

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

МАЛЬЧУКОВА Евгения Валерьевна

**СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ
ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ**

01.04.07. — физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант
доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель наук РФ
А. И. Непомнящих

Иркутск, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I. ПРИМЕНЕНИЕ СТЕКОЛ ПРИ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА (ОЯТ) И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (РАО).....	17
1.1. Химическая устойчивость отвержденной формы отходов.....	19
1.2. Радиационные эффекты в остеклованных РАО.....	21
1.3. Радиационные свойства многокомпонентных оксидных стекол.....	26
1.3.1. Структура алюмоборосиликатного стекла.....	26
1.3.2. Типы радиационных дефектов алюмоборосиликатного стекла.....	29
1.3.3. Структурная эволюция облученного алюмоборосиликатного стекла.....	33
Основные выводы.....	37
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ.....	39
2.1. Композиция алюмоборосиликатного стекла и его синтез.....	39
2.1.1. Допирование редкоземельными (РЗ) ионами	41
2.1.2. Допирование РЗ ионами двух типов.....	44
2.1.3. Допирование ионами переходных металлов (ПМ).....	45
2.2. Экспериментальная техника.....	45
2.2.1. β -облучение.....	45
2.2.2. Установка для измерения спектров электронного парамагнитного резонанса и методика измерений.....	47
2.2.3. Установка для измерения спектров комбинационного рассеяния и методика измерений.....	48
2.2.4. Люминесцентные измерения.....	49
Приложение. Интенсивность электронного пучка, прошедшего через стекло, как функция энергии электронов и толщины образца.....	53
ГЛАВА III. МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	54
3.1. Оптические и структурные свойства оксидных стекол, допированных ионами переходных металлов.....	54
3.1.1 Структурная эволюция стекол, допированных ионами Cr, подвергнутых действию ионизирующего излучения	57
3.1.2. Образование молекулярного кислорода в облученных алюмоборосиликатных стеклах.....	64

3.1.3. Модификации в локальном окружении ионов Mn, внедренных в алюмоборосиликатное стекло, под действием облучения.....	66
Основные выводы.....	71
ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.....	
<i>Самарий</i>	74
4.1. Влияние γ , β -облучения на оптические свойства и структурные изменения алюмоборосиликатных стекол.....	76
4.2. Фототермостимулированная перезарядка ионов Sm^{2+} в алюмоборосиликатных стеклах.....	93
<i>Гадолиний</i>	100
4.3. Люминесценция алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Gd^{3+}	101
4.4. Влияние β -радиации на структурные модификации Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла.....	112
а) влияние концентрации Gd_2O_3 на структуру стекла.....	113
б) дозовый эффект.....	113
<i>Европий</i>	116
4.5. Спектроскопическое исследование ионов Eu^{3+}	117
а) концентрационный эффект.....	119
б) дозовый эффект.....	120
4.6. Образование Eu^{2+} ионов в необлученных и β -облученных алюмоборосиликатных стеклах	124
4.6.1. Механизмы восстановления ионов Eu^{3+} в алюмоборосиликатном стекле.....	133
<i>Церий</i>	137
4.7. Люминесцентные свойства ионов церия в АБС стекле.....	138
4.8. Структурные модификации в облученном АБС стекле, допированном ионами церия.....	144
<i>Неодим</i>	149
4.9. Оптические свойства необлученных и облученных Nd^{3+} -допированных алюмоборосиликатных стекол	150
4.10. Изменения в структуре Nd^{3+} -допированного АБС стекла под действием облучения.....	153
4.11. Влияние РЗ элементов на радиационную стойкость АБС стекла.....	158
4.11.1. Влияние примесей РЗ ионов на образование радиационных дефектов и структурные модификации в β -облученных АБС стеклах.....	159

Основные выводы.....	164
ГЛАВА V. МНОГООБРАЗИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ОКРУЖЕНИЙ РЗ ИОНОВ В АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ.....	
<i>Самарий</i>	170
<i>Гадолиний и Европий</i>	175
<i>Церий</i>	193
а) Ламповое возбуждение.....	193
б) Лазерное возбуждение.....	198
<i>Неодим</i>	202
Основные выводы.....	210
ГЛАВА VI. ВЛИЯНИЕ СОДОПАНТОВ РЗ ИОНОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА АБС СТЕКЛА.....	
6.1. Влияние содопирования (Sm,Gd-ионы) на структурные модификации АБС стекла.....	211
6.1.1. ЭПР спектры.....	213
6.1.2. Эволюция радиационно-наведенных дефектов.....	215
6.1.3. Спектры комбинационного рассеяния.....	217
6.1.4. Спектроскопическое исследование.....	219
6.2. Изменение структурных и оптических свойств АБС стекла в присутствии Sm,Еu содопантов.....	224
6.2.1. ЭПР спектры.....	226
6.2.2. Образование радиационных дефектов.....	236
6.2.3. Спектроскопическое исследование.....	231
Основные выводы.....	235
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	237
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	241

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Воздействие ионизирующей радиации (ионизирующего излучения (ИИ)) на твердые диэлектрики изучается вот уже более полувека. Исследование процессов взаимодействия заряженных частиц со стеклом представляет огромную важность в связи с проблемой радиационной стойкости материалов. Процессы взаимодействия ИИ со стеклом занимают особое место в ядерной энергетике, поскольку определяют стабильность и долговечность стеклянных матриц, предназначенных для иммобилизации продуктов распада отработанного радиоактивного ядерного топлива, в условиях их длительного хранения. «Будущее» отвержденных радиоактивных элементов определяется способностью материала, в который они помещены, связывать и удерживать в виде твердых растворов большое число радионуклидов в течение длительного (по геологическим масштабам) времени и надежно изолировать их от проникновения в окружающую среду. В настоящее время многокомпонентное боросиликатное стекло сложного состава (ядерное стекло) представляется практически идеальным материалом для интеграции различных химических элементов, содержащихся в ядерных отходах. При этом весьма важна проблема влияния внутренней радиоактивности материалов (само-радиации) на долговременные характеристики ядерных отходов, т.к. в течение нескольких сотен лет после захоронения остеклованные отходы будут подвержены воздействию спектра радиации. Переданная твердому телу энергия расходуется на разрыв межмолекулярных связей и смещение атомов, в результате возникают вакансии, междоузельные атомы, свободные электроны, дырки и валентно ненасыщенные координационные группы. Аккумулирующиеся в остеклованных отходах радиационные эффекты, приводящие к структурным и химическим изменениям на атомном уровне, могут стать причиной изменения объема, запасенной энергии, твердости и изломостойкости стекла, а также скорости выщелачивания, что необходимо учитывать при размещении ядерных отходов. В связи с этим моделирование эффектов само-радиации и их последствий в ядерных

стеклах упрощенной композиции (модельные стекла) является актуальной научной и практической задачей. В диссертации предлагаются способы решения данной проблемы на основе исследований автора и анализа известных данных. Экспериментально исследованный аспект последствий облучения был соотнесен с результатами численного моделирования (методом молекулярной динамики) влияния ядер отдачи на структуру модельных ядерных стекол и структурных изменений, наведенных облучением тяжелыми частицами. Главное внимание уделено изучению структурных модификаций модельного стекла при усложнении его композиции (допирование ионами переходных металлов (ПМ) и ионами редкоземельных (РЗ) элементов) и их эволюции под действием внешнего облучения (β -излучение).

Известно, что воздействие ионизирующего излучения приводит к структурным изменениям ядерных стекол, что меняет физико-химические свойства хранящегося материала и оказывает влияние на условия хранения высокоактивных отходов (ВАО) [1]. Цикл исследований по изучению структурной эволюции модельных ядерных стекол упрощенной композиции (силикатных, алюмо- и боросиликатных) был проведен доктором В.Boizot и его группой при изучении влияния различных видов ИИ (α , β , γ) на образование собственных радиационных дефектов стекла, модификацию структуры кремний-кислород-образующего каркаса [2,3], а также на явление полищелочного эффекта (mixed-alkali effect — MAE)[4,5].

Автор данной работы продолжила исследования, проведя усложнение модельной алюмоборосиликатной (АБС) матрицы стекла внедрением ионов переходных металлов (ПМ) и редкоземельных (РЗ) элементов. Следует отметить, что, с одной стороны, переходные и/или редкоземельные элементы должны быть остеклованы сами по себе (витрифицированы), первые, в силу своей токсичности, а вторые, как продукты распада радиоактивных элементов при хранении ВАО [6,7]. С другой стороны, структурные изменения, происходящие в реальных ядерных стеклах, могут быть смоделированы путем включения переходных или редкоземельных ионов в упрощенные стекольные матрицы для определения

модификаций в их окружении, а также их влияния на структуру (сетку) стекла [7-10]. В то время как переходные металлы токсичны сами по себе [7], редкоземельные элементы не радиоактивны и легко могут быть рассмотрены как суррогаты актиноидов (из-за схожих химических и физических свойств) во время разработки стекольных матриц, предназначенных для помещения и хранения ВАО [9-11].

Исследования алюмоборосиликатных стекол, допированных ПМ и РЗ ионами, показали, что ионизирующее излучение ведет к восстановительному процессу этих элементов [12-21]. После воздействия радиации наблюдались не только сосуществование различные валентных состояний для допирующих ионов, но и наличие различных положений, которые эти ионы могут занимать в структуре алюмоборосиликатного стекла. Так, например, в стеклах, допированных гадолинием (Gd), действие радиации ведет к увеличению числа ионов Gd, расположенных в позициях стеклообразователя, что приводит к упрочению связей между ионами, составляющими структуру стекла и увеличению прочности стекольной матрицы [15]. Обнаружение различных окружений РЗ ионов (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+}) в алюмоборосиликатных стеклах, подвергнутых ионизирующей радиации, позволяет заключить, что при помощи облучения можно контролировать положение допирующего иона в структуре стекла, т.е. структуру и число ближайших соседей редкоземельного иона. Также, было обнаружено, что структурные изменения при дозах выше 10^9 Гр (создание точечных дефектов, уплотнение структуры стекла и увеличение степени полимеризации) уменьшаются с увеличением концентрации допирующих РЗ ионов вплоть до полного исчезновения, как в случае допирования переходными металлами. Такое влияние на структурные модификации связывается с относительной стабильностью различных окислительно-восстановительных состояний допирующих ионов. Например, структурные изменения облученных алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Gd или Nd, в которых восстановительные процессы РЗ ионов либо незначительны, либо совсем отсутствуют, уменьшаются, но не блокируются с ростом

концентрации РЗ ионов [15,16]. Напротив, в присутствии сильного восстановительного процесса РЗ ионов изменения в структуре алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Се или Sm, менее заметны [16,21]. Более того, принимая во внимание тот факт, что реальные комплексные ядерные стекла часто содержат смесь из РЗ ионов, влияние содопантов как на структуру стекла, так и на люминесцентные характеристики оксидных стекол исследовалось в зависимости от соотношения концентраций допирующих ионов.

Цель диссертационной работы — определить связь между изменениями в структуре модельного ядерного стекла упрощенной композиции и окислительно-восстановительными процессами, происходящими в ПМ и РЗ-допированных и содопированных оксидных стеклах под действием ИИ, а также установить универсальные закономерности их поведения под действием внешнего β -излучения в зависимости от природы и количества допирующих ионов. Основное внимание уделялось следующим задачам:

- систематическое исследование структурной эволюции β -облученных оксидных стекол, допированных переходными и редкоземельными элементами, в зависимости от их концентрации и дозы облучения;
- определение роли собственных дефектов алюмоборосиликатной (АБС) матрицы в излучении и процессах переноса энергии;
- исследование влияния РЗ ионов на структуру образованных при облучении радиационных дефектов и их взаимодействия между собой;
- анализ многообразия структурных положений РЗ ионов в исходных и облученных стеклах, а также их изменения под действием ионизирующего излучения;
- исследование влияния зарядовых преобразований ионов ПМ и РЗ элементов и на создание точечных дефектов, и на модификации в структуре оксидных стекол, подвергнутых высоким дозам ионизирующего излучения;
- изучение эффекта допирования двумя РЗ ионами с различной окислительно-восстановительной способностью на структурные модификации

исходных и облученных алюмоборосиликатных стекол, а также на изменения в локальном окружении РЗ ионов.

В основе диссертации лежат результаты 10-летнего изучения поведения модельных ядерных стекол для иммобилизации высокорadioактивных отходов. За это время были исследованы более 500 образцов, синтезированных и подвергнутых облучению высокоэнергетическими электронами на ускорителе Ван де Граафа в лаборатории облученных сред (LCI, Ecole Polytechnique, Франция). Изучены их микроструктурные свойства и поведение при облучении и введении актинидных суррогатов (РЗ элементы). Проанализированы сотни спектров ЭПР, комбинационного рассеяния и люминесценции. В этих исследованиях диссертант являлся основным исполнителем.

Научная новизна.

Синтезирован новый класс боросиликатных стекол упрощенной композиции (5 оксидов), воспроизводящих структуру многокомпонентного ядерного стекла, используемого для утилизации радиоактивных отходов.

Разработаны методики моделирования поведения реальных ядерных отходов путем изучения электронных процессов, индуцированных внешним β -облучением.

Установлено, что допирование ионами ПМ так же, как и РЗ ионами приводит к ограничению структурных модификаций в матрице модельного оксидного стекла.

Выявлено разнообразие положений ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} в структуре алюмоборосиликатного стекла: под действием β -облучения происходит их перераспределение между двумя положениями, характеризующихся сильным и слабым полями окружающих лигандов.

Сформулированы критерии выбора концентраций содопантов в содопированных РЗ ионами алюмоборосиликатных стеклах для повышения радиационно-оптической стойкости стеклянной матрицы.

Полученные результаты представляют фундаментальную основу для практических решений в области обращения с актинидсодержащими отходами ядерного топливного цикла.

Практическая значимость. Модельные оксидные стекла упрощенной композиции, допированные редкоземельными ионами, обладают высокой радиационной стойкостью, обуславливающей использование их реальных многокомпонентных аналогов при утилизации отходов атомной промышленности. В отличие от уже известных матриц, они включают, помимо актинидов, и другие компоненты отходов — продукты деления. По устойчивости при воздействии радиации такие матрицы не уступают имеющимся материалам или их превосходят. Практическая ценность предлагаемого решения состоит также в том, что дорогостоящие компоненты (редкие земли, цирконий) находятся в самих отходах.

Диссертант является соавтором двух заявок на патенты на получение консервирующих матриц для иммобилизации высокоактивных актинидных отходов (№ 2014137630 и № 2014137633 от 18.09.2014).

Проведенные исследования отвечают задачам, изложенным в «Основах государственной политики в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности Российской Федерации на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу», и сформулированным в Федеральной целевой программе "Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года" (утверждена постановлением Правительства Российской Федерации №605 от 6 октября 2006 года).

Достоверность и обоснованность. Защищаемые научные положения и выводы базируются на результатах экспериментов и проведенных расчетов, достоверность которых обеспечивается использованием современных и апробированных экспериментальных методик, статистическим характером экспериментальных исследований, анализом погрешностей измерений, применением современных аттестованных компьютерных математических программ.

Автор защищает:

1. Для облученных алюмоборосиликатных стекол, допированных переходными ионами (как d-, так и f-элементов), характерно уменьшение структурных модификаций стекла (степени полимеризации и уплотнения оксидной матрицы) при увеличении концентрации допирующих ионов. В случае допирования d-ионами в концентрациях свыше 0.2 мол. % радиационные изменения в структуре полностью блокируются; внедрение ионов лантаноидов приводит лишь к их значительному ограничению. Особенности эволюции алюмоборосиликатных стекол под действием облучения в зависимости от допирующей добавки обусловлены различием окислительно-восстановительных потенциалов и реакционной способности d- и f-элементов.

2. Подвижность щелочного металла, занимающего положение модификатора, может быть значительно снижена внедрением в матрицу алюмоборосиликатного стекла ионов переходных металлов и редкоземельных элементов и подавлением, вследствие этого, процесса создания собственных радиационных дефектов. Поскольку «неправильные» угол и длина связи препятствуют установлению нормальной химической связи с соседними стеклообразующими атомами, прекурсоры радиационных дефектов локализуются в окружении щелочного иона и активируют его миграцию под действием ионизирующего излучения.

3. РЗ ионы находятся в структуре алюмоборосиликатного стекла в высоко- и низкосимметричных положениях, подверженных влиянию сильного и слабого поля окружающих лигандов, соответственно. Увеличение количества высокосимметричных позиций РЗ ионов под действием облучения обусловлено миграцией щелочного иона, находящегося в позиции зарядового компенсатора, из окружения РЗ иона, локализованного в низкосимметричном положении.

4. В отличие от других РЗ элементов ионы Gd^{3+} проявляют низкую растворимость в алюмоборосиликатном стекле, занимают структурные позиции в боратном окружении и обнаруживают тенденцию к образованию магнитных

кластеров, количество которых увеличивается с ростом концентрации гадолиния в матрице.

5. Локальные окружения РЗ ионов, восстановленных в процессе высокотемпературного синтеза стекла на воздухе, и под действием облучения, идентичны и характеризуются одинаковыми координационными числами. Наблюдаемые различия в излучении восстановленных РЗ ионов, связаны не с перестройкой их ближайшего окружения, а с различным вкладом в общее излучение отдельных РЗ центров свечения.

Апробация работы. Ход и результаты исследования на разных его этапах докладывались соискателем и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах: 10th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL' 99) (Osaka, Japan, 1999); International Workshop «Medical Application of Scintillators» (Irkutsk, 2000); 1st International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials (Tomsk, 2000); 6th International Conference on Inorganic Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications (Chamonix, 2001); 7th International Conference on Inorganic Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications (Valence, Spain, 2003); 12-й международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-12) (Томск, 2003); Школе-семинаре молодых ученых (Иссык-куль, 2004); Международной конференции по вакуумному ультрафиолету (Иркутск, 2005); The 10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2006) (Milan, Italy, 2006); XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Irkutsk, Russia, 2007); 14-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-14) (Томск, 2009); 3rd International Workshop on Photoluminescence in rare-earth: photonic materials and devices (Florence, Italy, April 28-30, 2010); 12-й Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2010); 15-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-15) (Томск, 2012); 3rd International Conference on RARE EARTH

MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications (Poland, Wroclaw April-May, 2013); 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-17) (Finland Helsinki June-July, 2013); X-й Конференции и IX-й Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний-2014) (Иркутск, 2014); 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014) (13-18 July, 2014 Wroclaw, Poland).

Связь с научными программами. Работа проводилась в рамках научно-исследовательских программ "Loi Bataille" (1991-2006) и VESTALE, финансируемых Французским Комиссариатом по Атомной Энергии в сотрудничестве с EDF, AREVA, ANDRA, связанных с государственным управлением по утилизации ВАО.

Публикации. Основные положения диссертационного исследования изложены в опубликованных научных статьях и сборниках научных трудов (26 наименований, из них 17 статей в журналах, рекомендуемых ВАК): Список работ, опубликованных по теме диссертации, в том числе, из списка ВАК РФ

1. Malchukova E. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses /E. Malchukova, B.Boizot // J.Rare Earths. – 2014. – Vol.32, №3. – P. 217-220.
2. Malchukova E. Divalent europium in β -irradiated aluminoborosilicate glass/E. Malchukova, B.Boizot //J. Am. Ceram Soc. – 2010. – Vol.93, №12. – P. 4005–4007.
3. Malchukova E. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing irradiation/E. Malchukova, B.Boizot // Matter.Res.Bull. – 2010. – Vol.45. – P.1299–1303.
4. Мальчукова Е.В. Люминесценция алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Gd^{3+} /Е.В.Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Т.С.Шамирзаев, Г. Петит // ФТТ . –2010. –Т. 52, Вып. 9. – С.1789-1794.
5. Мальчукова Е.В. Радиационные эффекты в оксидных стеклах, допированных редкоземельными ионами/Е.В.Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Г. Петит // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. –Т.8/2. – С.104-107.

6. Мальчукова Е.В. Спектроскопическое исследование ионов Eu^{3+} в алюмоборосиликатных стеклах/Е.В.Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Г. Петит//Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – Т.8/2. – С.108-111.
7. Malchukova E. Irradiation effects in oxide glasses doped with transition and rare-earth elements/E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2009. – Vol.45. – P. 10701(p1-10).
8. Malchukova E. Effect of Sm-,Gd-co-doping on structural modifications in aluminoborosilicate glasses under β -irradiation/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite //J. Non-Cryst Solids. – 2008. – Vol.354. – P.3592-3596.
9. Malchukova E. β -irradiation effect in aluminoborosilicate glasses: the role of RE codoping (RE = Sm, Gd) /E. Malchukova, B.Boizot // Fiz. Tverdogo Tela. – 2008. – Vol.50. – P.1623-1627.
10. Malchukova E. Optical properties and valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under β -irradiation/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol.353. – P.2397-1402.
11. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Study of structural evolution in Ce- and Nd-doped aluminoborosilicate glasses under β -irradiation/E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // phys. stat. sol. (c). –2007. –Vol.4. –P.1280-1283.
12. Malchukova E. Structural changes of β -irradiated Gd doped aluminoborosilicate glasses/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite // Izvestia Vuzov (Russian Physics Journal). 2006. –Vol.4. –P. 89-92.
13. Malchukova E. β -irradiation effects in Gd doped borosilicate glasses by EPR and Raman spectroscopies/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite // J. Non-Cryst. Solids. –2006. – Vol.352. – P.297-303.
14. Boizot B. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses/ B.Boizot, N.Ollier, F.Olivier, D.Ghaleb, G.Petite, E.Malchukova // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. –2005. –Vol.240. –P.146-151.
15. Malchukova E. Oxidation of Sm^{2+} in β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses under illumination/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite // J. Lumin. –2004. – Vol.111. –P. 53-59.

16. Malchukova E. Optical properties of pristine and γ -irradiated Sm doped borosilicate glasses/E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A. –2004. –Vol.537. – P. 411-414.
17. Pologrudov V.V. Kinetics decay and electron phototransfer in cerium-doped fluorite/V.V.Pologrudov,E.E. Penzina, E.V.Malchukova // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. –2002. –Vol.486. – P. 443-447.

Материалы конференций

1. Malchukova E. On the question of Eu^{2+} -sites in as-prepared and irradiated aluminoborosilicate glasses/ E. Malchukova, B. Boizot, E. Terukov//in: Book of abstract for 1^{7th} International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014) (13-18 July, 2014 Wroclaw, Poland) P-162.
2. Мальчукова Е.В. /Е.В. Мальчукова, А.И. Непомнящих, Е.И. Теруков // in: Book of abstract for X-й Конференции и IX-й Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний-2014) (7-11 июля, 2014 Иркутск, Россия). С. 149.
3. Malchukova E. Simulation of self-irradiation of simplified nuclear waste glasses: β -radiation effects in RE doped oxide glasses (RE = Eu, Ce)/E.Malchukova, B.Boizot// in: Book of abstract for 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-17) (June-July, 2013 Finland Helsinki) P. 23.
4. Malchukova E. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses /E. Malchukova, B.Boizot // in: Book of abstract for 3rd International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications (April-May, 2013 Poland, Wroclaw) O-5
5. Malchukova E. On the question of variety of RE ions local environments in oxide glasses// E.Malchukova, A.Nepomnyaschich, B.Boizot // in: Book of absatract for 15th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (RPC'15) Tomsk 2012. P.25
6. Malchukova E. Optical and structural properties of irradiated aluminoborosilicate glasses doped with different RE-ions/ E.V. Malchukova, A.I. Nepomnyaschich,

B.Boizot// in: Book of abstract for 12-й школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (LLPh'2010) (Иркутск, 2010). С.15.

7. Malchukova E., Boizot B., Ollier N. Spectroscopic study of Ce^{3+} doped aluminoborosilicate glasses/E.Malchukova, B.Boizot, N.Ollier//3rd International Workshop on Photoluminescence in rare-earth: photonic materials and devices (Florence, Italy, April 28-30, 2010). PRE10-30.

Сборники научных трудов

1. Проблемы спектроскопии и спектрометрии, Вып. 24: сборник статей. – Екатеринбург: УрФУ, 2008. – С. 221-226.

2. Проблемы спектроскопии и спектрометрии, Вып. 19: сборник статей. – Екатеринбург: УрФУ, 2005. – С. 139-156.

Личный вклад автора состоит в том, что выбор направлений исследований, планирование и проведение экспериментов, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулирование научных положений и выводов, которые выносятся на защиту, принадлежит лично автору настоящей работы. Все работы, описанные в диссертации, выполнены автором лично.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, главы аналитического обзора, пяти глав с результатами исследований, заключения и списка цитируемой литературы из 368 наименований. Она имеет общий объем 276 страниц и включает 19 таблиц и 143 рисунка.

ГЛАВА I. ПРИМЕНЕНИЕ СТЕКОЛ ПРИ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА (ОЯТ) И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (РАО)

Энергоснабжение и энергопотребление в глобальных масштабах на душу населения увеличивается с каждым годом и это является одной из главных проблем, с которой будет сталкиваться человечество в ближайшие десятилетия. Энергетический спрос в течение периода до 2030 г. будет ежегодно увеличиваться в среднем на 1,6 % и достигнет почти 16500 млн. т/год нефтяного эквивалента (н.э.), что на 60 % выше показателя 2000 года. Общие мировые потребности в энергии возросли за период с 1970 по 2008 год в 2,5 р. — с 4,64 млрд. т.н.э. В настоящее время производство ядерной энергии обеспечивает чуть меньше 14% мирового электроснабжения и 5,7% общего потребления первичной электроэнергии во всем мире. В этом контексте ядерная энергия является и будет являться источником энергии, необходимой для удовлетворения растущих потребностей развития человечества. Однако отходы любой отрасли промышленности при огромных масштабах производства энергии создают огромную проблему. При этом следует учитывать, что радиоактивные отходы образуются почти на всех стадиях ядерного цикла. Поэтому проблема хранения таких отходов в оптимальных условиях безопасности в течение десятков тысяч лет является важной технологической и научной задачей, исследованием которой занимаются ученые всех стран. «Будущее» продуктов распада отработанного высокоактивного ядерного топлива определяется способностью матрицы, в которую они помещены, связывать и удерживать в виде твердых растворов большое число радионуклидов в течение длительного (по геологическим масштабам) времени и надежно изолировать их от проникновения в окружающую среду до полного распада радионуклидов.

Стекло — твердотельное состояние аморфных веществ. Стекла и стабильны, и долговечны. Они характеризуются высокой стойкостью к коррозии в водных средах: природные силикатные стекла со дна океанов за миллион лет

прокорродировали всего на десятую долю миллиметра. Обладают малой восприимчивостью к действию радиации и низкой чувствительностью к изменениям химического состава иммобилизуемых материалов. Стекло удерживает в своем составе почти все элементы таблицы Менделеева, причем не только с высокой, но и малой растворимостью (Ag, Au, Br, Hg, I, N, Pd, Pt, Rh, Ru), вмещая их в виде дисперсной фазы, малых кристаллических или аморфных частичек, окруженных стекломатрицей. Кроме того, остекловывание (витрификация) отходов в три-пять раз уменьшает их объем, следовательно, экономит дорогостоящее место в хранилищах. Напомним, даже самое простое приповерхностное хранение низко- и среднеактивных короткоживущих РАО, например, во Франции стоит €2200 за кубометр.

Для иммобилизации радиоактивных отходов в основном применяются два вида стекол — боросиликатные и фосфатные. Их точный состав в различных странах варьируется и определяется, главным образом, различием в составе отходов. Получаемые стекла с РАО, как боросиликатные, так и фосфатные, исключительно стойкие.

Остеклованные отходы помещаются в специальные хранилища разного типа, в зависимости от категории РАО. Для ВАО от переработки ядерного топлива приемлемо захоронение в глубокие геологические формации, на 500 м и более. Такие хранилища есть только в США и Германии, но и они не предназначены для ВАО. Поэтому остеклованные отходы хранят в сооружениях наземного типа, пока не будут созданы глубинные хранилища для ВАО. Как уже отмечалось, стекло — идеальный материал, который из-за высокой коррозионной стойкости практически не загрязняет грунтовые воды ни химическими, ни радиоактивными токсикантами. Малое количество катионов, выщелачиваемых грунтовыми водами, не способно привести к какому-либо загрязнению таких вод. Этот эффект был подтвержден длительными экспериментами, наблюдениями за остеклованными радиоактивными отходами в природных условиях. Поскольку стекло должно удерживать радионуклиды от сотен до миллионов лет, большое

значение придают разработке моделей коррозии стекла и испытаниям остеклованных отходов в природных условиях.

Стойкость стекол хорошо изучена, но поскольку стекло должно удерживать радионуклиды от сотен до миллионов лет, большое значение придают разработке моделей коррозии стекла и испытаниям остеклованных отходов в природных условиях — так называемым натурным испытаниям. Наибольших успехов в этом добились объединенные коллективы специалистов Франции, США, Великобритании и России. Так, ГУП МосНПО «Радон» проводит многолетнюю программу натурных испытаний остеклованных радиоактивных отходов. Натурные испытания остеклованных отходов в России помогли специалистам США проверить компьютерные модели прогноза поведения отходов. Совместные работы продолжаются: они, в частности, изменили и точку зрения французов на коррозию стекла, которые ранее пренебрегали процессами селективного выщелачивания путем интердиффузии катионов.

1.1. Химическая устойчивость отвержденной формы отходов

Изучением химической стабильности стекла и факторов, на нее влияющих, занимались многие исследовательские коллективы в мире. Однако наибольшее количество опубликованных научных данных по выщелачиваемости и коррозии стекольных матриц представлено учеными Франции [22-28] и США [29-33]. Российские ученые опубликовали результаты исследований, проведенных в сотрудничестве с лабораториями США и Англии [34-36]. Следует отметить, что было достигнуто понимание механизмов коррозии стекла, и, как следствие, были установлены и описаны модели для растворения в типичных средах хранилищ. Однако неопределенность экспериментальных данных, величины исходных параметров в гипотетических моделях должны быть лучше идентифицированы. При этом, очевидно, что как коррозия, так и высвобождение радионуклидов из матрицы ядерного стекла зависит от незначительных вариаций его композиции [37]. Так, было показано, что MW-стекла для ядерных отходов (UK)

действительно ведут себя иначе по сравнению с R7T7-стеклами (Франция) во многом благодаря содержанию магния. Таким образом, несмотря на то, что разработанные модели могут быть применимы для иммобилизации ВАО в Англии, все же начальная и конечная скорости растворения между двумя исследованными матрицами будут различными и в значительной мере могут быть подвержены влиянию выщелачиваемых продуктов и различных вторичных преципитатов. Поэтому, представляется нереальным обобщить модели коррозии для всех боросиликатных стекол, предназначенных для утилизации ВАО: стабильность каждой формы должна быть оценена по отдельности — в присутствии и отсутствии материалов инженерных барьеров (материалов контейнеров). Как правило, скорость выщелачивания радионуклидов определяется сложным процессом, связанным со скоростью проникновения воды к свежим слоям материала, диффузией радионуклидов по поверхности микропор, образующихся при выщелачивании растворимых компонентов, и скоростью обмена образовавшегося в порах раствора с растворителем [38,39]. С течением времени согласно разработанным рядом авторов моделям, скорость выщелачивания снижается [40,41]. Истинное поведение отвержденных отходов при геологическом захоронении будет зависеть от ряда факторов, к которым относятся температура, скорость водообмена, состав грунтовых вод (солесодержание и pH среды) и т.д. [42,43].

Известно, что к изменению структуры и физических свойства стекольной матрицы приводит и самопроизвольный распад радионуклидов, заключенных в стекле. И, следует подчеркнуть, прежде чем начнется деформация ядерного стекла за счет проникновения воды, произойдет изменение его структуры вследствие накопленной дозы радиации (за счет распада некоторых радионуклидов) и выброс в окружающую среду токсичных элементов. Поэтому при создании модели долгосрочного поведения ядерных стекол необходимо четкое понимание влияния радиационных эффектов.

1.2. Радиационные эффекты в остекловываемых РАО

Влияние *внутренней радиоактивности* материалов на долговременные характеристики ядерных отходов является очень важной проблемой, так как в течение нескольких сотен лет после захоронения остеклованные отходы будут подвержены воздействию спектра радиации. Радиация может воздействовать на стабильность стекол посредством индуцированного повреждения твердого тела и образования новых фаз в структуре стекла, что увеличивает подвергаемую воздействию эффективную площадь поверхности. Переданная твердому телу энергия расходуется на разрыв межмолекулярных связей и смещение атомов, в результате возникают вакансии, междоузельные атомы, свободные электроны, дырки и валентно ненасыщенные координационные группы. Радиация также воздействует на воду, воздух и водяной пар, окружающие захороненное стекло, приводя к образованию разнообразных коррозионных радиолитических продуктов, включая азотную и карбоксильную кислоты, перекись водорода и радикалы типа HO^{2-} и O^{2-} . Эти радиолитические продукты влияют на стабильность стекла. Аккумулирующиеся в остеклованных отходах радиационные эффекты, приводящие к структурным и химическим изменениям на атомном уровне, могут стать причиной изменения объема, запасенной энергии, твердости и изломостойкости стекла, а также скорости выщелачивания, что необходимо учитывать при размещении ядерных отходов. Поэтому, ключевой задачей для долговременной иммобилизации ВАО, отходов, содержащих плутоний, и излишков оружейного плутония в стеклах является развитие эффективного моделирования, основанного на научном понимании различных процессов. Радиационные эффекты, определяемые β и α -распадом нуклидов, могут в долговременном масштабе разрушать структуру стекла через воздействие α -частиц, β -частиц, ядер отдачи и γ -излучения на атомы структуры стекла. Эти воздействия разделяются на две категории: *передача энергии электронам (процесс ионизации)* и *передача энергии ядрам (в основном в процессе ядерных столкновений)*. Эффекты радиационных процессов в стеклах сложны, и

существенные недостатки фундаментального понимания этих процессов от атомного до макроскопического уровня ограничивают предсказуемость поведения этих структур. В частности, по этим причинам существующие данные не могут быть экстраполированы на большие дозы, различные температурные режимы или различную композицию стекла.

Источники радиации. Основными источниками радиации стекол, содержащих ВАО, является β -распад продуктов расщепления (например, ^{137}Cs и ^{90}Sr) и α -распад актиноидных элементов (например, U, Np, Pu, Am, and Cm). β -распад производит высокоэнергетические β -частицы, очень низкоэнергетические ядра отдачи и γ -лучи; в то время как α -распад производит энергетические альфа-частицы (4.5-5.5 МэВ), энергетические ядра отдачи (70-100 кэВ) и некоторое количество γ -лучей. Есть также незначительные вклады в излучение от спонтанного расщепления некоторых актинидов. Скорости спонтанного расщепления очень низки и крайне незначительно вносят вклад в общую радиацию. Вообще, β -распад — основной источник радиации в течение первых 500 лет хранения, поскольку происходит благодаря расщеплению короткоживущих продуктов. Из-за больших периодов полураспада актинидов и их дочерних продуктов α -распад в основном доминирует при более длительных временах.

Взаимодействие радиации с твердым телом. β - и α -распад воздействуют на кристаллические материалы через взаимодействия β -, α -частиц, ядер отдачи и γ -лучей. Эти взаимодействия делятся на две категории: передача энергии электронам (ионизация и электронные возбуждения) и передача энергии атомному ядру преимущественно процессами соударений, вовлекающими упругие столкновения (подобно бильярдным шарам). Разделение переданной энергии на электронные возбуждения и упругие столкновения ядер — важный процесс, контролирующий радиационные эффекты. Для β -частиц и γ -лучей передача энергии сопровождается процессами ионизации. Ионное излучение и облучение α -частицами (и ядрами отдачи) вовлекает как ионизационные

процессы, так и упругие соударения. α -частица преобладающе несет свою энергию путем ионизации, в то время как ион отдачи теряет большую часть своей энергии в упругих соударениях с ядрами атомов в твердом теле. В дополнение к передаче энергии частицы, испускаемые при радиоактивном распаде, могут в некоторых случаях сами, иметь существенный химический эффект на материал ядерных отходов вследствие их осаждения и аккомодации в структуре.

Следует подчеркнуть, что на сегодняшний день обнаруживается явный недостаток литературных данных по влиянию ионизирующей само-радиации на структурную эволюцию стекол, предназначенных для утилизации ядерных отходов. Поэтому исследования доктора Boizot [2,3,5,44] можно считать пионерскими работами. Его подход заключался в изучении влияния облучения на структуру модельной стеклянной матрицы, предназначенной для утилизации ядерных отходов. Для этой цели использовалось внешнее излучение электронами (ускоритель Ван де Графа). Структура облученного ядерного стекла подвергалась анализу с помощью различных спектроскопических методов, чувствительных к изменениям структуры стекла: спектроскопии комбинационного рассеяния и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Были сделаны попытки выявить механизмы миграции ионов, входящих в состав стеклянной композиции, образования дефектов, изменение окружения и окислительно-восстановительных состояний ионов матрицы стекла, а также причастности этих изменений ближнего порядка к эволюции структуры стекла под облучением.

Эти исследования невозможно провести непосредственно с реальными ядерными стеклами из-за их чрезмерно сложной композиции (более 30 различных оксидов Рис.1.2.1), и из-за ограничений, накладываемых большинством спектроскопических методов для изучения этого материала. Например, использование спектроскопии комбинационного рассеяния света строго ограничено люминесценцией некоторых компонентов ядерной стекла. Кроме того, метод ЭПР не может быть применен из-за присутствия большого количества мелкодисперсных магнитных оксидов в ядерном стекле. Наконец, использованию ядерного магнитного резонанса препятствует наличие чрезмерной концентрации

парамагнитных элементов в реальных ядерных стеклах. Основной же трудностью подхода является отсутствие библиографических данных по радиационным эффектам в многокомпонентных стеклах. Действительно, большинство спектроскопических исследований (ЭПР и люминесценции) проводились на облученных стеклах типа SiO_2 и некоторых простых боросиликатных стеклах, применяемых в оптических волокнах. Основной вывод этих работ касается структурной эволюции исследуемых материалов при облучении, сопоставимой только с процессами образования точечных дефектов. Кроме того, в них не могут быть обнаружены и структурные изменения, происходящие преимущественно в ядерных материалах под действием высоких доз (десятки МГр).

Таким образом, Voizot установил основные механизмы, которые происходят при облучении в упрощенной композиции ядерного стекла (табл. 1.1) в зависимости от дозы и типа излучения. Эти стекла упрощенной композиции, состоящей из стеклообразующих элементов, модификаторов и тяжелых элементов, аналогичны реальным ядерным стеклам. Затем, проводилось усложнение композиции, с помощью внедрения новых элементов для анализа их влияния на структуру матрицы и ее устойчивость к облучению. Следует отметить, что электронное возбуждение является основным источником облучения в ядерном стекле. Действительно, в отсутствии влияния ядер отдачи, связанных с α -распадом и создающих до 85 % упругих соударений в матрице, большая часть дозы (β -частицы и γ -лучи), накопленная в ядерном стекле, поступает в основном за счет электронных процессов.

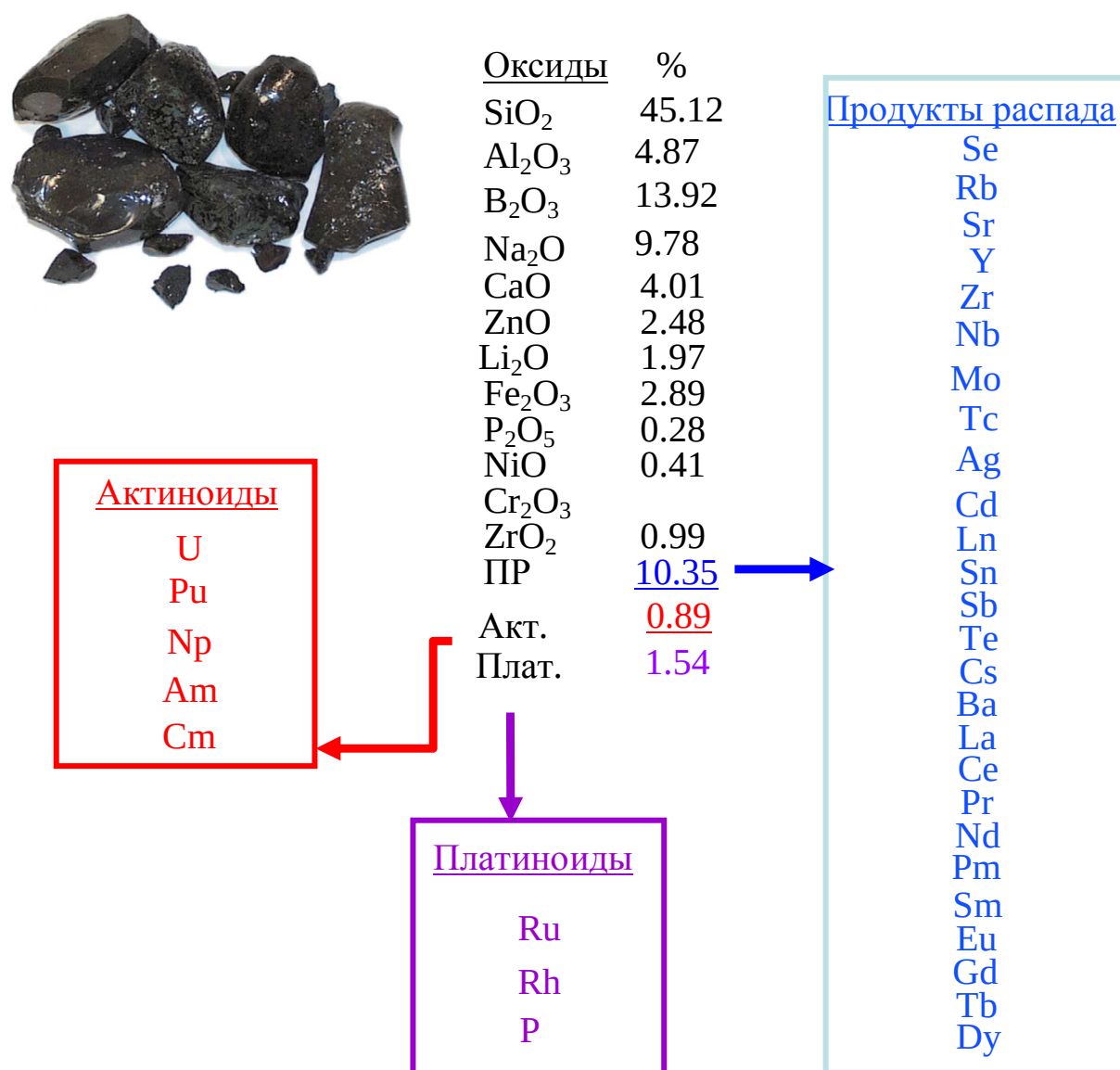


Рис. 1.2.1. Составляющие компоненты ядерного стекла.

Таблица 1.1.

Химический состав основной композиции ядерного стекла в % по массе

Композиция	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂
4-х оксидная	64.00	-	19.20	13.30	-	3.5
5-и оксидная	59.13	6.38	18.24	12.82	-	3.43
6-и оксидная	56.18	6.06	17.33	12.18	4.99	3.26

1.3. Радиационные свойства многокомпонентных оксидных стекол

1.3.1. Структура алюмоборосиликатного стекла

В первую очередь, необходимо представить описание структуры алюмоборосиликатного стекла, чтобы далее провести оценку роли радиационного воздействия на формирование различных структурных перестановок. Алюмоборосиликатное стекло представляет собой композицию 5 оксидов¹, среди которых SiO_2 и B_2O_3 являются *стеклообразователями*, т.е. элементами, формирующими сетку стекла (от англ. – *glass formers*) (Рис.1.3.1). Как уже было показано выше, стекло характеризуется наличием таких же фрагментов структуры ближнего порядка — «структурных кирпичей», которые имеются в соответствующих кристаллах. В силикатных стеклах – это тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, боратных – треугольники $[\text{BO}_3]$ и тетраэдры $[\text{BO}_4]$. Химическая связь между стеклообразующим атомом и кислородом носит в значительной степени ковалентный характер (табл.1.2). Более того, в стеклах наиболее простого состава, ограниченного одним стеклообразующим окислом (однокомпонентные стекла), химические связи образуют непрерывную пространственную сетку².

Введение в композицию стекла (например, однокомпонентного окисла SiO_2) других окислов кроме стеклообразующего приводит к разрывам связей в сетке. Катионами таких окислов, называемых «*модификаторами*» (от англ. – *glass modifiers*), являются щелочные и щелочноземельные элементы, располагающиеся в больших пустотах сетки.

¹ Среди неупорядоченных оптических материалов наибольшее распространение получили оксидные стекла, которые представляют собой твердые аморфные материалы, полученные при охлаждении расплавов окислов. Химический состав оксидных стекол весьма разнообразен. В качестве основного компонента они содержат один из «стеклообразующих» окислов, которым согласно существующим представлениям, приписывается способность расплава легко переходить при охлаждении в стеклообразное состояние. Это, прежде всего, окислы – SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 . Соответствующие стекла называются «силикатные», «германатные», «фосфатные», «боратные». Составы промышленных стекол, как правило, сложны. Кроме стеклообразующего окисла, они содержат до десятка различных других окислов, часть из которых вводится в небольших количествах.

² Например, в кварце (SiO_2) каждый ион кремния связан с четырьмя ионами кислорода, а каждый ион кислорода с двумя ионами кремния. Ионы кислорода в этом случае называются «мостиковыми», так как они соединяют структурные единицы – тетраэдры. Два тетраэдра могут иметь только одну общую вершину, но не общее ребро или грань. Отдельные экземпляры тетраэдров, строго говоря, не одинаковы. Но эти различия не очень велики. Основным проявлением неупорядоченности структуры является значительный произвол в расположении тетраэдров друг относительно друга

Степень ионности связи с кислородом по Полингу (%) [45]

Стеклообразователи		Промежуточные элементы		Модификаторы	
P	39	Al	63	Mg	73
B	43	Be	63	PЗЭ	73-79
Si	51	Ti	63	Ca	79
Ge	55	Zr	67	Ba	82
				Na	82
				K	84

Наиболее используемым и хорошо изученным является оксид натрия (Na_2O) [46-50]. Введенные с ним ионы кислорода оказываются связанными не более чем с одним стеклообразующим катионом. Такие ионы кислорода называют «немостиковыми». Связь модификаторов с кислородом носит ионный характер (табл. 1.2). Для модификаторов не удастся выделить какие-то определенные типы полиэдров. Координационные числа для них велики и должны рассматриваться как усредненные значения.

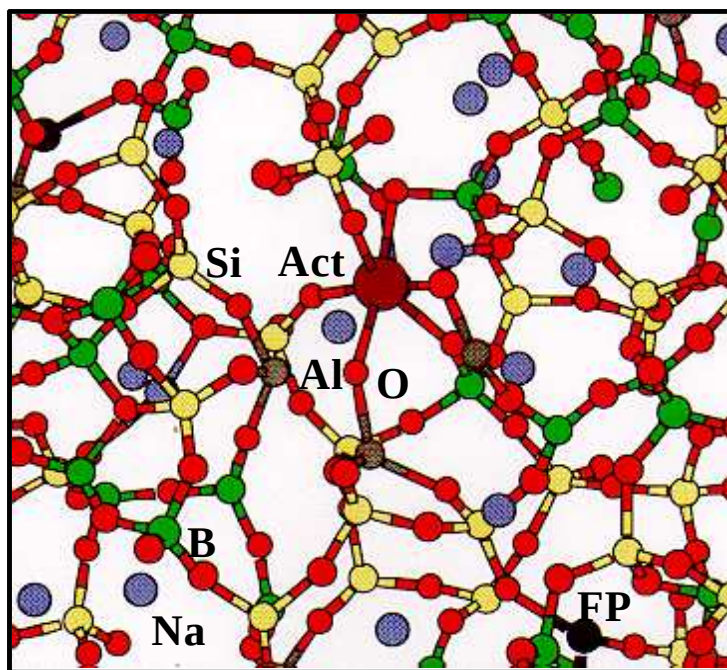


Рис.1.3.1. Сетка алюмоборосиликатного стекла (в двумерном представлении).

