{PO}_3^{2-}$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$ . Интерпретация результатов в рамках модели объема захвата проде-

монстрировала зависимость параметра объема захвата от дозы облучения. Предложено рассматривать объем захвата в качестве характеристики распределения ионов активатора в матрице стекла.

Автор выражает благодарность Г.О. Карапетяну за полезное обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] А.А. Воробьев. Центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах. Томский ун-т, Томск (1968). 390 с.
- [2] В.М. Сюткин, А.В. Дмитриук, В.А. Толкачев. Физика и химия стекла **17**, 2, 273 (1991).
- [3] В.М. Сюткин, А.В. Дмитриук, В.А. Толкачев. Физика и химия стекла **18**, 3, 66 (1992).
- [4] Y. Kawamoto, K. Ogura, M. Shojiya, M. Takahashi, K. Kadono. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 9711 (1998).
- [5] T. Bocharova, G. Karapetyan, A. Mironov, N. Tagil'tseva. *Phosphorus Research Bulletin* **13**, 87 (2002).
- [6] Д.Г. Галимов, Г.О. Карапетян, Д.М. Юдин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **5**, 8, 1386 (1969).
- [7] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, Ю.Л. Шелехин. Физика и химия стекла **11**, 2, 233 (1985).
- [8] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, Н.О. Тагильцева, В.Д. Халилев. Неорган. материалы **38**, 12, 1525 (2002).
- [9] Т.В. Бочарова. Неорган. материалы **40**, 10, 1 (2004).
- [10] А.В. Дмитриук, Н.Д. Соловьева, Н.Т. Тимофеев. Физика и химия стекла **19**, 1, 33 (1993).
- [11] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [12] Г.О. Карапетян, А.И. Шерстюк, Д.М. Юдин. Оптика и спектроскопия **22**, 3, 443 (1967).
- [13] V. Berger, G. Vignaud, R. Olazcuaga, M. Zahir. *J. Non-Cryst. Sol.* **54**, 1–2, 113 (1983).
- [14] H. Hosono, H. Abe, H. Kawazoe. *J. Non-Cryst. Sol.* **71**, 1–3, 261 (1985).
- [15] Н.Н. Вильчинская, А.В. Дмитриук, Е.Г. Игнатъев, Г.Т. Петровский, О.Ч. Савина. ФТТ **26**, 3, 825 (1984).
- [16] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, О.А. Ящуржинская. Физика и химия стекла **11**, 6, 677 (1985).
- [17] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, Н.О. Тагильцева, В.Д. Халилев. Неорган. материалы **37**, 8, 1010 (2001).
- [18] Я.Г. Клява. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Зинатне, Рига (1988). 320 с.
- [19] J.S. Stroud. *J. Chem. Phys.* **43**, 7, 2442 (1965).
- [20] J.S. Stroud. *J. Chem. Phys.* **37**, 4, 836 (1962).
- [21] E.G.S. Paige. *Phil. Mag.* **2**, 19, 864 (1957).
- [22] P.W. Levy. *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 8, 389 (1960).
- [23] С.М. Бреховских, Л.М. Ланда. Стеклообразное состояние. Наука, Л. (1971). С. 226.
- [24] В.П. Чистяков. Курс теории вероятности. Наука, М. (1978). 224 с.
- [25] Д.Г. Галимов, Г.О. Карапетян, Г.Т. Петровский, Г.А. Цурикова, Д.М. Юдин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **5**, 10, 1807 (1969).
- [26] В.И. Арбузов. Физика и химия стекла **19**, 3, 410 (1993).
- [27] Т.В. Бочарова, Г.О. Карапетян, Н.В. Ремизов. Воздействие ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы. Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ. Кемеровский ун-т, Кемерово (1986). Ч. 2. С. 12.
- [28] W.W. Wargin, G.O. Karapetjan. *Glastechnische Berichte* **32**, 11, 443 (1959).
- [29] Е.Г. Игнатъев, Г.О. Карапетян, Л.В. Максимов. Оптические и спектральные свойства стекол. Тез. докл. III Всесоюз. симп. ГОИ, Л. (1974). С. 182.
- [30] А.Г. Аванесов, Т.Т. Басиев, Ю.К. Воронько, Б.И. Денкер, Г.В. Максимова, В.А. Мызина, В.В. Осико, В.С. Федоров. ЖЭТФ **84**, 3, 1028 (1983).
- [31] Е.И. Галант, Г.О. Карапетян. Стеклообразное состояние. Тр. V Всесоюз. совещ. Наука, Л. (1971). С. 60.
- [32] А.В. Дмитриук, Г.О. Карапетян, Л.В. Максимов. ЖПС **22**, 1, 153 (1975).
- [33] В.А. Анисимов, А.В. Дмитриук, Г.О. Карапетян, Л.В. Максимов. Стеклообразное состояние. Наука, Л. (1983). С. 62.