Кроме типичных *стеклообразователей* и *модификаторов* выделяются элементы, занимающие *промежуточное* положение (англ. – *conditional glass-formers*) (столбец 2 табл. 1.2): в зависимости от содержания кислорода они могут

участвовать в формировании структуры наряду с оксидами-стеклообразователями. Принято считать, что они могут входить в стекло, не нарушая сетку связей. В алюмоборосиликатном стекле таким элементом является алюминий (добавляемый в виде оксида — Al_2O_3), который при вхождении в сетку стекла может замещать кремний в центре тетраэдра. Двумерное представление структуры алюмоборосиликатного стекла представлено на Рис. 1.3.1. Добавление оксида циркония (ZrO_2) оказывает стабилизирующее действие на матрицу стекла, поскольку цирконий обладает сильными зарядо-компенсирующими свойствами. Однако, вопрос о том, относится ли данный элемент к классу стеклообразователей или его присутствие приводит к разрывам связей в сетке стекла все еще остается невыясненным [51-54]. На Рис. 1.3.2 представлены все образующие сетку алюмоборосиликатного стекла элементы в виде структурных компонентов.

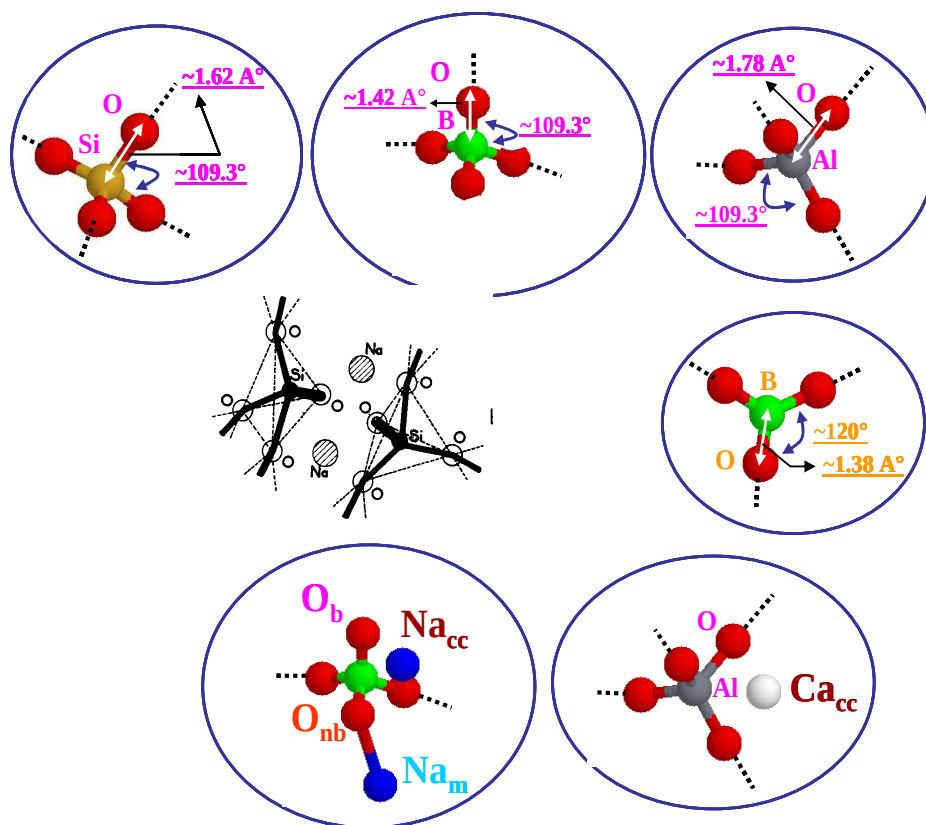


Рис. 1.3.2. Структурные единицы, составляющие сетку алюмоборосиликатного стекла.

1.3.2. Типы радиационных дефектов алюмоборосиликатного стекла

Как уже указывалось, при воздействии ионизирующего излучения типа (α , β , γ), радиационные нарушения, происходящие в стекле (как и в кристаллах), вызываются исключительно электронными процессами. Известно [55], что первичным актом при облучении в стекле происходит генерация электронно-дырочных пар, которые не только служат катализатором для разрыва связей между составляющими сетку элементами, но также стимулируют образование радиационно-индуцированных дефектов путем захвата носителей (электронов и/или дырок) на уже существующих простейших дефектах. Схематично процесс воздействия ионизирующего излучения может быть представлен следующим образом (Рис. 1.3.3)

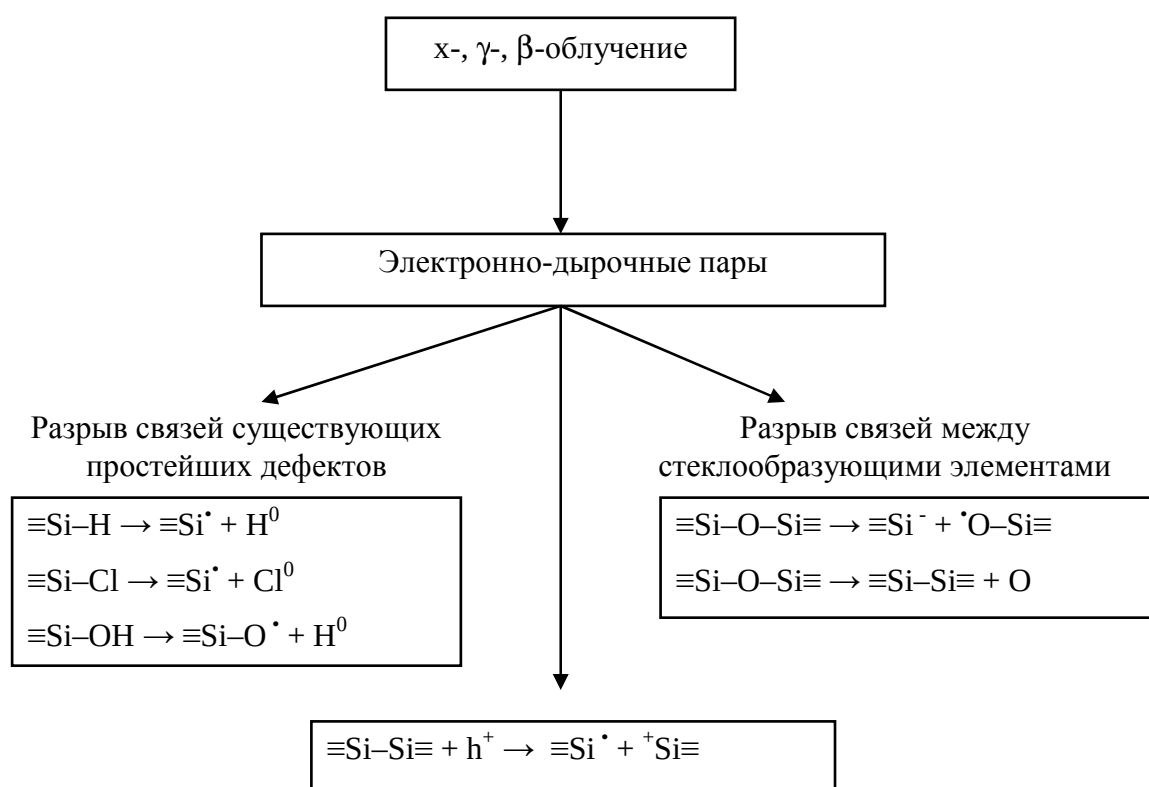


Рис. 1.3.3. Схематичный процесс образования дефектов в однокомпонентном кварцевом стекле при воздействии ионизирующего излучения [55].

Является вполне логичным заключить, что дефекты в многокомпонентном стекле могут быть разнообразнее в связи с присутствием большего числа составляющих сетку элементов. Действительно, следующие парамагнитные дефекты, подобные обнаруженным и в других комплексных оксидных стеклах [56], были идентифицированы в алюмоборосиликатных стеклах путем численного моделирования [57] экспериментально полученных спектров ЭПР: *кремний-пероксильный радикал* ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^\bullet$) [58], *E'-центр* ($\equiv\text{Si}^\bullet$) [59], *НС1-центр (немостиковый кислород с захваченной дыркой вблизи иона-модификатора)* ($\text{Si}-\text{O}^\bullet \text{Na}^+$) [61] и *бор-кислородно-дырочный центр* (ВОНС) ($\equiv\text{B}-\text{O}^\bullet$) [62] (Рис. 1.3.4). Кроме того, уровень образования индуцируемых излучением дефектов, образующихся в алюмоборосиликатном стекле, до 3-х порядков выше, чем в однокомпонентных SiO_2 (или B_2O_3) стеклах. Это наблюдение, как предполагается, указывает на существование большего числа ловушек для носителей заряда в сложных многокомпонентных стеклах по сравнению с обнаруженными в простой сетке стекла. Следует заметить, однако, что β -облучение алюмоборосиликатного стекла не приводит к образованию дефектов, связанных с алюминием, как, например, алюминий-кислородно-дырочных центров (AlОНС) ($\equiv\text{Al}-\text{O}^\bullet$) [59].

На Рис. 1.3.5а представлены спектры ЭПР дефектов в β -облученных алюмоборосиликатных стеклах. Было обнаружено [2,62], что ЭПР сигнал детектируется при $g \sim 2$ (в X полосе при частоте поля $\nu = 9.7 \text{ GHz}$). Как было показано многочисленными экспериментами в [2,62] радиационно-индуцированные дефекты в этих стеклах в основном представлены дырками, захваченными на ионе кислороде, связанном с ионом бора (бор-кислородно-дырочные центры). Также было обнаружено, что кроме собственных электронных парамагнитных центров, связанных со структурой алюмоборосиликатного стекла, E'-центров ($\equiv\text{Si}^\bullet$)³, детектируются парамагнитные центры, обусловленные захватом электронов на ионах Zr^{4+} или на примесных ионах Fe^{3+} (Рис.1.3.5б).

³ Их количество значительно меньше образованных дырочных дефектов [2-5,12-21]. Причины этого количественного «неравновесия» положительных и отрицательных зарядов будут рассмотрены далее

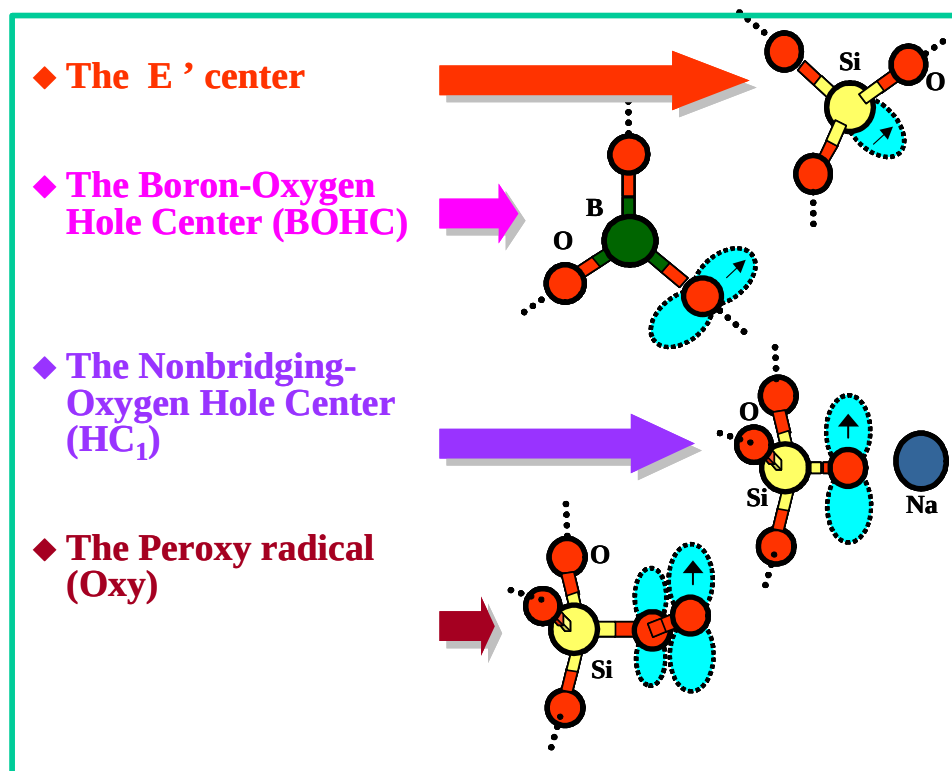


Рис. 1.3.4. Типы радиационных дефектов алюмоборосиликатного стекла.

Исследования зависимости количества радиационно-индуцированных дефектов от дозы (Рис. 1.3.6) и мощности дозы излучения в многокомпонентных стеклах показали наличие существенных отличий от однокомпонентных [63]. Так, было обнаружено, что количество образованных в результате облучения дефектов не зависит ни от поглощенной дозы (10^4 – 10^9 Гр), ни от мощности дозы ($2 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4$ Гр/с). Для однокомпонентного силикатного стекла, напротив, количество дефектов (и E'-центров, и бор-кислородно-дырочных центров (BOHC)) увеличивается с ростом дозы облучения (см. Рис. 1.3.6).

Таким образом, следует заключить, что усложнение композиции оксидного стекла приводит не только к образованию дополнительных типов и большего количества парамагнитных дефектов в облученных образцах, но также и стабилизирует это количество при дозах порядка 10^4 Гр.

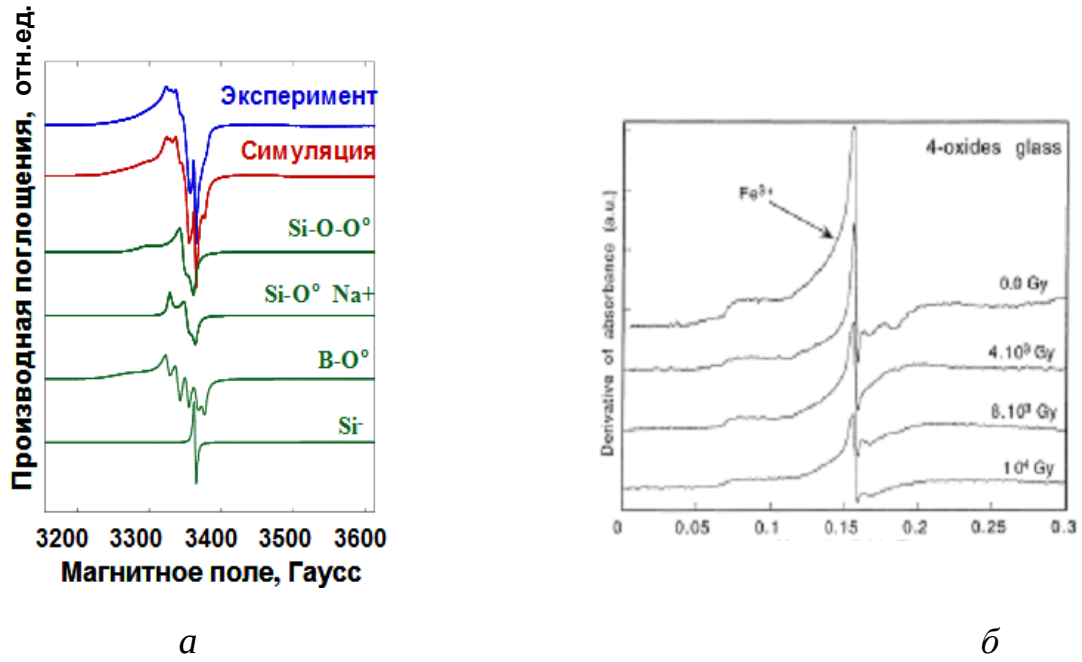


Рис. 1.3.5. Вид спектров ЭПР дефектов облученного 4-х оксидного алюмоборосиликатного стекла (первая производная поглощения). Также показан ЭПР спектр после моделирования — *а*; эволюция интенсивности поглощения для парамагнитного иона Fe^{3+} в 4-х оксидном алюмоборосиликатном стекле в зависимости от дозы облучения — *б*.

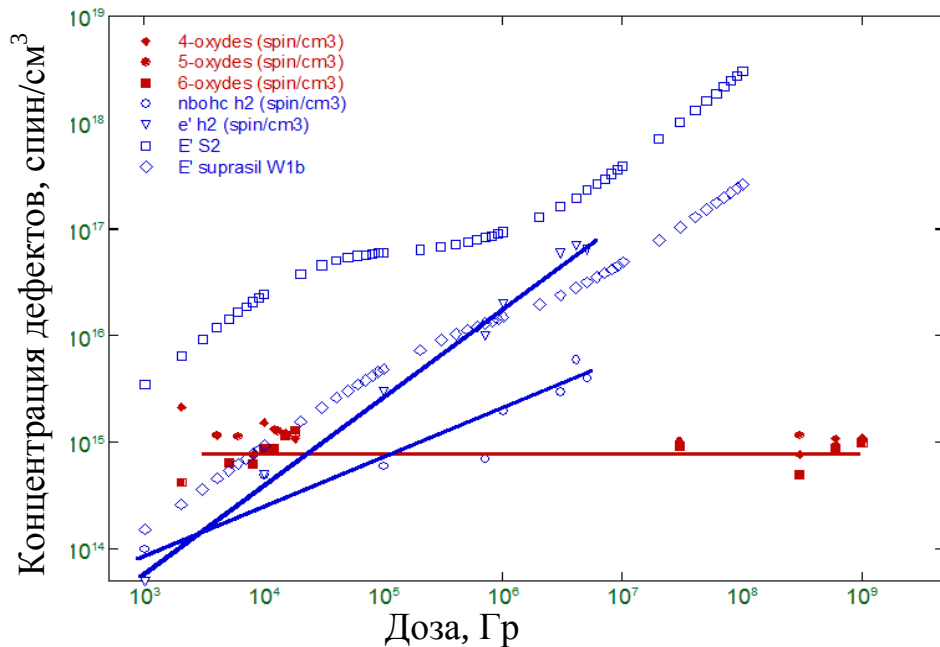


Рис. 1.3.6. Полная концентрация парамагнитных дефектов, образованных под действием X- и β -излучения в 4-, 5- и 6-и оксидном стекле как функция поглощенной дозы [62]. Также представлена дозовая зависимость E' и NBOHC центров в α - SiO_2 [56].

1.3.3. Структурная эволюция облученного алюмоборосиликатного стекла

Некоторые аспекты структурной модификации алюмоборосиликатного стекла, а именно, образование радиационно-индуцированных дефектов [2,62] были широко изучены, и результаты этих исследований были представлены в предыдущем параграфе (§1.3.2). Влияние ионизирующего излучения на сетку алюмоборосиликатного стекла в деталях описано в работах В.Boizot [3,4]. Основные изменения в структуре алюмоборосиликатного стекла, подвергнутого β -облучению показаны на Рис. 1.3.7 и заключаются в следующем.

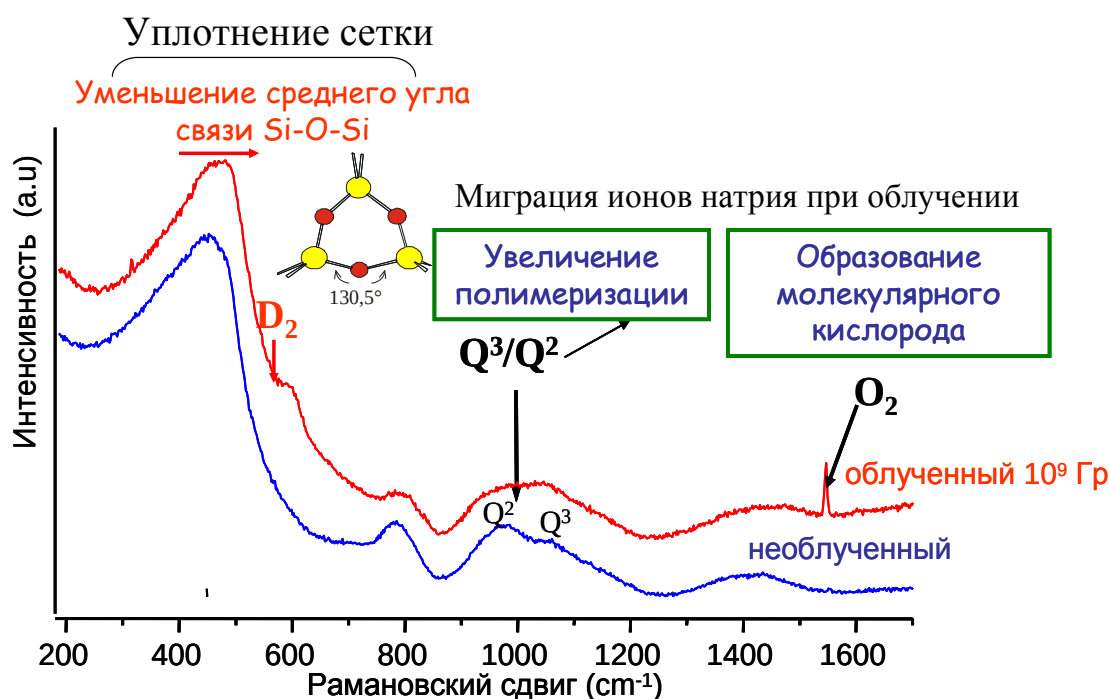


Рис. 1.3.7. Спектры комбинационного рассеяния алюмоборосиликатного стекла, как необлученного, так и облученного с дозой 10⁹ Гр.

Интенсивная широкая полоса при 460 см⁻¹, доминирующая в Рамановском спектре, приписывается колебательной моде изгиба Si–O–Si связи [63]. Сдвиг полосы для облученного стекла (~30-50 см⁻¹) связывается с уменьшением среднего угла связи Si–O–Si. Как и появление новой полосы (D₂) в спектре облученного стекла около 600 см⁻¹, приписываемой колебательной моде «дыхания» трехчленных силоксановых колец SiO₄ тетраэдра (breathing mode of

three-membered siloxane rings of tetrahedral) (представленных как дефекты в структуре стекла) [64,65], то является следствием уплотнения алюмоборосиликатной сетки. Область частот $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ классически приписывается колебаниям Si–O напряженной симметричной связи, так называемому Q^n параметру (т.е. SiO_4 тетраэдру с n мостиковыми кислородами) (Рис.1.3.8) [67].

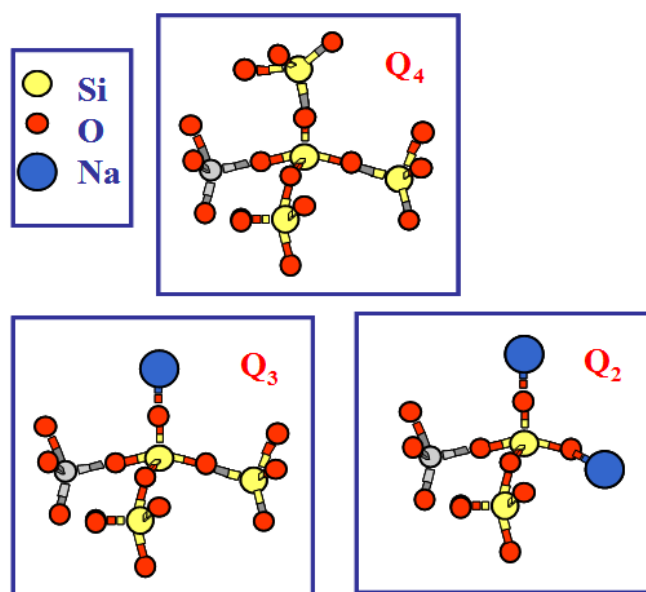


Рис.1.3.8. Разновидности Q^n для мостиковых кислорода ($n = 4, 3, 2$).

Надо отметить, что для данной композиции стекла Q^4 параметр (460 см^{-1}) представляет 80%, Q^3 и Q^2 — 60% (1100 и 980 см^{-1} , соответственно) и только 10% представлены Q^1 параметром. Как видно из экспериментов (Рис.1.3.7), для облученного алюмоборосиликатного стекла типично уменьшение Q^2 параметра по отношению к Q^3 , что является результатом увеличения степени полимеризации стекла при облучении. Увеличение полимеризации также отождествляется с увеличением концентрации молекулярного кислорода в сетке алюмоборосиликатного стекла (наблюдаемая полоса при 1550 см^{-1} , соответствующая колебательным модам растяжения молекулярного кислорода O_2 (Рис.1.3.7)) [67]. В необлученном стекле эта полоса соответствует кислороду, локализованному на поверхности из воздуха (Рис.1.3.8) [3].

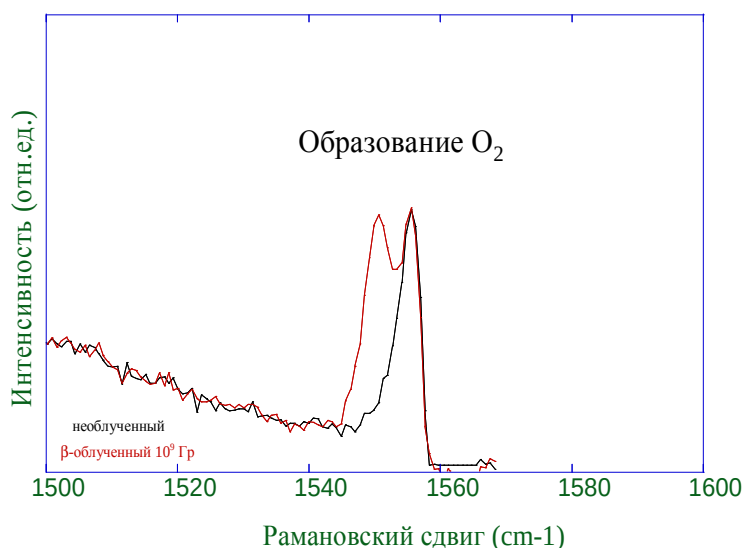
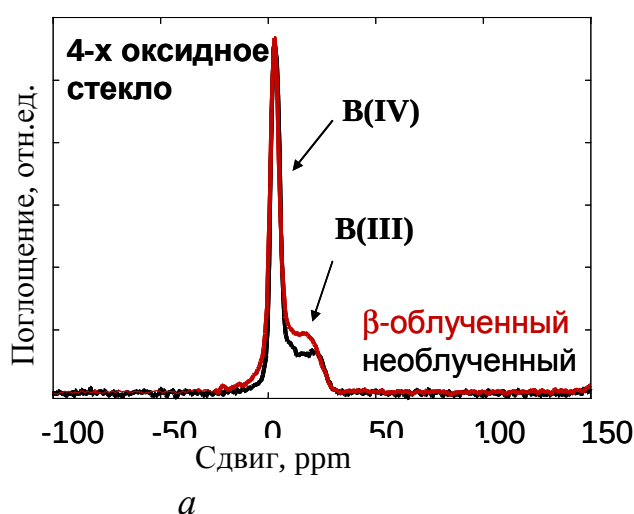


Рис. 1.3.8. Образование молекулярного кислорода в необлученном и облученном (10^9 Гр) алюмоборосиликатном стекле.

Также посредством спектроскопии комбинационного рассеяния в облученных Na-боросиликатных стеклах группой В.Boizot наблюдалось образование молекулярного кислорода [3]. Согласно их исследованию, молекулярный кислород образуется благодаря миграции щелочного иона (Na), что, в свою очередь, приводит как к увеличению полимеризации в сетке стекла, так и трансформации четырехкоординированного бора (BO_4) в трехкоординированный (BO_3) (Рис.1.3.9) [4].



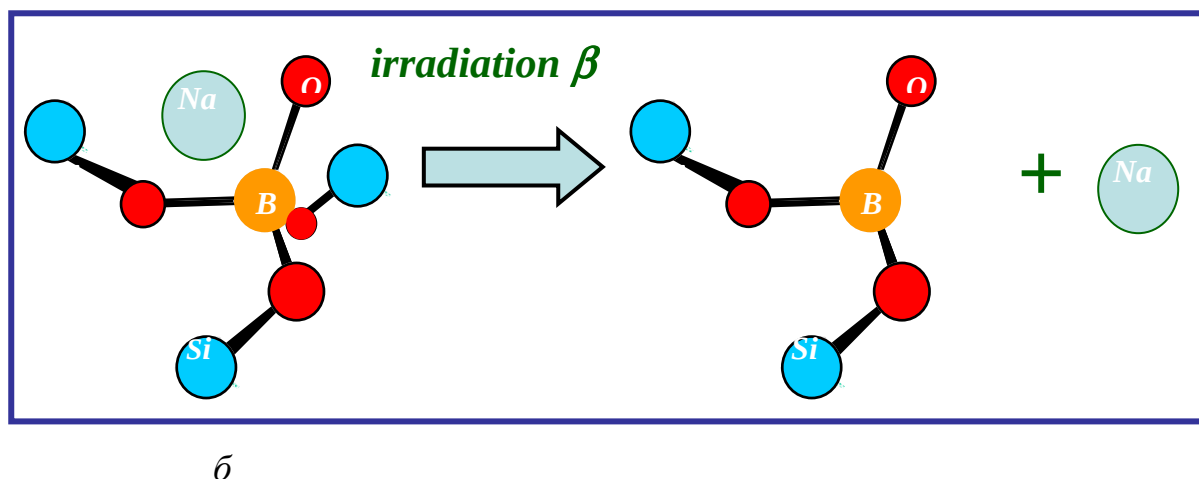


Рис.1.3.9. ^{11}B MAS NMR спектры необлученного и облученного (10^9 Гр) 4-х оксидного боросиликатного стекла — *а*; схематичное представление процесса миграции щелочного иона из позиции зарядового компенсатора иона В(IV) — *б*.

В то же время, как показали результаты по полищелочному эффекту [5,68] образование молекулярного кислорода в облученных стеклах происходит вследствие протекания двух различных процессов, а именно, миграции щелочного иона из положений модификатора и зарядового компенсатора в позиции бора, а также трансформации дефектов, как, например, пероксильного радикала



Более того, в силикатном стекле Skuja и Guttler [71] измерили концентрацию O_2 с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии (используя полосу 1272 нм), который намного чувствительнее, чем спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученное значение концентрации молекулярного кислорода составило 10^{15} см^{-3} . Образование молекулярного кислорода в этом случае обусловлено исключительно разрушением пероксидных радикалов. Однако, Рамановские эксперименты, проведенные на β -облученных ($5 \cdot 10^9$ Гр) силикатных стеклах, обнаружили недостаток образования молекулярного кислорода, в связи с чем, авторы заключили, что именно миграция щелочного иона ответственна за появление растворенного в сетке многокомпонентного стекла молекулярного кислорода [72]. Миграция и агрегация ионов натрия в результате облучения алюмоборосиликатного стекла называется также в качестве

причины, вызывающей образования кислородных пузырьков (~50 мкм диаметром) [73], наблюдаемых с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) в облученных стеклах [74].

Таким образом, можно заключить, что в облученном алюмоборосиликатном стекле структурная эволюция характеризуется

- относительным увеличением Q^3 параметра по отношению к Q^2 (т.е. количества мостиковых кислорода), отождествляемому с увеличением полимеризации стеклянной матрицы;
- уменьшением среднего угла связи Si–O–Si, приводящим к возможной компактности колец, составляющих стеклянную сетку, т.е. уплотнению матрицы стекла;
- увеличением концентрации молекулярного кислорода, растворенного в структуре стекла.

Основные выводы

Дефекты в многокомпонентном стекле разнообразнее по сравнению с однокомпонентной структурой в связи с присутствием большего числа составляющих сетку элементов. В 5-и оксидных алюмоборосиликатных стеклах были идентифицированы следующие радиационные дефекты: кремний-пероксильный радикал ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$), E'-центр ($\equiv\text{Si}\cdot$), HC1-центр ($\text{Si}-\text{O}\cdot\text{Na}^+$) и бор-кислородно-дырочный центр (BOHC) ($\equiv\text{B}-\text{O}\cdot$). Уровень образования индуцируемых излучением дефектов до 3-х порядков выше, чем в однокомпонентных SiO_2 (или B_2O_3) стеклах, что может быть обусловлено существованием большего числа ловушек для носителей заряда в сложных многокомпонентных стеклах.

Кроме собственных электронных дефектов, связанных со структурой алюмоборосиликатного стекла, в облученных алюмоборосиликатных стеклах обнаружены примесные электронные центры, обусловленные захватом электронов на ионах Zr^{4+} или на примесных ионах Fe^{3+} .

Количество образованных в результате облучения дефектов в многокомпонентном стекле не зависит ни от поглощенной дозы, ни от мощности дозы. Для однокомпонентного силикатного стекла, напротив, количество дефектов (как электронных (E'), так и дырочных (ВОНС)) увеличивается с ростом дозы облучения. Таким образом, усложнение композиции оксидного стекла приводит не только к образованию дополнительных типов и большего количества парамагнитных дефектов в облученных стеклах, но также и стабилизирует это количество при дозах порядка 10^4 Гр. Ионизирующее излучение приводит также к уплотнению структуры алюмоборосиликатного стекла и увеличению ее полимеризации, связанной с миграцией ионов натрия и образованием молекулярного кислорода.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Композиция алюмоборосиликатного стекла и его синтез

В состав алюмоборосиликатного стекла входят следующие элементы: кремний, бор, алюминий, натрий и цирконий. Эти стекла являются химически стойкими, имеют низкий тепловой коэффициент расширения и могут использоваться при достаточно высоких температурах⁴. Физические свойства алюмоборосиликатных стекол представлены в Табл. 2.1 и отражены на Рис.2.1.

Таблица 2.1

Термо-физические свойства алюмоборосиликатного стекла

Вязкость (at 1100 °C) [*]	$9 \pm 2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Температура стеклования [*]	$502 \pm 5^\circ\text{C}$
Электрическое сопротивление (при 1100 °C) [*]	$5.09 \pm 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$
Плотность ^{**}	$2.75 \times 10^3 \pm 0.01 \text{ kg/m}^3$
Твердость (Vickers) (H)	$6.8 \pm 0.2 \text{ GPa}$
Модуль Юнга (E) ^{***}	$71.1 \pm 0.1 \text{ GPa}$

^{*} по данным СЕА (Комиссариата по ядерной энергии, Баньоль-сюр-Сез, Франция);

^{**} рассчитано по методу Архимеда в CCl_4 ; ^{***} рассчитано методом ультразвуковой эхографии с использованием 10 МГц пьезоэлектрического transducers

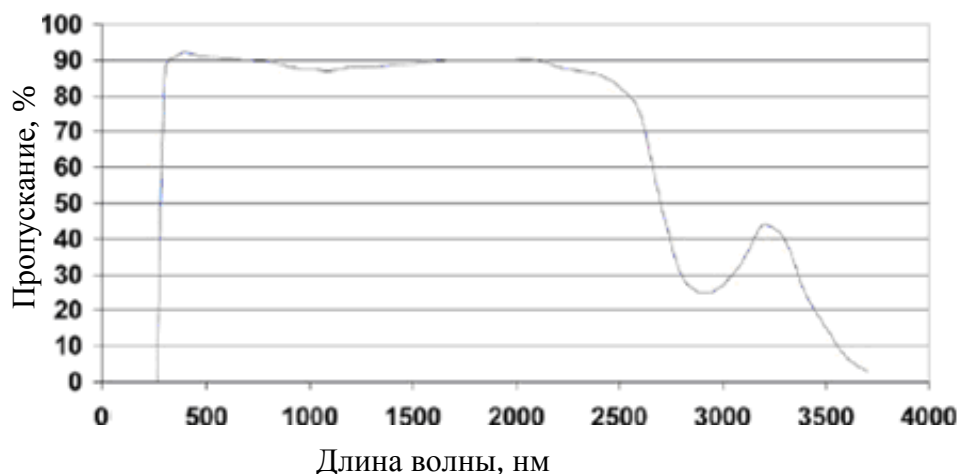


Рис.2.1. Кривая пропускания алюмоборосиликатного стекла (2 мм толщиной) с учетом потерь на отражение^{*}.

(^{*} по данным *The technical glass company, United Kindom*)

⁴ Боросиликатное стекло выдерживает температуру до 500°C. Стойкость обычных промышленных стекол (натрий-кальциевых) — оконных, тарных — до 80-100 °C.

В Табл. 2.2 представлены исходные материалы, используемые для получения основной 5-и оксидной композиции. Метод получения модельного, недопированного, алюмоборосиликатного стекла заключался в плавлении смеси порошков исходных материалов. Порошки исходных материалов (Табл.2.2) (99.999 степень чистоты) взвешивались, при этом ошибка измерения определялась точностью весов. Величина систематической ошибки не превышала 10 мг (менее 0.05% для каждого компонента). Смесь помещалась в измельчительную машину с рабочей ступкой из инертного материала повышенной твердости (агат), где после тщательного размешивания в течение 40-50 минут получалась гомогенная смесь, которая затем плавилась в платиновом тигле в электропечи при атмосферных условиях. Процесс плавки занимал 14 часов и состоял из следующих этапов (Рис.2.2):

1. Постепенное нагревание до 750°C в течение 2 часов.
2. Плавление при температуре 750°C в течение 10 часов (декарбонизация).
3. Нагревание до 1500°C в течение 1 часа (для удаления пузырьков).
4. Плавление при 1500°C в течение 1 часа.

Затем образцы стекла закаливались путем выливания полученного расплава на массивную медную пластину, находящуюся при температуре окружающей среды. Образцы имели форму таблетки 2-3 см. диаметром и 0.5 см. толщиной (Рис.2.3). Для удаления напряжения в образце, полученные таблетки помещались в печь для отжига при 500°C в течение 1-2 ч: остывание происходило постепенно естественным путем.

Таблица 2.2

Исходные материалы,
используемые для синтеза алюмоборосиликатного стекла*

Исходный компонент	Масса, г	Оксид	Масса, г	Молярная масса, г/мол	Число молей
SiO ₂	17.74	SiO ₂	17.74	60	0.296
H ₃ BO ₃	9.67	B ₂ O ₃	5.46	70	0.078
Al ₂ O ₃	1.91	Al ₂ O ₃	1.91	102	0.019
Na ₂ CO ₃	6.58	Na ₂ O	3.85	64	0.06
ZrO ₂	1.03	ZrO ₂	1.03	123	0.0084

* рассчитано на 30 г смеси

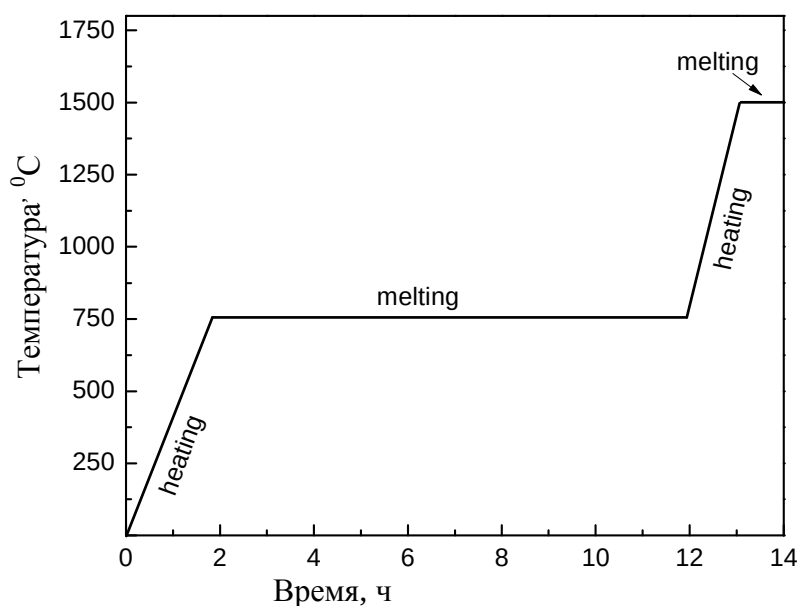


Рис.2.2. Температурные циклы, используемые для синтеза алюмоборосиликатного стекла.

Синтезированные таким образом образцы анализировались с помощью метода рентгеновской дифракции (X-Ray diffraction), для подтверждения аморфной структуры. Затем, таблетки были разрезаны (при помощи алмазного диска) на слои толщиной 0.5 мм, которые были отшлифованы и отполированы на ручном шлифовальном круге при помощи абразива из карбида кремния со средним размером зерна 10 мкм (1000-grit).

2.1.1. Допирование редкоземельными (РЗ) ионами

Монодопированные алюмоборосиликатные стекла с различными уровнями допирования были получены добавлением к исходным компонентам (Табл.2.2) от 0,06 до 1,5 г. порошков редкоземельных оксидов (Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Nd_2O_3 и CeO_2). Синтез допированных одним из оксидов редкоземельных элементов стекол осуществлялся тем же методом, что и синтез недопированного стекла. В Табл.2.3-2.7 представлены композиции РЗ-допированных алюмоборосиликатных стекол, соотношение между весовыми и молярными процентами составляющих редкоземельных оксидов, а также их количество в ионах на см^3 в исследуемых

образцах. При определении количества частиц РЗ иона на единицу объема мы исходили из предположения об однородном распределении РЗ иона по объему синтезированного стекла (цилиндра-«таблетки», см.Рис.2.3) – $V = \pi R^2 h$, где $R = 1.5$ см – радиус образца, $h = 0.5$ см – высота ($V \cong 3.53$ см³).

Таблица 2.3

Композиция алюмоборосиликатного стекла,
допированного оксидом самария

Основная 5-и оксидная композиция, мол. %					Sm ₂ O ₃ *			
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	масса, г	мас. %	мол. %	ион/см ³ × 10 ²⁰
64.13	16.90	4.12	13	1.82	0.06	0.2	0.0373	0.29
64.09	16.889	4.114	12.99	1.819	0.15	0.5	0.093	0.70
64.03	16.87	4.11	12.98	1.817	0.3	1	0.186	1.47
63.91	16.84	4.1	12.96	1.814	0.6	2	0.373	2.90
63.8	16.81	4.095	12.93	1.81	0.9	3	0.556	4.40
63.56	16.75	4.08	12.88	1.8	1.5	5	0.923	7.00

* Молярная масса оксида самария (Sm₂O₃) 348.72 г/мол

Таблица 2.4

Композиция алюмоборосиликатного стекла,
допированного оксидом гадолиния

Основная 5-и оксидная композиция, мол. %					Gd ₂ O ₃ *			
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	масса, г	мас. %	мол. %	ион/см ³ × 10 ²⁰
64.04	16.87	4.11	12.98	1.817	0.3	1	0.18	1.17
63.92	16.85	4.1	12.96	1.814	0.6	2	0.36	3.33
63.81	16.81	4.095	12.93	1.81	0.9	3	0.54	5.00
63.58	16.75	4.08	12.89	1.8	1.5	5	0.89	8.30

* Молярная масса оксида самария (Gd₂O₃) 362 г/мол

Таблица 2.5

Композиция алюмоборосиликатного стекла,
допированного оксидом неодима

Основная 5-и оксидная композиция, мол. %					Nd ₂ O ₃ *			
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	масса, г	мас. %	мол. %	ион/см ³ × 10 ²⁰
64.09	16.89	4.11	12.99	1.819	0.15	0.5	0.097	0.76
64.03	16.87	4.109	12.98	1.817	0.3	1	0.19	1.52
63.78	16.81	4.09	12.93	1.81	0.9	3	0.58	4.62
63.54	16.74	4.08	12.88	1.8	1.5	5	0.96	7.61

* Молярная масса оксида самария (Nd₂O₃) 336 г/мол

Таблица 2.6

Композиция алюмоборосиликатного стекла,
допированного оксидом церия

Основная 5-и оксидная композиция, мол. %					CeO ₂ *			
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	масса, г	мас. %	мол. %	ион/см ³ × 10 ²⁰
64.03	16.87	4.11	12.98	1.817	0.15	0.5	0.19	—
63.91	16.84	4.103	12.96	1.814	0.3	1	0.38	—
63.43	16.72	4.07	12.86	1.8	0.9	3	1.12	—
62.96	16.59	4.04	12.76	1.787	1.5	5	1.85	—

* Молярная масса оксида самария (CeO₂) 172 г/мол

Таблица 2.7

Композиция алюмоборосиликатного стекла,
допированного оксидом европия

Основная 5-и оксидная композиция, мол. %					Eu ₂ O ₃ *			
SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	масса, г	мас. %	мол. %	ион/см ³ × 10 ²⁰
64.13	16.89	4.12	13	1.82	0.06	0.2	0.037	—
64.09	16.889	4.114	12.99	1.819	0.15	0.5	0.092	—
64.035	16.87	4.11	12.98	1.817	0.3	1	0.184	—
63.92	16.84	4.1	12.96	1.814	0.6	2	0.37	—
63.8	16.81	4.09	12.93	1.812	0.9	3	0.552	—
63.57	16.75	4.08	12.88	1.804	1.5	5	0.914	—

* Молярная масса оксида европия (Eu₂O₃) 352 г/мол

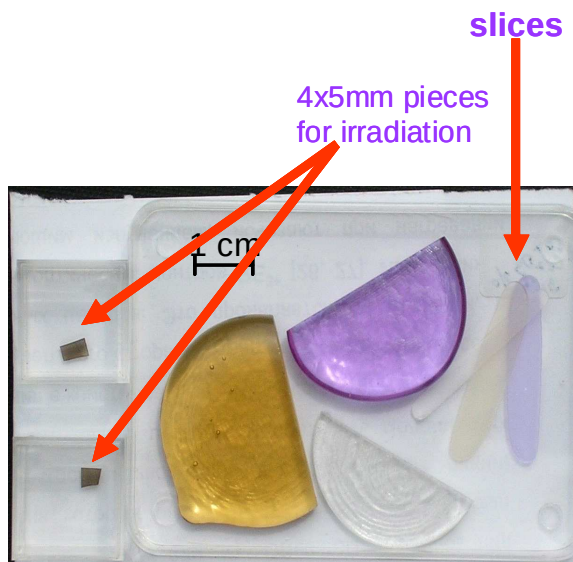


Рис.2.3. Образцы алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами церия (карамельный цвет), неодима (фиолетовый) и гадолиния (бесцветный).

2.1.2. Допирование РЗ ионами двух типов

В случае РЗ содопирования были приготовлены две серии стеклянных образцов, содержащие 1 мас. % (0.19 мол. %) и 2 мас. % (0.37 мол. %) общего количества Sm_2O_3 и Gd_2O_3 . Для расчета композиции были использованы следующие соображения. Рассмотрим простое соотношение оксидов Sm_2O_3 и Gd_2O_3 – 50% : 50%. Это соответствует равенству количества молей обоих оксидов

$$N(\text{Sm}_2\text{O}_3) = N(\text{Gd}_2\text{O}_3),$$

где количество молей $N(\text{RE}_2\text{O}_3) = m(\text{RE}_2\text{O}_3) / M(\text{RE}_2\text{O}_3)$ (здесь $M(\text{RE}_2\text{O}_3)$ — молярная масса редкоземельного оксида). Молярные массы оксидов самария и гадолиния $M(\text{Sm}_2\text{O}_3) / M(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ соотносятся как 0.96, а общая масса составляет 0.3 грамма (1 мас. %). Таким образом, решается простая система уравнений

$$m(\text{Sm}_2\text{O}_3) + m(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.3 \text{ г}$$

$$m(\text{Sm}_2\text{O}_3) / m(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 0.96.$$

В итоге, для 1 мас. % $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ массы соответствующих оксидов равны 0.147 и 0.153 г, соответственно. При расчете соотношений 25% (Sm_2O_3) : 75% (Gd_2O_3) (и наоборот, 75% (Sm_2O_3) : 25% (Gd_2O_3)) необходимо принять во внимание соотношения молей: $1N(\text{Sm}_2\text{O}_3) = 3N(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ или $3N(\text{Sm}_2\text{O}_3) = 1N(\text{Gd}_2\text{O}_3)$. Аналогичным образом производится расчет содопированной композиции алюмоборосиликатного стекла для 2 мас. % общего количества Sm_2O_3 и Gd_2O_3 . Конечные данные приведены в Табл.2.8.

Таблица 2.8

Композиция алюмоборосиликатного стекла,
содопированного оксидами самария и гадолиния (мол. %)*

	1SGs(1SGg)	1SGa	1SGb	1SGc	2SGs(1SGg)	2SGa	2SGb	2SGc
	100%	25%	50%	75%				
					100%	25%	50%	75%
SiO_2	64.03				63.91			
B_2O_3	16.87				16.84			
Al_2O_3	4.11				4.1			
Na_2O	12.98				12.96			
ZrO_2	1.817				1.814			
Sm_2O_3 (Gd_2O_3)	0.18	0.05 (0.137)	0.091 (0.095)	0.143 (0.048)	0.36	0.091 (0.272)	0.181 (0.182)	0.274 (0.092)

* В первой строке указаны названия серий стекол - 1SG соответствует 1 мас. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$), 2SG – 2 мас. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$). Вторая и третья строки соответствуют пропорциям указанных оксидов

2.1.3. Допирование ионами переходных металлов (ПМ)

Композиция силикатного стекла, используемого в качестве матрицы для допирования элементами переходных металлов (ионами хрома), была определена методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и представлена в Табл.2.9.

Таблица 2.9.

Компоненты силикатного стекла, допированного ионами Cr (в %)

%Si	%Na	%Cr	%O
40.87	9.52	0.00	49.61
35.85	15.86	0.07	48.22
34.85	17.01	0.13	48.01
36.63	14.76	0.24	48.37
37.54	12.93	0.31	49.22
34.35	18.14	0.69	46.82

Процедура синтеза алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами марганца, подобна процессу допирования редкоземельными ионами. Концентрация оксида марганца в исходном виде (порошок MnO_2) составляла от 0.12 до 1.71 мол. %.

2.2. Экспериментальная техника

2.2.1. β -облучение

Воздействие ионизирующей радиации осуществлялось при помощи ускорителя электронов Van de Graaf (Рис.2.4). Данный акселератор генерирует электроны с энергиями до 2.5 МэВ и максимальным током на образце 200 μA . Облучение стекол осуществлялось в камере в атмосфере гелия (Рис.2.5), где размещалось до 10 образцов 4x5x0.5 мм (см.Рис.2.5), температура которых поддерживалась около 30°C и контролировалась с помощью термопары.



Рис.2.4. Акселератор Ван де Граафа (2.5 МэВ, 200 μ А).

Для обеспечения однородности пучка на всей протяженности движения электронов в линии поддерживался вакуум (до 10^{-6} Тор). Толщина образцов (0.5 мм) гарантировала гомогенное поглощение энергии электронов в материале (см. *Приложение*). Используемая конфигурация (Рис.2.4 и 2.5) позволяет получать различные кумулятивные дозы радиации от 10^5 до 10^9 Гр за время от нескольких минут до нескольких дней.

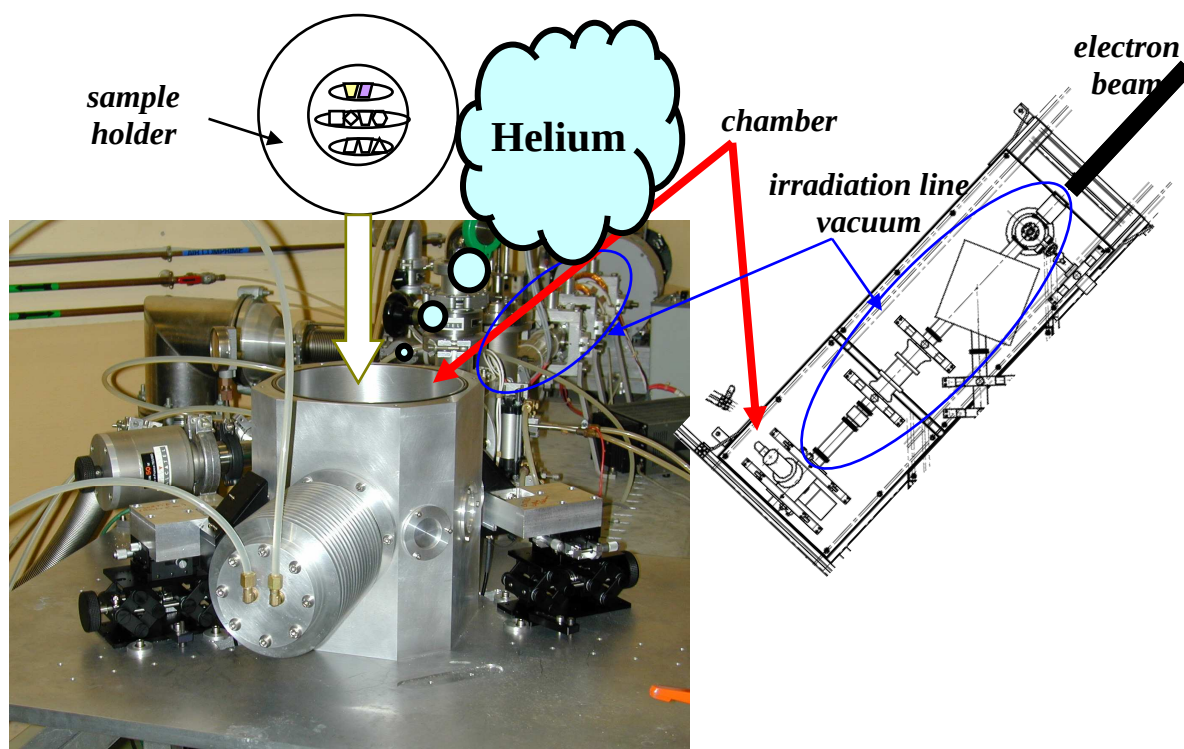


Рис.2.5. Общий вид камеры для облучения образцов и схема линии.

2.2.2. Установка для измерения спектров электронного парамагнитного резонанса и методика измерений

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на EMX Bruker спектрометре при комнатной температуре. Для определения сигнала парамагнитного резонанса РЗ ионов и ионов переходных металлов использовалась микроволновая мощность 20 мВт. Для измерения сигнала радиационных дефектов мощность составляла 1 мВт (чтобы избежать насыщения детектируемого сигнала). Все полученные ЭПР спектры нормировались на массу образца. Была проведена оценка погрешности измерений, которая включала в себя случайную и систематическую. Систематическая погрешность определялась погрешностью измерительного прибора (весов) и находилась в пределах 0.1 мг. Чтобы минимизировать случайную погрешность, измерения спектров были проведены 10 раз. Все погрешности впоследствии представлены на рисунках.

Блок-схема спектрометра представлена на Рис.2.6. В используемом приборе частота электромагнитного излучения оставалась постоянной, а условие резонанса достигалось путем изменения напряженности магнитного поля. Для регистрации ЭПР спектров использовались следующие рабочие условия: рабочая частота $\nu \approx 9.420$ ГГц (X полоса), магнитная индукция 0.3 Тл. Чувствительность спектрометра достигает 10^{11} спинов в образце при оптимальных условиях регистрации и ширине линии 1 Гаусс (10^{-4} Тл). Электромагнитное излучение сверхвысокой частоты (СВЧ) от источника по волноводам поступает в объемный резонатор, содержащий исследуемый образец, помещенный между полюсами электромагнита. В условиях резонанса СВЧ излучение поглощается спиновой системой. Модулированное поглощением СВЧ излучение по волноводу поступает на детектор. После детектирования сигнал усиливается на усилителе и подается на регистрирующее устройство. В этих условиях регистрируется интегральная линия поглощения ЭПР. Для повышения чувствительности и разрешения спектрометров ЭПР используют высокочастотную (ВЧ) модуляцию (обычно 100 кГц) внешнего магнитного поля, осуществляемую с помощью модуляционных

катушек. ВЧ модуляция и специальное фазочувствительное детектирование преобразуют сигнал ЭПР в первую производную кривой поглощения, в виде которой и происходит регистрация спектров ЭПР.

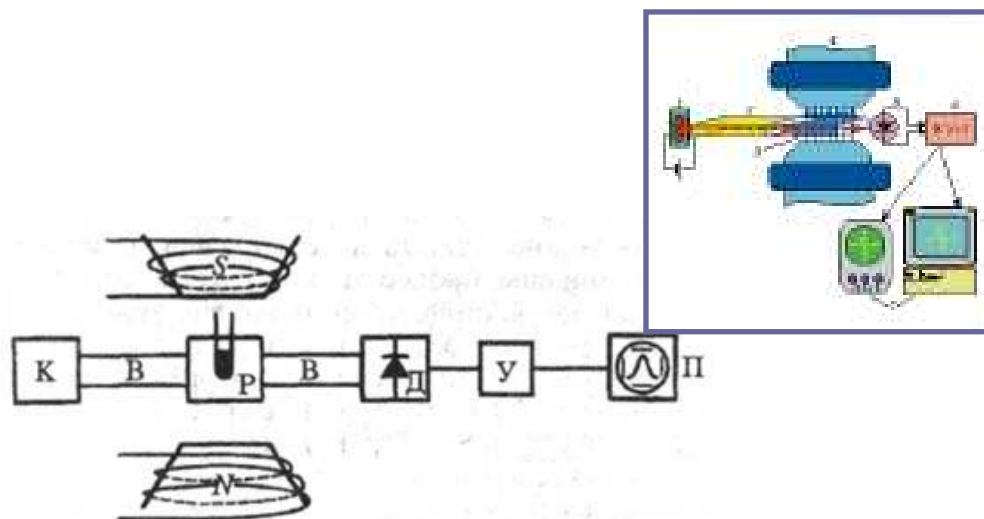


Рис.2.6. Блок-схема

спектрометра ЭПР. К — источник СВЧ излучения, В — волноводы, Р — объемный резонатор, Д — детектор СВЧ излучения, У — усилитель, NS — электромагнит, П — регистрирующее устройство.

2.2.3. Установка для измерения спектров комбинационного рассеяния и методика измерений

Для измерения спектров комбинационного рассеяния алюмоборо-силикатных стекол, допированных ионами переходных металлов и лантаноидами использовался микроспектрометр DILOR XY (разрешение 2 см^{-1}), снабженный дифракционной решеткой 1200 штрих/мм и ORTEC CCD детектором (Laboratoire des Sciences de la Terre, ENS Lyon, France). В спектрометре используется метод регистрации «на отражение» (backscattering geometry); блок-схема установки показана на Рис.2.7. Возбуждение осуществлялось с помощью излучения Ag^+ лазера (Spectra Physics, 514.5 нм), луч которого фокусировался на образец через объектив микроскопа (x50) в точку размером 2 мкм, а отраженный свет собирался

тем же объективом. Во избежание нагревания образца использовалась лазерная мощность около 200 мВт (20 мВт мощности на образец).

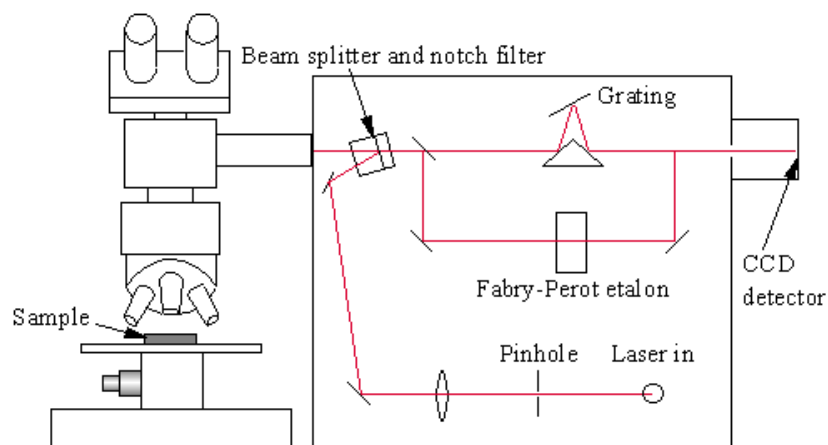


Рис.2.7. Схематическая диаграмма спектрометра для регистрации спектров комбинационного рассеяния.

Все спектры комбинационного рассеяния были нормированы на интенсивность полосы $450\text{--}460\text{ см}^{-1}$ (данный пик соответствует полностью полимеризованной структуре стекла, т.е. Q^4 группе, где $Q = \text{SiO}_4$ тетраэдр с 4 мостиковыми кислородами).

2.2.4. Люминесцентные измерения

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) РЗ-допированных алюмоборосиликатных стекол регистрировались при комнатной температуре при помощи спектрофотометра Hitachi F-4500. Полоса излучения ксеноновой лампы (150 Вт) лежит в рабочем диапазоне 200-900 нм спектрофотометра. Квантовый счетчик на основе родамина Б используется для определения корректирующих коэффициентов и проверки спектральной точности прибора. Технические характеристики спектрометра приведены в Табл.2.10.

Технические характеристики спектрофлуориметра F-4500

Монохроматор	Механически управляемые дифракционные решётки Длина волны блеска: Возбуждения 300 нм/Эмиссии 400 нм
Фотоприёмник	Фотоумножитель R3788
Чувствительность	100:1 для Рамановской линии воды (Длина волны возбуждения 350 нм, Разрешение 5 нм, Отклик 2 сек)
Минимальный объём образца	0.6 мл (в стандартной 10 мм кювете)
Источник света	Ксеноновая лампа 150 вт
Спектральный диапазон	200 – 730 нм и нулевой порядок (200 – 900 нм с дополнительным фотоумножителем)
Полоса пропускания	Возбуждение: 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 нм Эмиссия: 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 нм
Разрешение	1.0 нм
Точность измерения длины волны	± 2.0 нм
Скорость сканирования	15, 60, 240, 1200, 2400, 12000, 30000 нм/мин
Скорость переключения	60000 нм/мин
Отклик	Отклик от 0 до 98 %: 0.004, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 2.0, 8.0 с
Аналоговый выход	От 0 до 1 V / шкала
Рабочая температура	От 15 до 35 °C
Влажность	От 45 до 80 % (конденсация не допускается)
Размеры/Вес	680 (дл) x 630 (шир) x 270 (выс) мм, 58 кг
Питание	100, 115, 220, 230, 240 V, 50/60Гц, 400 вт

Также для измерения спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции использовалась установка с импульсным возбуждением INDI Nd:YAG лазера (Spectra Physics). Проходящее через образец лазерное излучение анализировалось с помощью ANDOR SHRAMROCK) спектрометра (F=303 мм, решетка 1500 штрих/мм, разрешение 0.1 нм), скомбинированного с ANDOR Istar Intensified CCD камерой (Рис.2.8). Для возбуждения использовались четвертая (266 нм), третья (355 нм) и вторая (532 нм) гармоники Nd:YAG лазера. Энергия лазерного импульса при его длительности в 8 нс и частоте 10 Гц — 60, 100 и 200 мДж, соответственно.

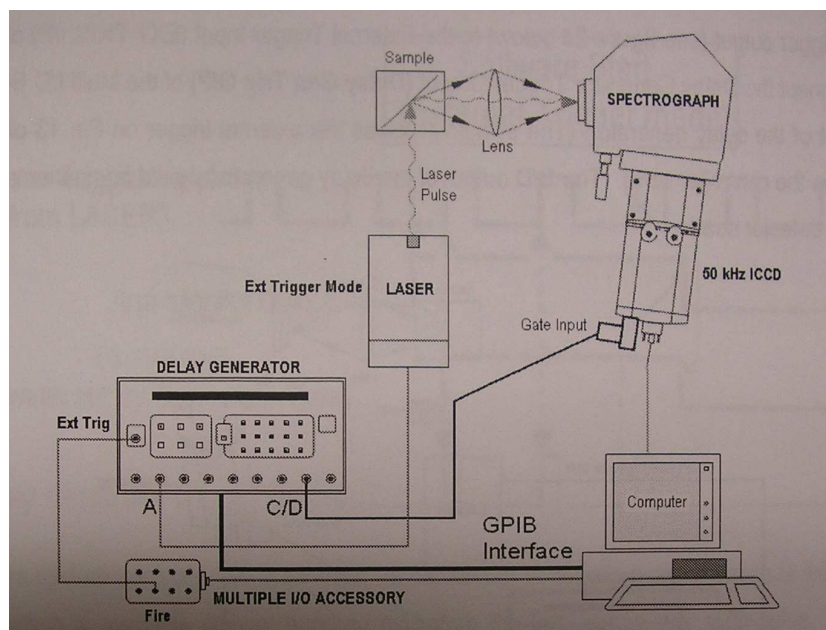


Рис.2.8. Схема установки для измерения люминесценции и кинетики затухания люминесценции, использующая лазер Nd :YAG Quanta ray INDI 40-10.

Для исследования обратимой реакции $\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+}$ при лазерном возбуждении (Nd:YAG лазер) спектры люминесценции облученных (10^9 Гр) алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами самария, регистрировались для различных условий лазерного возбуждения, а именно:

(1) CW-облучение второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 нм) в несфокусированной геометрии. Диаметр лазерного пучка на образец 2 мм.

(2) CW-облучение второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 нм) в сфокусированной геометрии. Диаметр лазерного пучка на образец 100 мкм.

(3) импульсное облучение второй гармоникой фемтосекундного Тi-сапфирового лазера (400 нм) для сфокусированной геометрии (идентично условию (2)) (импульсы длительностью 40 фс с частотой повторения 65 МГц). Схема эксперимента представлена на Рис.2.9а.

Регистрация спектров люминесценции производилась с помощью многоканального оптического анализатора ОМА-III (EG&G); запись каждого спектра занимала около 10 секунд. Поскольку наибольшие изменения спектр люминесценции претерпевает во время действия лазерного импульса (когда интенсивность облучения высока), мы использовали два варианта регистрации

спектров: непосредственно с началом облучения («immediate») и после задержки (40-60 с) («delayed») (Рис.2.9б). Средняя лазерная мощность (в Вт) измерялась при помощи калориметра, расположенного непосредственно перед образцом (см. Рис.2.9а) и интенсивности на единицу поверхности образца, указанные в тексте (в Вт/см²), оценивались с учетом пространственно-временных характеристик используемой в эксперименте конфигурации.

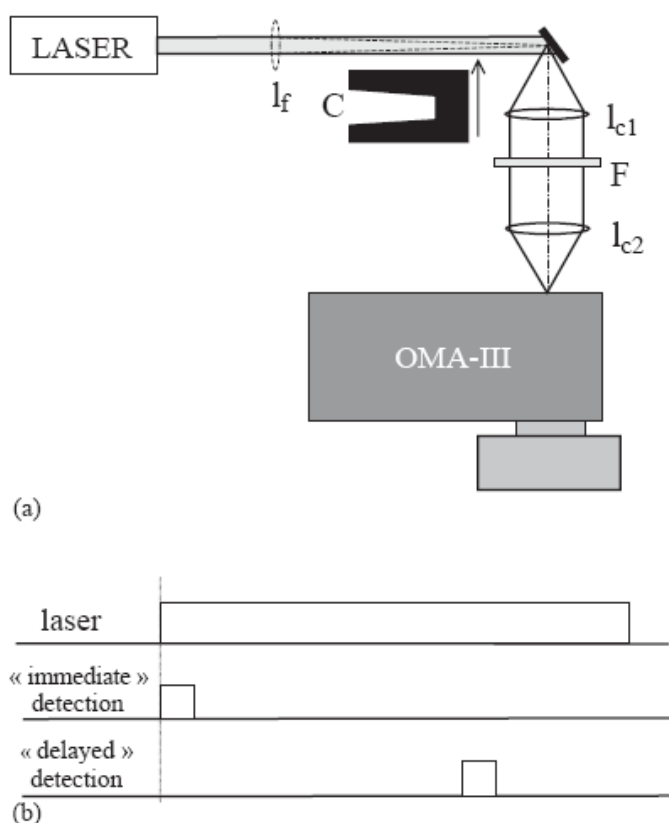
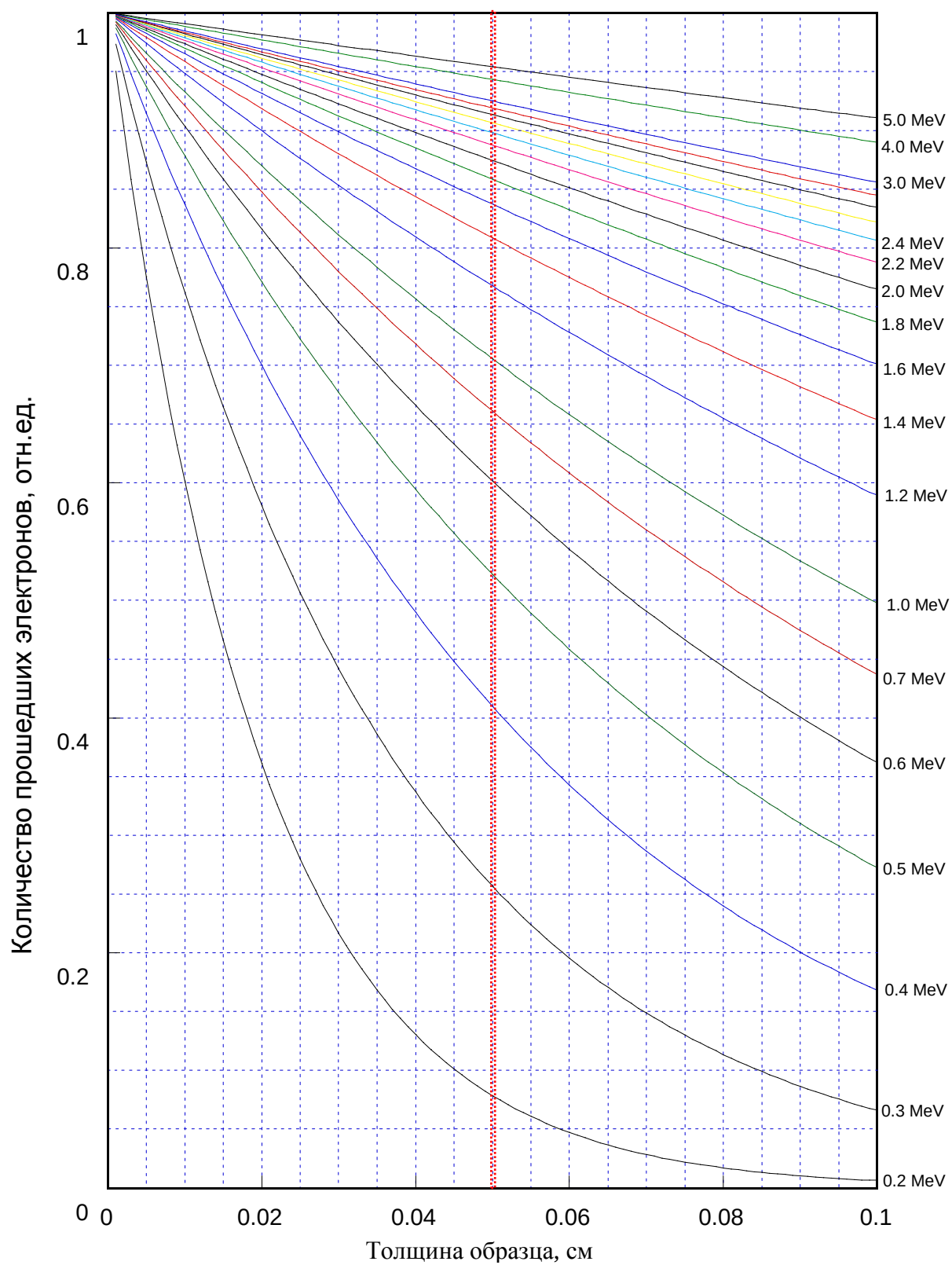


Рис.2.9. Схема эксперимента демонстрирующая несфокусированную и сфокусированную геометрию проведения облучения — а: l_f — фокусирующая линза, С — измеритель мощности лазера (калориметр), l_{c1} — собирающая линза, F — интерференционный фильтр для подавления рассеянного лазерного света, l_{c2} — фокусирующая линза, ОМА-III — Оптический Многоканальный Анализатор; Схематичное представление двух условий регистрации спектров люминесценции — б: «immediate» — непосредственно после лазерного воздействия, «delayed» — с задержкой.

Интенсивность электронного пучка, прошедшего через стекло, как функция энергии электронов и толщины образца



ГЛАВА III. МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Прозрачность в широком спектральном диапазоне делает оксидные стекла чрезвычайно удобной матрицей для допирования ионами *переходных металлов* (ПМ). Вводя различные допанты, можно в широких пределах менять спектр поглощения стекла, а также получать материалы, люминесцирующие в различных спектральных областях. Кроме того, такие материалы часто выступают в качестве модельных для прогнозирования долгосрочного поведения высокоактивных отходов отработанного ядерного топлива (ВАО), так как ионы ПМ могут выступать в роли нерадиоактивных суррогатов актинидов⁵.

Таким образом, для ряда актуальных применений важна радиационная стойкость ПМ допированного стекла, т.е. сохранение его оптических и(или) структурных характеристик под воздействием ионизирующего излучения.

Рассмотрению закономерностей влияния добавок переходных металлов, в частности, хрома и марганца, имеющих переменную валентность, на образование радиационных дефектов и структурные модификации в силикатном и алюмоборосиликатном стекле посвящена настоящая глава.

3.1. Оптические и структурные свойства оксидных стекол, допированных ионами переходных металлов

Как было установлено, элементы переменной валентности принимают активное участие в фото- и радиационно-стимулированных процессах в стеклах, изменяя свое зарядовое состояние под действием ионизирующего излучения. Перезарядка ионов переменной валентности осуществляется при захвате ими носителей заряда, которые могли бы создать собственные электронные или

⁵ Однако ПМ представляют экологическую опасность и должны быть остеклованы сами по себе, поскольку являются токсичными.

дырочные дефекты (центры окраски). Таким образом, радиационно-стимулированная перезарядка элементов переменной валентности предотвращает образование в матрице стекла собственных центров окраски. При этом, поскольку электрон несет единичный отрицательный, а дырка — единичный положительный заряд, существует лишь две возможности перезарядки: элемент переменной валентности в низшей валентной форме может захватить дырку (или окислиться), а примесь в высшей валентной форме — электрон (или восстановиться). По этой причине наличие в стекле примеси в низшей валентной форме способствует снижению концентрации собственных дырочных, а примесь в высшей валентности уменьшает концентрацию собственных электронных центров окраски.

Именно эта идея была положена в основу исследований, проводимых нашей научной группой, по определению влияния окислительно-восстановительного состояния переходных металлов на структурные модификации алюмоборосиликатного стекла, подвергнутого ионизирующему излучению. Способностью легко перезаряжаться под действием ионизирующего излучения обладают многие элементы переменной валентности. К ним относятся церий, европий, тербий, *марганец*, ванадий, мышьяк, серебро, медь, талий, титан, *железо*, кобальт, никель, *хром*, молибден, вольфрам, ниобий и цирконий.

Известно, что под действием ионизирующего излучения в структуре недопированного силикатного и алюмоборосиликатного стекла наблюдаются модификации (см. § 1.3) [2-4,62]. Во-первых, наблюдается образование собственных парамагнитных дефектов — электронных и дырочных. К первым относится *E'-центр* ($\equiv \text{Si}^\cdot$) [59], а вторые представлены *кремний-пероксильным радикалом* ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}^\cdot$) [58], *HC1-центром* ($\text{Si}-\text{O}^\cdot\text{Na}^+$) [60] в силикатных и *бор-кислородно-дырочным центром* (BOHC) ($\equiv \text{B}-\text{O}^\cdot$) в алюмоборосиликатных [61]. Во-вторых, под действием излучения были обнаружены уплотнение структурной сетки стекла (уменьшение среднего угла связи Si-O-Si) и увеличение полимеризации структуры [3,4]. Однако введение в основную композицию стекла примеси Fe^{3+} (даже в небольших количествах) блокирует эти изменения и даже

приводит к некоторой деполимеризации стеклянной сетки (Рис.3.1.1а) [12]. Кроме того, наблюдалось полное уничтожение радиационных дефектов с одновременным уменьшением количества ионов трехвалентного железа⁶ (Рис.3.1.1б).

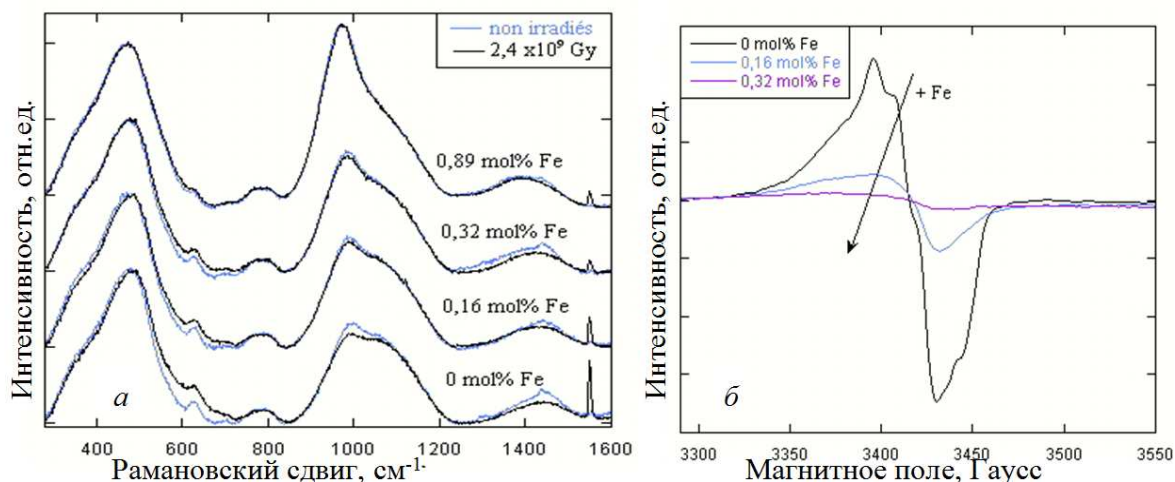
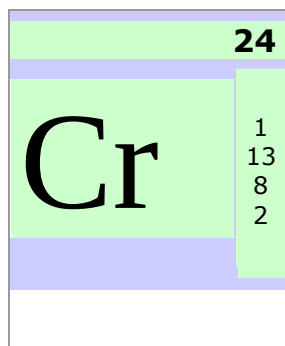


Рис.3.1. Спектры комбинационного рассеяния — *а* и спектры ЭПР (область радиационных дефектов) — *б* алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами Fe^{3+} , в зависимости от концентрации Fe_2O_3 [12].

Несмотря на то, что Fe^{3+} играет в радиационных процессах роль ловушки электронов (акцептора), никакого сдвига баланса собственных дефектов в сторону дырочных не наблюдается — сигнал ЭПР как E' -центров, так и бор-кислородно-дырочных центров (ВОНС) не обнаруживается уже при 0.32 мол. % Fe_2O_3 [12].

⁶ Уменьшение концентрации ионов Fe^{3+} под действием излучения подтверждается и данными ЭПР-спектроскопии: с дозой уменьшается интенсивность ЭПР-сигнала от ионов Fe^{3+} с g-фактором, равным 4.3.

3.1.1. Структурная эволюция стекол, допированных ионами Cr, подвергнутых действию ионизирующего излучения



Среди многих ионов переходных металлов ион хрома, добавленный в структурную сетку стекла даже в маленьких количествах, оказывает значительное влияние как на оптическое пропускание, так и на силы связи в сетке стекла. Связано это с тем, что ион хрома может иметь различные валентные состояния, и, как следствие, может занимать различные положения в структуре стекла. Так, ион Cr^{3+} может выступать в роли иона-модификатора, в то время, как ион Cr^{6+} действует как ион-стеклообразователь в структурном комплексе CrO_4^{2-} [75,76]. Возможность для иона хрома занимать мульти-положения в структурной сетке стекла (которые могут существовать одновременно) зависит от свойств хрома: модификатор/стеклообразователь, размеров ионов, силы поля, а также подвижности иона модификатора [77]. Однако, для литий-алюмосиликатных стекол было обнаружено увеличение показателя преломления стекла при внедрении Cr_2O_3 , обусловленное, как считают авторы, увеличением числа немостиковых кислородов. Таким образом, заключается, что в исследуемых стеклах Cr^{3+} занимает позиции модификатора в структурной сетке [78,79]. В то же время, вероятно, $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$, $\text{Cr}^{4+}(3d^2)$, $\text{Cr}^{5+}(3d^1)$ и $\text{Cr}^{6+}(3d^0)$ зарядовые состояния могут наблюдаться как одновременно все вместе, так и по отдельности, и быть оптически активными в стекле [80-82]. Действительно, для $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ стеклянной композиции наиболее активным является Cr^{3+} состояние [82]; для стеклянной композиции $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ наблюдаются Cr^{3+} и Cr^{6+} состояния [83]; в золь-гель стеклах сложных композиций [84] где возможно существование сразу Cr^{4+} , Cr^{5+} и Cr^{6+} состояний, только Cr^{5+} и Cr^{6+} обладают спектроскопически активными чертами [85]. Также есть данные, что Cr^{2+} состояние было обнаружено в CdSe кристаллах [86,87], так же, как и в натрий-силикатных стеклах [88]. Чтобы

идентифицировать зарядовое состояние хрома, применяются спектроскопические методы, такие, как фотолюминесценция и ЭПР. При этом, следует отметить, что парамагнитными являются только Cr^{3+} ($S = 3/2$) и Cr^{5+} ($S = 1/2$) состояния [89,90]. Кроме того, оптические и парамагнитные свойства иона Cr^{3+} крайне чувствительны к изменениям в локальном окружении иона. В связи с чем, ион Cr^{3+} используется в качестве структурной пробы и зародыша кристаллизации (*nucleating agent*) при внедрении в стеклянную структуру [91,92]. Действительно, как показало наше исследование [19], одной из характерных черт Рамановских спектров силикатного и алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами хрома, является присутствие в них полос (845 и 900 см^{-1} ; 350, 850 и 900 см^{-1} , соответственно), соответствующих колебательным модам кристаллического оксида хрома (Рис.3.1.2) [93,94]. При увеличении концентрации ионов Cr наблюдается рост интенсивности этих полос, что рассматривается как доказательство присутствия хрома в кристаллической фазе в исследуемых стеклах.

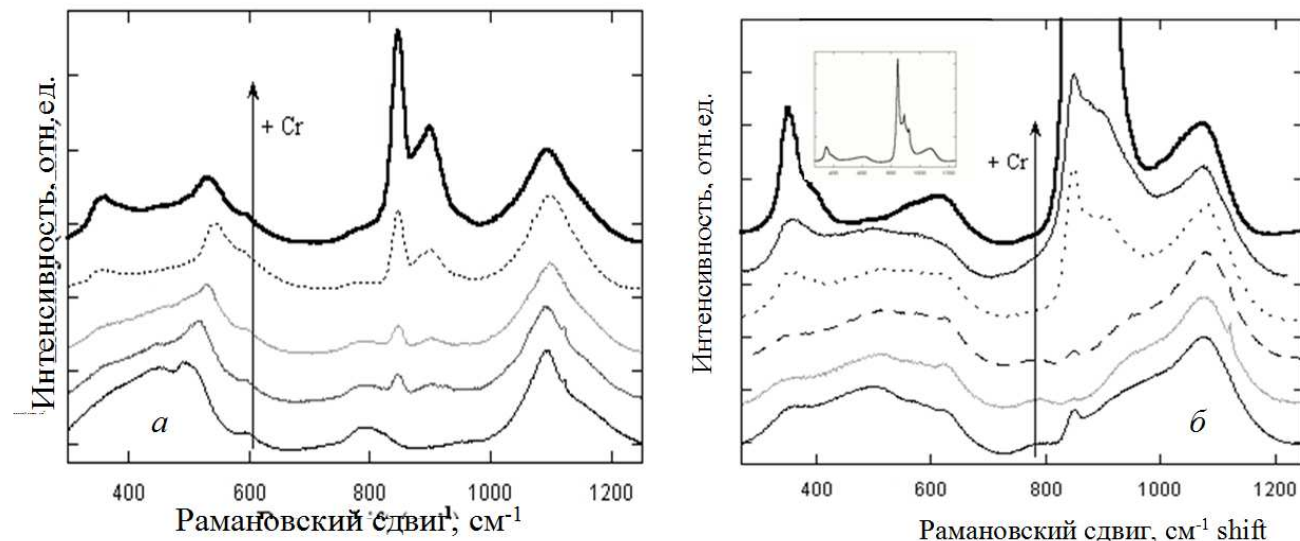


Рис.3.1.2. Спектры комбинационного рассеяния силикатного — *a* и алюмоборосиликатного — *б* стекол в зависимости от концентрации Cr_2O_3 на вставке — спектр комбинационного рассеяния для 1.04 мол. % Cr-допированного алюмоборосиликатного стекла.

Кроме того, для большой концентрации Cr_2O_3 (1.04 мол. %) в алюмоборосиликатном стекле полоса при 900 см^{-1} обнаруживает структуру, как видно из Рис.3.1.2б (вставка) [95]. Можно заключить, таким образом, что присутствие хрома в стеклянной структуре повышает энергию активации кристаллизации, что совместимо с представлением об этом переходном металле, как зародыше кристаллизации [91].

Спектроскопические исследования Cr-допированных стекол представлены значительным количеством работ [13,80,81,96,97]. На Рис.3.1.3 показаны спектры поглощения Cr-допированного силикатного стекла [13] и геля [96].

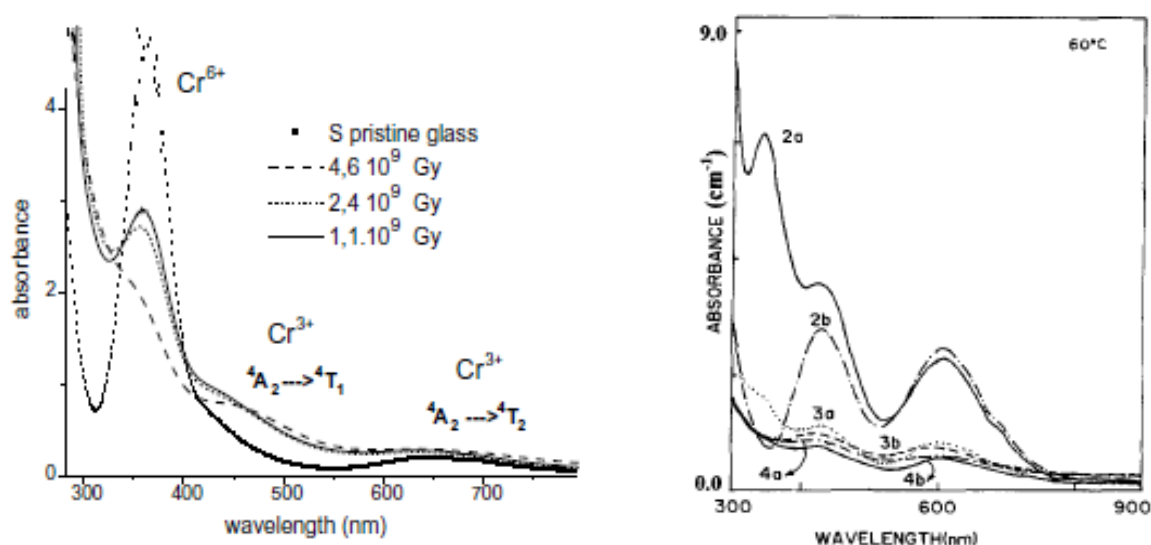


Рис.3.1.3. Спектры поглощения Cr-допированного силикатного стекла ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO} : 1.5\text{ wt\%Cr}_2\text{O}_3$) — а[13] и геля ($n\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (100 - n)\text{SiO}_2$) — б : на рисунке (а) pH 4.0, (b) pH 1.2; (2) $n = 0.2$, (3) $n = 0.1$ и (4) $n = 0.05$ [79].

Наблюдаемые полосы поглощения в видимой области при ~ 450 и 650 (Рис.3.1.3а), а также ~ 430 и 610 нм (Рис.3.1.3б) обусловлены $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$ и $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_2(F)$ переходами в октаэдрически скоординированном ионе Cr^{3+} [79,97]. Полоса поглощения при 360 (Рис.3.3.3а) и 345 нм (Рис.3.1.3б) приписывается Cr^{6+} , находящемуся в поле тетраэдрной симметрии [97]. Также в силикатных стеклах, подвергнутых β -облучению [13], наблюдалась ИК люминесценция (~ 1350 нм), приписываемая $^3T_2 \rightarrow ^3A_2$ переходу в Cr^{4+} ионе,

находящемуся в тетраэдном окружении [98]. Помимо этих зарядовых состояний иона хрома с помощью метода ЭПР было обнаружено присутствие Cr^{5+} зарядового состояния в исследуемых силикатных [13,95], как и в сода-лайм-силикатных [99] и других оксидных стеклах [100-102].

Метод ЭПР, как уже указывалось, является мощным спектроскопическим средством не только количественного детектирования парамагнитных ионов, но также и информативным способом получения данных об изменениях структуры обнаруженных парамагнитных центров. Поскольку ион Cr^{3+} является парамагнитным, исследованию его парамагнитных свойств методом ЭПР посвящено значительное количество работ [82,90,91,100,102-107]. Наше исследование ЭПР обнаружило [19], присутствие двух сигналов в спектрах ЭПР для силикатного стекла, допированного Cr_2O_3 , $g \sim 5.0$ и $g \sim 1.98$ (Рис.3.1.4). При этом увеличение концентрации оксида хрома до 0.69 мол. % сопровождается увеличением интенсивности сигнала при $g \sim 5.0$. Напротив, сигнал при $g \sim 1.98$ практически исчезает для концентраций хрома более, чем 0.31 мол. % (вставка к Рис.3.1.4). В литературе сигнал ЭПР при $g \sim 5.0$ обычно приписывается изолированным ионам Cr^{3+} , что подтверждается и наблюдаемой нами зависимостью данного сигнала от концентрации хрома. Что же касается сигнала при $g \sim 1.98$, описание его природы не столь однозначно. Многие авторы считают возникновение этого сигнала благодаря присутствию в стекле иона Cr^{5+} [100-103,108]. Часто появление этого резонанса связывается с присутствием в сетке стекла пар ионов Cr^{3+} [91,89]. Также рассматривается и его принадлежность изолированным ионам Cr^{3+} , но находящимся в другом окружении, отличном от $g \sim 5.0$ [82,90,100,102,103].

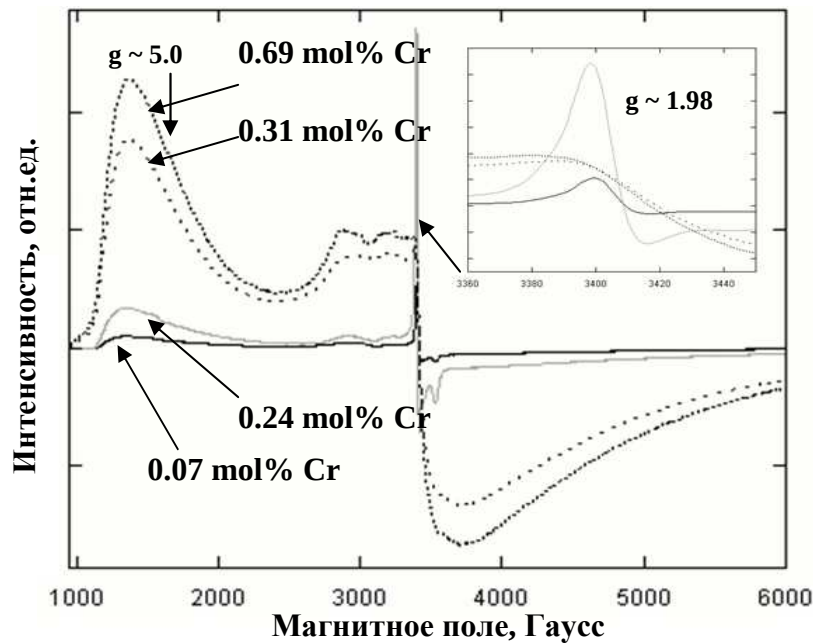


Рис. 3.1.4. Спектры ЭПР натрий-силикатного стекла, допированного ионами хрома, в зависимости от концентрации хрома: на вставке — масштабированный регион для $g \sim 1.98$ (Cr^{3+}).

Согласно нашим исследованиям [19], принимая во внимание тот факт, что интенсивность сигнала ЭПР при $g \sim 1.98$ уменьшается для сильно допированных силикатных стекол (вставка Рис.3.1.4), отождествление этой полосы с парами ионов Cr^{3+} , по-видимому, опровергается. Однако невыразительная компонента (обозначенная, как «горб» со стороны слабого магнитного поля в спектре ЭПР) при $g \sim 1.98$ может быть приписана обменно-взаимодействующим парам Cr^{3+} ионов. Таким образом, как показал анализ ЭПР, ионы хрома в структуре силикатного стекла могут быть представлены как изолированные ионы Cr^{3+} и Cr^{5+} . Ионы Cr^{3+} могут занимать различные положения в сетке стекла, и, кроме того, существовать в виде Cr^{3+} пар.

В β -облученных силикатных стеклах, допированных ионами хрома, сигналы ЭПР, приписываемые изолированным ионам Cr^{3+} и Cr^{5+} , уменьшаются (в зависимости от концентрации Cr_2O_3) (Рис.3.1.5). В то же время наблюдается появление новых резонансов при $g \sim 2.0$ и $g \sim 1.97$. Первый приписывается парамагнитным радиационным дефектам [2], а второй сопоставляется с присутствием ионов Cr^{5+} , однако в окружении, отличном от окружения,

детектируемого в необлученном силикатном стекле при $g \sim 1.98$ [13]. Как видно из Рис.3.1.5, действие ионизирующего излучения на силикатное стекло приводит к уменьшению количества ионов Cr^{3+} (Рис.3.1.5а) с одновременным увеличением ионов Cr^{5+} (Рис.3.1.5б). Это означает, что облучение влияет на зарядовое состояние иона хрома, обнаруживая, без сомнения, восстановительный процесс ионов Cr^{6+} :

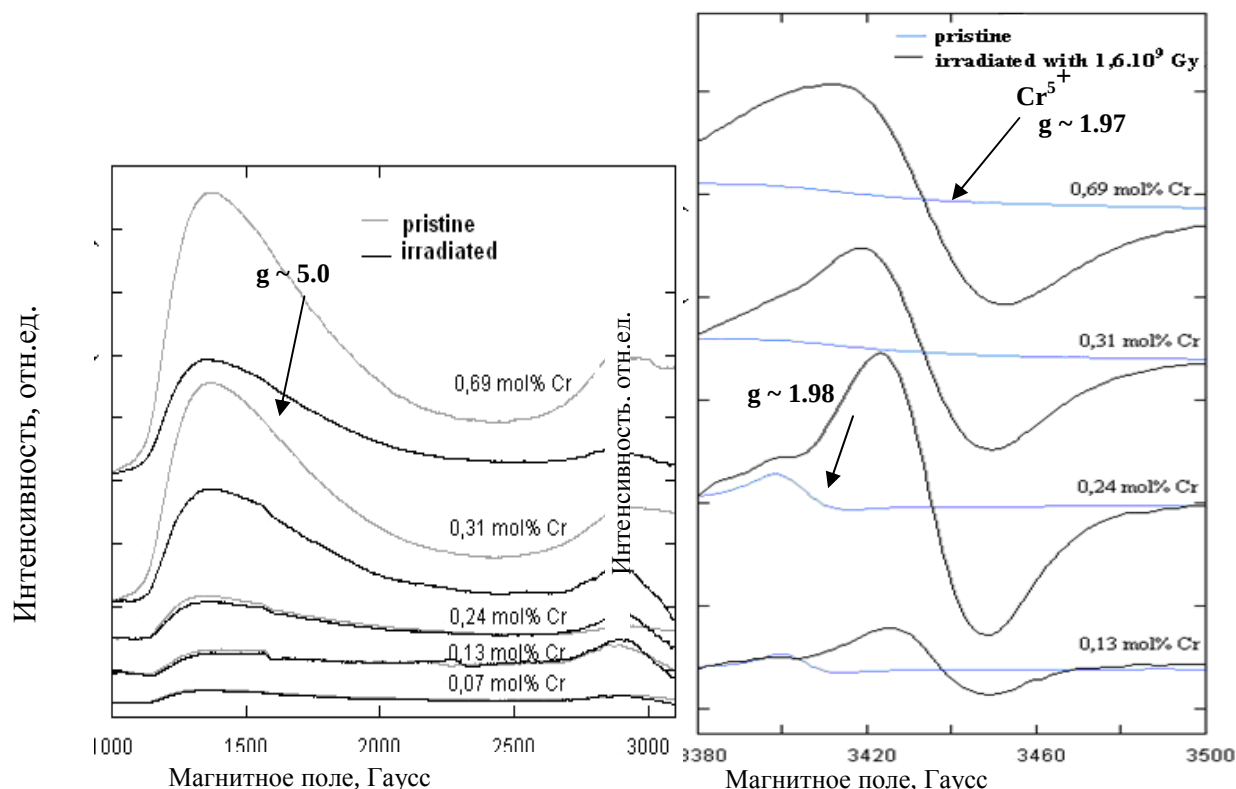
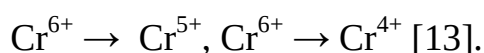


Рис.3.1.5. Спектры ЭПР облученного Cr -допированного натрий-силикатного стекла в зависимости от концентрации ионов Cr : влияние ионизирующего излучения на интенсивность сигнала ЭПР, принадлежащего ионам Cr^{3+} — а; принадлежащего ионам Cr^{5+} — б.

Действительно, как обсуждалось ранее (Рис.3.1.3), ионы хрома обнаруживаются в структуре необлученного силикатного стекла в «+3» и «+6» зарядовых состояниях. Поэтому увеличение концентрации ионов Cr^{5+} может быть объяснено протеканием восстановительного процесса ионов Cr^{6+} . С другой стороны, поскольку ион хрома входит в сетку силикатного стекла преимущественно в виде Cr^{3+} ионов, можно ожидать под действием облучения

протекания следующей реакции: $\text{Cr}^{3+} + \text{hole} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ или $\text{Cr}^{3+} + \text{electron} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$. Таким образом, уменьшение количества ионов Cr^{3+} , может быть обусловлено процессом образования как Cr^{2+} , так и Cr^{4+} [13,19].

Говоря о парамагнитных дефектах, образующихся в структуре силикатного стекла вследствие облучения, следует отметить, что их количество значительно уменьшается с внедрением ионов хрома, вплоть до полного исчезновения, начиная с концентраций Cr_2O_3 0.31 мол. % (Рис.3.1.6).

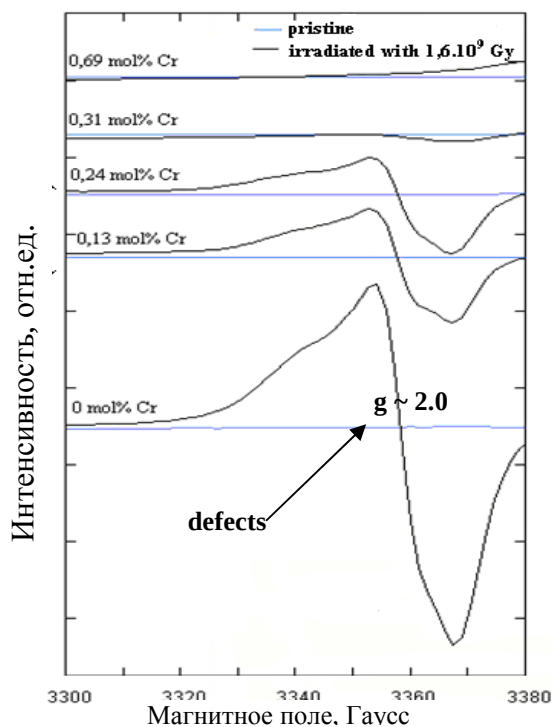


Рис.3.1.6. Спектры ЭПР необлученного и облученного ($1.6 \cdot 10^9$ Гр) Cr -допированного силикатного стекла. Влияние концентрации Cr_2O_3 на количество радиационных дефектов.

Таким образом, можно утверждать, что внедрение в стеклянную матрицу ионов переходных металлов приводит к уменьшению структурных дефектов, наведенных ионизирующей радиацией, вплоть до их полного уничтожения [12,19]. Кроме этого эффекта, с помощью Рамановской спектроскопии было установлено, что силикатные стекла, допированные ионами хрома, проявляют заметные структурные изменения, характерные для недопированных стекол (а именно, уплотнение сетки стекла и увеличение полимеризации структуры), лишь

до концентрации Cr_2O_3 около 0.31 мол. % (Рис.3.1.7) [3,4,14]. При дальнейшем увеличении концентрации хрома структурные модификации блокируются. Почти полное отсутствие влияния хрома на структуру стекла связывается с ограничением на подвижность щелочного иона (натрия) [14]. Однако обнаруженное не столь значительное воздействие ионов хрома на матрицу силикатного стекла определяет его участие в химических связях стеклянной структуры в качестве иона-модификатора, что совместимо с его ролью в других аморфных матрицах [78,79]. Подобное действие оказывают на структуру стекла, как было показано ранее, и ионы железа [12].

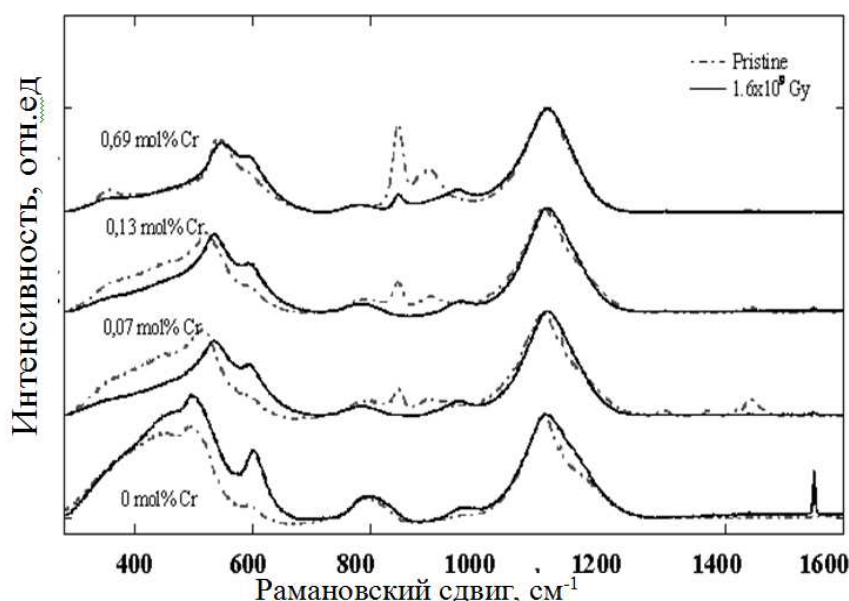


Рис.3.1.7. Спектры комбинационного рассеяния Cr-допированного силикатного стекла в зависимости от концентрации ионов хрома.

3.1.2. Образование молекулярного кислорода в облученных алюмоборосиликатных стеклах

Образование молекулярного кислорода (полоса 1550 см^{-1} на Рамановском спектре) в недопированных алюмоборосиликатных и силикатных стеклах вследствие действия ионизирующей радиации было рассмотрено в [3,4,73]. В качестве причины, вызывающей образование молекулярного кислорода в структуре упрощенной стеклянной матрицы, указываются два процесса:

увеличение полимеризации стекла, связанной с миграцией щелочного иона, занимающего позицию модификатора в структуре стекла, и трансформация части ионов бора, существующих в тетраэдном окружении (BO_4) в тригональную координацию (BO_3), что коррелирует с миграцией щелочного иона, находящегося в позиции зарядового компенсатора тетраэдного бора [3]. В то же время, присутствие примесной добавки (ионы Fe, Cr) также меняет количество образованного вследствие действия ионизирующей радиации молекулярного кислорода. Мы оценили область под пиком в спектре Рамана, соответствующим модам молекулярного кислорода (1550 см^{-1}) в зависимости от концентрации ионов ПМ (Рис. 3.1.8). Как видно из рисунка, увеличение концентрации ионов переходного металла приводит к уменьшению количества молекулярного кислорода. Уменьшение количества молекулярного кислорода, очевидно, вызывается ограничением подвижности щелочного иона при допировании стекла ионами переходных металлов. Однако, даже при самой высокой концентрации допирования ионами ПМ, все еще возможно обнаружить присутствие O_2 . В то время как другие структурные модификации (увеличение полимеризации и уплотнение структуры стекла) полностью блокируются. Таким образом, образование небольшого (остаточного) количества молекулярного кислорода может выступать компенсаторным эффектом для восстановительного процесса ионов Fe^{3+} , Cr^{6+} и Cr^{3+} под облучением.

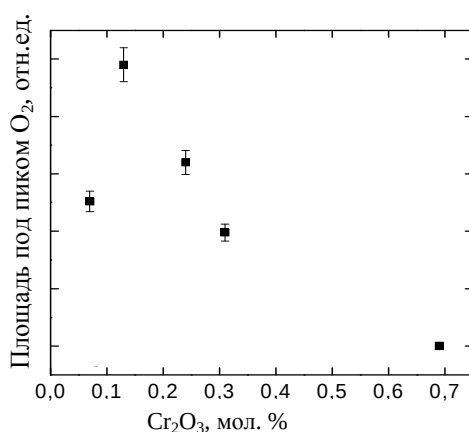
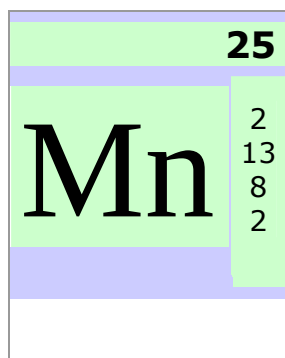


Рис. 3.1.8. Эволюция площади Рамановского пика, приписываемого молекулярному кислороду, в облученном силикатном стекле ($2 \cdot 10^9$ Гр) в зависимости от концентрации хрома.

3.1.3. Модификации в локальном окружении ионов Mn, внедренных в алюмоборосиликатное стекло, под действием облучения



Ион марганца при внедрении в стеклянную матрицу выступает в роли люминесцентной пробы, поскольку являясь элементом переменной валентности («+2» до «+4»), обладает ярко выраженными излучательными характеристиками, начиная с синей и до красной области спектра (в зависимости от зарядового состояния). Так, например, в боратных стеклах оба состояния Mn^{3+} и Mn^{2+} могут находиться одновременно [108,109], в то время как в силикатных и германатных стеклах ион марганца имеет зарядовое состояние «+2» и находится в октаэдрическом (octahedral) или тетраэдном (tetrahedral) окружении [110]. Кроме того, Mn^{2+} и Mn^{4+} ионы идентифицированы, как активаторы люминесценции, а результаты исследования радиационно-стимулированного окисления ионов Mn^{2+} в фосфатных стеклах с целью построения на их основе дозиметров дополнительного поглощения показали, что в этом случае ионы Mn^{2+} играют роль не протекторной, а сенсibiliзирующей добавки [111]. Дело в том, что в отличие от ионов Mn^{2+} , практически неокрашивающих стекло в видимой области спектра (Рис.3.2.1а), ионы трехзарядного марганца придают облученному стеклу фиолетовую окраску из-за возникающей полосы поглощения ионов Mn^{3+} в зеленой области спектра (Рис.3.2.1б) [109]. Как видно из Рис.3.2.1, до облучения в спектре поглощения наблюдаются три полосы при 402, 421 и 501 нм, соответствующие переходам в ионе Mn^{2+} ⁷ (Рис.3.2.2). После облучения появление полосы при 490 нм ассоциируется с переходом $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ в ионе Mn^{3+} (см. Рис.3.2.3). К тому же, в связи с тем, что край собственного поглощения $Li_2O-CaF_2-B_2O_3$ стекла

⁷ Действительно, до облучения марганец находится в «2+» зарядовом состоянии, поскольку внедряется в сетку стекла в форме MnO [109].

смещается с 325 нм в длинноволновую сторону, предполагается, что ионы Mn^{2+} играют роль модификаторов в рассмотренной стеклянной матрице [109].

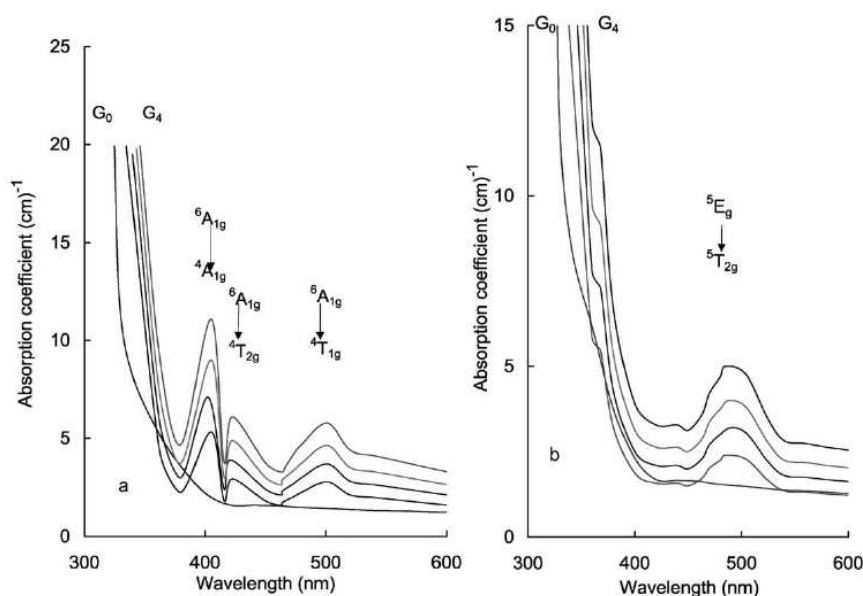


Рис.3.2.1. Оптическое поглощение стекла $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, допированного MnO до — *a* и после — *б* X-облучения (измеренные при комнатной температуре) [109].

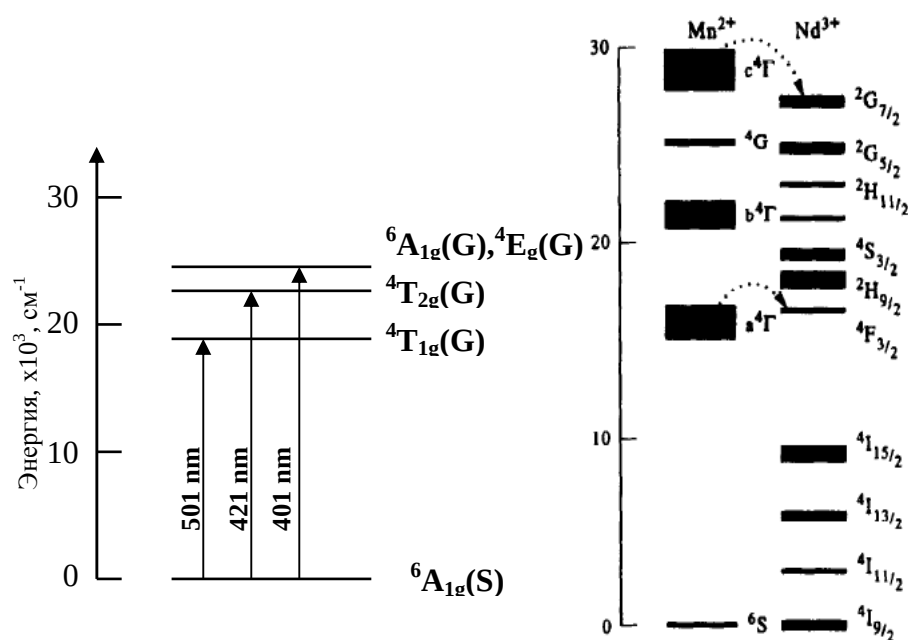


Рис.3.2.2. Схема энергетических уровней иона Mn^{2+} ($3d^5$) ${}^6\text{S}_{5/2}$ — основное состояние, $S = I = 5/2$ [109].

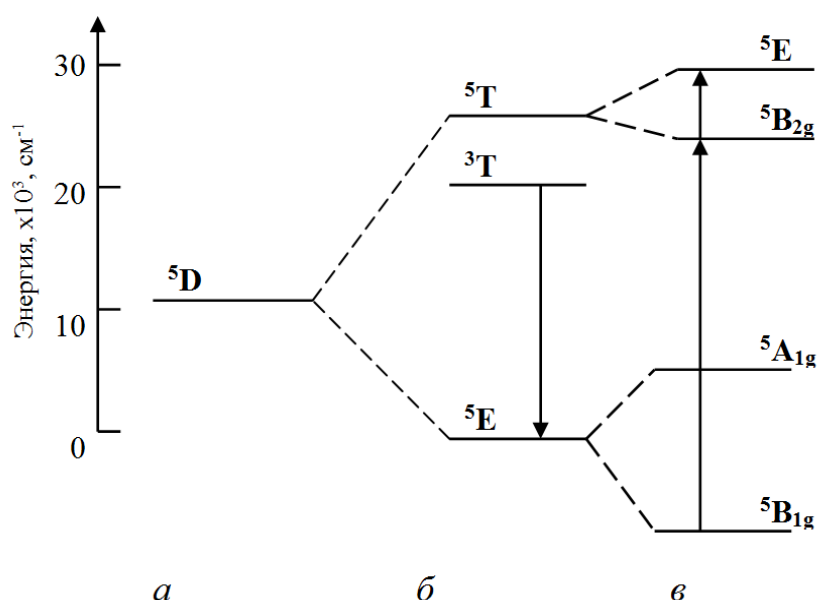


Рис.3.2.3. Схема энергетических уровней иона Mn^{3+} ($3d^4$): свободный ион — *a*, в октаэдрическом поле — *б*, эффект Яна-Теллера — *в*.

Исследованию структуры локального окружения иона Mn^{2+} в различных структурах посвящено значительное количество работ [112 и ссылки [16-31] в ней]. Связано это с тем, что ионы Mn^{2+} обладают интенсивным сигналом ЭПР и легко детектируются в стеклянной матрице. Как показал анализ спектров ЭПР, наблюдение резонансов при $g \sim 2.0$, 3.3 и 4.3 приписывается ионам Mn^{2+} (Рис. 3.2.4, занимающим различные структурные положения в сетке стекла [105,102,110-118]. Так, ЭПР сигнал при $g \sim 2.0$, проявляющий богатую тонкую структуру благодаря взаимодействию электронного спина ($S = 5/2$) иона марганца с его ядерным спином ($I = 5/2$), ассоциируется с ионом Mn^{2+} , находящимся в окружении, близком к октаэдральной симметрии [114,116,119]. Хотя некоторые авторы приписывают данный резонанс иону Mn^{2+} , испытывающему действие тетраэдного окружения [113,116], а V. Singh et al. [113], оценив константу расщепления сигнала при $g \sim 2.0$, и получив значение, значительно превышающее указанное для Mn^{2+} иона, находящегося в поле октаэдральной симметрии, можно определенно утверждать, что резонанс при $g \sim 2.0$ может быть приписан тетраэдрально координированному иону Mn^{2+} [118-121]. В то же время, резонансы

при $g \sim 3.3$ и 4.3 обусловлены ромбическим окружением иона Mn^{2+} [112-114,116,117].

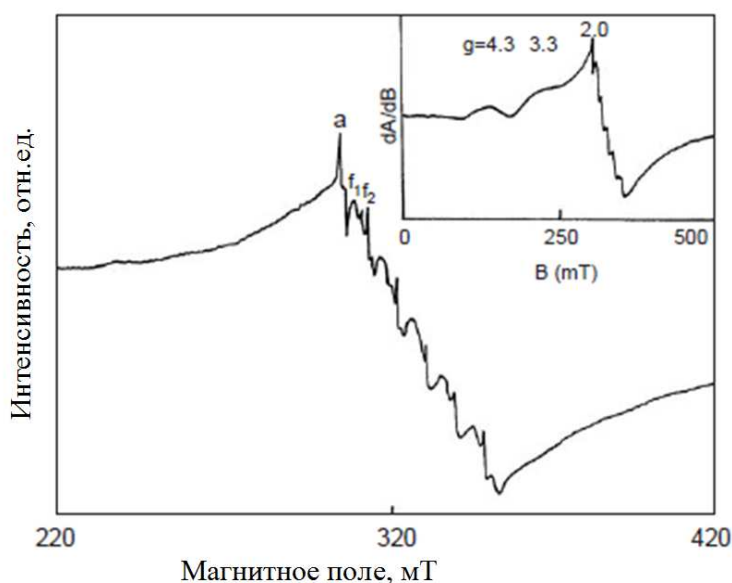


Рис.3.2.4. Спектр ЭПР натрий-тетраборатного стекла, допированного 1.25 мол. % $MnSO_4$, измеренный при комнатной температуре. Рарешенные и запрещенные переходы отмечены как a и f , соответственно. На вставке — тот же спектр в другом режиме сканирования, чтобы показать сигналы с $g \sim 3.3$ и 4.3 [112].

Проведенный нами анализ спектров ЭПР алюмоборосиликатного стекла, допированного оксидом марганца (Mn_2O_3), необлученного и подвергнутого β -облучению, обнаружил присутствие обоих зарядовых состояний Mn^{2+} и Mn^{3+} даже в необлученном стекле (Рис.3.2.5а). Это говорит о том, что восстановление ионов марганца до «2+» состояния происходит вследствие синтеза алюмоборосиликатного стекла. Влияние условий приготовления стеклянной матрицы было также замечено для добавок РЗ элементов, таких как ионы Eu^{3+} и Ce^{4+} [16,21]. Подтверждением этого предположения является также и рост интенсивности сигнала при $g \sim 2.0$ с увеличением концентрации Mn_2O_3 , что доказывает увеличение количества ионов Mn^{2+} , локализованных в положениях с локальным окружением, близким к октаэдрическому (Рис.3.2.5а). При этом видно, что тонкая структура сигнала утрачивается, а это, в свою очередь, связывается с

проявлением диполь-дипольного взаимодействия между ионами Mn^{2+} [117]. Присутствие хорошо различимой тонкой структуры сигнала при $g \sim 2.0$ отождествляется с ионами Mn^{2+} , локализованными в окружениях с высокой симметрией поля [115]. Очевидно, исчезновение тонкой структуры при одновременном увеличении интенсивности сигнала при $g \sim 2.0$ предполагает, что большее число ионов Mn^{2+} перемещается в низкосимметричные положения, например, тетраэдральные [115]. Иначе сказывается увеличение концентрации Mn_2O_3 на интенсивности ЭПР сигналов с $g \sim 3.3$ и 4.3 , приводя к ее уменьшению. Подобное поведение может означать уменьшение количества ионов Mn^{2+} , находящихся в поле ромбической симметрии. Согласно полученным данным, воздействие ионизирующего излучения на допированные марганцем алюмоборосиликатные стекла приводит к увеличению количества ионов Mn^{2+} в обоих занимаемых в сетке стекла положениях (с учетом влияния общей концентрации марганца) (Рис.3.2.5а). Таким образом, как и в случае алюмоборосиликатного стекла, допированного железом, происходит радиационно-стимулированное восстановление Mn^{3+} иона до Mn^{2+} состояния.

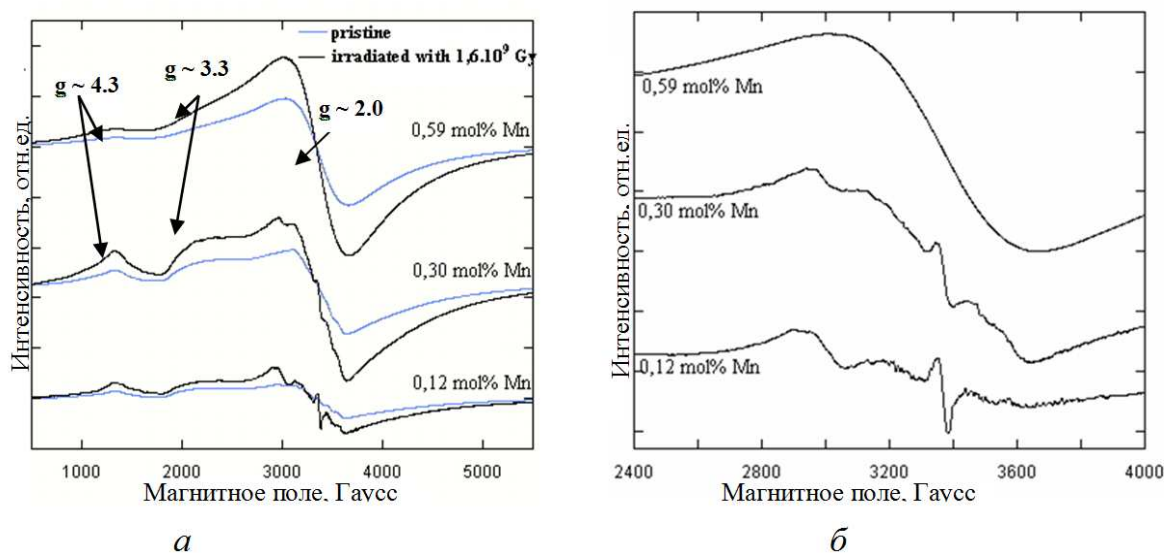


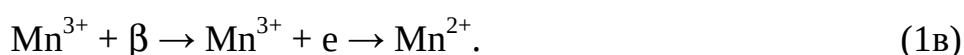
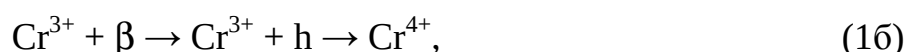
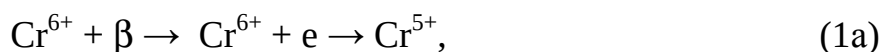
Рис. 3.2.5. Спектры ЭПР необлученного и облученного Mn-допированного алюмоборосиликатного стекла в зависимости от концентрации Mn_2O_3 — а; спектр ЭПР дефектов — б (представленные спектры являются разницей между спектром необлученного и облученного стекла).

Известно, что при $g \sim 2.0$ в облученных алюмоборосиликатных стеклах обнаруживается сигнал радиационных дефектов (см. § 1.3.2). Однако, как видно из Рис.3.2.5б, при увеличении концентрации Mn_2O_3 количество дефектов уменьшается вплоть до полного исчезновения. Следовательно, можно заключить, что Mn ионы сдерживают образование дефектов, наведенных радиацией. Подобное утверждение высказывается для Mn-допированных поликристаллов сподумена⁸ [122], было получено для допированных Fe^{3+} оксидных стекол [12] и рассматривалось ранее для Cr-допированных силикатных стекол (см. 3.1)

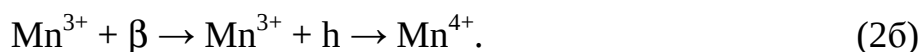
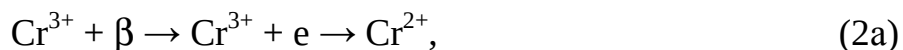
Основные выводы

В настоящей главе было рассмотрено влияние ионов переходных металлов, обладающих переменной валентностью (Cr и Mn), на радиационно-стимулированные процессы в оксидных стеклах.

Для обоих элементов, внедренных в матрицу оксидного стекла, наблюдается *протекание окислительно-восстановительных реакций* под действием ионизирующего излучения:



Хотя в, принципе, возможно протекание и таких процессов



Однако, если результатом протекания реакции (2a), как и (1б), является уменьшение количества ионов Cr^{3+} , и выбор между окислительным и восстановительным процессом экспериментально представляется

⁸ Сподумен (греч. σποδυμενος spodumenos - обращаемый в пепел) — минерал, силикат лития и алюминия из группы пироксенов. Существует несколько разновидностей сподумена:

- кунцит (розовая, фиолетовая, пурпурная окраска обусловлена ионами Mn^{3+});
- гидденит (изумрудно-зеленая и голубовато-зеленая окраска обусловлена наличием ионов V^{3+} или Cr^{3+} , которые изоморфно замещают ионы алюминия).
- трифан (прозрачные бесцветный, желтый, желто-зеленый)

затруднительным, то протекание реакции (2б) должно приводить к одновременному уменьшению количества как ионов Mn^{3+} , так и Mn^{2+} , что не подтверждается данными ЭПР. Таким образом, ионы хрома в силикатных стеклах могут выступать в качестве электронных (1а) и дырочных (1б) центров захвата, в то время, как ионы Mn^{3+} , помещенные в алюмоборосиликатную матрицу, очевидно, играют роль только электронных центров захвата (1в).

Внедрение ионов хрома и марганца в оксидные стекла приводит к *значительному сокращению количества собственных дефектов структуры* стеклянной матрицы, наведенных ионизирующей радиацией (которые в большинстве своем представляют дырочные дефекты матрицы). Увеличение концентрации примесных ионов Cr и Mn ведет к полному исчезновению радиационных дефектов, как наблюдалось ранее для алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Fe [12]. Таким образом, можно заключить, что электронно-дырочные пары, образованные вследствие облучения, с большей эффективностью принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих между различными зарядовыми состояниями ионов переменной валентности переходных металлов, чем приводит к образованию собственного дефекта путем разрыва Si-O-Si связи [20].

Помещенные в структуру стекла ионы переходных металлов приводят также и к ограничению подвижности щелочного иона, находящегося в позиции модификатора, и, как следствие, *блокированию структурных модификаций стеклянной матрицы*, а именно, полимеризации и уплотнения структурной сетки стекла. Поскольку ион-модификатор занимает такое положение в сетке стекла, где «неправильные» угол и длина связи препятствуют установлению нормальной химической связи с соседним стеклообразующим атомом, именно в его окружении находятся прекурсоры (precursor defects) радиационных дефектов, стимулирующие миграцию щелочного иона. Таким образом, ограничение подвижности щелочного металла в оксидных стеклах, содержащих примесные ионы ПМ переменной валентности, под действием ионизирующего излучения

обуславливает блокировку структурных модификаций стелянной матрицы, а также оказывает влияние на образование радиационных дефектов.

Известно, что суммарные концентрации электронных и дырочных центров захвата должны быть равны друг другу. В то же время, эффективность электронных процессов (восстановление ионов Fe^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{3+}) даже с учетом окислительно-восстановительных процессов между различными зарядовыми состояниями ионов переменной валентности переходных металлов превышает на порядки эффективность дырочных (уменьшение и исчезновение дефектов) процессов. Принимая во внимание захват дырок на глубоких ловушках, а также на микропримесях или дефектах матрицы, не обладающих парамагнитной активностью (соответственно, неучтенных с помощью ЭПР), обнаруженное образование молекулярного кислорода может быть рассмотрено в качестве структурного механизма, компенсирующего восстановление ионов переходных металлов.

В заключение можно утверждать, что допирование оксидного стекла ионами переходных металлов повышает его радиационную стойкость.

ГЛАВА IV. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Допирование стекол ионами РЗ элементов является актуальной научной задачей, имеющей широкий круг практических применений. Связано это, в первую очередь, с такими преимуществами использования стекольной матрицы, как легкость и доступность, а также относительно низкая стоимость синтеза стекла, так и с возможностью помещения больших концентраций РЗ допантов в стекло. Применение РЗ-допированных люминесцентных стекол не ограничивается областью квантовой электроники, где они могут использоваться в качестве элементов высокомоощных лазеров и различных оптических устройств, в качестве сцинтилляторов и дозиметров, и волоконной оптики, где они применяются для оптического хранения информации. Будучи сходными по своим химическим свойствам с актинидами, а также благодаря тому, что лантаноиды являются продуктами радиоактивного распада, РЗ элементы выступают в роли суррогатов для исследования долгосрочного поведения стекол [15-21] и керамик, предназначенных для хранения ВАО.

Многие редкоземельные элементы (4f элементы) обладают способностью легко перезаряжаться под действием ионизирующего излучения. Кроме того, ионизирующее излучение, как известно, приводит к модификациям в структуре стекла (см. § 1.3.3) и, очевидно, к изменениям в локальном окружении примесного РЗ элемента. По химическим свойствам РЗ элементы весьма сходны между собой, что объясняется строением электронных оболочек их атомов: по мере увеличения заряда ядра структура двух внешних электронных оболочек не меняется, т.к. происходит заполнение электронами 3-й снаружи оболочки — глуболежащего 4f-уровня (Табл.4.1). Поскольку РЗ элементы имеют подобный друг другу размер, атомную массу и, во многих случаях, зарядовое состояние, ожидается, что их распределение в стеклянной матрице не будет слишком меняться от одного РЗ иона к другому. Действительно, РЗ элементы, как и ионы

ПМ, имеют низкую растворимость в структуре оксидных стекол, что приводит к фазовому разделению в стекле, а также сегрегации РЗ ионов даже при низких концентрациях [123-125].

Таблица 4.1

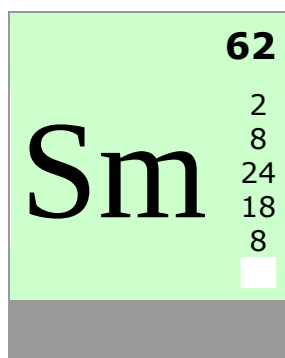
Электронная конфигурация, атомные и ионные радиусы РЗЭ

Ат. н.	Металл	Конфигурация внеш. электронных оболочек M^0 в газовом состоянии		Число электронов на 4f-орбиталях		Атомный и ионный* радиусы, нм	
				M^0	M^{3+}	M^0	M^{3+}
21	Sc	$3d^1$	$4s^2$		0	0,164	0,089
39	Y	$4d^1$	$5s^2$		0	0,181	0,104
57	La	$5d^1$	$6s^2$	0	0	0,187	0,117
58	Ce	$4f^1$	$5d^1$	1	1	0,183	0,115
59	Pr	$4f^3$		2	2	0,182	0,113
60	Nd	$4f^4$		3	3	0,182	0,111
61	Pm	$4f^5$		4	4	—	0,111
62	Sm	$4f^6$		5	5	0,181	0,110
63	Eu	$4f^7$		7	6	0,202	0,109
64	Gd	$4f^7$	$5d^1$	7	7	0,179	0,115
65	Tb	$4f^9$		8	8	0,177	0,106
66	Dy	$4f^{10}$		9	9	0,177	0,105
67	Ho	$4f^{11}$		10	10	0,176	0,104
68	Er	$4f^{12}$		11	11	0,175	0,103
69	Tm	$4f^{13}$		12	12	0,174	0,102
70	Yb	$4f^{14}$		14	13	0,193	0,101
71	Lu	$4f^{14}$	$5d^1$	14	14	0,174	0,100

* Ионные радиусы даны по Шеннону и Притту при координац. числе 6.

Как было установлено (см. Гл.3), ионы переходных элементов переменной валентности принимают активное участие в радиационно-стимулированных процессах в стеклах, изменяя свое зарядовое состояние, а также практически аннулируя структурные изменения в сетке стекла и блокируя образование радиационных дефектов, которые наблюдаются в недопированных стеклах под действием ионизирующего излучения. Рассмотрению закономерностей влияния добавок РЗ ионов на структурные изменения алюмоборосиликатного стекла, на радиационно-стимулированные процессы образования дефектов, а также поиску общего закона влияния процесса перезарядки РЗ элементов на модификации структуры стекла под действием ионизирующего излучения посвящена настоящая глава.

Самарий



В последние десятилетия достаточно интенсивно изучались люминесцентные свойства ионов самария, помещенных в стекла различных композиций. Значительное количество работ было посвящено изучению оптических свойств этого примесного элемента в различных стеклянных матрицах, связанных с переходами электронов внутри $4f^n - 4f^n$ (Sm^{3+}) и $4f^n - 4f^{n-1}5d$ (Sm^{2+}) [126-131]. И связано это не столько с технологическим (прикладным) аспектом – поиском новых материалов, пригодных для внедрения РЗЭ, с их последующим использованием в лазерной, оптоэлектронной или телекоммуникационной областях, сколько с научно-исследовательскими целями и задачами. Дело в том, что электронные переходы внутри 4f-оболочки трехвалентных РЗ элементов крайне чувствительны к симметрии, локальному окружению и энергии фононов матрицы, в которую они помещены. Таким образом, детальная спектральная характеристика оптических свойств (таких, как поперечное сечение люминесценции, максимум полосы излучения и ее ширина, время жизни и квантовая эффективность) допированных ионами Sm стекол, требуется для конструирования и дизайна многих важных оптических приборов. Кроме того, изменение оптических свойств под действием радиации может быть информативным как для окружения Sm^{3+} иона, так и для зарядового состояния Sm^{2+} , которое обусловлено действием ионизирующего излучения.

4.1. Влияние γ , β -облучения на оптические свойства и структурные изменения алюмоборосиликатных стекол

Ион самария имеет пять электронов в f оболочке и основное состояние $^6\text{H}_{5/2}$. На Рис.4.1.1 представлена схема f-f электронных переходов в ионах Sm^{3+} , представленных в спектрах поглощения и люминесценции. Хорошо известно, что

Sm^{2+} и Sm^{3+} ионы могут одновременно находиться в структуре стеклянной матрицы [126-131]. Для получения восстановленного состояния Sm^{2+} необходимо использование либо восстанавливающей атмосферы, либо воздействие лазерного или ионизирующего излучения [126-131].

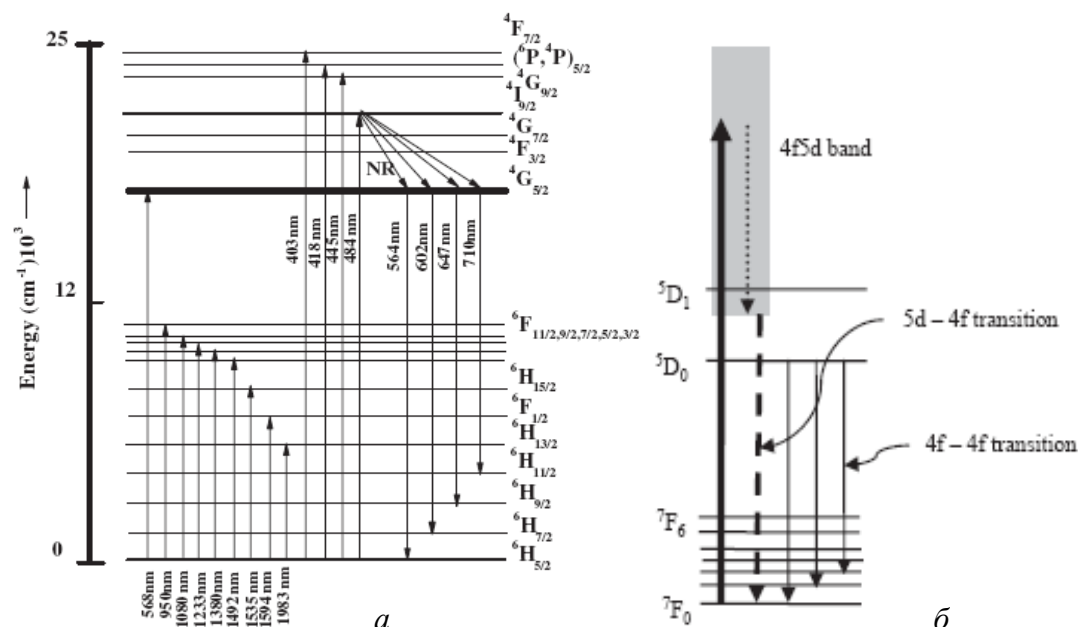


Рис.4.1.1. Энергетическая схема электронных переходов ионов Sm^{3+} в $\text{B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--PbO}$ стекле [132] — *а*; схематичная энергетическая диаграмма иона Sm^{2+} в стекле [133] — *б*.

Люминесцентные свойства ионов Sm^{2+} (узкие линии излучения в красной области спектра, соответствующие переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ в ионе Sm^{2+}) отличны от свойств, присущих ионам Sm^{3+} (интенсивные, относительно широкие полосы излучения в области 550-700 нм, приписываемые переходам $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2,7/2,9/2,11/2}$ в ионе Sm^{3+}). Таким образом, с помощью оптической спектроскопии можно легко различить эти два состояния самария, если оба они представлены в изучаемой матрице. На Рис.4.1.2 представлен спектр возбуждения люминесценции Sm^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла, который идентичен спектрам поглощения и возбуждения трехзарядного самария в различных стеклянных матрицах [134-136].

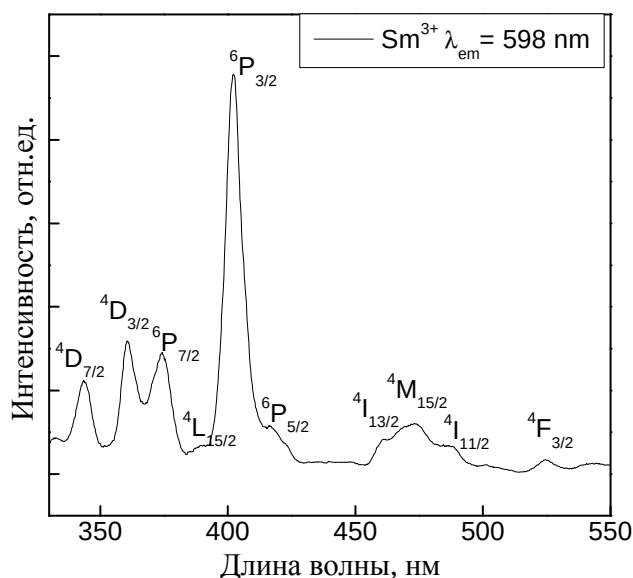


Рис. 4.1.2. Спектр возбуждения люминесценции алюмоборосиликатного стекла, допированного 0.2 мол. % Sm_2O_3 ($\lambda_{\text{изл}} = 598 \text{ нм}$).

На Рис.4.1.3 (кр.1) показан спектр излучения Sm-допированного алюмоборосиликатного стекла: полосы излучения при 560, 600, 660 и 710 нм могут быть приписаны ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) f - f внутриконфигурационным переходам Sm^{3+} иона, соответственно, характерным для большого количества разнообразных стекол [134-137]. Следует отметить, что интенсивность люминесценции Sm-допированного стекла понижается с увеличением концентрации самария, за что ответственно концентрационное тушение⁹. Начиная с уровня допирования **0.09 мол. % (0.5 мас. %)**, проявляется тушение люминесценции алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами самария (см. вставку к Рис.4.1.3) — явление обычное для многих РЗЭ и хорошо изученное в значительном количестве научных исследований [138-142]. Таким образом, критическая концентрация ионов Sm^{3+} , внедренных в матрицу алюмоборосиликатного стекла, при которой ионы находятся на критическом

⁹ При увеличении концентрации самария уменьшается расстояние между соседними ионами, что приводит к взаимодействию этих ионов и безызлучательному переносу энергии с одного иона Sm^{3+} на другой. Расстояние, на котором перенос энергии между ионами начинает играть первостепенное значение, называется *критическим*. Концентрация ионов, которая соответствует критическому расстоянию носит название *критической концентрации*.

расстоянии, обуславливающим их взаимодействие и безызлучательный перенос энергии между ними, составляет 0.5 вес. % Sm_2O_3 .

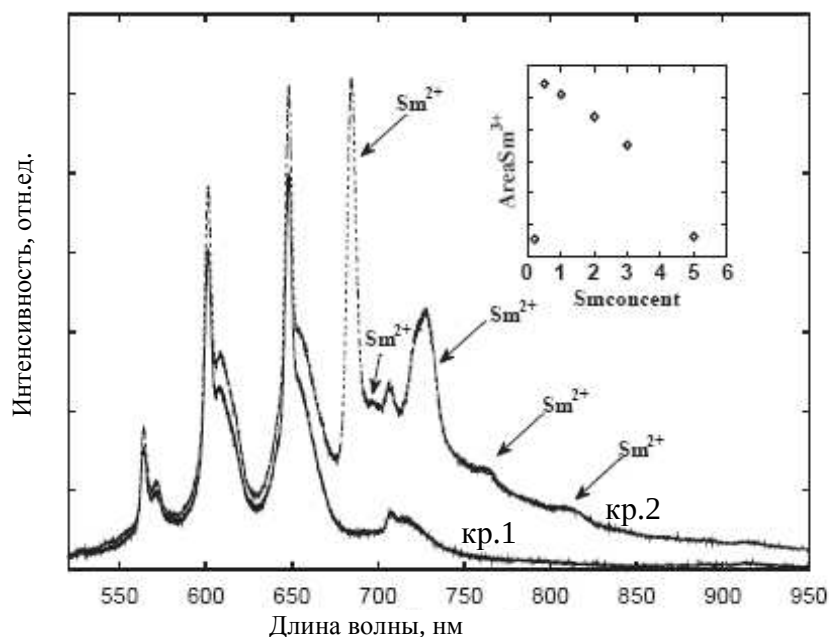


Рис. 4.1.3. Спектр люминесценции необлученного и γ -облученного (10^6 Гр) алюмоборосиликатного стекла, допированного Sm_2O_3 , ($\lambda_{\text{воз}} = 514.5$ нм, Ar^+ лазер). На вставке — зависимость интенсивности Sm^{3+} люминесценции от концентрации Sm_2O_3 .

С использованием спектров люминесценции различными авторами была проведена оценка критической концентрации самария в различных стеклянных матрицах путем определения площади под люминесцентным пиком при 600 нм, как функции концентрации ионов Sm^{3+} . Так, представленная в [142] критическая концентрация самария для свинцово-боратного стекла ($(60\text{PbO}+40\text{B}_2\text{O}_3+y\text{Sm}^{3+})$, где $y = 0.05\text{--}3$ мол. %) составила **0.5 мол. %** (Рис.4.1.4а). Это свидетельствует о том, что при концентрациях ниже 0.5 мол. % ионы самария в исследованном стекле не взаимодействуют; безызлучательный перенос энергии между ионами начинается с концентрации в 0.5 мол. %. Интенсивность люминесценции ионов Sm^{3+} в золь-гель $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{B}_2\text{O}_3\text{--}85\text{SiO}_2\text{--}x\text{Sm}_2\text{O}_3$ стекле увеличивается до **0.2 мол. %**, а затем начинает уменьшаться [143]. Это означает, что при этой концентрации самария начинается концентрационное тушение люминесценции в золь-гель алюмоборосиликатном стекле.

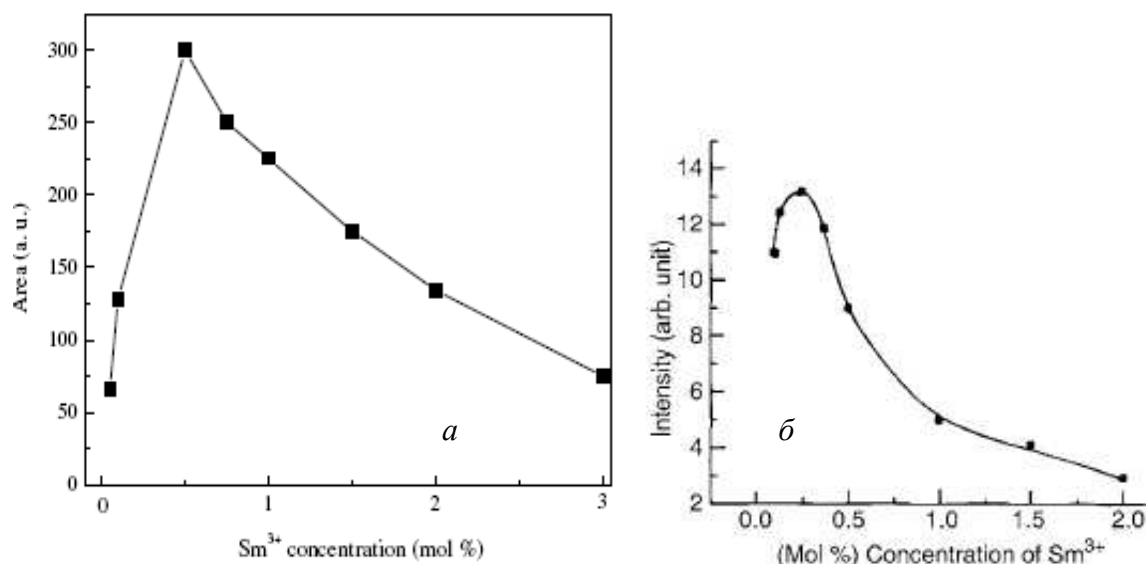


Рис.4.1.4. Влияние Sm^{3+} концентрации на интенсивность люминесценции пика ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (600 нм): *a* — [142], *б* — [144].

Критическая концентрация для стекла состава $(70-x)\text{H}_3\text{BO}_3 + 20\text{Li}_2\text{CO}_3 + 10\text{CaCO}_3 + x\text{Sm}_2\text{O}_3$, где $x = 0.1, 0.25, 0.5, 1.0$ и 2.0 мол. %, была найдена **0.25 мол. %** (Рис.4.1.4.б) [144]. При этом, оцененное критическое расстояние между двумя ионами самария составило ~ 2 нм, что значительно превышает сумму радиусов двух ионов и является свидетельством мультиполярного взаимодействия¹⁰ (ион-ионная релаксация), ведущего к тушению люминесценции.

Таким образом, взаимодействие ионов приводит к переносу энергии с возбужденного иона Sm^{3+} на невозбужденный путем столкновений. Вследствие этого уменьшается населенность его электронного возбужденного уровня. Экспериментально это проявляется в уменьшении времени жизни возбужденного состояния. Так, время жизни для возбужденного состояния ${}^4\text{G}_{5/2}$ на переходе ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, полученное для ионе Sm^{3+} в свинцово-боратном стекле $((60\text{PbO}+40\text{B}_2\text{O}_3+y\text{Sm}^{3+})$, где $y = 0.05-3$ мол. %) остается постоянным ($\sim 1,3$ мс) вплоть до 0.5 мол. %, а при увеличении концентрации самария начинает монотонно убывать (Рис.4.1.5) [142]. Однако, взаимодействие может осуществляться не только по типу миграции энергии между ионами: например,

¹⁰ Различные типы взаимодействия могут быть ответственны за ион-ионную релаксацию – диполь-дипольное, диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия.

для флюороборатных стекол $((50 - x/2)\text{LiF} + (50 - x/2)\text{H}_3\text{BO}_3 + x\text{Sm}_2\text{O}_3$, где $x = 0.1$ и 1) преимущественным механизмом взаимодействия между двумя ионами является кросс-релаксация¹¹ [145].

В то же время, для облученного алюмоборосиликатного стекла, допированного самарием, в спектре люминесценции проявляются новые полосы — узкие линии излучения в красной области спектра, соответствующие переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ в ионе Sm^{2+} , отличные от излучения, присущего ионам Sm^{3+} (интенсивные, относительно широкие полосы излучения в области 550-700 нм, приписываемые переходам $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2,7/2,9/2,11/2}$ в ионе Sm^{3+}). Таким образом, с помощью оптической спектроскопии можно легко различить эти два состояния самария, если оба они представлены в изучаемой матрице (см.Рис. 4.1.3 кр.2).

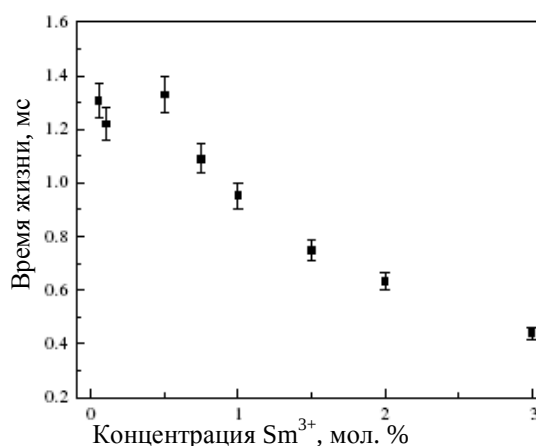


Рис. 4.1.5. Время жизни для $^4\text{G}_{5/2}$ уровня ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) в свинцово-боратном стекле как функция Sm^{3+} концентрации[142].

Исследованию оптических свойств стеклянных матриц, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения, посвящено большое количество работ [128,129,131,133]. Но влияние процесса облучения на структурные изменения в стеклянной матрице не рассматривалось вовсе. Как обсуждалось в Гл.3 для ионов переходных металлов, протекание восстановительного процесса не всегда

¹¹ *Кросс-релаксация* (или кооперативное тушение) — вид кооперативного переноса энергии, заключающийся в безызлучательной передаче энергии от одного иона (донора) одновременно на два (и более) иона, выступающих в роли кооперативного акцептора. При этом энергия электронного возбуждения, локализованная первоначально на одном ионе — доноре, мгновенно делится между двумя (и более) ионами акцепторов, тем самым размножая и делокализуя возбуждения в пространстве. Концентрационная зависимость скорости безызлучательного переноса на кинетической стадии при этом становится существенно нелинейной: квадратичной для парного кооперативного акцептора или кубической для тройного кооперативного акцептора.

сопровождается модификациями в структуре стекла [12,19]. Для алюмоборосиликатных стекол, допированных самарием, процесс восстановления ионов Sm^{3+} , как уже обсуждалось, легко обнаруживается по спектрам люминесценции: поскольку люминесцентные свойства Sm^{2+} ионов (узкие линии излучения, соответствующие переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0; 1; 2; 3; 4$) в ионе Sm^{2+}) фундаментально отличны от таковых для Sm^{3+} ионов (достаточно широкие линии излучения, соответствующие переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$, ($J = 5/2; 7/2; 9/2; 11/2$) в ионе Sm^{3+} с помощью оптических методов исследования эти два зарядовых состояния самария легко различимы. Действительно, как видно из Рис.4.1.3, воздействие γ -облучения проявляется в появлении дополнительных линий в спектре люминесценции алюмоборосиликатного стекла, допированного самарием, по сравнению с необлученным образцом. Новые линии, приписываемые иону Sm^{2+} , возникают вследствие захвата электронов ионами Sm^{3+} в процессе воздействия ионизирующей радиации. Таким образом, ионы Sm^{3+} выступают в роли электронных ловушек в алюмоборосиликатном стекле. В то же время, как показали эксперименты, отжиг стекол при $T = 600^\circ\text{C}$ в 3.5% H_2 атмосфере никак не влияет на зарядовое состояние иона Sm: в спектре возбуждения люминесценции Sm-допированного стекла не наблюдается новых полос, кроме отождествляемых с Sm^{3+} ионами. Тем самым, можно заключить, что алюмоборосиликатное стекло является более устойчивой и не поддерживающей протекание восстановительного процесса матрицей по сравнению с другими. Как видно из Рис.4.1.3, γ -облучение приводит к частичному восстановлению ионов Sm^{3+} даже при самой высокой использованной дозе в 10^6 Гр. К тому же результату приводит как облучение фемтосекундными лазерными импульсами, так и воздействие X- или γ -ионизирующей радиации [129,131,133]. Однако, воздействие β -радиации ($4 \cdot 10^9$ Гр) приводит к почти полной трансформации ионов Sm^{3+} в Sm^{2+} (Рис.4.1.6а). Переходя к обсуждению относительного количества восстановленных ионов Sm^{2+} , необходимо понять механизм восстановления. В литературе обычно представлены два способа получения Sm^{2+} ионов в аморфных материалах. Наиболее общим методом является нагрев

стеклянной матрицы в восстанавливающей атмосфере (обычно H_2) [126,127]. Вторым способом является воздействие ионизирующей радиации: x -[128], гамма [129] или высокоинтенсивное лазерное облучение, как фемтосекундные лазерные импульсы¹² [130,131].

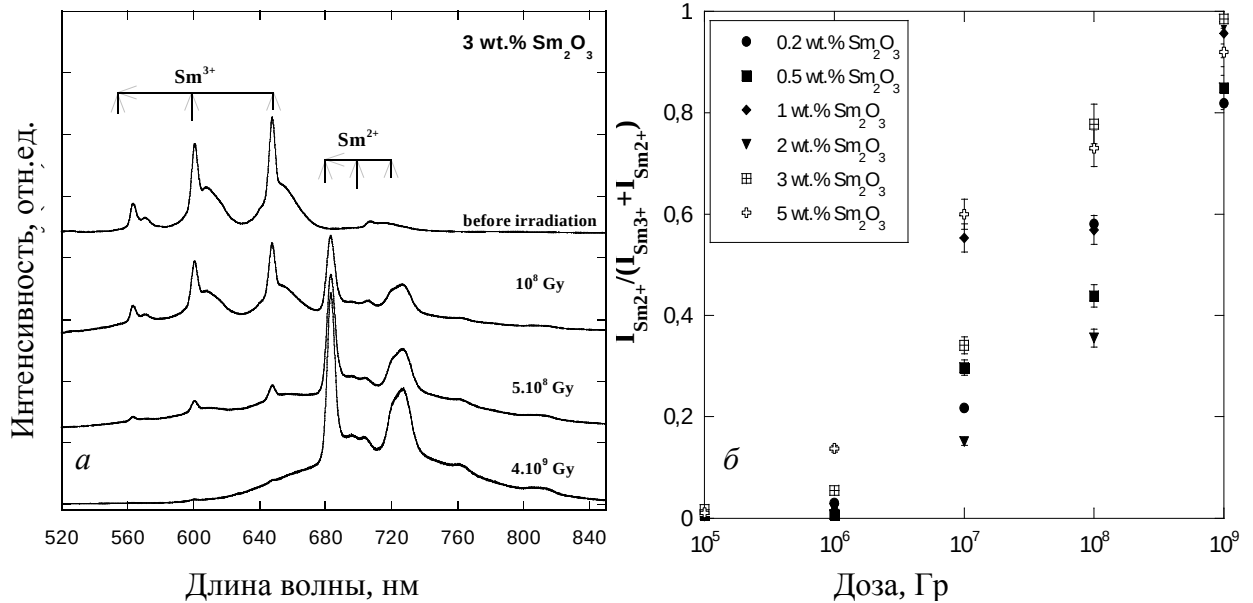
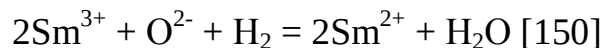


Рис. 4.1.6. Спектры люминесценции алюмоборосиликатного стекла, допированного 3 мас. % (0.6 мол. %) Sm_2O_3 до и после β -облучения — *a*; зависимость величины $\eta_{Sm^{2+}}$ от дозы облучения для всех концентраций допирующей добавки Sm_2O_3 — *б*.

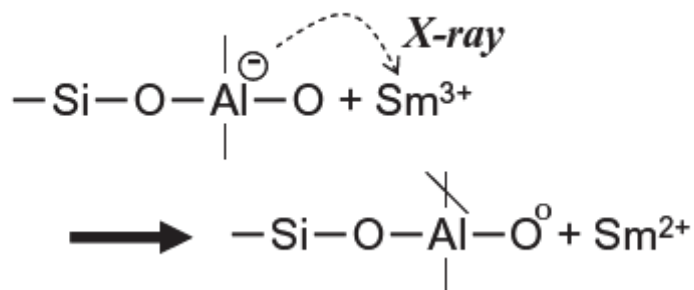
Несмотря на одинаковый конечный результат — получение восстановленного самария (Sm^{2+}) — механизмы его образования различны для этих двух способов. Так, в стеклах, прогретых в восстанавливающей атмосфере, протекает реакция между молекулами H_2 атмосферы и кислородом, окружающим ионы Sm^{2+} ,



Под воздействием излучения фемтосекундного лазера [132,143] или X - и γ радиации [128,129,150] в стекле создаются свободные электроны и дырки. Некоторые электроны могут быть захвачены ионами Sm^{3+} , приводя к

¹² Также имеются данные, что восстановление ионов Sm^{3+} возможно в таких материалах, как BaB_8O_{13} , SrB_6O_{10} и SrB_4O_7 , синтезированных на воздухе [146-148]. Стабилизация Sm^{2+} ионов в таких матрицах обусловлена их уникальной структурой [149].

образованию Sm^{2+} ионов, в то время как большинство дырок, захвачено кислородом, связанным с ионами Al в случае алюмосиликатного стекла [151] или немостиковым кислородом, так же, как и четырехкоординированным бором в натрий-алюмоборосиликатном стекле [128,129].



Таким образом, двухвалентный ион Sm^{2+} , имея $4f^6$ электронную конфигурацию, при возбуждении УФ или видимым светом может быть возбужден в $4f^55d^1$ оболочку (Рис.4.1.1б). Спектр люминесценции Sm^{2+} иона в стекле, подвергнутому воздействию как восстанавливающей атмосферы, так и лазерному облучению, представлен на Рис. 4.1.7. Появление новых пиков после воздействия отождествляется с $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) переходами ионов Sm^{2+} .

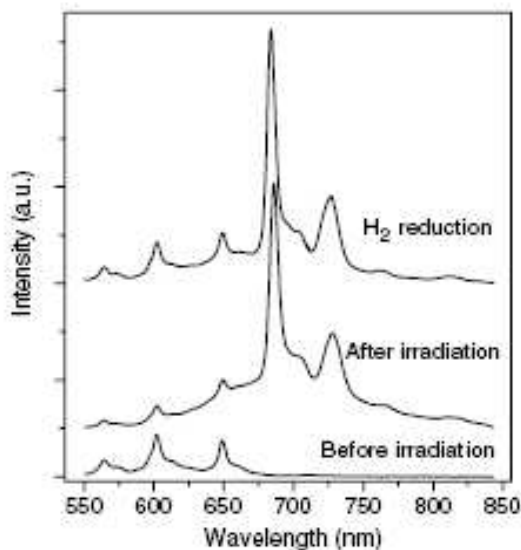


Рис. 4.1.7. Спектр излучения $10\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{B}_2\text{O}_3\text{--}85\text{SiO}_2\text{--}0.4\text{Sm}_2\text{O}_3$ стекла до и после облучения фемтосекундными импульсами ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм), а также прогретого в H_2 атмосфере [143].

Образование дефектов типа немостикового кислорода при облучении фемтосекундными импульсами подтверждается люминесцентными

экспериментами. Так, на Рис.4.1.7 отчетливо просматривается фоновая широкая полоса в области 600-750 нм для облученного стекла. Авторы [143] однозначно приписывают эту люминесценцию дырочному центру $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$, который, как было описано ранее (см. §1.3.2), образуется в силикатном стекле вследствие разрыва Si–O связи, наведенном ионизирующей радиацией. Красное излучение с максимумом 650 нм было обнаружено в недопированном алюмоборосиликатном стекле ($10\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-85\text{SiO}_2$) после его облучения лазерными импульсами (Рис.4.1.8а). Для сравнения на Рис.4.1.8б представлен спектр люминесценции ионов Sm^{2+} .

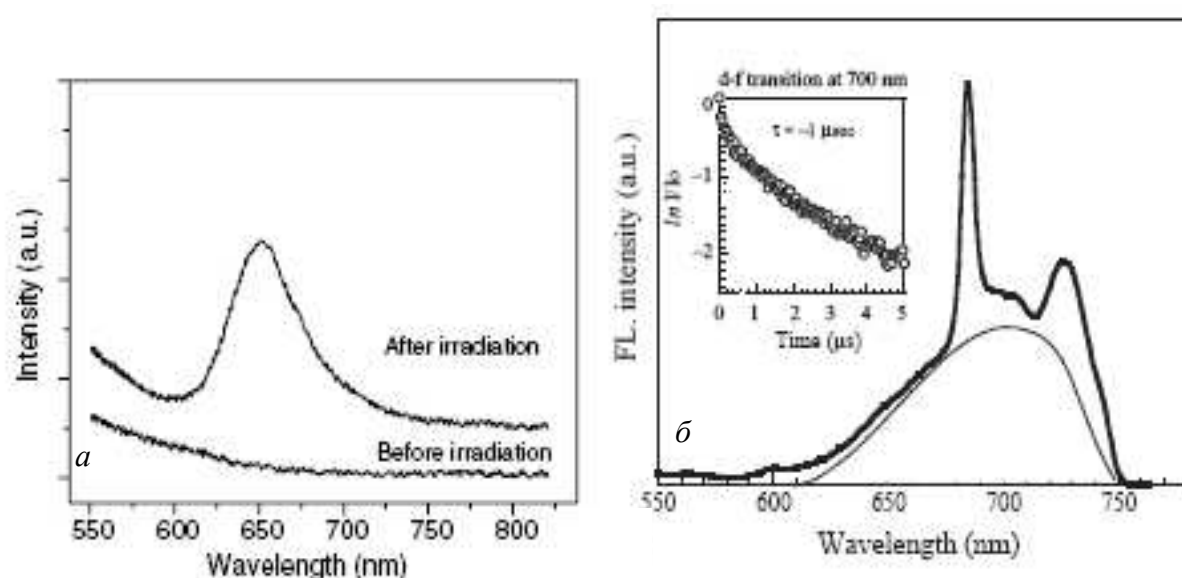


Рис. 4.1.8. Спектр излучения недопированного $10\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{B}_2\text{O}_3-85\text{SiO}_2$ стекла, прогретого при 900°C на воздухе, до и после облучения фемтосекундными импульсами ($\lambda_{\text{вoз}} = 337 \text{ nm}$) [143] — а; спектр люминесценции Sm^{2+} -допированного $10\text{Al}_2\text{O}_3-90\text{SiO}_2$ стекла (ширина щели 70 мс — б [133]).

Таким образом, учитывая описанные результаты, можно заключить, что в стеклах, подвергнутых воздействию как восстанавливающей атмосферы, так и ионизирующей радиации (или лазерному излучению) ионы самария присутствуют в двух, достаточно стабильных, зарядовых состояниях «3+» и «2+». Однако, учитывая разнообразие локальных положений и их распределения в аморфной матрице, следует также предположить и существование более, чем одного, локального Sm положения в стекле (т.е. наличие различных локальных окружения

Sm иона). Это означает, что механизм восстановления Sm^{3+} до Sm^{2+} — может быть значительно сложнее. Действительно, в [143] было обнаружено методом спектроскопии сужения линий флуоресценции (fluorescence line-narrowing spectroscopy), что ионы Sm^{3+} могут находиться в двух различных окружениях, и восстанавливаться до Sm^{2+} неэквивалентно друг другу. На существование различных окружений P^{3+} элементов в стеклах, в частности для ионов Sm^{3+} и Dy^{3+} , также указывалось в [152]. Как выяснилось [133,143], не только трехвалентный самарий может занимать различные положения в стекле, но также и ион Sm^{2+} [150]. Например, уширение и сдвиг полосы, приписываемой переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ иона Sm^{2+} (~680 нм) (Рис.4.1.7), связываются именно с различным окружением иона Sm^{2+} в алюмоборосиликатном стекле под воздействием лазерного излучения по сравнению с формирующимся ионом Sm^{2+} в восстанавливающей атмосфере [143]. Учитывая проведенные исследования, описанные в литературе, можно заключить, что протекание восстановительного процесса под действием γ и β -радиации является идентичным: наряду с захватом электрона (образование иона Sm^{2+}) наблюдается дырочный захват — образование бор-кислородно-дырочного дефекта. По-видимому, только неэквивалентность величины дозы облучения ($\sim 10^5$ и $\sim 10^9$) и является причиной наблюдаемой разницы в эффективности восстановительного процесса. Мы оценили долю Sm^{2+} $\eta_{\text{Sm}^{2+}}^{13}$ в общем количестве ионов самария, представленном в облученном алюмоборосиликатном стекле, в зависимости от дозы облучения (Рис. 4.1.9). Очевидно, что количество восстановленных Sm^{2+} ионов возрастает с увеличением дозы облучения, причем, оказывается (Рис.4.1.9), процесс восстановления представляется линейной функцией дозы для всех концентраций Sm_2O_3 , помещенных в алюмоборосиликатное стекло. Как уже упоминалось, процесс восстановления ионов Sm^{3+} (захват электрона) под действием ионизирующего излучения обычно ассоциируется с созданием радиационных дефектов, выступающих в роли дырочных ловушек [129,132,133,143]. Поэтому,

¹³ $\eta_{\text{Sm}^{2+}} = (I_{\text{Sm}^{2+}} / (I_{\text{Sm}^{3+}} + I_{\text{Sm}^{2+}}))$, где $I_{\text{Sm}^{3+}}$ и $I_{\text{Sm}^{2+}}$ - интенсивности люминесценции ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} , соответственно, определенные как площадь под пиками $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2,7/2,9/2}$ переходов в Sm^{3+} ионе, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ переходов в ионе Sm^{2+} .

рассматривая эволюцию примесного электронного центра захвата, необходимо учитывать также поведение радиационно-индуцированных дефектов.

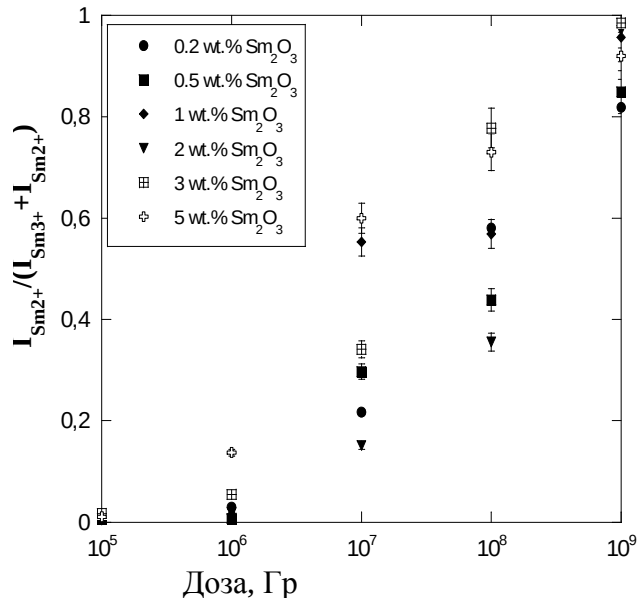
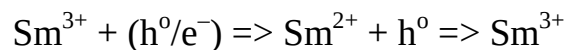


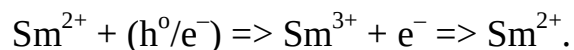
Рис. 4.1.9. Зависимость величины $\eta_{\text{Sm}^{2+}}$ от дозы облучения для всех концентраций допирующей добавки Sm_2O_3 .

Из двух зарядовых состояний самария именно Sm^{3+} является парамагнитным ($S = 5/2$). Однако, поскольку известное из литературы значение g -фактора для этого иона ($g_{||} \sim 0.11$, $g_{\perp} \sim 0.714$) [154] лежит за пределами измерительной способности спектрометра ЭПР, используемого в наших исследованиях, получить информацию о количестве принимающих в восстановительном процессе ионов Sm^{3+} и о структурных изменениях в его ближайшем окружении напрямую не представляется возможным. Тем не менее, получить данные о структуре радиационных дефектов в присутствии ионов Sm, а также косвенно оценить влияние восстановительного процесса Sm на их количество. На Рис.4.1.10 представлены спектры ЭПР радиационных дефектов ($g \sim 2$) в алюмоборосиликатном стекле, допированном ионами самария. Согласно данным анализа ЭПР, проведенного в [129], в спектре ЭПР натрий-алюмоборатного стекла ($0.05\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 85\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %)), допированного самарием, не обнаруживается никакого сигнала парамагнитной активности (Рис.4.1.11а). Однако, после лазерного или μ -воздействия значительное поглощение

наблюдается в районе 3250 Гаусс ($g \sim 2.009$) (Рис.4.1.11b,c). Поскольку Sm^{2+} ион парамагнитно неактивен, наблюдаемый сигнал может быть отождествлен с радиационными дефектами, возникающими в стекле при облучении, которые являются парамагнитными центрами (см. §1.3.2). Обычно данный сигнал приписывается дырочным центрам, (дырки, захваченные на немостиковом кислороде) [151] или дыркам, захваченным на мостиковом кислороде, связывающим трехкоординированный бор с четырехкоординированным [155]. Как видно из Рис. 4.1.10, радиационно-наведенные дефекты идентичны тем, которые наблюдаются в недопированном стекле (см. §1.3.2), т.е. в большинстве своем эти дефекты представлены дырками, захваченными на кислородах, связанных с ионами бора (так называемый, бор-кислородно-дырочный центр — ВОНС). В отличие от поведения электронных центров ($\eta_{\text{Sm}^{2+}}$) (Рис.4.1.9), количество дырочных центров уменьшается с увеличением концентрации Sm_2O_3 для всех использованных доз облучения (см. вставку к Рис.4.1.10). Связывается это с тем, что электронно-дырочные пары, образованные вследствие действия ионизирующего излучения, принимают участие в окислительно-восстановительных процессах, поддерживая динамическое равновесие между двумя зарядовыми состояниями иона Sm:



или



Подобное заключение было сделано также и для добавок переходных металлов в Гл.3.

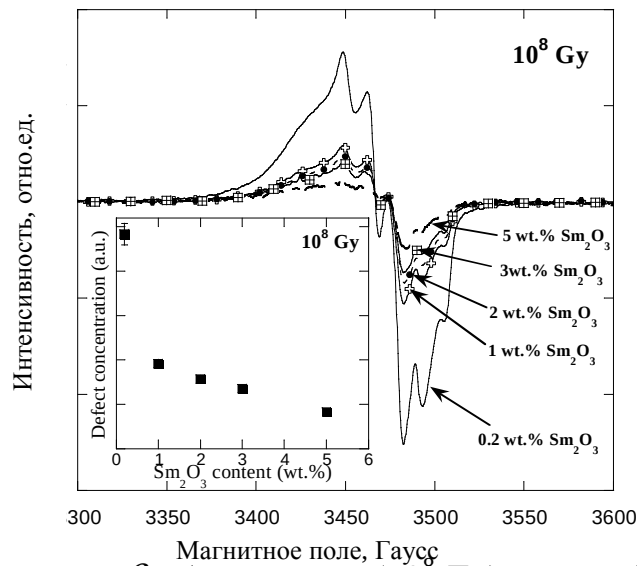


Рис. 4.1.10. ЭПР спектры β -облученного (10^8 Гр) алюмоборосиликатного стекла, допированного Sm_2O_3 ; на вставке — зависимость количества радиационных дефектов от концентрации Sm_2O_3 .

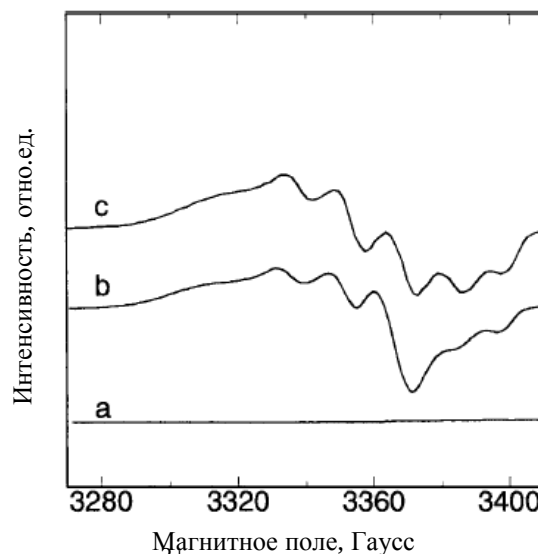


Рис.4.1.11. Спектры ЭПР Sm^{3+} -допированного натрий-алюмоборосиликатного стекла до — *a* и после облучения фемтосекундным лазером — β и γ -лучами — *c* [131].

Однако, проведенный анализ ЭПР облученного при высокой дозе (10^9 Гр) алюмоборосиликатного стекла, допированного самарием, показал абсолютное несоответствие количества радиационных дефектов (10^{16} - 10^{17} спин/ cm^3) количеству произведенных радиацией ионов Sm^{2+} (оцененному по люминесцентным данным). Даже если учесть возможность захвата дырок на диамагнитных дефектах и микропримесях, которые могут присутствовать в

стеклянной матрице, процесс восстановления Sm^{3+} не может коррелировать с количеством дырочных дефектов, как обычно рассматривается в литературе. В Гл.3 (см. §3.2) в качестве процесса, компенсирующего восстановление ионов ПМ, предложен учет образованного в процессе облучения газа, соответствующего окислению структурного кислорода или остаточного углерода. Для проверки этой гипотезы было проведено следующее исследование. В запаянную трубку был помещен порошок алюмоборосиликатного стекла, допированного самарием. Этот порошок был подвергнут γ -облучению с дозой $7 \cdot 10^6$ Гр (Рис. 4.1.12). Количество выделяемого газа оценивалось с помощью масс-спектрографа. Было обнаружено, что даже при воздействии с такой малой дозы, облучение приводит к образованию различных газов в добавлении к молекулярному кислороду, детектируемому с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (Табл.4.2).

Таблица 4.2

Газ, образованный под действием γ -облучения с дозой $7 \cdot 10^6$ Гр
в алюмоборосиликатном стекле

Химическая формула	Молярный вес Sm_2O_3	
	0.05 мол. %	0.17 мол. %
H_2	0.34 %	0.23 %
^4He	99.39 %	99.54 %
CH_4	75 ppm	45 ppm
C_2H_6	15 ppm	5 ppm
N_2	0.01 %	0.03 %
CO	0.10 %	0.06 %
O_2	< 2 ppm	<2 ppm
Ar	1 ppm	5 ppm
CO_2	0.14 %	0.13 %

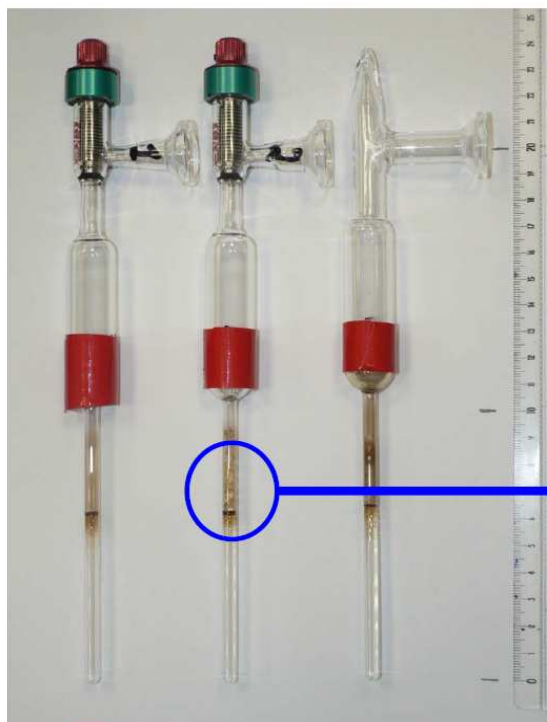


Рис.4.1.12. Запаянная трубка с порошком стекла, допированного самарием.

Влияние примеси Sm_2O_3 на структурные модификации алюмоборосиликатного стекла, возникающие вследствие действия ионизирующего β -излучения, не так легко оценить количественно. Действительно, аномалии в Рамановском спектре (Рис.4.1.13) обусловлены перекрытием Рамановских полос и интенсивной полосы люминесценции Sm^{3+} иона. Благодаря этому, в Рамановском спектре невозможно определить положения полос и/или их изменение (соответствующие структурным модификациям стеклянной матрицы¹⁴ — см.§1.3.3) выше 1000 см^{-1} . Представляется возможным только оценка эволюции полосы при 460 см^{-1} , приписываемой Si–O–Si колебательным модам изгиба (bending vibration modes). Обыкновенно, сдвиг этой полосы в высокочастотную область отождествляется с уменьшением среднего угла Si–O–Si связи и, вследствие этого, уплотнения сетки стеклянной матрицы в результате воздействия ионизирующей радиации. Как видно (см. вставку к Рис.4.1.13), с увеличением Sm_2O_3 концентрации сдвиг имеет

¹⁴ Это подразумевает, в частности, отсутствие информации по Q^n группам ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), колебательных мод растяжения (stretching vibration modes) В–О связи ($1350\text{--}1450\text{ см}^{-1}$) и колебательных мод растяжения молекулярного кислорода (1550 см^{-1}).

тенденцию уменьшаться, приводя к уменьшению среднего угла Si–O–Si связи, а, соответственно, к ограничению уплотнения стекленной структуры. Такой результат уже наблюдался ранее в Fe^{3+} -допированном soda-lime (натриево-кальциевом) стекле [12] и был рассмотрен для ионов Cr и Mn в §3.1 [19].

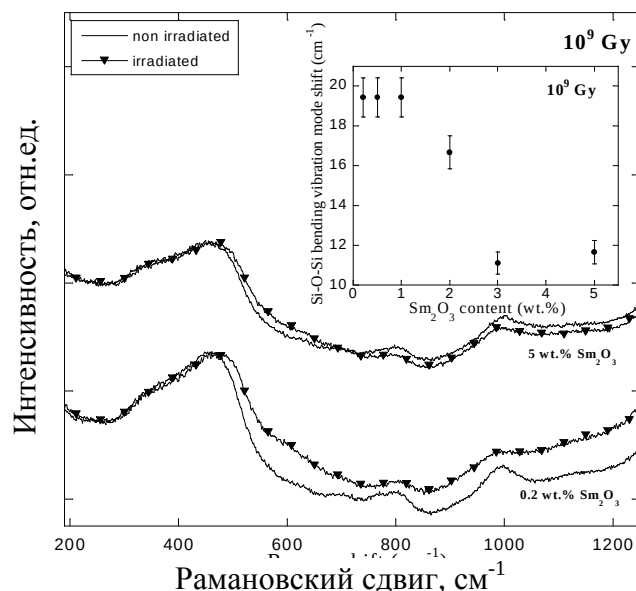


Рис. 4.1.13. Спектры комбинационного рассеяния необлученного и облученного ($4 \cdot 10^9$ Гр) алюмоборосиликатного стекла, допированного 0.2 мас. % (0.04 мол.%) и 5 мас. % (0.09 мол. %) Sm_2O_3 ; на вставке — сдвиг полосы, соответствующей Si–O–Si колебательным модам изгиба.

Как и в случае ионов ПМ, добавка ионов Sm в алюмоборосиликатную матрицу приводит к восстановлению ионов Sm^{3+} , значительному уменьшению количества радиационных дефектов (но не к исчезновению, как в случае с ионами ПМ), а также ограничивает структурные изменения в стекле (но не блокирует, как в случае ионов ПМ). Принимая во внимание все сказанное, очевидно, что ионы самария играют сложную роль в структуре алюмоборосиликатного стекла и структурные модификации, индуцированные ионизирующей радиацией, определяются восстановительным механизмом ионов Sm^{3+} .

4.2. Фототермостимулированная перезарядка ионов Sm^{2+} в алюмоборосиликатных стеклах

В данном параграфе мы рассмотрим влияние лазерного излучения на люминесценцию Sm -допированного облученного алюмоборосиликатного стекла. Как обсуждалось ранее, как использование восстановительной атмосферы при синтезе, так и воздействие ионизирующей радиации (X , γ , β) приводит к восстановительному процессу иона Sm^{3+} , так что оба зарядовых состояния « $2+$ » и « $3+$ » могут одновременно сосуществовать в алюмоборосиликатном стекле в различных долевых соотношениях. Однако, наши исследования показали [17,21] в случае β -облучения ($4 \cdot 10^9$ Гр) достижима ситуация, когда происходит практически полное восстановление ионов Sm^{3+} . Хотя, как можно заметить, небольшое количество невосстановленных Sm^{3+} ионов проявляет слабое остаточное излучение (Рис.4.2.1). Так, при малых плотностях лазерного излучения в облученном стекле регистрируется излучение только Sm^{2+} ионов (Рис.4.2.2). Однако, даже при этих значениях плотности мощности наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции Sm^{2+} ионов также и от времени воздействия лазерного излучения: интенсивность люминесценции Sm^{2+} ионов, регистрируемой непосредственно в момент возбуждения, значительно (в разы) превышает величину регистрируемой с задержкой (до 50-60 секунд) люминесценции (Рис.4.2.3 и Рис.4.2.4). Более того, было обнаружено, что наблюдаемый процесс носит обратимый характер: первоначальная амплитуда сигнала люминесценции достигается в течение 10-20 с после прекращения действия лазера.

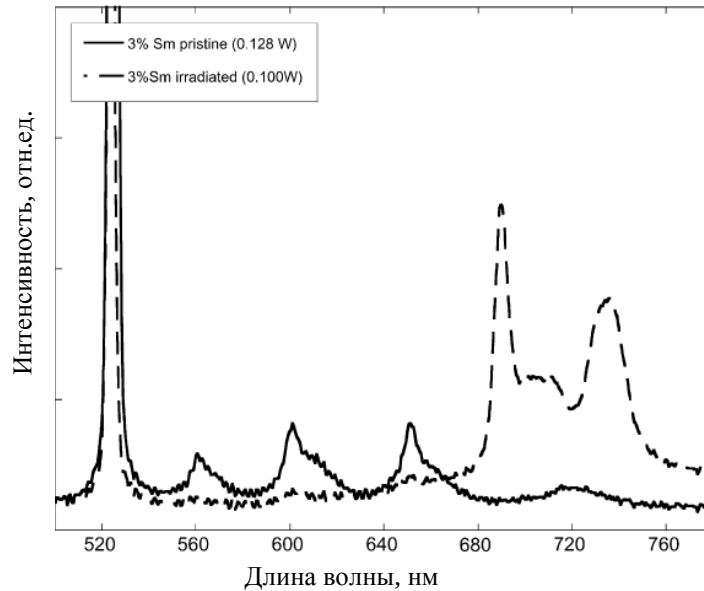


Рис. 4.2.1. Спектры люминесценции необлученного и облученного ($4 \cdot 10^9$ Гр) алюмоборосиликатного стекла, допированного 0.6 мол. % (3 мас. %) Sm_2O_3 , ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм Nd:YAG лазер, сфокусированное возбуждение $d_{\text{пучка}} = 100$ мкм).

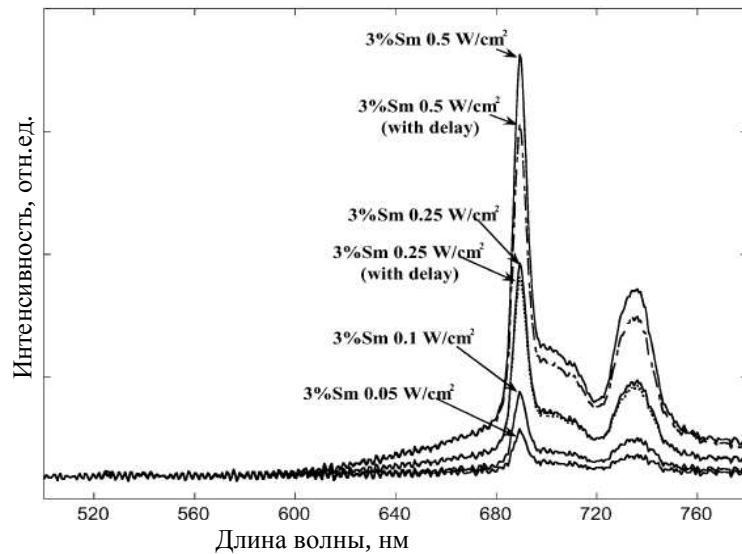


Рис. 4.2.2. Спектры люминесценции облученного алюмоборосиликатного стекла, допированного 0.4 мол. % (2 мас. %) Sm_2O_3 , регистрируемой при низких плотностях мощности Nd:YAG лазера ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм, при комнатной температуре).

На явление уменьшения интенсивности люминесценции ионов Sm^{2+} в зависимости от времени действия возбуждающего излучения было обращено

внимание в последние два десятилетия. Это явление получило название *эффекта фотообесцвечивания*.

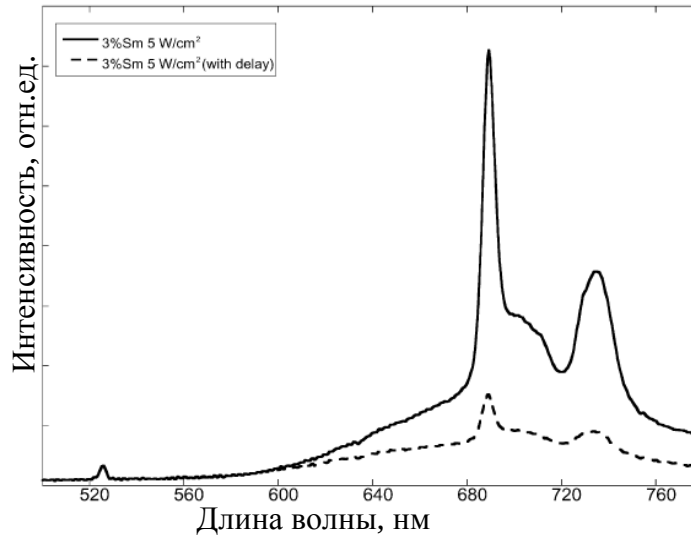


Рис. 4.2.3. Спектры люминесценции облученного алюмоборосиликатного стекла, допированного 0.4 мол. % (2 мас. %) Sm_2O_3 , регистрируемой при мощности Nd:YAG лазера $P=154$ мВт (~ 5 Вт/см²) ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм, при комнатной температуре).

Первоначально оно было обнаружено для эпитаксиальных пленок CaF_2 , допированных ионами Sm^{2+} [156]. В дальнейшем, Sm^{2+} фотообесцвечивание было обнаружено и исследовано для различных систем [157-163]. Однако, только Такака и др. [164] наблюдали обратимое протекание фотообесцвечивания Sm^{2+} ионов в кристаллах BaClF при облучении He-Cd лазером с $\lambda_{\text{воз}} = 325$ нм интенсивность люминесценции ионов Sm^{2+} уменьшалась, а затем под действием излучения 488 нм Ar^+ лазера, снова возрастала. Обратимость наблюдаемого процесса объяснялась ими с позиций фотоионизации ионов Sm^{2+} лазерным излучением с 325 нм, приводящей к захвату фотоионизованного электрона галогенной вакансией в BaClF и образованием Sm^{3+} , с последующим освобождением этого электрона под действием излучения с 488 нм и его захватом на ионе Sm^{3+} с образованием Sm^{2+} , хотя обнаружить люминесценцию Sm^{3+} ионов им не удалось. В наших же исследованиях [17], влияние высокой плотности мощности на интенсивность люминесценции проявляется в уменьшении

интенсивности излучения ионов Sm^{2+} с одновременным появлением излучения ионов Sm^{3+} ионов, таким образом, протеканием частичного (в случае регистрации люминесценции одномоментно с возбуждением — см.кр. 4, 6, и 8) или полного окисления (регистрация с задержкой в 50-60 с см.кр. 5, 7, и 9) ионов Sm^{2+} (Рис.4.2.4). Причем, оба процесса — окисление-восстановление — являются обратимыми.

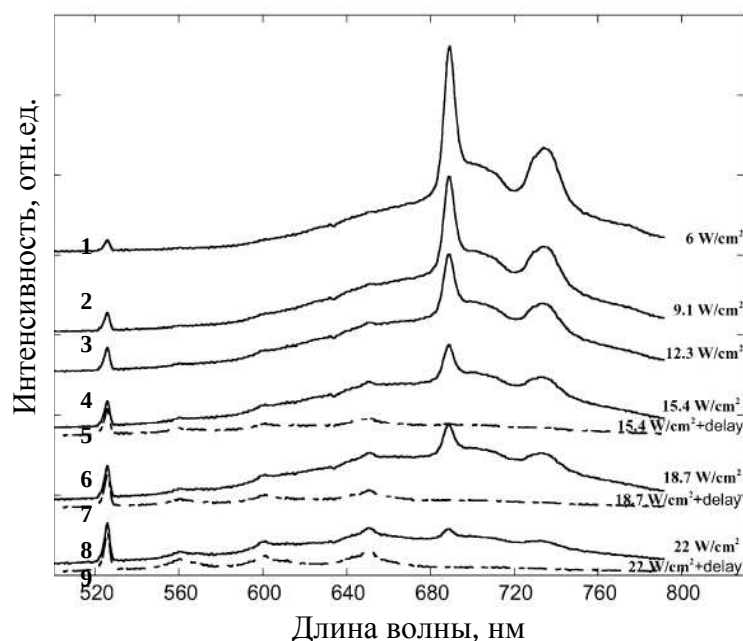


Рис. 4.2.4. Спектры люминесценции облученного алюмоборосиликатного стекла, допированного 0.4 мол. % (2 мас. %) Sm_2O_3 , регистрируемой при высоких плотностях мощности Nd:YAG лазера ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм, при комнатной температуре).

Тот же обратимый окислительно-восстановительный процесс наблюдается и в случае воздействия лазерного сфокусированного излучения (Рис.4.2.5). Действительно, количество ионов Sm^{3+} возрастает с увеличением лазерной мощности вплоть до полного исчезновения ионов Sm^{2+} при 1.9W (что соответствует интенсивности излучения $2 \cdot 10^4$ Вт/см²) (см.кр.1-6). Однако, понижение мощности приводит к появлению люминесценции ионов Sm^{2+} , достигающей первоначального уровня (см.кр.7-12).

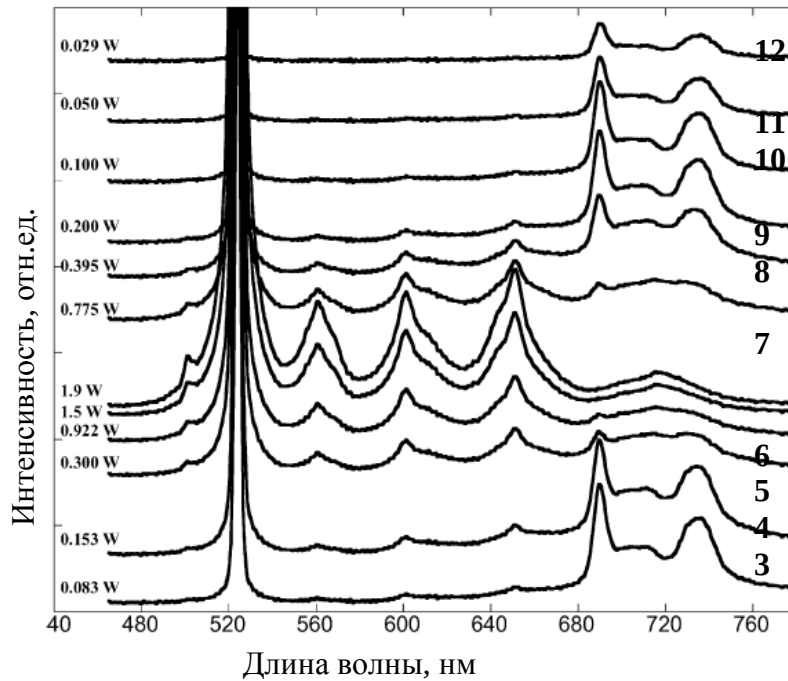


Рис. 4.2.5. Спектры люминесценции облученного алюмоборосиликатного стекла, допированного 0.6 мол. % (3 мас. %) Sm_2O_3 , в зависимости от мощности Nd:YAG лазера ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм, сфокусированное возбуждение $d_{\text{пучка}} = 100$ мкм, при комнатной температуре).

Прежде чем перейти к обсуждению вопроса о механизме, вызывающем наблюдаемое перераспределение интенсивности люминесценции между двумя зарядовыми состояниями иона самария вследствие увеличения интенсивности лазерного излучения, рассмотрим наблюдаемое явление в деталях. Уменьшение интенсивности люминесценции ионов Sm^{2+} (до полного исчезновения их излучения) с одновременным увеличением интенсивности излучения ионов Sm^{3+} однозначно указывает на ионизацию ионов Sm^{2+} вследствие лазерного излучения (длина волны возбуждения ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм совпадает с полосой поглощения ионов Sm^{2+}). Однако, утверждать, что окислительно-восстановительный процесс $\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+}$ обусловлен *фотоионизацией* благодаря *фотовозбуждению* несколько преждевременно. Известно, что использование в качестве возбуждающего света фемтосекундных импульсов практически подавляет термические эффекты в материале даже при относительно высоких интенсивностях возбуждения. Было

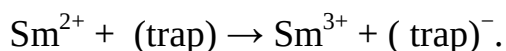
обнаружено, что фемтосекундное лазерное излучение (при 400 нм) не приводит к уменьшению интенсивности люминесценции Sm^{2+} ионов (при интенсивности лазерного импульса в несколько МВт/см²). Термическая природа наблюдаемого зарядового преобразования иона Sm подтверждается также экспериментами, проведенными при низкой температуре ($T = 125$ K). При этой температуре не обнаружено ни уменьшения интенсивности люминесценции Sm^{2+} ионов, ни появления излучения ионов Sm^{3+} даже при самых высоких лазерных интенсивностях возбуждения ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм). Таким образом, можно заключить, что не только фотовозбуждение играет роль в процессе $\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+}$, но также увеличение температуры образца вследствие увеличения мощности лазерного излучения. Сказанное позволяет заключить, что наблюдаемый обратимый окислительно-восстановительный процесс $\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+}$ обусловлен *фототермоионизацией* ионов Sm^{2+} под действием лазерного излучения, приводящей к освобождению электрона с ионизованного иона $(\text{Sm}^{2+})^*$, с последующим его захватом на электронных центрах захвата. После прекращения лазерного воздействия (и, как следствия, уменьшения температуры) захваченные электроны высвобождаются и, как думается, возвращаются на нестабильные ионы Sm^{3+} , формируя тем самым ионы Sm^{2+} и возвращая матрицу в исходное (до облучения лазером) состояние. В то же время вопрос о природе электронных ловушек, принимающих участие в процессе ионизации ионов Sm^{2+} , является в настоящее время дискуссионным и нерешенным до сих пор.

Так, например, в случае Sm-допированного $\text{SrFCl}_{1/2}\text{Br}_{1/2}$ кристалла Jaaniso et al. предложили присутствие обратимого процесса между двумя зарядовыми состояниями иона Sm под действием фотовозбуждения [165]



Таким образом, после фотоионизации иона Sm^{2+} электрон оказывается захваченным на ионе Sm^{3+} , выступающим в роли электронной ловушки, в то время как ионизованный ион Sm^{2+} образует «3+» состояние. Напротив, Hirao и др. [126], исследовавшие возникновение спектральных провалов в Sm^{2+} -

допированных боратных стеклах, наблюдали фотоионизацию ионов Sm^{2+} и последующий захват электрона на ловушках, отличных от Sm^{3+} ионов



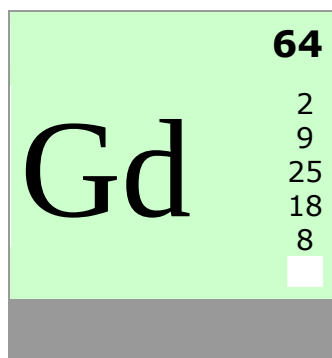
Однако, в последнее десятилетие согласно исследованиям механизма выжигания спектральных провалов в различных стеклах, допированных ионами самария, многими авторами утверждается, что в качестве электронных ловушек выступают:

- 1) существующие (pre-existing flaws) нарушения (неоднородности) в структуре стекла [157,158,162],
- 2) наведенные интенсивным лазерным излучением дырочные центры, связанные с кислородом [160,166],
- 3) радиационные дефекты типа алюминий-кислород дырочных центров в алюмосиликатном стекле (AlOHC) [167].

Поскольку β -облучение, как уже указывалось, приводит практически к полному восстановлению ионов Sm^{3+} , думается, что в нашем случае ионы Sm^{3+} не могут являться электронными ловушками, поскольку восстановительный процесс $\text{Sm}^{3+} + e \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ никак не проявляется при лазерном воздействии (интенсивность Sm^{2+} люминесценции уменьшается). Возможно, по аналогии с предположением, сделанным в [168], в роли электронных ловушек могут выступать возникающие под облучением алюмоборосиликатных стекол парамагнитные дырочные дефекты типа бор-кислородно-дырочных центров (BOHC) или наведенные лазерным излучением дырочные центры, связанные с кислородом. Однако, произвести количественные оценки затруднительно в силу того, что, как показало ЭПР исследование, количество BOHC невелико для исследуемой концентрации самария (3 вес%) при высоких дозах облучения (10^9 Гр) [21]. Можно лишь предположить, что захват *термофото*ионизованного электрона — процесс временный, а созданная радиацией структурная конфигурация, включающая ион

Sm^{2+} и дырочный дефект $(\text{ВОНС})^{15}$, является стабильной — после прекращения лазерного облучения система возвращается к первоначальному виду.

Гадолиний



Ион Gd^{3+} имеет $4f^7$ электронную конфигурацию и энергетическую зону ($\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$) между основным синглетным ($^8S_{7/2}$) и первым возбужденным ($^6P_{7/2}$) состояниями (Рис. 4.3.1). Теоретическими расчетами было показано [171], что $4f^7$ энергетические уровни гадолиния простираются вплоть до 150000 cm^{-1} , однако экспериментально были обнаружены состояния до 67000 cm^{-1} [172]. Тем не менее, согласно нашим представлениям, спектроскопическое изучение ионов Gd^{3+} в стеклах ограничено [173-179]. Это связано как с сильным поглощением стеклянной матрицы в УФ спектральной области, так и с ограниченными возможностями высокоинтенсивных перестраиваемых источников возбуждения люминесценции в УФ-видимой спектральных областях [176].

С открытием таких явлений, как *УФ люминесценция с повышением частоты*¹⁶ (от англ. — *upconversion*), используемая в коротковолновых лазерах и *каскадная фотонная эмиссия (КЭФ)*¹⁷ (от англ. — *downconversion* или *quantum cutting*), позволяющая достигать квантового выхода люминофора свыше 100%, значительно возрос интерес к иону гадолиния, как к потенциальному кандидату на роль квантового излучателя и конвертера видимого излучения в УФ (или ВУФ). Несмотря на то, что получение высокой квантовой эффективности люминофора (как и УФ люминесценции с повышением частоты) с примесью одного только иона гадолиния оказалось недостижимым (было обнаружено, что

¹⁵ В то же время, следует предполагать наличие других типов электронных ловушек, в качестве которых могут выступать многочисленные дефекты аморфной структуры [169,170].

¹⁶ Преобразование двух (или более) видимых или инфракрасных фотона в один Уф или ВУФ (вследствие многофотонного поглощения).

¹⁷ Преобразование одного УФ фотона в два (или более) видимых.

ион Gd^{3+} может выступать только в роли содопанта (сенсбилизатора) [171,180]), проведенные исследования обусловили всплеск значительного количества статей, касающихся оптических свойств Gd^{3+} -допированных матриц (кристаллических и аморфных) [171].

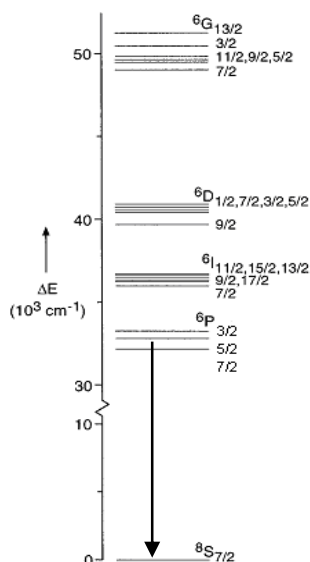


Рис. 4.3.1. Схема энергетических уровней иона Gd^{3+} [171].

4.3. Люминесценция алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Gd^{3+}

Тот факт, что оптические f-f переходы Gd^{3+} происходят в близкой-УФ области спектра, предъявляет требования прозрачности к Gd^{3+} -содержащей матрице в УФ диапазоне. Благодаря тому, что, как уже указывалось, стеклянная матрица сильно поглощает в УФ, затрудняя тем самым возможность Gd^{3+} люминесценции с верхних возбужденных уровней, исследования оптических свойств Gd^{3+} иона в стекле ограничены [174-177]. Действительно, как следует из анализа спектров поглощения и возбуждения Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла (Рис.4.3.2а), переходы в вышележащие возбужденные состояния отсутствуют из-за непрозрачности алюмоборосиликатной матрицы в области более 5 эВ. Для сравнения на Рис.4.3.2б приведен спектр поглощения, исследованный в боратном стекле, демонстрирующий те же основные переходы в ионе Gd^{3+} , лежащие в УФ области.

Спектр поглощения Gd^{3+} -допированного стекла (Рис.4.3.2) состоит из полос, соответствующих f-f переходам иона Gd^{3+} и широкой полосы, приписываемой поглощению матрицы или дефектам этой матрицы [169,170]. Область запрещенных энергий (зазор между валентной зоной и зоной проводимости) для Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла может быть грубо оценена в 5.2 эВ. Полученное значение соответствует краю полосы поглощения в оксидном стекле (5,21 эВ) подобной композиции $20La_2O_3-22Al_2O_3-23B_2O_3-35(SiO_2+GeO_2)$, где часть оксида лантана замещена оксидом гадолиния [181].

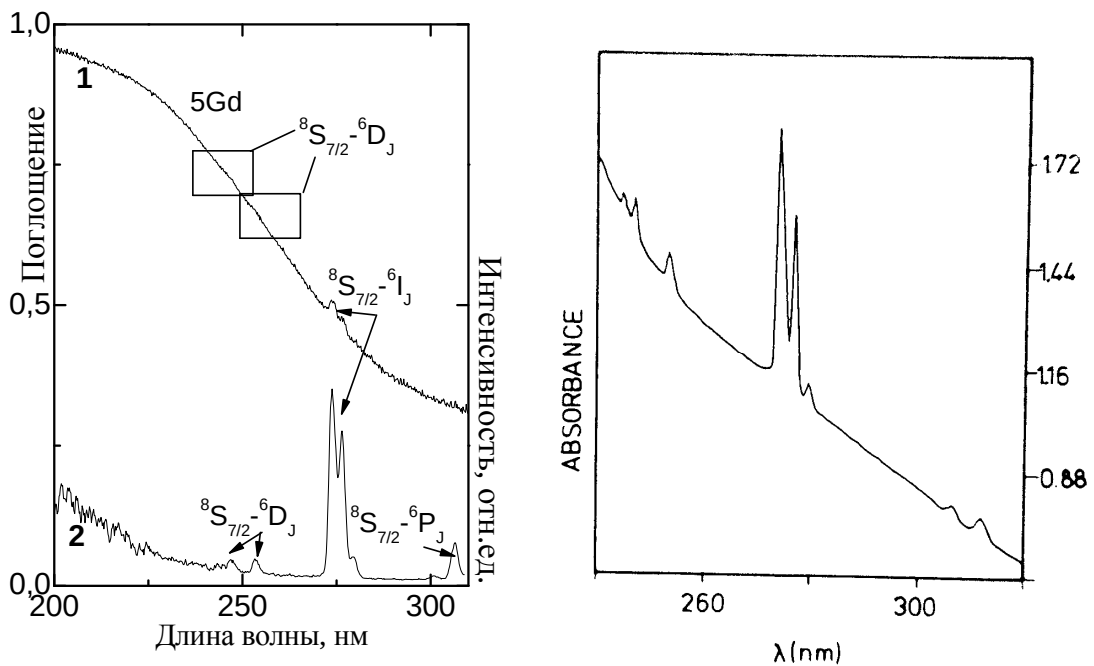


Рис.4.3.2. Спектр поглощения (1) и возбуждения полосы люминесценции 312 нм (2) Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла (0.88 мол. %) при комнатной температуре — а; спектр поглощения Gd^{3+} в боратном стекле при комнатной температуре (толщина образца 5,35 мм) — б [174].

Принимая во внимание энергетическую схему электронных уровней Gd^{3+} иона (Рис. 4.3.3), логично предположить, что взаимодействие матрицы с большей эффективностью осуществляется с ^6D_J состояниями иона Gd^{3+} [182]. Действительно, при возбуждении 275 нм ($^8S_{7/2} - ^6I_J$) и 245 нм ($^8S_{7/2} - ^6D_J$) детектируется только излучение при 312 нм, приписываемое $^6P_{7/2} - ^8S_{7/2}$ Gd^{3+} иона. Отсутствие излучательного перехода с ^6D_J и ^6I_J подразумевает, что

безызлучательная релаксация с этих уровней на ${}^6P_J$ состояния является преимущественной. Предполагаемые процессы возбуждения, как было показано в [183] и переноса энергии Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла при внутрицентровом поглощении Gd^{3+} и поглощении зона-зона схематично представлены на рис. 4.3.3.

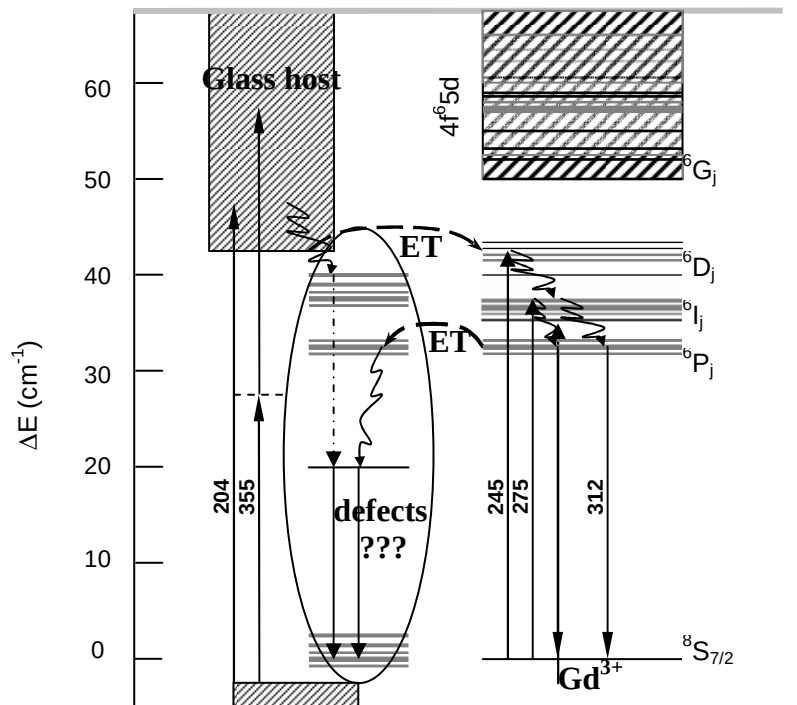


Рис. 4.3.3. Схема энергетических уровней Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла [183]

На Рис.4.3.4а представлены спектры люминесценции Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла при возбуждении излучением с различными длинами волн. Во всех спектрах, независимо от энергии возбуждения, наблюдается полоса излучения при 312 нм, за которое ответствен переход из первого возбужденного состояния ${}^6P_{7/2}$ Gd^{3+} иона в основное ${}^8S_{7/2}$ (Рис.4.3.4а) [171,184]. Спектр излучения при 312 нм состоит из трех пиков (вставка к Рис. 4.3.4а), приписываемых трем кристаллографически различным положениям Gd^{3+} в матрице [185]. Как положение полосы излучения, связанной с переходом ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ (312 нм), так и ее форма не изменяются ни с длиной волны возбуждения, ни с источником возбуждения — она остается интенсивной в обоих случаях.

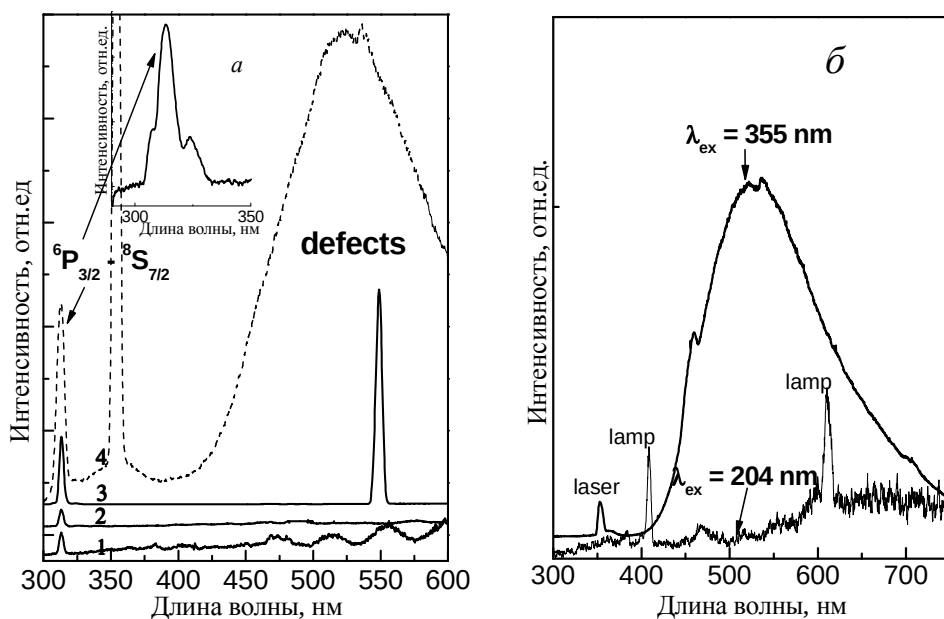


Рис. 4.3.4. Спектр люминесценции Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла (0.88 мол. %): 1 — $\lambda_{ex} = 204$ нм (Xe-лампа), 2 — $\lambda_{ex} = 245$ нм (Xe-лампа), 3 — $\lambda_{ex} = 275$ нм (Xe-лампа), 4 — $\lambda_{ex} = 355$ нм (Nd:YAG лазер) — *а*; спектр люминесценции недопированного алюмоборосиликатного стекла при ламповом и лазерном возбуждении — *б*.

Для сравнения на Рис.4.3.4б приведены спектры люминесценции чистого алюмоборосиликатного стекла при возбуждении монохроматическим светом с 204 нм и при лазерном возбуждении с 355 нм. Возникновение люминесценции (450-600 нм), отождествляемой с переходами непосредственно в алюмоборосиликатной матрице или приписываемой дефектам этой матрицы [169,170], характерно как чистого (Рис.4.3.4б), так и для допированного алюмоборосиликатного стекла (Рис. 4.3.4а). Кроме того, было замечено, что форма широкой полосы излучения этих дефектов не зависит от природы РЗ примеси (самарий, иттербий), возможны только флуктуации максимума полосы излучения в зависимости от допирующей примеси. Кроме этих полос люминесценции, никаких других полос, соответствующих переходам в ионе гадолиния, не наблюдается (Рис. 4.3.4а).

Действительно, как показано на Рис. 4.3.5, спектры возбуждения в полосах люминесценции, приписываемой этим дефектам, не соответствуют ни одному переходу, связанному с поглощением в ионе Gd^{3+} (Рис. 4.3.2, кр.2) [183]. Как видно из Рис. 4.3.6, спектры возбуждения люминесценции в области 450-600 нм не удастся сопоставить ни с присутствием гадолиния в алюмоборосиликатной матрице, ни с возможными загрязняющими примесями других редкоземельных элементов. Более того, спектры возбуждения люминесценции на длине волны 608 нм в Gd^{3+} -допированном алюмоборосиликатном стекле, которая обычно приписывается каскадной эмиссии фотонов (КЭФ) с участием ионов Gd^{3+} в широкозонных кристаллах [171,184,186] (в оксифлюороборатном стекле, например, она наблюдается с максимумом около 601 нм [176]), также не содержит характерных для иона Gd^{3+} особенностей (см. Рис. 4.3.3).

Следует отметить также, что лазерное возбуждение при 355 нм (3.49 эВ) Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла приводит к люминесценции с повышенной частотой (UC люминесценции — от англ. up-conversion), так как наблюдаемое Gd^{3+} излучение при 312 нм (3.97 эВ) соответствует большей энергии квантов, чем возбуждающее излучение 355 нм (3.49 эВ). Этот факт может свидетельствовать о протекании двухфотонного поглощения в ионе Gd^{3+} . Действительно, исследование интенсивности люминесценции в зависимости от интенсивности лазерного излучения подтвердило протекание двухфотонного процесса (Рис.4.3.7).

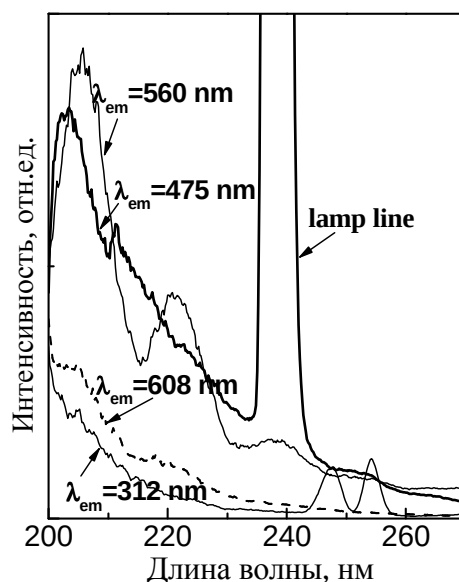


Рис. 4.3.6. Спектры возбуждения люминесценции Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла (0.88 мол. %) в области излучения дефектов; для сравнения — спектр возбуждения полосы люминесценции 312 нм Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла (0.88 мол. %).

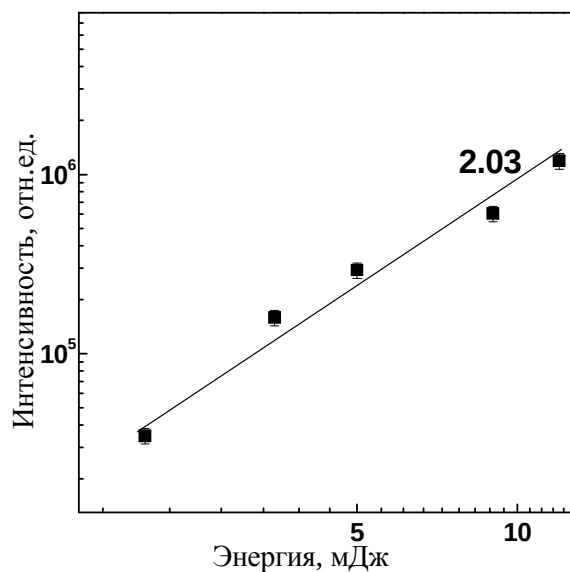


Рис. 4.3.7. Интенсивность люминесценции при 312 нм в зависимости от интенсивности лазерного излучения (355 нм). Цифра на графике означает наклон прямой в двойном логарифмическом масштабе.

Кроме того, наблюдение полосы при 204 нм как в спектрах чистого, так и допированного гадолинием алюмоборосиликатного стекла позволяет говорить о

наличие перехода зона-зона, приписываемого возбуждению самой матрицы. В отсутствие гадолиниевой примеси энергия возбуждения матрицы передается оптически активным дефектам (излучение при 450-600 нм), а в случае Gd^{3+} -допирования сначала наблюдается миграция энергии матрицы на ${}^6D_J$ уровни Gd^{3+} иона с последующей безызлучательной релаксацией на ${}^6P_{7/2}$ уровень и излучением с 312 нм. Также возможна передача энергии с уровней ${}^6D_J$ (или с ${}^6P_J$) Gd^{3+} иона на уровни дефектов и последующим излучением этих дефектов (см. Рис.4.3.3). Оба процесса присутствуют в Gd^{3+} -допированном алюмоборосиликатном стекле: при облучении монохроматическим светом при 204 нм люминесценция гадолиния при 312 нм возбуждается отчетливо, хотя и с меньшей интенсивностью, чем в случае внутриконфигурационных f-f переходов Gd^{3+} иона, при этом, также детектируется и люминесценция дефектов. Изложенная гипотеза о миграции энергии в Gd^{3+} -допированном алюмоборосиликатном стекле подтверждается результатами экспериментов при лазерном возбуждении при 355 нм.

Обсуждая люминесцентные свойства иона Gd^{3+} , следует рассмотреть также влияние концентрации гадолиния на интенсивность излучения. На рис. 4.3.8 представлено изменение интенсивности люминесценции Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла как для излучения, приписываемого переходам в Gd^{3+} ионе (312 нм), так и для излучения оптически активных дефектов (450-600 нм) для различных концентраций гадолиния. Как видно из рисунка, зависимость представляет собой убывающую функцию концентрации Gd^{3+} ионов.

Концентрационное тушение люминесценции Gd^{3+} в стеклах было описано в [176,187], используя данные по измерению времени жизни возбужденного ${}^6P_{7/2}$ состояния. В основном, авторы склоняются (и подтверждают этот факт экспериментальными результатами) к тому, что при увеличении концентрации гадолиния возрастает вероятность ион-ионного взаимодействия, приводящая к уменьшению времени жизни возбужденного ${}^6P_{7/2}$ и, как следствию, уменьшению интенсивности люминесценции. Однако в [186] авторы не обнаружили влияния концентрации Gd^{3+} на время жизни во флюороциркониевом стекле. Авторы объясняют данное явление незначительной ролью переноса энергии между

ионами Gd^{3+} для концентраций в диапазоне 3.5 мол. %. Думается, что в этой связи следует упомянуть о результатах, полученных для растворимости РЗЭ в силикатных, боратных [188-193] и боросиликатных стеклах [194-195].

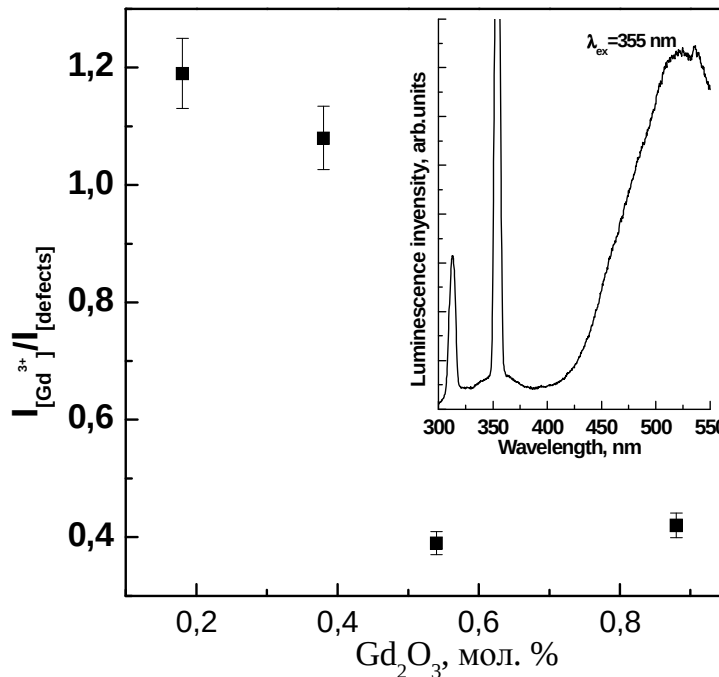


Рис. 4.3.8. Соотношение между интенсивностями полос люминесценции Gd^{3+} ионов и дефектов алюмоборосиликатного стекла в зависимости концентрации гадолиния ($\lambda_{воз} = 355$ nm).

В частности, для Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла [195] найдено, что Gd_2O_3 растворяется сначала преимущественно в боратном окружении. По достижении насыщения боратного окружения гадолиний встраивается в силикатное окружение. Дальнейшее увеличение концентрации Gd_2O_3 приводит сначала к насыщению силикатного окружения, а затем к кристаллизации Gd^{3+} в силикатном окружении. Учитывая сложный процесс растворимости (низкую растворимость) ионов Gd^{3+} в аморфной матрице, а также наличие двух окружений (боратного и силикатного) для данного иона, можно предположить существование различной степени (как и независимость интенсивности люминесценции от концентрации) концентрационного тушения для этих двух Gd^{3+} -положений в стекле. В то же время, принимая во внимание

низкую растворимость ионов Gd^{3+} в стекле, взаимодействие изолированных ионов гадолиния может осуществляться не между друг другом: перенос энергии с возбужденного иона Gd^{3+} может происходить на оптически активные дефекты, которые могут существовать в структуре стекла [169,170]. Именно это взаимодействие может быть причиной уменьшения времени затухания люминесценции [176,187] и приводить к концентрационному тушению люминесценции в стеклах, допированных ионами Gd^{3+} .

Как видно из Рис.4.3.8, интенсивность люминесценции дефектов и Gd^{3+} ионов в алюмоборосиликатном стекле на переходе ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ является концентрационно-зависимой. Из анализа отношения между интенсивностями гадолиния и дефектов можно сделать заключение, что при увеличении уровня допирования происходит безызлучательный перенос энергии между близко расположенными ионами гадолиния, приводящий, в свою очередь, к концентрационному тушению гадолиниевой люминесценции [176,196]. Другой причиной, вызывающей уменьшение интенсивности излучения на 312 нм, может выступать взаимодействие между ионом гадолиния и дефектом, сопровождающееся переносом энергии на это дефект и, как следствие, увеличением интенсивности излучения дефекта, что и было обнаружено (Рис. 4.3.8).

В то же время, как показывают люминесцентные измерения, полученные при возбуждении излучения второй гармоникой Nd:YAG лазера (266 нм), отношение между интенсивностями гадолиния и дефектов увеличивается с ростом концентрации Gd_2O_3 (Рис.4.3.9). При этом, как показывает эволюция затухания люминесценции ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ (см.Гл. 6), наблюдается и увеличение времени жизни возбужденного уровня ${}^6P_{7/2}$. Учитывая полученные данные, можно заключить, что, при используемых концентрациях ионы гадолиния не находятся на расстояниях, необходимых для безызлучательного переноса энергии между ними, более того, возбуждение второй гармоникой Nd:YAG лазера не сопровождается переносом энергии и на оптически активные дефекты. Следует отметить, что согласно схеме энергетических уровней иона Gd^{3+} (Рис.4.3.3)

данное возбуждение не только не является резонансным с поглощением гадолиниевых центров, но и недостаточно для передачи энергии самой алюмоборосиликатной матрице. Таким образом, можно предположить, что вероятность излучательной релаксации ${}^6P_{7/2}$ уровня оказывается выше либо за счет безызлучательной (многофононной) релаксации с вышележащих уровней, либо благодаря безызлучательному переносу энергии с уровней оптически активных дефектов.

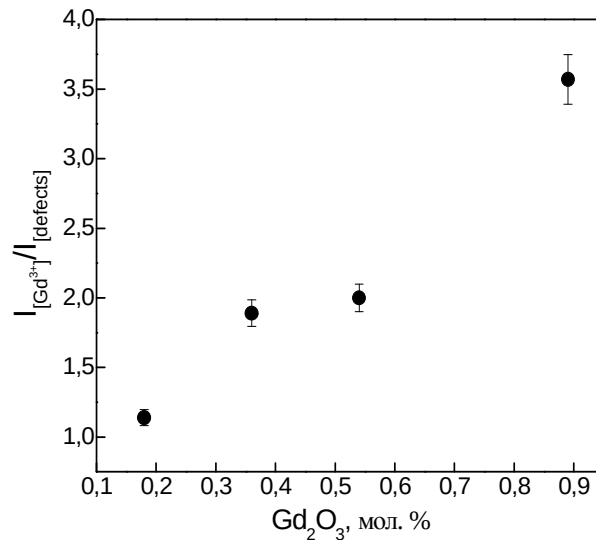


Рис.4.3.9. Соотношение между интенсивностями полос люминесценции Gd^{3+} ионов и дефектов алюмоборосиликатного стекла в зависимости концентрации гадолиния ($\lambda_{\text{воз}} = 266 \text{ нм}$).

Достоверно установлено [197-199], что фоточувствительность люминофора связана со свето-наведенным преобразованием (трансформацией) прекурсоров точечных дефектов в стеклянной матрице или с созданием таковых новых. Особая роль здесь отводится специфическим дефектам, связанным с частично восстановленными Si или Ge разновидностям в силикатных или германатных стеклах, так называемым, кислородно-дефицитным центрам (КДЦ — ODC's) [170]. Структурные модели КДЦ, связанных с Si или Ge спорны и противоречивы по большей мере из-за диамагнитной природы этих дефектов и, как следствие, невозможности их идентификации с помощью метода ЭПР. В наших исследованиях использовалось многокомпонентное стекло (5 различных оксидов),

поэтому отождествлять наблюдаемую люминесценцию (450-600 нм) с кремниевокислородно-дефицитными дефектами не представляется возможным. Однако использование данных спектроскопического анализа для центров связанных с Si в качестве модельной схемы для объяснения процессов, протекающих в необлученных Gd^{3+} -допированном алюмоборосиликатном стекле кажется логичным. Поведение же парамагнитных дефектов в облученных алюмоборосиликатных стеклах, как чистых [2,62], так и P^{3+} -допированных [15-21] хорошо изучено. Более того, увеличение эффективности люминесценции чистого золь-гель SiO_2 было обнаружено при его допировании ионами Ni^{+} и Mn^{2+} [182].

Таким образом, схематично передача энергии в Gd^{3+} -допированном алюмоборосиликатном стекле может быть представлена следующим образом (Рис.4.3.3). При f-f возбуждении в Gd^{3+} ионе (245, 275 нм) наблюдается возбуждение ${}^6D_J$ и ${}^6I_J$ уровней, соответственно. После многофононной релаксации на ${}^6P_{7/2}$ уровень наблюдается интенсивная эмиссия на основной уровень ${}^8S_{7/2}$ Gd^{3+} иона. При этом излучение дефектов либо не детектируется, либо незначительно.

Другая ситуация наблюдается при возбуждении с 204 нм (6,07 эВ), что соответствует переходу зона-зона в алюмоборосиликатной матрице. Вследствие перекрытия возбужденных состояний матрицы и ${}^6D_J$ состояний Gd^{3+} иона осуществляется эффективная передача энергии возбуждения алюмоборосиликатной матрицы иону гадолиния. Подтверждением взаимодействия матрица- ${}^6D_J$ состояния является наблюдаемая УФ люминесценция (312 нм) и отсутствие КЭФ с вышележащих ${}^6G_J$ энергетических уровней Gd^{3+} иона. Та же схема обнаруживается и в случае лазерного двухфотонного поглощения (355 нм 6,98 эВ) [183]. После передачи энергии возбуждения от матрицы иону гадолиния наблюдается УФ люминесценция (312 нм) с повышением частоты (УС люминесценция). В обоих случаях миграция энергии осуществляется далее между ионами Gd^{3+} и оптически активными дефектами, представляющими собой кислородно-дефицитные центры, которые могут быть связаны не только с ионами Si [170], но и вследствие

многокомпонентности изучаемой матрицы, с другими формирующими сетку алюмоборосиликатного стекла стеклообразователями. Тот факт, что излучение в области 450-600 нм наблюдается для стекол как допированных РЗ ионами, так и в их отсутствии, подтверждает, что данная люминесценция может быть приписана дефектам в алюмоборосиликатной матрице. Однако, вопрос о природе и многообразии дефектов в исследуемой матрице остается открытым и требует дальнейшего изучения.

4.4. Влияние β -радиации на структурные модификации Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла

Известно [194,200,201], что растворимостью иона Gd^{3+} в боросиликатных стеклах определяется его положение и окружение в стеклянной матрице. Так, методами просвечивающей электронной микроскопии (transmission electron spectroscopy (TEM)), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy dispersive spectroscopy (EDS)) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (selective electron energy loss spectroscopy (EELS)) была получена модель *фазового распределения* в алюмоборосиликатном стекле, рассматривающая растворение Gd_2O_3 в данной матрице через разделение по фазам: боратное окружение $\rightarrow$ насыщение боратного окружения $\rightarrow$ силикатное окружение $\rightarrow$ насыщение силикатного окружения $\rightarrow$ кристаллизация ионов Gd^{3+} в силикатной фазе [195]. Исследование спектров комбинационного рассеяния алюмоборосиликатных стекол, допированных Gd^{3+} , показало, что при высоких Gd^{3+} концентрациях окружение ионов Gd представляет метаборатную структуру ($1BO_4:1Gd^{3+}:2BO_3$) и при этом наблюдается образование $Gd^{3+}-O-Gd^{3+}$ кластеров в силикатном окружении [201]. Результаты ИК спектроскопии оксифлюороборатных стекол, допированных ионами Gd^{3+} , позволяют сделать заключение, что ион Gd^{3+} ведет себя как ион-модификатор в структуре стекла [202].

а) влияние концентрации Gd_2O_3 на структуру стекла

На Рис. 4.4.1 представлены спектры комбинационного рассеяния алюмоборосиликатного стекла, допированного различными концентрациями Gd_2O_3 . Как видно из Рис.4.4.1, влияние ионов Gd на структурные изменения в алюмоборосиликатной матрице незначительны. Так, увеличение концентрации гадолиния приводит к уменьшению интенсивностей полос, соответствующих Q^2 при 980 и Q^3 при 1100 $см^{-1}$ (где Q^n группа представлена SiO_4 тетраэдром с n — мостиковыми кислородами). Это позволяет заключить, что внедрение гадолиния приводит к незначительной *деполимеризации* структуры алюмоборосиликатного стекла [15]. В качестве второго воздействия Gd на структуру алюмоборосиликатного стекла, как может быть замечено на Рис. 4.4.1, может быть отмечено изменение положения и интенсивности широкой полосы при 1450 $см^{-1}$, приписываемой колебательным модам растяжения В–О связи [3]. Известно [203], что для данной композиции стекла ион бора может быть представлен в структуре АБС стекла в трех- (B^{III}) и четырехкоординированном (B^{IV}) окружении. Поскольку и положение, и интенсивность полосы, отождествляемой с В–О связью, изменяются в зависимости от концентрации гадолиния, можно заключить, что внедрение ионов Gd в сетку алюмоборосиликатного стекла изменяет локальное окружение иона бора.

б) дозовый эффект

Воздействие ионизирующей радиации на структуру допированного Gd^{3+} алюмоборосиликатного стекла мало отличается от эффекта, оказываемого ею на структуру недопированного стекла (Рис.4.4.6 и вставку к нему). Таким образом, заметного влияния на плотность и увеличение степени полимеризации алюмоборосиликатного стекла внедрение ионов Gd^{3+} не производит. Можно

сказать, что внедрение ионов Gd^{3+} в матрицу алюмоборосиликатного стекла мало отражается на спектрах комбинационного рассеяния (Рамана), что говорит о незначительном влиянии ионов Gd^{3+} на колебательные моды изгиба или растяжения связей Si–O–Si, Si–O, B–O–Si.

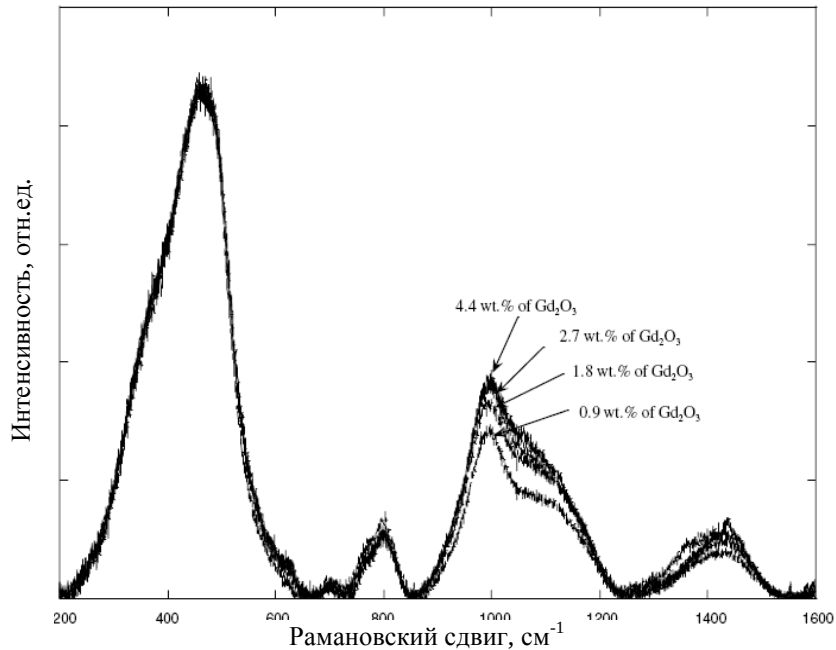


Рис. 4.4.1. Спектры комбинационного рассеяния необлученного Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла в зависимости от концентрации Gd_2O_3 . Все спектры нормированы на интенсивность полосы при 450 см^{-1} .

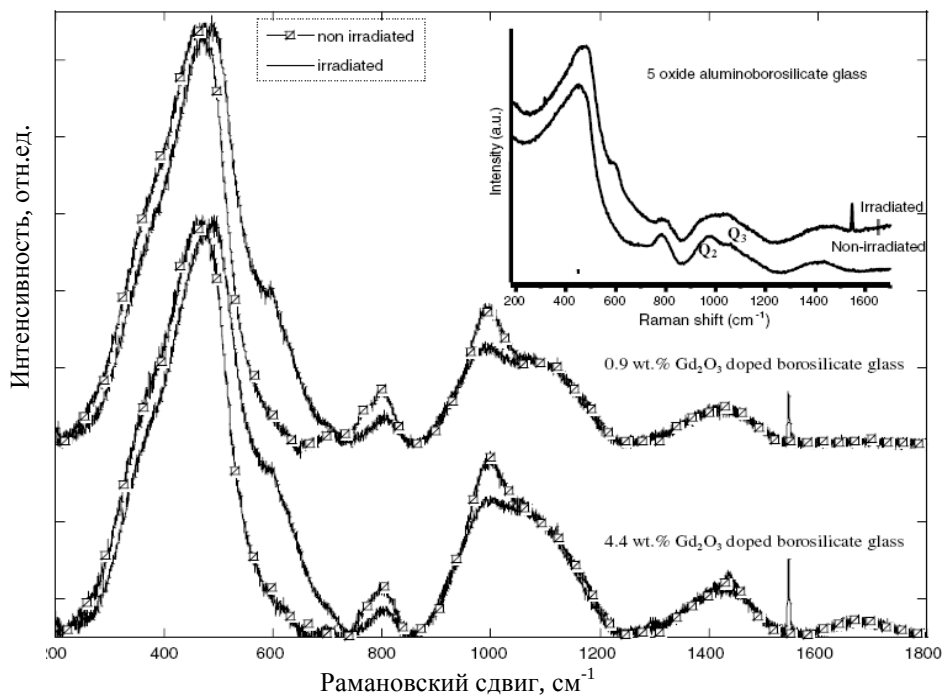


Рис.4.4.2. Спектры комбинационного рассеяния необлученных (линия с маркерами) и β -облученных ($4 \cdot 10^9$ Гр) алюмоборосиликатных стекол,

допированных 0.9 (0.38) и 4.4 (1.85) мас. % (мол. %) Gd_2O_3 (на вставке: спектры Рамана для недопированного алюмоборосиликатного стекла).

Хотя, небольшое уменьшение полимеризации алюмоборосиликатного стекла обнаружено при увеличении концентрации Gd_2O_3 . К тому же, изменение моды растяжения В–О связи, детектируемое по увеличению интенсивности и уширению полосы при 1450 см^{-1} в спектре Рамана при увеличении концентрации Gd_2O_3 , означает появление модификаций локального окружения иона бора в зависимости от количества ионов Gd^{3+} . Таким образом, *деполимеризация* алюмоборосиликатного стекла, обусловленная увеличением концентрации Gd_2O_3 , коррелируется с увеличением количества ионов бора в тригональном окружении. А это, в свою очередь, приводит к большему количеству ионов натрия, локализованных в позициях модификатора (миграция ионов натрия уменьшается → полимеризация стекла уменьшается).

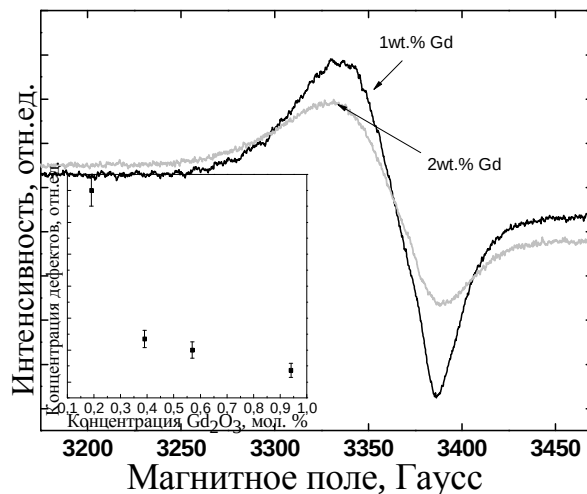
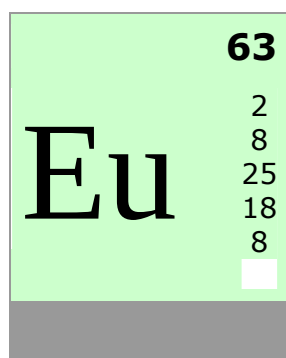


Рис.4.4.3. Эволюция ЭПР сигнала, приписываемого радиационным дефектам ($g \sim 2$), от концентрации Gd_2O_3 .

Также, как видно из Рис.4.4.3, увеличение концентрации Gd_2O_3 ведет к уменьшению количества радиационных дефектов. Хотя, по сравнению с Sm-допированным алюмоборосиликатным стеклом (см. §4.1), где проявляется значительное ограничение образования дефектов, наведенных радиацией, концентрация этих дефектов уменьшается в зависимости от концентрации

гадолиния, но не слишком быстро. В качестве причины, ограничивающей производство радиационных дефектов при допировании АБС стекла ионами самария, называется поливалентность иона Sm и захват электронов и дырок, генерируемых радиацией на двух зарядовых состояниях Sm иона. Для ионов Gd ситуация иная. Учитывая преимущественную стабильность зарядового состояния «3+» в алюмоборосиликатной матрице, ограничения на захват дырок существующими прекурсорами радиационных дефектов не являются значимыми, по сравнению их захватом ионами Sm^{2+} .

Европий



Eu^{3+} -допированные стекла и кристаллы используются в качестве лазерных материалов [204] и компонентов электрооптических дисплейных приборов [205], преобразователей X-излучения в видимое [206] и, наоборот, видимого излучения в УФ [207]. Оксид Eu^{3+} применяется в качестве допирующей примеси для получения Eu^{2+} -допированных матриц, поскольку ион двухвалентного европия играет важную роль в процессе выжигания дырок [208-211]. Ион Eu^{3+} обладает свойствами близкими к актиноидам, и, более того, является аналогом иона Am^{3+} по электронной структуре. К тому же, благодаря своим спектроскопическим свойствам ион Eu^{3+} может быть использован в качестве люминесцентного зонда [11,212]. Таким образом, можно смоделировать поведение реальных актиноидов в стекле с помощью исследования АБС стекол, допированных ионами Eu^{3+} .

В подвергнутых высоким дозам ионизирующего излучения РЗ-допированных алюмоборосиликатных (АБС) стеклах, РЗ ионы, такие как Sm^{3+} и Gd^{3+} могут находиться в положениях с различным окружением [15,21]. Наличие двух различных положений Eu^{3+} иона в структуре оксидных стекол известно и достаточно хорошо изучено [213-215]. В продолжение исследований в настоящем

параграфе представлено исследование влияния ионов Eu^{3+} на структуру необлученного и подвергнутого действию ионизирующей радиации АБС стекла оптическими методами.

4.5. Спектроскопическое исследование ионов Eu^{3+}

Ион Eu^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^6$, основное и первое возбужденное состояния которой $^7F_0$ и $^5D_0$, соответственно (Рис.4.5.1). Невырожденная структура $^5D_0$ и $^7F_0$ уровней делает ион Eu^{3+} подходящим элементом для изучения симметрии и неоднородности (разупорядоченности) матриц, в которую он помещен [216-218]. Для свободного иона Eu^{3+} межконфигурационные переходы запрещены по правилу Лапорта [219,220]. Однако, при помещении в матрицу эти переходы становятся частично разрешенными, поскольку ионы Eu^{3+} испытывают влияние поля лигандов, составляющих эту матрицу [221,222]. Вследствие этого, даже незначительные изменения параметров связи допированной матрицы — расстояние и угол связи между лигандами, координационное число и ковалентность связи — вызывают изменения силы поля лигандов и, следовательно, энергии уровней свободного иона [224-227].

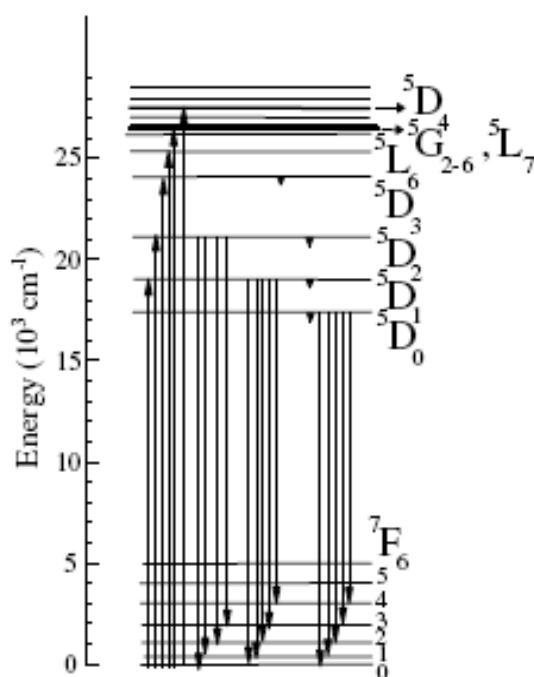


Рис.4.5.1. Схема энергетических уровней иона Eu^{3+} [227].

Другими словами, спектры поглощения и излучения РЗ ионов очень чувствительны к любым изменениям локального окружения. В этом смысле, ион Eu^{3+} является подходящей люминесцентной пробой, поскольку интенсивность излучательного перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\Delta J = 2$, разрешенный электрически-дипольный) меняется в зависимости от вариаций его локального окружения. С другой стороны, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ переход является разрешенным магнитно-дипольным, а его интенсивность нечувствительна к изменениям в локальном окружении. Таким образом, отношение $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1})$ в различных матрицах-основах обычно используется как мера симметрии положения Eu^{3+} в том или ином материале [219,223,228,229]. На Рис. 4.5.2 представлены спектры поглощения иона Eu^{3+} в различных матрицах.

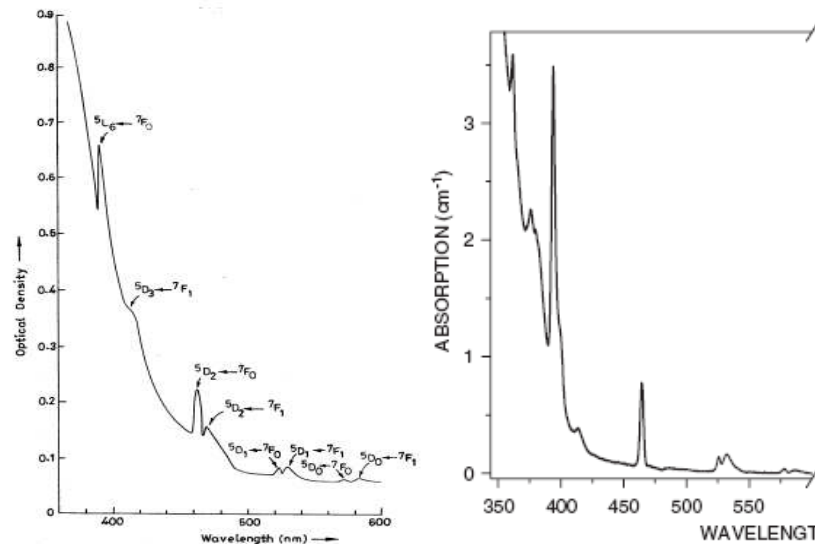


Рис.4.5.2. Спектры поглощения Eu^{3+} -допированных теллуричного [141] — а и цинк-боратного [230] — б стекол.

Как видно из Рис.4.5.2, все полосы наблюдаемые поглощения соответствуют переходам иона Eu^{3+} из $^7\text{F}_{0,1}$ состояний в различные возбужденные уровни $4f^6$ конфигурации. Все полосы сопоставлены с переходами на основе позиций энергетических уровней Eu^{3+} в кристалле LiCl_3 [231]. Спектры люминесценции Eu^{3+} в различных оксидных стеклах весьма также весьма похожи [141,230,231-235].

а) концентрационный эффект

На Рис.4.5.3а представлены спектры люминесценции АБС стекла в зависимости от концентрации Eu_2O_3 при возбуждении светом Хе-лампы ($\lambda_{\text{воз}} = 266 \text{ нм}$) [236]. Из рисунка видно, что наблюдается только люминесценция, связанная с переходами с возбужденного уровня $^5\text{D}_0$ на основной $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$). Запрещенный электрический и магнитный дипольный переход $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ расположен при 576 нм. Магнитный дипольный переход $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ представлен широкой полосой излучения со слабо разрешенной штарковской структурой в диапазоне 580-600 нм. Низкоэнергетическая Штарковская компонента наблюдается при 596 нм, в то время как остальные компоненты значительно перекрываются. Наиболее интенсивный пик излучения при 611 нм соответствует $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ электрическому дипольному переходу. Наблюдаемая полоса проявляет слаборазличимую структуру и имеет для 0.2 мас. % Eu_2O_3 ширину (полуширина на половине максимума — FWHM) ΔW около 390 см^{-1} , уменьшающуюся с увеличением концентрации Eu_2O_3 (Рис.4.5.3б). Запрещенные переходы трехзарядных РЗЭ обладают высокой чувствительностью к симметрии окружения, поэтому структура излучательных переходов в спектре люминесценции Eu^{3+} позволяет судить о симметрии и строении центров излучения. Наиболее чувствителен Eu^{3+} ион к наличию или отсутствию инверсионной симметрии. Самый общий подход применительно к Eu^{3+} был сформулирован Блассе [237]: при наличии инверсионной симметрии будет преобладать магнитно-квадрупольный переход $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ вблизи 590 нм, а при отклонении от этой симметрии — электрические дипольные переходы $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$, где $J = 2, 4, 6$, расположенные в красной области спектра. При этом первый из дипольных переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, оказывается интенсивнее всех прочих, только если отклонение от инверсионной симметрии незначительно.

Согласно [215], отношение интенсивностей (A_s) переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, чувствительного к химическим связям между ионами Eu^{3+} и окружающими лигандами, и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, сила перехода которого слабо зависит от положения ионов

Eu^{3+} , позволяет оценить степень искажения инверсионной симметрии локального окружения ионов Eu^{3+} в стекле. Из Рис.4.5.3в видно, что As уменьшается при увеличении концентрации европия.

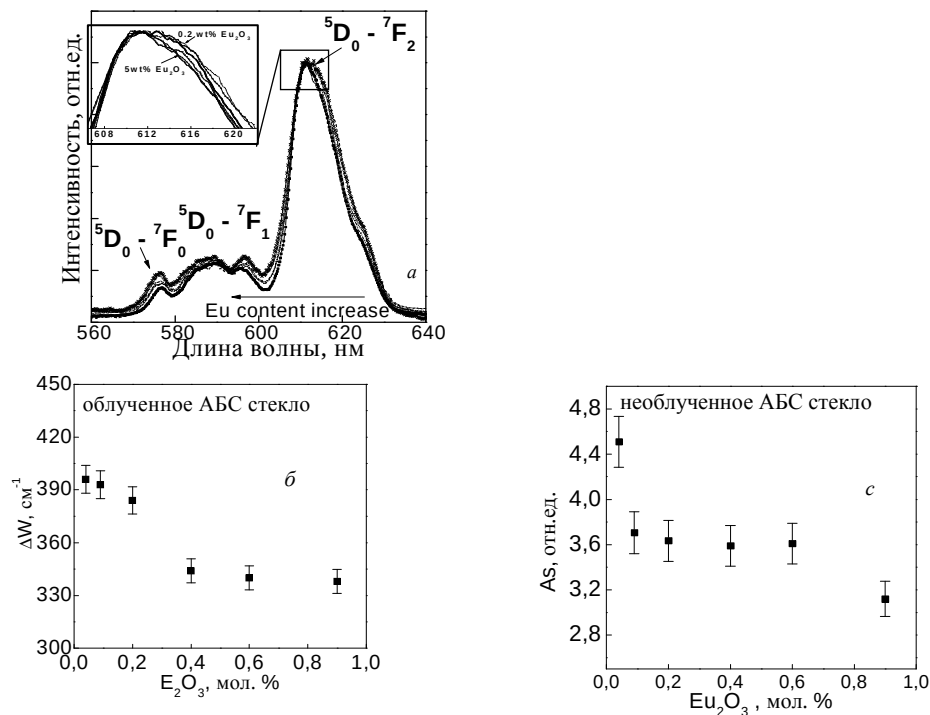


Рис.4.5.3. Спектры люминесценции АБС стекла, допированного разными концентрациями Eu_2O_3 ($\lambda_{\text{воз}} = 266$ нм, Хе-лампа) — *a*; зависимость полуширины ΔW полосы люминесценции 623 нм ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$) и отношения As от концентрации Eu_2O_3 — *b* и *c*.

b) дозовый эффект

Спектры люминесценции, полученные при возбуждении лазером, для АБС стекла, допированного 0.5 мас. % (0.09 мол. %) Eu_2O_3 и подвергнутому облучению с дозами от 10^5 до 10^9 Гр, показаны на Рис.4.5.4а. Видно, что как интенсивность, так и ширина полосы излучения, соответствующего переходу $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, меняется под действием ионизирующего излучения. Для облученного стекла отношение As увеличивается с ростом дозы облучения и превосходит

примерно на 10% значение для необлученного (рис.4.5.4б). Подобная зависимость наблюдается для всех использованных концентраций Eu_2O_3 [236]. В то же время, влияние радиации на ширину полосы излучения ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$) проявляется в ее уширении при увеличении дозы излучения, с явным преобладанием (для доз выше 10^8 Гр) штарковской компоненты при 613 нм. Так, при изменении дозы излучения от 10^7 до 10^9 Гр — значение ΔW увеличивается с ~ 340 , до ~ 390 см^{-1} (Рис.4.5.4а). Ионизирующее излучение оказывает также влияние на ширину полосы люминесценции (FWHM) при 576 нм ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$). Для облученного АБС стекла (10^5 Гр) ΔW составляет ~ 95 см^{-1} (Рис.4.5.5б). При увеличении дозы излучения ΔW увеличивается до 139 и 119 см^{-1} , для стекол допированных 0.5 и 3 мас. % Eu_2O_3 , (0.09 и 0.6 мол. % соответственно).

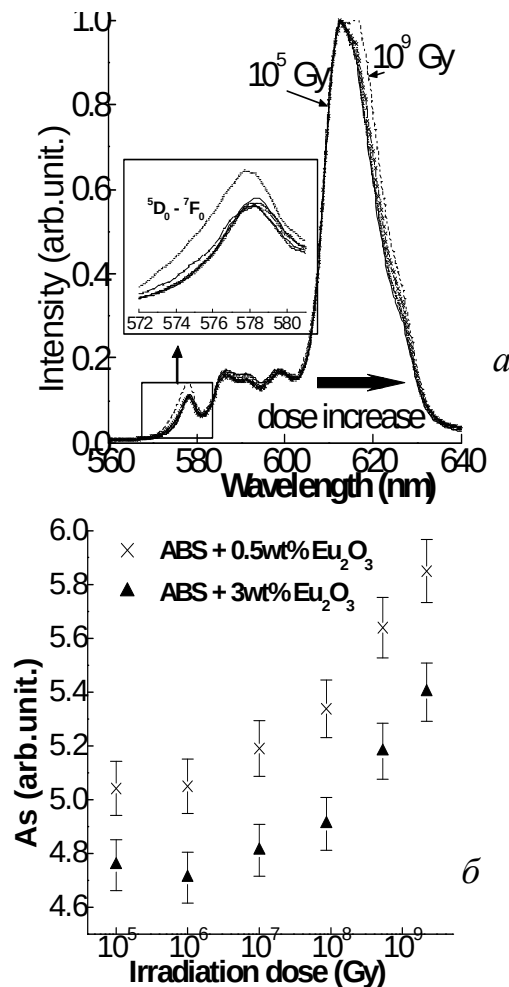


Рис.4.5.4. Спектры люминесценции АБС стекла, допированного 0,5 вес.% Eu_2O_3 ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм, Nd:YAG лазер), в зависимости от дозы облучения — а; зависимость отношения As от дозы облучения — б.

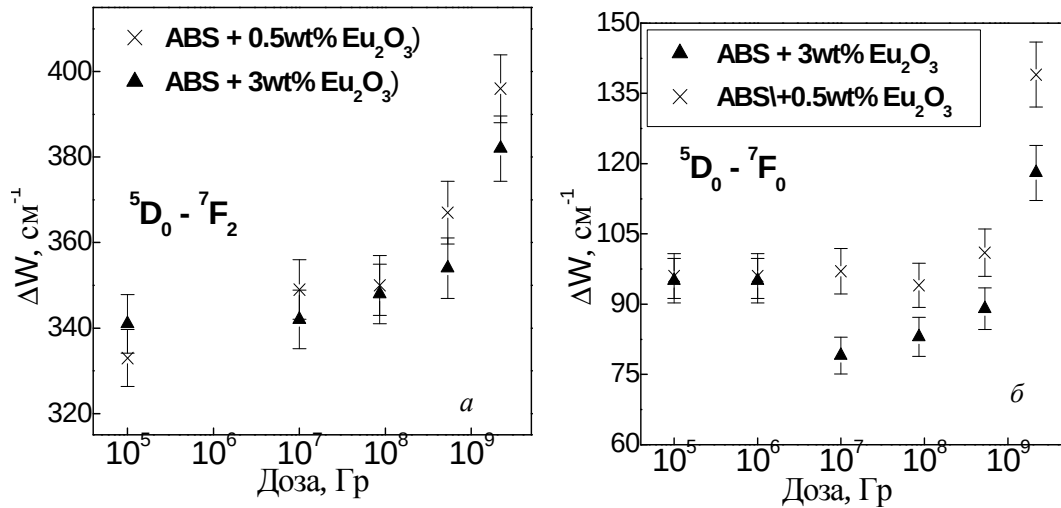


Рис.4.5.5. Эволюция люминесцентных полос, соответствующих ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ — *a* и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ — *б* переходам в АБС стекле, допированном Eu_2O_3 , в зависимости от дозы облучения.

Проведенное исследование показало, что внедрение ионов Eu^{3+} в АБС стекло оказывает значительное влияние на его структуру (Рис.4.5.4). Полученные нами значения $As=3,2-4,4$ [236] для необлученного Eu^{3+} -допированного АБС стекла сопоставимы с найденными ранее в [212,215,216] значениями ($As=3,0-4,2$), в боратных, силикатных и боросиликатных стеклах и характерны для ионов Eu^{3+} , находящихся в положениях с низкой симметрией. Уменьшение величины As ($As = {}^5D_0 - {}^7F_2 / {}^5D_0 - {}^7F_1$) с ростом концентрации Eu_2O_3 может быть связано с повышением симметрии окружающих ионы Eu^{3+} лигандов в АБС матрице (Рис.4.5.4б). Воздействие ионизирующей радиации, как видно из Рис.4.5.4б, приводит к увеличению As отношения, что соответствует еще большему понижению симметрии локального окружения ионов Eu^{3+} при увеличении дозы радиации [238]. Действительно, увеличение интенсивности ${}^5D_0 - {}^7F_2$ перехода связано с повышением валентности окружающих лигандов или с понижением симметрии поля вокруг иона [214]. Также, увеличение интенсивности электрического дипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$ свидетельствует о росте ковалентности $\text{Eu}-\text{O}$ связи [239]. Уменьшение ширины полосы излучения ΔW при 611 нм (${}^5D_0 - {}^7F_2$) с ростом концентрации Eu_2O_3 (Рис.4.5.3в) может быть связано с уменьшением разброса в локальном атомном окружении ионов Eu^{3+} [215], в то

время как увеличение ΔW с ростом дозы радиации (Рис.4.5.5) приводит к увеличению этого разброса [238]. Обнаруженный эффект концентрации может быть понят следующим образом. Для малого количества допирующей примеси существуют только определенные положения Eu^{3+} с низкой симметрией поля. При увеличении концентрации Eu_2O_3 происходит насыщение таких положений, и локальное окружение вокруг иона Eu^{3+} меняется. Данный результат не является неожиданным, поскольку, как показало исследование ЭПР [15], ион Gd^{3+} в АБС стекле может иметь как высокую симметрию локального окружения, так и занимать положения с низкой симметрией окружающих лигандов.

Что касается концентрационного тушения люминесценции с участием ионов Eu^{3+} , то однозначного мнения на этот счет не существует. Например, для уже рассмотренных теллуритных стекол [141] было обнаружено уменьшение интенсивности люминесценции с ростом концентрации ионов европия, обусловленное кросс-релаксационными процессами, включающими диполь-дипольное взаимодействие между двумя ионами Eu^{3+} ¹⁸. Однако, зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Eu^{3+} в натрий-алюмосиликатных стеклах [235] прямо противоположная. Интенсивность $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (618 нм) линейно возрастает с концентрацией европия в матрице. Возможным объяснением может быть тот факт, что Eu^{3+} в стекле может занимать не одно положение в структурной сетке [216,239-242] (как и иметь различное зарядовое состояние: «2+» и «3+»), и преимущество одного перед другим может определяться композицией матрицы (составляющими элементами) ¹⁹.

Прежде, чем перейти к обсуждению процессов получения ионов Eu^{2+} в стекле из первоначально помещенного в него трехвалентного европия (Eu_2O_3), отметим, что исследования люминесцентных свойств ионов Eu^{3+} в SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [240,243] показали значительную склонность иона Eu^{3+} к образованию «кластеров» типа $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, приводящую к тушению

¹⁸ В противоположность ситуации в других стеклах – оксифлюороборатных и фосфатных, где механизм взаимодействия идентифицирован как квадруполь-квадрупольное взаимодействие.

¹⁹ Мы уже обсуждали возможность неэквивалентности процесса восстановления ионов Sm^{3+} , локализованных в двух окружениях в силикатном стекле с добавками оксидов Al_2O_3 и TiO_2 [133]

люминесценции благодаря безызлучательному переносу энергии между двумя взаимодействующими ионами Eu^{3+} . Однако же, добавление к SiO_2 TiO_2 приводит к увеличению интенсивности излучения Eu^{3+} , поскольку введение ионов Ti^{4+} приводит к образованию связи $\text{Eu}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$, значительно уменьшая тем самым количество европиевых кластеров [243]. К увеличению интенсивности излучения Eu^{3+} приводит также и добавление в силикатную матрицу оксида алюминия [240,243].

4.6. Образование Eu^{2+} ионов в необлученных и β -облученных алюмоборосиликатных стеклах

Ионы лантаноидов, помещенные в матрицу, энергетически предпочитают трехзарядное состояние (согласно их электронным конфигурациям). Значительное количество спектроскопических исследований было сфокусировано на изучении электронных переходов между f-орбиталями именно трехвалентных ионов [244]. Некоторые РЗ элементы, однако, могут также существовать в двухвалентном состоянии, как, например, Eu^{2+} , Sm^{2+} и Yb^{2+} . Электронные переходы двухвалентных ионов, $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ — дипольно-разрешенные; они должны, в принципе, приводить к интенсивной люминесценции, с интенсивностью, превышающей интенсивность f-f переходов в 10^6 раз. Из-за большой пространственно протяженности волновой функции 5d орбиталей, оптические спектры f-d переходов значительно уширены и чувствительны к локальному окружению двухвалентных РЗ ионов [245]. Известно, что люминесценция Eu^{2+} практически полностью концентрационно «потушена» в водных растворах [246]. Однако, интенсивность Eu^{2+} люминесценции в золь-гель SiO_2 стеклах может быть увеличена в 250 раз путем введения 1% оксида алюминия [245].

Уже не раз отмечалось, что Eu^{2+} , как и Sm^{2+} ионы привлекают огромное внимание в спектроскопическом изучении благодаря их потенциалу для применений в области опто-коммуникаций (лазеры, волоконные усилители, приборы оптической памяти) [247]. Свет может содействовать

фотопреобразованию между Eu^{3+} и Eu^{2+} ионами. При воздействии коротковолнового излучения УФ лазера, Eu^{3+} ион может быть возбужден в состояние переноса заряда, принимая электрон от окружающих лигандов, и восстанавливаясь, тем самым, до Eu^{2+} [248].

Сосуществование Eu^{3+} и Eu^{2+} ионов было обнаружено в различных кристаллофосфорах, стеклах и пленках в процессе приготовления на воздухе или в восстанавливающей атмосфере [249-254]. Чаще всего, именно восстанавливающая атмосфера (H_2 or CO) требуется для получения люминесцентных материалов, допированных Eu^{2+} ионами. Однако, приготовление Eu^{2+} -содержащих матриц на воздухе предпочтительнее, чем использование восстановительной атмосферы. Восстановление Eu^{3+} ионов до Eu^{2+} на воздухе в процессе приготовления алюмосиликатного стекла ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$) [255], $\text{MO--B}_2\text{O}_3$ (где $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) [256], а также алюмоборосиликатного стекла [257] было подробно рассмотрено в литературе.

Кроме того, как уже указывалось (§4.1), РЗ элементы, такие как Sm^{3+} и, в предположительной степени, Gd^{3+} , меняют свое зарядовое состояние лишь под действием ионизирующей радиации (в необлученных стеклах детектируется присутствие только трехзарядных ионов). Таким образом, принимая во внимание тот факт, что ион Eu^{3+} является активной электронной ловушкой [258], очевидно предположить, что и действие ионизирующей радиации, к примеру, γ [259-261] или β , как и облучение фемтосекундными лазерными импульсами [242,262] приведет к образованию Eu^{2+} ионов. Стоит, однако, заметить, что все описанные процессы приводят к частичному восстановлению ионов Eu^{3+} , так что оба зарядовых состояния присутствуют в стеклянной матрице²⁰.

Ион Eu^{2+} имеет комплексную структуру энергетических уровней (Рис. 4.6.1).

²⁰ Однако, указывается, что нагревание алюмосиликатного стекла в $\text{H}_2\text{--N}_2$ атмосфере при 800°C приводит почти полному восстановлению ионов Eu^{3+} [264].

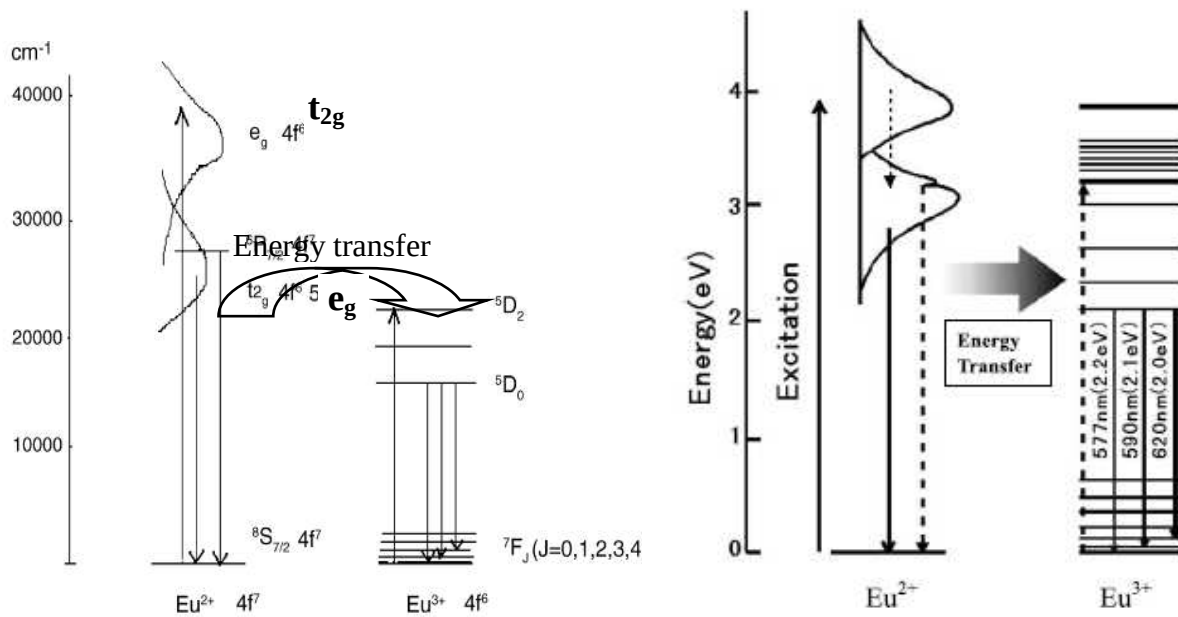


Рис.4.6.1. Схема энергетических уровней иона европия [250,263].

Первая возбужденная конфигурация $4f^65d$ расположена близко к низшему возбужденному уровню ($^6P_{7/2}$) $4f^7$ конфигурации. Переходы между первым возбужденным уровнем $4f^65d$ конфигурации и основным состоянием ($^8S_{7/2}$) $4f^7$ конфигурации являются дипольно-разрешенными и дают интенсивную люминесценцию (узкая линия около 360 нм). В то же время f-d переходы Eu^{2+} обычно уширены из-за пространственного расширения 5d волновой функции и колебаний решетки [264]. 5d орбиталь расщепляется под действием кристаллического поля окружающих ион Eu^{2+} лигандов на две компоненты e_g и t_{2g} , энергетическое положение которых сильно зависит от симметрии кристаллического поля вокруг иона Eu^{2+} и ковалентности Eu-O связи. Таким образом, на длину волны излучения перехода 5d-4f иона Eu^{2+} оказывает влияние композиция стеклянной матрицы. Следует отметить, что f-f переходы при 360 нм ($^6P_{7/2}-^8S_{7/2}$) происходят в случае нахождения иона Eu^{2+} под действием слабого кристаллического поля, когда 5d орбиталь не подвержена сильному расщеплению. При внедрении иона Eu^{2+} в оксидные стекла под излучением УФ света наблюдается только излучение, приписываемое переходам с 5d уровней на основной [249,264]. Также, частичное восстановление ионов Eu^{3+} было обнаружено для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ стекол, синтезированных по золь-гель

технологии, после облучения импульсами фемтосекундного лазера [242]. Это опять же подтверждает тот факт, что оба зарядовых состояния европия могут одновременно присутствовать в структуре стекла.

В продолжение наших исследований мы рассмотрели восстановление Eu^{3+} ионов в необлученных (синтезированных на воздухе) и подвергнутых облучению АБС стеклах, допированных различными концентрациями Eu_2O_3 [266]. Проведенное изучение необлученных алюмоборосиликатных стекол, допированных изначально ионами Eu^{3+} , подтвердили протекание реакции $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Так, люминесценция в области 550-620 нм приписывается хорошо известным переходам с $^5\text{D}_0$ на $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1$ and 2) уровни иона Eu^{3+} [255,257]. В то время, как появление широкой УФ полосы, расположенной в диапазоне 350-500 нм может быть отождествлена с 5d-4f переходом в Eu^{2+} ионе (Рис.4.6.2) [255,257].

Наблюдаемые полосы излучения для различных возбуждающих длин волн, в основном, похожи, но вклад интенсивности излучения как Eu^{3+} так и Eu^{2+} ионов различен (Рис.4.6.2). Также, можно заметить, что возбуждение с 330 и 350 нм (полосы излучения Eu^{2+} ионов) приводит к появлению интенсивной Eu^{2+} люминесценции в то время как Eu^{3+} излучение незначительно. Действительно, в спектре возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{изл}} = 420$ нм) наблюдается 5d полоса Eu^{2+} ионов (Рис.4.6.3).

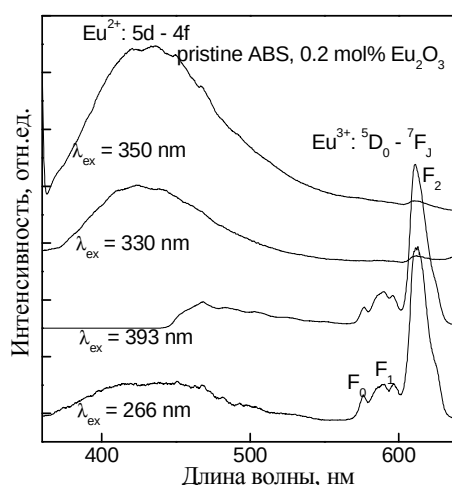


Рис.4.6.2. Спектры люминесценции необлученного Eu-допированного АБС стекла (0.2 мол. % of Eu_2O_3) в зависимости от длины волны возбуждения (Хе лампа).

Обнаруженная полоса возбуждения, соответствующая переходу $^8S_{7/2} \rightarrow 5d$ в ионе Eu^{2+} , состоит из двух компонент t_{2g} (320 нм) и e_g (370 нм), расщепленных под действием кристаллического поля окружающих Eu^{2+} ион лигандов (Рис.4.6.3). Кроме того, слабая полоса при 320 нм также обнаруживается и в Eu^{3+} спектре возбуждения, что является свидетельством присутствия переноса энергии с 5d уровня Eu^{2+} иона на 4f уровни Eu^{3+} иона. Очевидно (Рис.4.6.4), перекрывание широкой полосы излучения Eu^{2+} иона и множества полос возбуждения Eu^{3+} люминесценции может приводит к переносу энергии с Eu^{2+} на Eu^{3+} ион, увеличивая тем самым интенсивность Eu^{3+} излучения. Действительно, как видно из Рис.4.6.5, увеличение концентрации Eu_2O_3 приводит к «тушению» Eu^{2+} люминесценции, в то время, как интенсивность Eu^{3+} излучения растет.

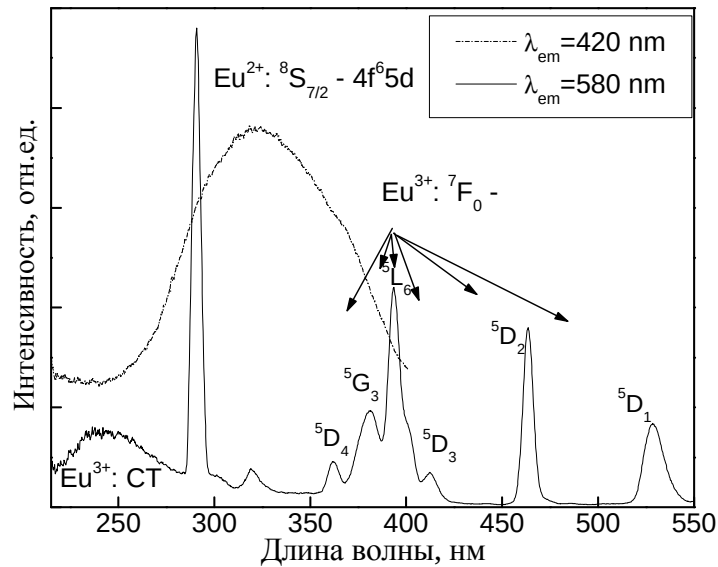


Рис.4.6.3. Спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} ($\lambda_{\text{изл}} = 420$ и 580 нм, соответственно), для необлученного Eu-допированного АБС стекла (0.2 мол. % Eu_2O_3).

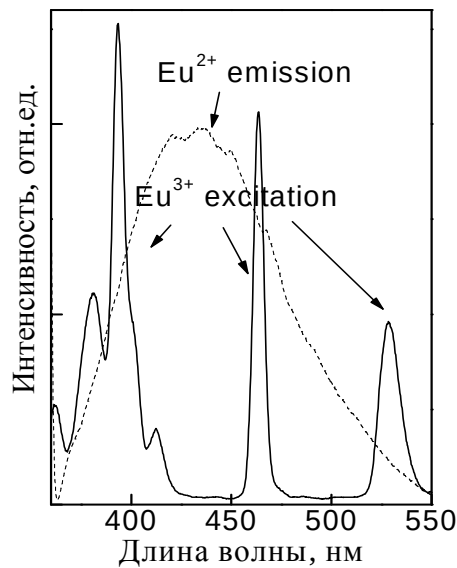


Рис.4.6.4. Перекрытие спектра люминесценции ионов Eu^{2+} ($\lambda_{\text{воз}} = 350 \text{ нм}$) и спектра возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{изл}} = 580 \text{ нм}$) для Eu-допированного АБС стекла (0.2 мол. % Eu_2O_3).

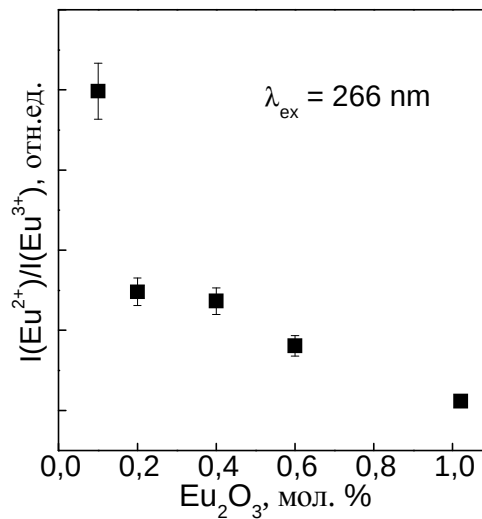


Рис.4.6.5. Относительное соотношение между интенсивностью излучения ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} в зависимости от концентрации Eu_2O_3 в необлученном Eu-допированном АБС стекле.

Дополнительным доказательством образования Eu^{2+} ионов в процессе синтеза стекла (плавления на воздухе) является исследование ЭПР (Рис.4.6.6). Известно, что ион Eu^{3+} не Крамерсов, и не вносит вклада в сигнал ЭПР, напротив, ион Eu^{2+} , для которого электронный S и ядерный I спин — $7/2$ и $5/2$, соответственно, легко детектируется при помощи спектроскопии ЭПР при

комнатной температуре [266]. Ион Eu^{2+} является изoeлектронным иону Gd^{3+} и, как ожидается, спектр ЭПР ионов Eu^{2+} в исследуемых АБС стеклах соответствует спектрам ЭПР ионов Gd^{3+} в АБС стеклах [15]. Полученные спектры ЭПР в АБС стеклах соответствуют исследованным в Eu^{2+} -допированных борофосфатных стеклах и флюоробромциркониевых стекло-керамиках [267,268]. Интенсивный сигнал ЭПР с $g \sim 2.0$, детектируемый в облученном АБС стекле как в недопированном, так и в РЗ-допированном образцах приписывается радиационным дефектам (Рис.4.6.7) [2,15,19,21]. Как видно, внедрение ионов Eu^{3+} в структуру АБС стекла и последующее его восстановление до Eu^{2+} состояния не оказывает влияния ни на природу, ни на видообразование дефектов (которые представлены, в основном, бор-кислород-дырочными центрами); наблюдается обычная, хорошо «разрешенная» структура дефектной ЭПР полосы (однако, при увеличении концентрациями Eu_2O_3 , структура «размывается»). Кроме общего уменьшения числа радиационных дефектов наблюдается также и уменьшение соотношения между собственными электронными (E') и дырочными дефектами (ВОНС).

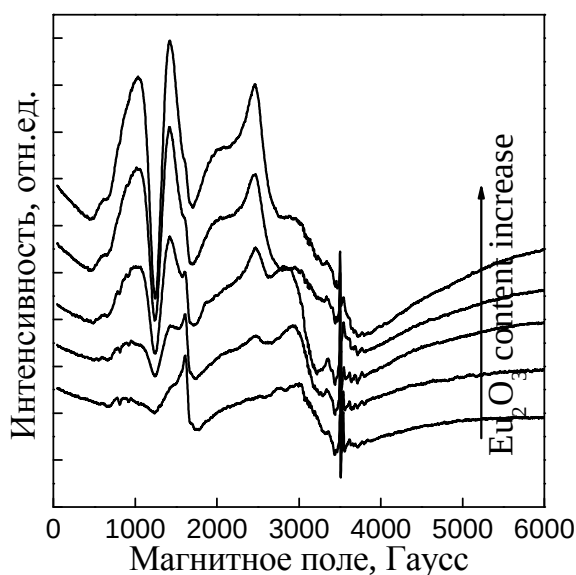


Рис.4.6.6. Эволюция спектров ЭПР необлученного Eu-допированного алюмоборосиликатного с концентрацией Eu_2O_3 .

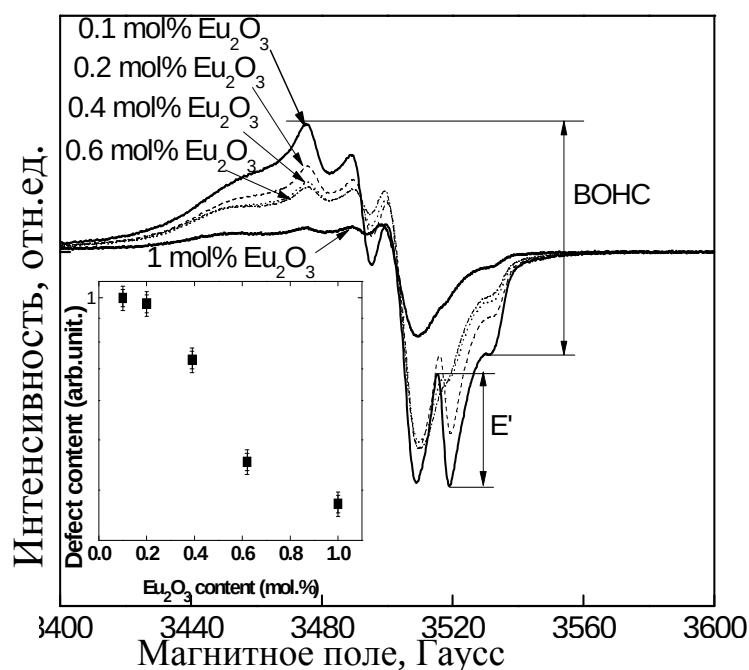


Рис.4.6.7. Спектры ЭПР радиационных дефектов ($g \sim 2.0$) для различных Eu_2O_3 концентраций; на вставке — зависимость интенсивности сигнала ЭПР, приписываемого радиационным дефектам, как функция концентрации Eu_2O_3 , в β -облученном АБС стекле ($5.3 \cdot 10^8$ Гр).

Перейдем теперь к обсуждению полученных результатов в деталях. Наблюдаемое излучение ионов Eu^{2+} в стеклах, допированных изначально ионами Eu^{3+} и приготовленных плавлением на воздухе, однозначно свидетельствует о восстановлении ионов Eu^{3+} в нейтральных условиях синтеза (без воздействия восстановительной атмосферы). Широкая УФ полоса излучения с максимумом $\sim 420\text{-}450$ нм (Рис.4.6.2) несомненно принадлежит $4f^65d \rightarrow 4f^7$ переходу в ионе Eu^{2+} . Кроме интенсивных полос иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{изл}} = 580$ нм), а также полосы переноса заряда, отождествляемой с переносом электрона с $2p$ орбиталей O_2^- на $4f$ уровни иона Eu^{3+} [269], спектр возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{изл}} = 420$ нм) содержит полосу в диапазоне $250\text{-}400$ нм, соответствующую переходу $4f^65d \rightarrow 4f^7$ в ионе Eu^{2+} (Рис.4.6.3). $4f\text{-}5d$ полоса возбуждения иона Eu^{2+} состоит из двух компонент e_g и t_{2g} , приписываемым расщепленным полем окружающих лигандов $5d$ орбиталям [270]. Такое расщепление исследовано в Eu^{2+} -допированном алюмо-силикатном стекле, где были обнаружены положения иона Eu^{2+} кубической симметрии, в

результате чего e_g компонента соответствует более низкой энергии, а t_{2g} — более высокой [240,264]. Таким образом, в исследованных алюмоборосиликатных стеклах найденное низкоэнергетичное положение e_g полосы (~ 370 нм) означает кубическое положение Eu^{2+} ионов высокой симметрии. В этой связи интересно отметить появление слабой полосы при 320 нм в Eu^{3+} спектре возбуждения, которая приписывается 4f-5d переходу в ионе Eu^{2+} . Более того, на Рис.4.6.4 представлено значительное перекрытие (в области 350-500 нм) спектров излучения и возбуждения Eu^{2+} и Eu^{3+} ионов, соответственно. Основываясь на этих экспериментальных результатах, а также, принимая во внимание энергетическую диаграмму уровней ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} [264], можно предположить наличие переноса энергии от иона Eu^{2+} на ион Eu^{3+} . Механизм переноса подобен описанному в [264,271] и заключается в следующем. Возбужденный в 4f⁶5d (e_g) состоянии ион Eu^{2+} передает энергию посредством безызлучательного перехода в основное состояние ($^8S_{7/2}$), что приводит к возбуждению $^5D_0$ уровня иона Eu^{3+} . Мы также обнаружили другое доказательство переноса энергии между Eu^{2+} и Eu^{3+} ионами, измерив относительное соотношение между интенсивностью излучения обоих ионов (Рис. 4.6.5). Действительно, уменьшение интенсивности излучения ионов Eu^{2+} с одновременным увеличением люминесценции ионов Eu^{3+} при увеличении концентрации Eu_2O_3 обусловлено безызлучательной релаксацией иона Eu^{2+} , сопровождающейся передачей энергии (резонансной или через перепоглощение) [272]) на ион Eu^{3+} . Подтверждением этого предположение служит наблюдаемый в необлученных АБС стеклах концентрационно-зависимый сигнал ЭПР. С увеличением концентрации допанта (Eu_2O_3) интенсивность линий ЭПР, отождествляемых с присутствием ионов двухвалентного европия, растет. Хотя форма полос наблюдаемых резонансов имеет заметные отличия от представленных в литературе [267,268,273].

Количество радиационных дефектов уменьшается с увеличением Eu_2O_3 концентрации подобно найденному ранее для различных РЗ элементов, внедренных в АБС стекло [15,19,21]. Однако, по сравнению с влиянием ионов Gd^{3+} на природу радиационных дефектов, можно отметить, что в случае Eu -

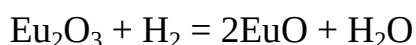
допирования наблюдается хорошо «разрешенная» структура полосы ЭПР, приписываемая, в основном, дырочным дефектам (ВОНС) (Рис.4.6.9), характеризующая более гомогенное распределение ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} в АБС стекле и их локализацию не вблизи бор-кислородно-дырочных центров. Известно, что ион Eu^{3+} является активной электронной ловушкой, поэтому данный ион может конкурировать в процессе создания радиационных дефектов, захватывая электрон и тем самым значительно понижая возможность электронного захвата, например, атомами Si и, вследствие этого, уменьшая количество собственных электронных дефектов АБС стекла (E' центры — $\equiv\text{Si}^-$) при концентрациях 0.4 мол. % Eu_2O_3 и делая вклад собственных электронных центров незначительным. Подробнее влияние различных РЗ элементов на природу и количество радиационных дефектов будет рассмотрено в §4.11.

4.6.1. Механизм восстановления ионов Eu^{3+} в алюмоборосиликатном стекле

Способам и механизмам восстановления ионов европия в различных матрицах уделялось большое внимание [245,249,251-255, 261,262,266,267]. К основным способам можно отнести следующие три

- 1) восстанавливающая атмосфера (H_2 , смесь H_2/N_2 или CO) [254]
- 2) ионизирующая радиация (х-лучи, γ -, β -радиация или фемтосекундное лазерное излучение) [261,262];
- 3) восстановление на воздухе в процессе синтеза [245,249,251-254,255,266,267].

Воздействие восстанавливающей атмосферы связано с удалением кислорода из ближайшего окружения ионов Eu^{3+}



и, как следствие, с изменением локальной структуры образованных Eu^{2+} ионов (понижение координационного числа). Такой механизм образования ионов Eu^{2+} относится к *химическому восстановлению*.

Воздействие ионизирующей радиации создает в облученном материале электронно-дырочные пары, которые захватываются на неоднородностях структуры, прекурсорах дефектов и примесных ионах, выступающих в роли электронных или дырочных ловушек. *Радиационное восстановление* характеризуется созданием комплиментарной пары дефектов и отсутствием структурной релаксации вокруг захвативших электрон (или дырку) дефектов [274].

Механизм восстановления ионов Eu^{3+} на воздухе бы рассмотрен для Eu-допированных $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [255], $\text{MO--B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ba, Sr, and Ca}$) [256], алюмоборосиликатных (АБС) [257] и борофосфатных стекол [267]. Авторы [253] и [267] связывают реакцию восстановления Eu ионов с механизмом зарядовой компенсации, для которого характерно выполнение четырех следующих правил

- 1) в основной матрице не присутствует ионов-окислителей,
- 2) трехвалентный ион-активатор Eu замещает двухвалентный катион основной матрицы,
- 3) замещающий катион имеет радиус, близкий двухвалентному иону Eu,
- 4) основная матрица имеет подходящую структуру, которая состоит из тетраэдральных анионных групп (т.е. AlO_4 , BO_4 и SiO_4).

С другой стороны, авторы [256] предположили, что оптическая основность (optical basicity) стеклянной матрицы может значительно влиять на восстановительный процесс ионов Eu^{3+} . Причем, чем ниже оптическая основность стекла, тем более низкую валентность «предпочитает» иметь ион Eu в такой матрице.

Также, например в [267], восстановление ионов Eu^{3+} в $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ стекле, синтезированному по золь-гель технологии без использования восстанавливающей высокотемпературной обработки и какой-либо пост-обработки, объясняется присутствием ионов Al и увеличивающейся с ростом их концентрации способностью отдачи электрона кислородами, составляющими Al тетраэдр (AlO_4) и находящимися вокруг ионов Eu^{3+} .

Проанализировав литературные и полученные нами данные для алюмоборосиликатных стекол, можно заключить, что для рассмотрения в нашей работе остаются лишь два способа — восстановление на воздухе и воздействие ионизирующей радиации — а из механизмов только химическое и радиационное восстановления.

Гипотеза о влиянии оптической основности на изменение зарядового состояния [256,275-277], оказывается неприменимой к процессу восстановления ионов Eu, поскольку исследуемая стекольная композиция не изменяется на протяжении всего процесса изучения (от процентного содержания составляющих компонентов и условий синтеза до момента регистрации экспериментальных результатов). Более того, значение оптической основности для всех используемых образцов незначительно увеличивается с ростом концентрации Eu_2O_3 (Табл.4.6.1), при этом увеличивается и количество восстановленных ионов Eu^{2+} , как показывают данные ЭПР (Рис.4.6.6), хотя согласно теории оптической основности, меньшая оптическая основность матрицы приводит к меньшему значению зарядового состояния Eu [256]. Таким образом, можно заключить, что восстановление ионов Eu^{3+} в алюмоборосиликатных стеклах в процессе синтеза не связано с оптической основностью боросиликатной матрицы.

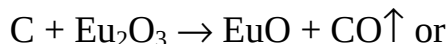
Таблица 4.6.1

Рассчитанные значения оптической основности
для алюмоборосиликатного стекла,
допированного различными концентрациями европия

Концентрация Eu_2O_3 (мол. %)	Оптическая основность, Λ
0.037	0.5169
0.092	0.5171
0.184	0.5175
0.370	0.5183
0.552	0.5189
0.914	0.5203

В процессе высокотемпературного синтеза на воздухе происходит химическая реакция ионов Eu^{3+} с углеродом, входящим в состав одного из компонентов основной оксидной матрицы (Na_2CO_3). Благодаря этой реакции

кислород оказывается удаленным из локального окружения ионов европия с образованием оксида углерода и восстановлением ионов Eu^{3+} до двухвалентного состояния (Eu^{2+}).



Как указывается Н. Ebendorff-Heidepriem et al. [274] структурные положения двухвалентного Eu^{2+} , полученного химическим и радиационным восстановлением трехвалентного европия в матрице стекла, строго говоря, отличаются (Рис. 4.6.8).

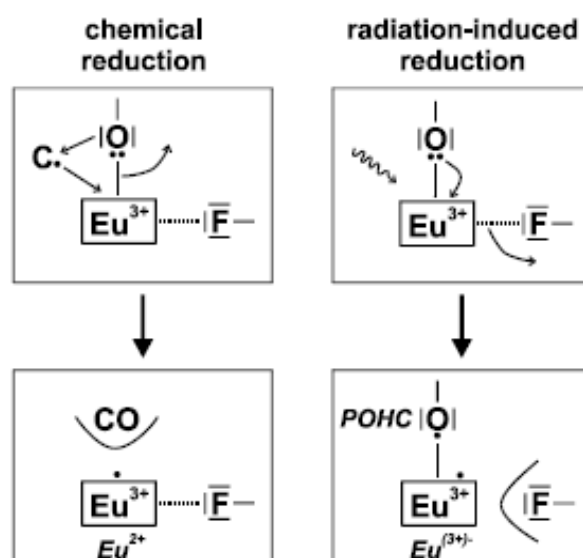
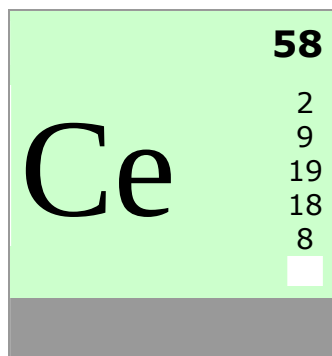


Рис. 4.6.8. Модель химического и радиационного восстановления ионов Eu^{3+} в фосфатных стеклах.

Однако, нами убедительно доказано, что воздействие ионизирующей радиации приводит к миграции ионов натрия и кислорода в стекле [3,4], и лишь большие концентрации примесных редкоземельных элементов значительно ограничивают (или совсем блокируют, как в случае ионов ПМ) передвижение указанных ионов. Таким образом, можно заключить, что, поскольку перемещения ионов натрия и кислорода индуцируются облучением в стекле, радиационное восстановление, в общем случае, также сопровождается структурной релаксацией

вокруг иона Eu^{3+} , а окружение радиационно-восстановленных ионов Eu^{2+} не отличается от окружения химически-восстановленных двухвалентных ионов европия [278].

Церий



Ион Ce^{3+} ($4f^1$) один из немногих РЗЭ, который позволяет наблюдать частично разрешенные переходы между $4f$ и $5d$ электронными уровнями. Энергетический зазор между первым возбужденным уровнем $5d$ оболочки и основным, принадлежащим $4f$ оболочке значителен, поэтому безызлучательная релаксация маловероятна, а люминесценция наблюдается в УФ области — ~ 450 нм — после поглощения при 320 нм [279]. Было обнаружено, что в Се-допированных стеклах церий склонен проявлять две валентности: «3+» и «4+», и соотношение между ними зависит от условий синтеза стекла и его композиции [276,280-283]. Так, например, церий может быть легко восстановлен до «3+» состояния в стеклах, сплавленных при высокой температуре [9,284]. Соотношения между долей трех- и четырехвалентных ионов Се зависят от температуры синтеза стекла. Например, в боросиликатных стеклах доля Ce^{3+} ионов от общей концентрации церия составляет 53.8% при температуре сплавления 1100°C и возрастает до 88.1% при увеличении температуры до 1400°C [9].

Спектроскопические исследования ионов церия в различных кристаллах/стеклах мотивированы широким спектром практического применения Се-допированных материалов [285-287]. Ce^{3+} ($4f^1$) — один из немногих РЗ ионов, в которых частично разрешены электрические дипольные переходы между $4f$ и $5d$ электронными конфигурациями. Энергетический зазор между этими уровнями значителен, что позволяет наблюдать люминесценцию с $5d$ уровня [279].

Напротив, для ионов Ce^{4+} ($4f^0$) типично поглощение, обусловленное переносом заряда, и отсутствие люминесценции [288].

Исследование церий-содержащих стекол обусловлено разнообразием технических нужд [289, р. 26-28]. Так, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ композиции, содержащие преципитаты Ce^{4+} , применяются в декоративных целях в стеклах и лаках, требующих густой желтой окраски [289, р. 26-28; 291]. Системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ и относящиеся к ним стекла, содержащие Ce^{3+} ионы, используются в качестве детекторов тепловых нейтронов [291, pp. 188–191]. В конце прошлого столетия, одновременное существование ионов Ce^{4+} и Ce^{3+} активно использовалось в так называемых телевизионных стеклах [289, pp. 26–28]. Кроме того, ионы церия, рассматриваются как нерадиоактивные суррогаты плутония (Pu)²¹ для моделирования химического и структурного поведения стеклянной матрицы в течение остекловывания Pu-отходов. Очевидно, определение относительных количеств ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} (т.е. отношения $[\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}]$) является важным аспектом в понимании свойств стекла (использующегося в качестве матрицы для утилизации радиоактивных отходов), а также в развитии новых стеклянных композиций и способов их производства.

Таким образом, в настоящем параграфе будут представлены результаты спектроскопического исследования Се-допированного АБС стекла, синтезированного на воздухе, а также подвергнутого β -облучению.

4.7. Люминесцентные свойства ионов церия в АБС стекле

Для силикатных стекол известно, что желтый (янтарный) цвет отождествляется с более высоким координационным числом иона церия (определяемым количеством кислорода) согласно реакции $2[\text{Ce}^{3+}\text{O}_n] + \text{O}_2 \rightarrow 2[\text{Ce}^{4+}\text{O}_{n+1}]$, как было предложено Блинковой и др. [282]. G.K. Das Mohaptra заключил в своем исследовании [292], что янтарный цвет литий-алюмо-

²¹ Се используется для изучения поведения плутония, поскольку оба элемента могут быть представлены в стекле в трех- и четырехвалентной формах.

боросиликатного стекла, содержащего ионы церия, обусловлен тем же механизмом, а отсутствие типичного для ионов Ce^{4+} УФ поглощения объяснил возникновением в матрице высококоординированного иона Ce^{4+} (в терминах окружающего кислорода).

Очень часто ион церия может быть представлен в стекле в трех- и четырехвалентном состояниях и соотношение между ними зависит от общей цериевой концентрации, окислительно-восстановительных условий синтеза стекла, а также стеклянной композиции [282]. Так, например, для боратных и силикатных стекол с низким содержанием щелочного иона ион Ce был найден в его трехвалентном состоянии [288,293], однако при увеличении концентрации щелочного иона наблюдалось последовательное окисление иона Ce^{3+} и возникновение, таким образом, четырехвалентного состояния. Поскольку ион Ce^{3+} поглощает около 300-320 нм и излучает в районе 400-450 нм (время затухания люминесценции около 120 нс) [286], а ион Ce^{4+} обнаруживает поглощение, проявляющееся широким спектром в УФ диапазоне²², и не люминесцирует [293], эти два состояния могут быть различимы с помощью люминесцентных методик.

Известно, что излучение ионов Ce^{3+} представляет дублетную полосу, благодаря расщеплению основного ^2F состояния на два уровня ($^2\text{F}_{5/2}$ и $^2\text{F}_{7/2}$) из-за спин-орбитального взаимодействия (Рис.4.7.1). Это расщепление составляет 2000 см^{-1} ²³. В кристаллических матрицах наблюдаемая люминесценция ионов Ce^{3+} , например, во фторидных кристаллах [294], как и в кристалле $\text{LaCl}_3 : \text{Ce}$ [295], представлена характерными цериевыми переходами с 5d состояний на расщепленные ^2F уровни. Однако, отсутствие дублетной структуры полосы излучения также наблюдается для многих матриц [292,296,297]. R. Ternane приписал отсутствие расщепления основного состояния высокой степени структурной разупорядоченности, и, вследствие этого, варьированию силы кристаллического поля от положения к положению РЗ иона в кальций-

²² Присутствие именно ионов Ce^{4+} в матрице обуславливает его желтую окраску и использование таких материалов для стеклянных мозаик на витражах.

²³ Для боратных стекол это значение - 2530 см^{-1} [298]. Для силикатных - 2250 см^{-1} [299]

борофосфате с апатитовой структурой [300]. В [301] дублетная структура полосы излучения Се-допированного боратного стекла была представлена путем разложения на две Гауссовы компоненты. Полученная таким образом величина расщепления (2640 см^{-1}) коррелировала с со значением (2530 см^{-1}), указанным для боратных стекол [298].

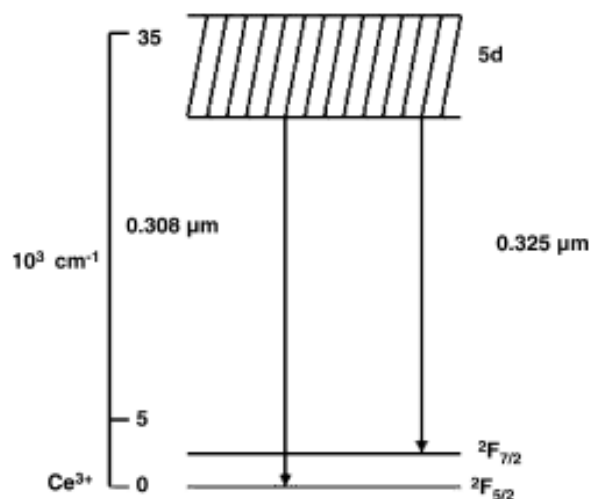


Рис. 4.7.1. Энергетическая схема уровней иона Ce^{3+} [275].

Исследуемые в данной работе АБС стекла были изначально допированы ионами Ce^{4+} (CeO_2). Однако, как показывает спектр поглощения, при высокотемпературном синтезе на воздухе происходит окисление четырехзарядного церия с образованием трехзарядного состояния. Как видно, воздействие ионизирующей радиации приводит к увеличению количества трехзарядных ионов (Рис.4.7.2) .

При облучении Се-допированного АБС стекла УФ светом ксеноновой лампы наблюдается излучение (300-500 нм), характерное для ионов Ce^{3+} (Рис.4.7.3), хотя типичная дублетная структура полосы, соответствующей переходам на расщепленные $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ уровни, практически неразличима. Это может быть связано как с неомогенным уширением полос излучения различных Ce^{3+} -центров в стекле [301], так и обусловлено высокой степенью структурного разупорядочения²⁴ [300].

²⁴ Вследствие этого, сила кристаллического поля должна варьироваться от положения к положению

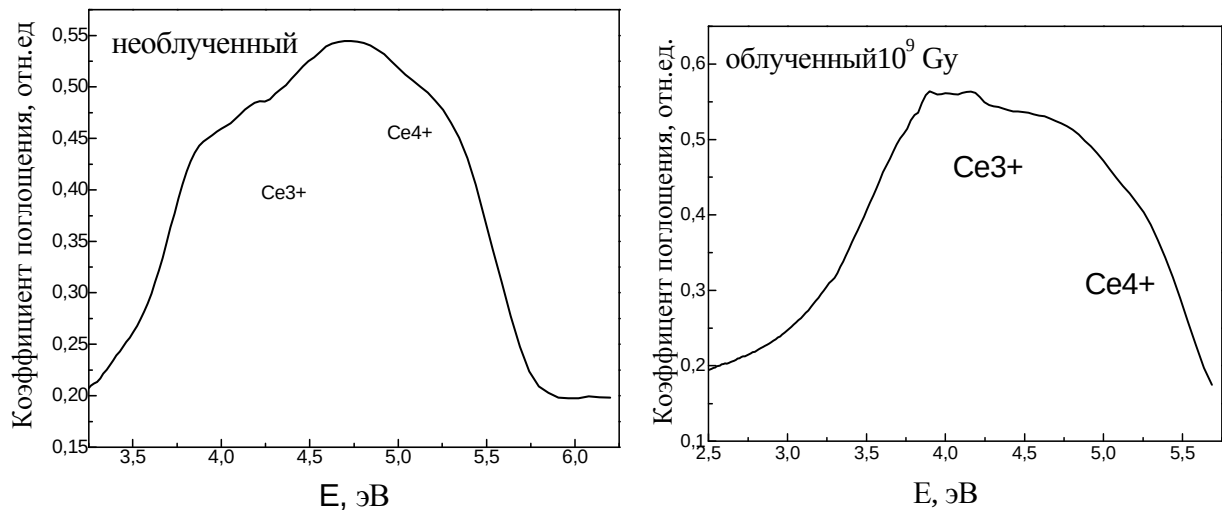


Рис. 4.7.2. Спектры поглощения Се-допированного АБС стекла.

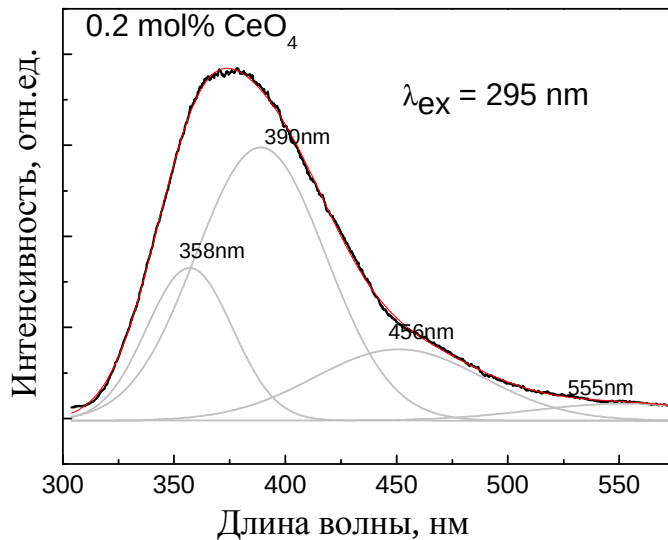


Рис.4.7.3. Спектр излучения Се-допированного необлученного АБС стекла.

Как мы наблюдаем, воздействие ионизирующего излучения на стеклянную матрицу, допированную РЗ ионами переменной валентности, приводит к изменению зарядового состояния РЗ иона [16,17,265,278]. Перезарядка ионов переменной валентности осуществляется при захвате ими носителей заряда. При этом, поскольку электрон несет единичный отрицательный, а дырка — единичный положительный заряд, то существует лишь две возможности перезарядки: элемент переменной валентности в низшей валентной форме может захватить дырку (или окислиться), а примесь в высшей валентной форме —

электрон (или восстановиться). Рассмотренные ранее АБС стекла, допированные ионами Sm^{3+} и Eu^{3+} , подвергнутые ионизирующему излучению, обнаружили протекание сильного восстановительного процесса [17,265,278,302]. Действительно, после воздействия μ [302], β [17,265,278] радиации в исследуемых системах было детектировано присутствие двух валентных состояний РЗ ионов: изначальное и восстановленное. Таким образом, ионы Sm^{3+} и Eu^{3+} являются хорошими электронными ловушками (акцепторами) в структуре АБС стекла. В то же время, протекторные свойства иона Ce^{3+} в кристаллах и стеклах достаточно хорошо известны и изучены, поэтому достоверно установлено, что ион Ce^{3+} при высокоэнергетическом облучении выступает в роли дырочной ловушки [303, 258,304-306].

Как уже обсуждалось, в синтезированных на воздухе при высокой температуре стеклах присутствуют оба зарядовых состояния иона Ce^{3+} , подтверждая протекание восстановительной реакции $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. В то же время, воздействие радиации также приводит к образованию ионов Ce^{3+} , как показывают люминесцентные измерения, однако, полосы излучения сдвинуты в низкоэнергетическую область спектра (и для коротко- и долго живущего центров) (Рис. 4.7.4). При этом следует отметить, что данная тенденция наблюдается только для самой маленькой концентрации оксида церия — 0.2 мол. %. Для наибольшей концентрации позиция максимума излучения ионов Ce^{3+} , образованных в стекле в процессе синтеза и созданных радиацией, одинакова для коротко- и долгоживущих центров, хотя и сдвинута по отношению к наименьшей (430 и 450 нм, соответственно).

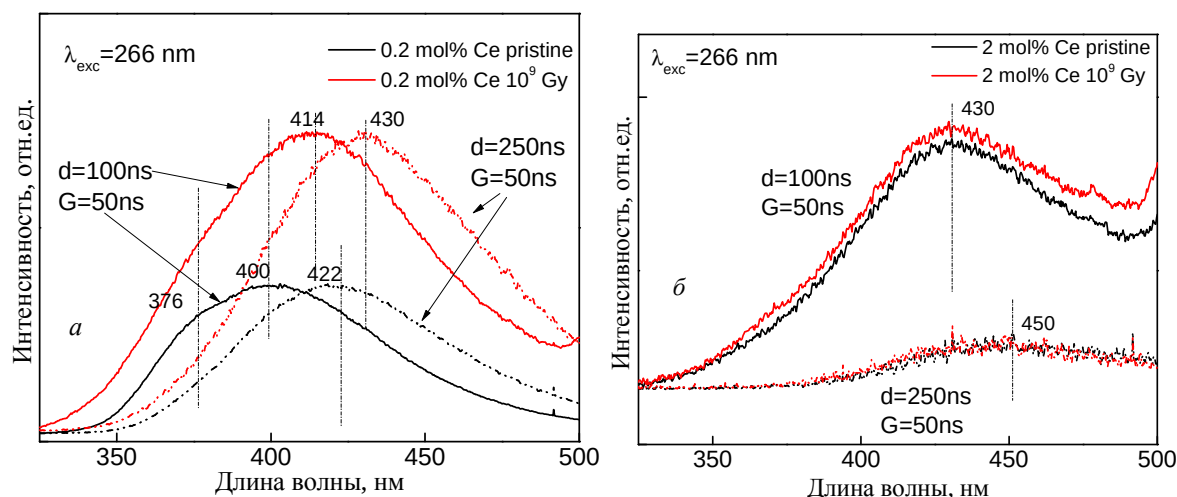


Рис.4.7.4. Спектры люминесценции необлученного и облученного Се-допированного АБС стекла (лазер $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$): влияние концентрации CeO_2 и условий регистрации излучения.

Таким образом, как следует из полученных спектров, для допированных ионами церия АБС стекол, кристаллическое поле окружения ионов Ce^{3+} в синтезированных на воздухе и облученных различно, по крайней мере, для небольших концентраций CeO_2 . Кроме того, образование Ce^{3+} под действием радиации предполагает возможным протекание восстановительной реакции $\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Для более четкого понимания окислительно-восстановительных процессов необходимо количественно знать соотношение между четырех- и трехвалентными ионами церия, т.е. $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}_{\text{tot}}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{tot}}$. Существуют данные, что в боросиликатном стекле возможны три положения церия [307]: первые два включают $\text{Ce}^{3+}_{\text{стекло}}$ и $\text{Ce}^{4+}_{\text{стекло}}$, которые охватывают $\text{Ce}^{3+/4+}$ разновидности, которые могут быть гомогенно распределены по сетке, также как специи, ассоциирующиеся с неомогенными молекулярными неоднородностями²⁵. Третий тип подобен иону Ce^{4+} в отдельном CeO_2 и соответствующем твердом растворе, $\text{Ce}^{4+}_{\text{CeO}_2}$, и может также включать наноразмерные фазы. Принимая во внимание указанные факты и основываясь только на результатах люминесцентного анализа,

²⁵ Предел растворимости церия в стеклах в общем случае определяется критической концентрацией, ниже которой стекло рассматривается как гомогенная структура, в то время как выше нее представляется либо неоднородной, либо фазово-разделенной. Хотя склонность некоторых ионов переходных или редкоземельных элементов образовывать сверхмолекулярные структуры (oligomers, кластеры и т.д.) в водных растворах и расплавах делает различие между однородными (гомогенностью) и фазово-разделенными стеклами менее различимым [307]

невозможно определить соотношение ни между изолированными ионами Ce^{3+} и Ce^{4+} , ни подтвердить (или опровергнуть) существование цериевых кластеров, поскольку наблюдаемое уменьшение интенсивности излучения ионов Ce^{3+} может быть связано как с уменьшением доли ионов Ce^{3+} при увеличении концентрации CeO_2 (а также наличием безызлучательного переноса энергии между двумя ионами Ce^{3+}), так и с образованием Ce^{4+} в кристаллическом CeO_2 . Представляется возможным только предполагать наличие нескольких положений (и окружений) для изолированных ионов Ce^{3+} .

4.8. Структурные модификации в облученном АБС стекле, допированном ионами церия

Согласно представленным в предыдущем параграфе данным можно утверждать, что в Се-допированном АБС стекле присутствуют как ионы Ce^{4+} , так и восстановленные в процессе синтеза стекла ионы Ce^{3+} . Причем, последние находятся в двух различных окружениях в структуре стекла, что отражается на их люминесцентных свойствах. Однако с увеличением общей концентрации CeO_2 доля ионов Ce^{3+} , локализованных в обоих состояниях, уменьшается: интенсивная карамельно-желтая окраска образцов с концентрацией CeO_2 около 2.0 мол. %, подтверждает, что большее количество ионов церия представлено четырехзарядной формой. Тот же результат обнаруживается при наблюдении спектров люминесценции облученного стекла, что отчасти подтверждается предварительными результатами анализа ЭПР.

Дело в том, что состояние Ce^{4+} не является парамагнитным, а сигнал ЭПР иона Ce^{3+} ($S = 1/2$), как и для многих лантаноидов, не имеющих наполовину заполненную 4f оболочку (ионы в S-состоянии), не наблюдается при температурах выше 20К вследствие слишком быстрого времени релаксации и уширения линий ЭПР [308]. К сожалению, вследствие трудностей, связанных с проведением измерений ЭПР, данные о парамагнитной активности ионов Ce^{3+} в стеклах в литературе практически отсутствуют. Только Canevali и др. приводят

спектры ЭПР Ce^{3+} -допированных силикатных (SG), фосфор-силикатных (PSG) и бор-фосфор-силикатных стекол (BPSG) стекол и обсуждают поведение цериевых ионов в указанных матрицах: на Рис.4.8.1 представлены спектры ЭПР, рассмотренные в статье.

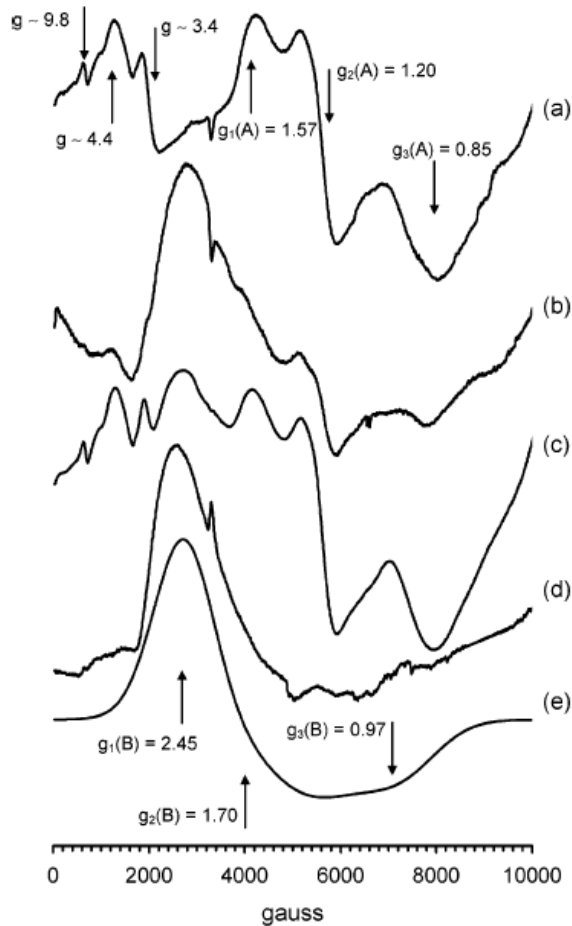


Рис.4.8.1. Спектры ЭПР ($T=4.2\text{K}$) Ce -допированных силикатных (SG) — *a*; фосфор-силикатных (PSG) — *b*; бор-фосфор-силикатных стекол (BPSG) — *c* (молярное соотношение $\text{Ce} : \text{Si} = 1 \times 10^{-3}$); разница между нормированными спектрами (*c*) и (*a*); моделированный спектр — *d* [299].

На Рис. 4.8.2 показаны спектры ЭПР, полученные для алюмоборосиликатных стекол с наименьшей и наибольшей концентраций оксида церия (исходного в четырехвалентном состоянии)

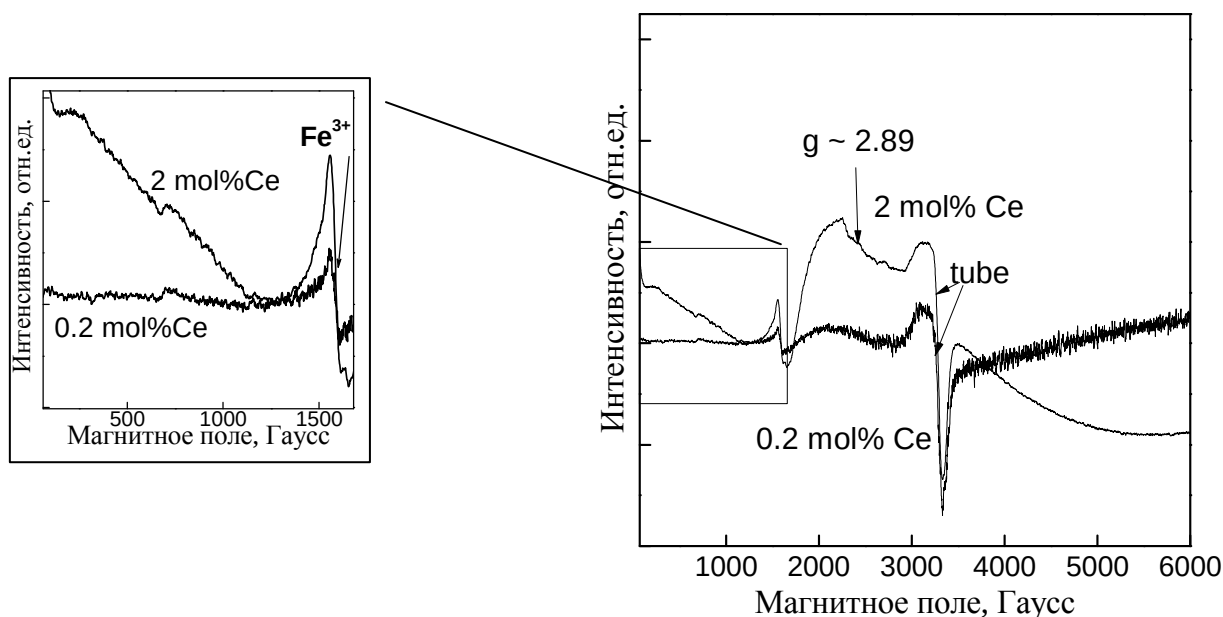


Рис.4.8.2. Спектры ЭПР Се-допированного АБС стекла для двух концентраций CeO_2 , измеренные при 4.2К.

Поскольку интенсивность сигнала с $g \sim 2.89$ увеличивается с ростом концентрации церия, возможным будет предположение о принадлежности данного сигнала ионам Ce^{3+} . Однако, принимая во внимание данные люминесцентного анализа — уменьшение интенсивности излучения ионов Ce^{3+} при увеличении концентрации, а также усиление карамельной окраски стекол, допированных большим количеством CeO_2 — обнаруженный сигнал может и не отождествляться с ионами Ce^{3+} (полученный спектр ЭПР также не коррелирует с данными работы Canevali [299]). Не проясняет ситуации и наблюдение спектра ЭПР для облученного Се-допированного стекла (Рис.4.8.3). Кроме уменьшения интенсивности сигнала, приписываемого ионам Fe^{3+} (вследствие захвата электронов, генерируемых облучением, см. Гл.3) и появления резонанса при $g \sim 2.0$, отождествляемого с появлением радиационных дефектов, значительных изменений в спектре не обнаруживается.

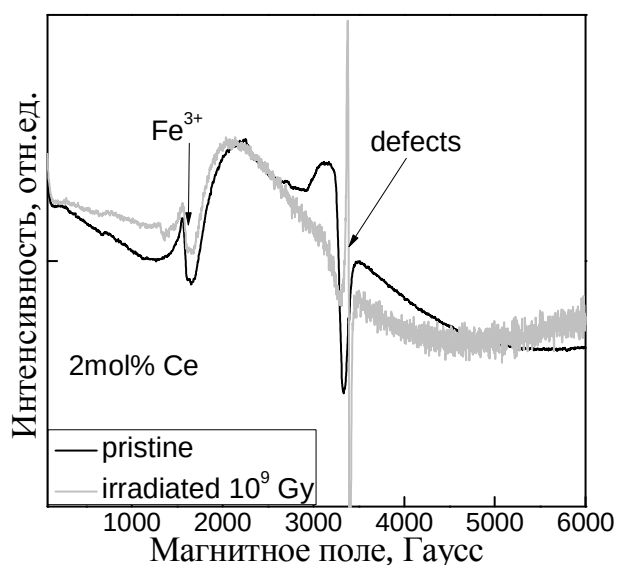


Рис.4.8.3. Спектры ЭПР Се-допированного облученного и необлученного АБС стекла для 2 мол. % CeO_2 , измеренные при 4.2К.

Принимая в рассмотрение то, что ионы Ce^{3+} выступают в роли дырочных ловушек, для облученных стекол логично ожидать понижение интенсивности сигнала при $g \sim 2.89$, если он, действительно, принадлежит трехвалентному церию. Однако, согласно полученным данным (Рис.4.8.3), трудно с уверенностью приписывать незначительные изменения спектра для облученного стекла присутствию ионов Ce^{3+} .

Тот факт, что ионы Ce^{3+} конкурируют с собственными структурными нарушениями сетки стекла (с немостиковыми кислородами) за захват дырок, генерируемых радиацией, наглядно показано на Рис.4.8.4а. С ростом концентрации CeO_2 не только общее количество собственных радиационных дефектов (Рис.4.8.4) значительно уменьшается, но и соотношение между дырочными и электронными дефектами изменяется: дырочные дефекты, трансформируясь, практически исчезают, по сравнению с электронными. Уменьшение количества дефектов наблюдается как при комнатной, так и при гелиевой температуре (Рис.4.8.4б).

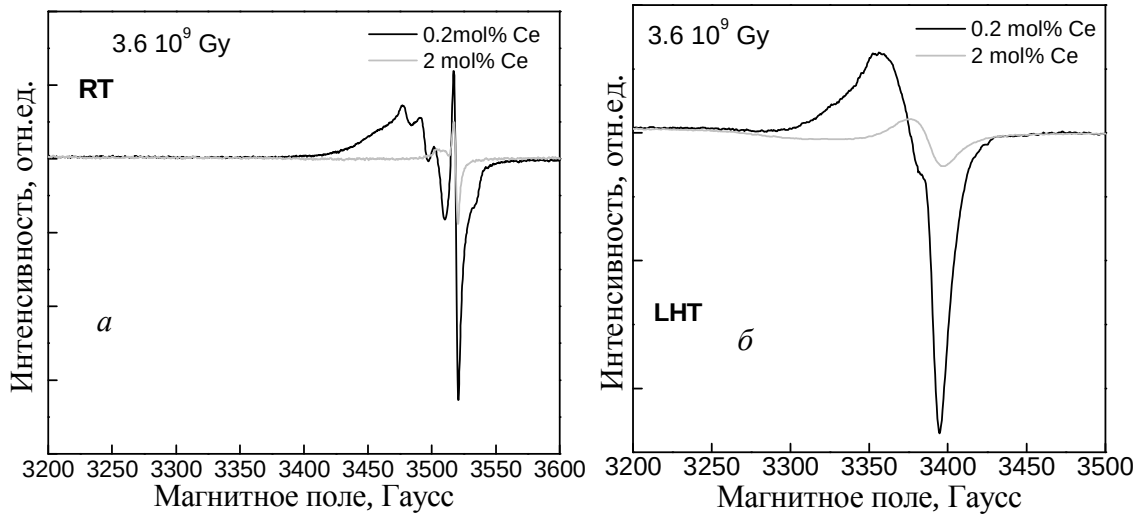


Рис.4.8.4. Эволюция спектров ЭПР АБС стекла, допированного различными концентрациями CeO_2 , наблюдаемых в области радиационных дефектов: измерение при комнатной температуре — *а*; при гелиевой температуре — *б*.

При допировании АБС стекла ионами церия уменьшается не только интенсивность образования радиационных дефектов, но и значительно ограничиваются структурные модификации в сетке стекла, наблюдаемые в недопированном стекле под воздействием радиации (Рис.4.8.5).

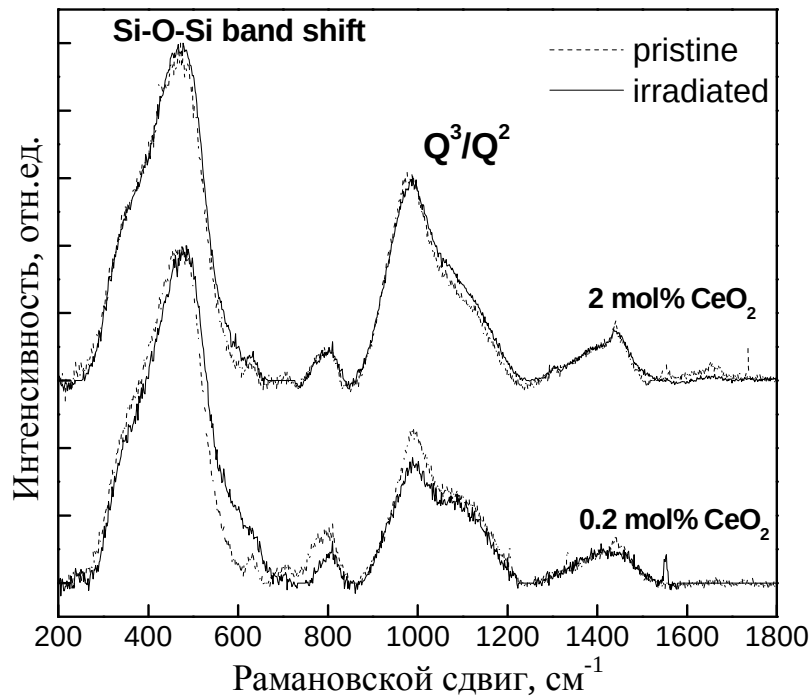
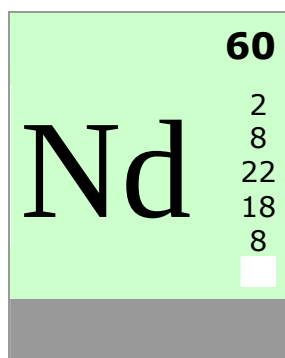


Рис.4.8.5. Спектры комбинационного рассеяния облученного и необлученного Се-допированного АБС стекла для двух концентраций CeO_2 .

Как видно из рисунка, при допировании ионами церия сдвиг полосы, соответствующей Si-O-Si моде и отождествляемый с уменьшением угла Si-O-Si связи и, как следствие, уплотнением АБС структуры уменьшается с увеличением уровня допирования. Известно (см. Гл.1), что под действием облучения соотношение между Q^2 и Q^3 группами меняется в сторону увеличения Q^3 , т.е. происходит увеличение количества мостикового кислорода в структуре АБС стекла, что, в свою очередь, обуславливает подвижность иона натрия, и увеличение степени полимеризации АБС стекла. Как видно из Рис. 4.8.5, отношение Q^3/Q^2 в облученном АБС стекле, допированном ионами церия, уменьшается, а, следовательно, и уменьшение степени полимеризации становится значительнее.

Неодим



Ион Nd^{3+} ($4f^3$) имеет три электрона в f оболочке, его основное состояние — $^4I_{9/2}$. При возбуждении иона Nd^{3+} на уровни, лежащие выше первого возбужденного ($^4F_{3/2}$), т.е. с энергией более 12500 см^{-1} (1.55 эВ) релаксация иона в основное состояние происходит безызлучательно благодаря небольшому энергетическому зазору между возбужденными электронными уровнями. Однако, излучательная релаксация, соответствующая переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, доминирует над безызлучательной, поскольку энергетический зазор между этими уровнями составляет около 5600 см^{-1} (Рис. 4.9.1). В настоящем параграфе представлены результаты исследования Nd-допированного АБС стекла, где ион Nd^{3+} использован в качестве зонда для детектирования изменений в структуре алюмоборосиликатной матрицы. Полученные данные являются значимыми как для оценки спектральных характеристик Nd-допированных стекол при их использовании в оптических

телекоммуникациях и лазерных технологиях, так и для утилизации радиоактивных материалов²⁶.

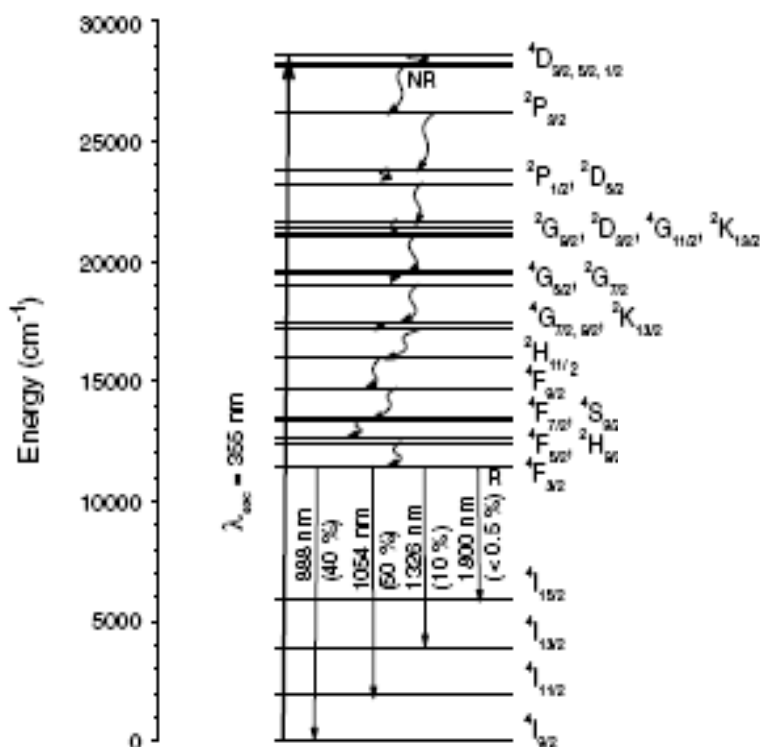


Рис. 4.9.1. Схема энергетических уровней иона Nd³⁺ с излучательными (прямые стрелки) и безизлучательными (NR) переходами.

4.9. Оптические свойства необлученных и облученных Nd³⁺-допированных алюмоборосиликатных стекол

Поскольку, поле окружающих РЗ ион лигандов оказывает значительное влияние как на сечение оптического поглощения, стимулированного излучения, так и на затухание люминесценции, а, следовательно, влияет на квантовую эффективность РЗ-допированной матрицы, спектроскопические свойства иона Nd³⁺ были рассмотрены и обсуждены в различных стеклянных матрицах, включающих фосфатные, боратные, сульфатные, флюоридные, теллуридные и халькогенидные стекла [309-315]. Спектроскопическое поведение иона Nd³⁺ в оксидных стеклах, а именно, в натрий-боросиликатных [317] и

²⁶ Из-за схожести электронных конфигураций ион Nd³⁺ может быть рассмотрен в качестве модельного зонда для Am³⁺ и Cm³⁺ ионов.

алюмоборосиликатных [8,318] матрицах, было изучено в деталях. Так, изменения в оптическом спектре Nd^{3+} , соответствующие сверхчувствительным переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$, были обнаружены в Nd^{3+} -допированных алюмоборосиликатных стеклах в зависимости от концентрации Nd_2O_3 [8].

Модификации спектров оптического поглощения ион Nd^{3+} были рассмотрены во многих исследованиях, и мы рассматривали только люминесцентные и микроструктурные изменения Nd^{3+} -допированного АБС в стекла в зависимости от концентрации Nd_2O_3 и дозы облучения. На Рис.4.9.2 представлены спектры люминесценции Nd^{3+} -допированных образцов с различными концентрациями оксида неодима. Интенсивная полоса при 890 нм и широкая слабая по интенсивности полоса при 1050 нм, приписываемые переходам $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ и $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ в ионе Nd^{3+} , идентифицированы на этих спектрах. Наблюдаемый спектр излучения состоит из перекрывающихся полос, возникающих между расщепленным $^4\text{F}_{3/2}$ уровнем и различными подуровнями $^4\text{I}_{9/2}$ и $^4\text{I}_{11/2}$ состояний²⁷ (Рис.4.9.3).

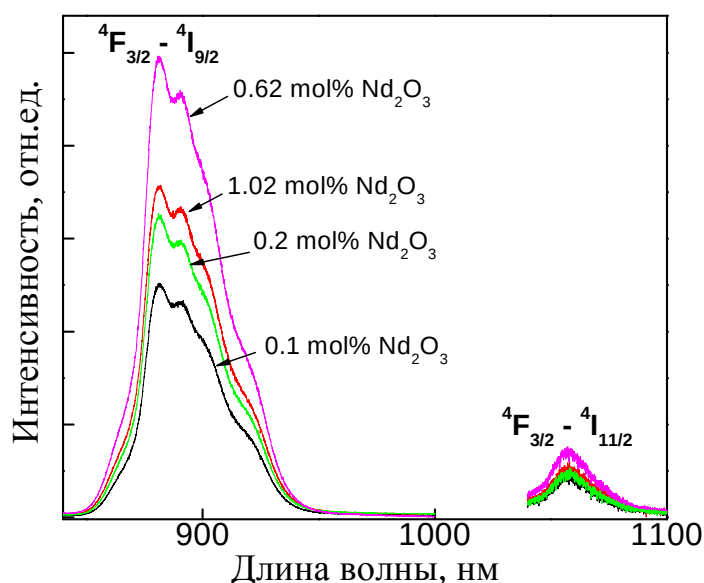


Рис.4.9.2. Спектры люминесценции АБС стекла, допированного ионами Nd^{3+} , для различных концентраций Nd_2O_3 ($\lambda_{\text{воз}}=532$ нм, Nd:YAG лазер).

²⁷ В частности, $^{2S+1}\text{L}_J$ уровни Nd^{3+} свободного иона расщепляются на серии $(J+1/2)$ Крамерсовых дублетов в кристаллическом поле. Таким образом, влияние кристаллического поля приводит к возникновению 5 Штарковских подуровней для $^4\text{I}_{9/2}$ основного уровня и 6 подуровней для возбужденного $^4\text{I}_{11/2}$ уровня.

Как видно из Рис.4.9.2, интенсивность перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1050 нм), который обычно рассматривается в качестве потенциального лазерного перехода из-за большого поперечного сечения излучения, в АБС стекле интенсивным является переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

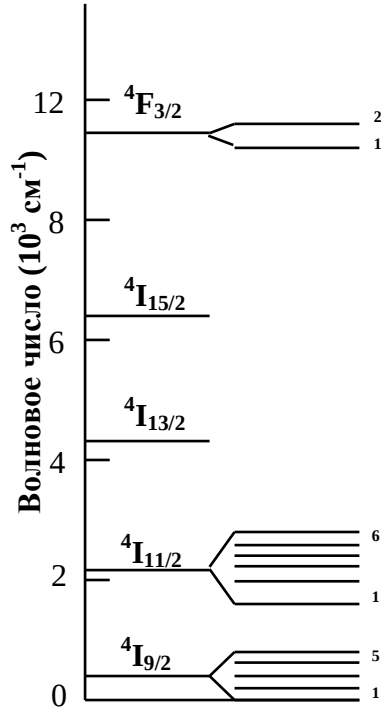


Рис.4.9.3. Схематичная диаграмма энергетических уровней иона Nd^{3+} под действием кристаллического поля в алюмоборосиликатном стекле. Штарковские уровни пронумерованы в порядке возрастания энергии.

Люминесценция иона Nd^{3+} в АБС стекле является концентрационно-зависимой (Рис.4.9.2). Кроме того, наблюдается увеличение ширины полосы излучения, соответствующей переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, а также незначительное увеличение Штарковского расщепления компонент данного перехода (Рис.4.9.4), что является свидетельством структурных вариаций в окружении иона Nd^{3+} , сопровождающихся изменением в Nd–O связи.

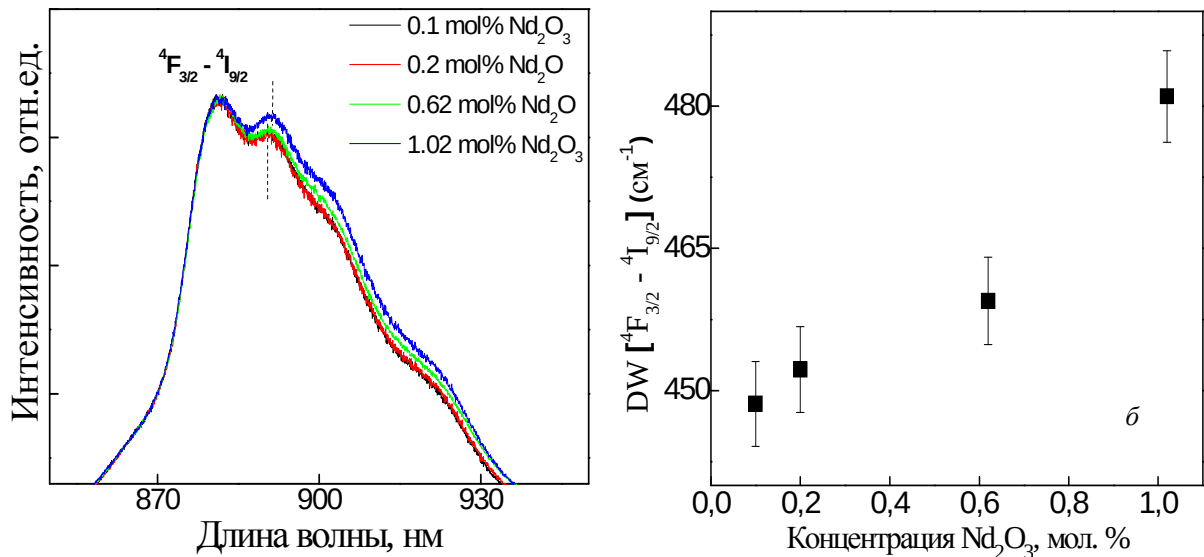


Рис.4.9.4. Излучение иона Nd^{3+} в АБС стекле в зависимости от Nd_2O_3 концентрации ($\lambda_{\text{в03}}=532$ нм, Nd:YAG лазер) — *а*; ширина полосы излучения, соответствующая переходу ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, как функция Nd_2O_3 концентрации — *б*.

Следует заметить, что изменения поля лигандов, окружающих ион Nd^{3+} в АБС стекле находят отражение в оптических спектрах, и могут быть рассмотрены с помощью анализа Штарковского расщепления [8]. Подробный анализ и сопоставление с присутствием различных окружений иона неодима будут представлены в Главе 5.

4.10. Изменения в структуре Nd^{3+} -допированного АБС стекла под действием облучения

Изменения в структуре исследуемой матрицы также могут быть установлены с помощью анализа спектров ЭПР. Согласно [318], кроме нескольких РЗ элементов таких, как ионы Eu^{2+} и Gd^{3+} , которые проявляют парамагнитную активность при комнатной температуре, ион Nd^{3+} , являясь парамагнитным ($S = 3/2$), может быть обнаружен только при низких температурах. Наши измерения проводились при гелиевой температуре ($T = 4.2$ К); спектры ЭПР необлученного и подвергнутого облучению Nd^{3+} -допированного АБС стекла представлены на Рис. 4.10.1.

Как видно из Рис.4.10.1а, спектр ЭПР Nd^{3+} -допированного АБС стекла представлен широкой асимметричной линией при $g \sim 3.0$ (2200 Гаусс), перекрывающейся с узкой линией при $g \sim 4.3$ (1550 Гаусс), приписываемой примеси железа (Fe^{3+}). Полученный спектр подобен резонансу, полученному для фосфатных и боратных стекол, допированных ионами Nd^{3+} [319]. Действие радиации не оказывает значительного влияния на форму наблюдаемой полосы (Рис.4.10.1б). Однако, как и в случае недопированной, так и допированной РЗ ионами (Sm, Gd, Eu) алюмоборосиликатной матрицы обнаружено появление полосы при $g \sim 2.0$, приписываемой радиационным дефектам АБС стекла [2,16,17,21,265,302].

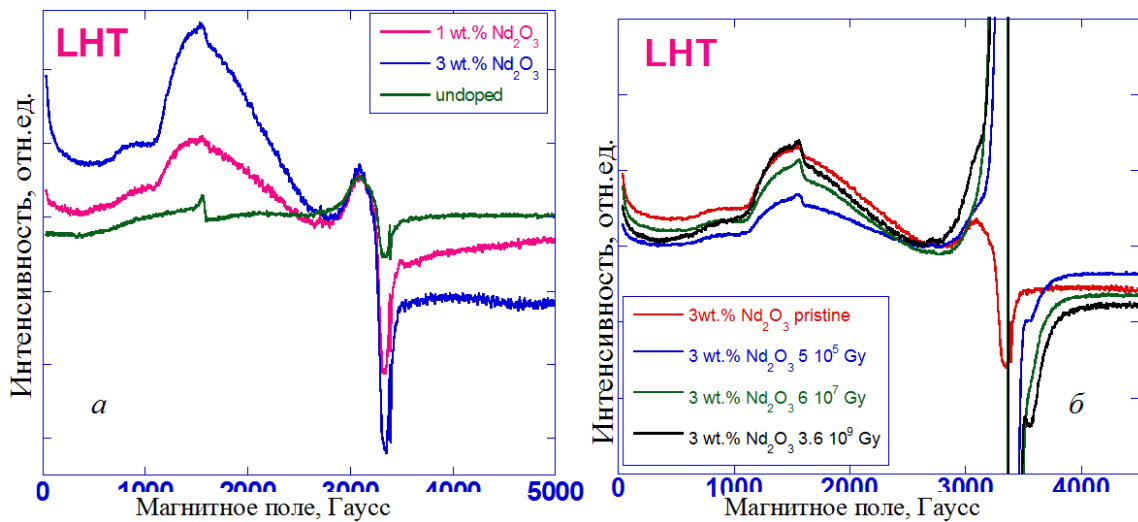


Рис.4.10.1. ЭПР спектры необлученного — *а* и облученного — *б* Nd^{3+} -допированного АБС стекла в зависимости от концентрации Nd_2O_3 — *а* и дозы облучения — *б*.

Следует отметить, что сигнал ЭПР радиационных дефектов без затруднений регистрируется при комнатной температуре (Рис.4.10.2а): наблюдается типичная для АБС стекла [2,16,17,21,265,302] структура созданных под действием радиации бор-кислородно-дырочных (ВОНС) и электронных E' центров. Следует подчеркнуть, что в рассматриваемом случае (комнатная температура регистрации) сигнал ЭПР при $g \sim 2.0$ обладает хорошо «разрешенной» структурой (Рис.4.10.2а). Однако, при понижении температуры до гелиевой (4К) структура

сигнала «теряется»: наблюдается широкая полоса при $g \sim 2.0$ без каких-либо «намёков» на различимую структуру (Рис.4.10.2а и 4.10.3). Наблюдаемое явление может быть связано с возникновением взаимодействия (дипольного характера) между ионами Nd^{3+} и дырочными дефектами при понижении температуры, но может также быть сопоставлено с модификациями в ближайшем окружении иона Nd^{3+} .

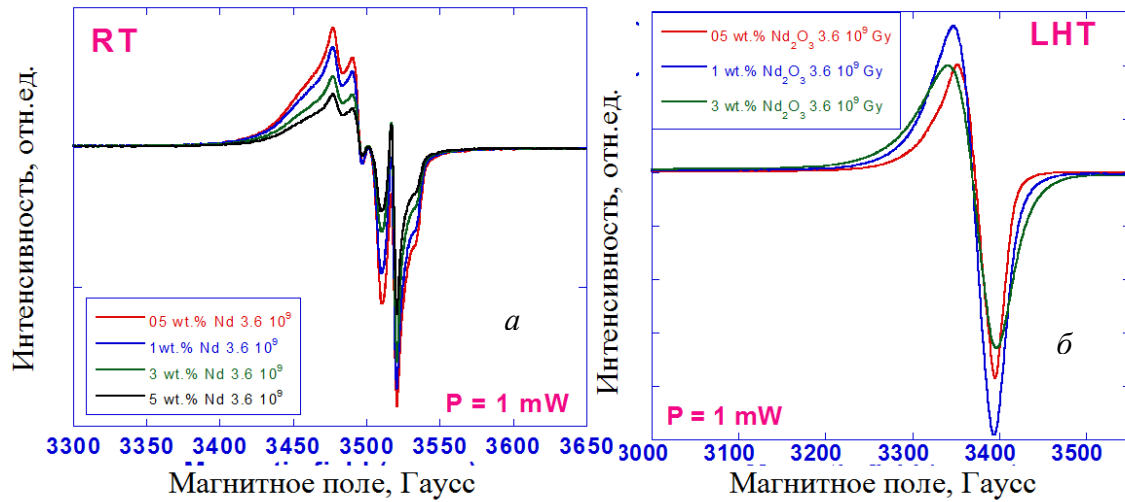


Рис.4.10.2. ЭПР спектры радиационных дефектов Nd^{3+} -допированного АБС стекла, измеренные при комнатной — *a* и гелиевой — *б* температурах.

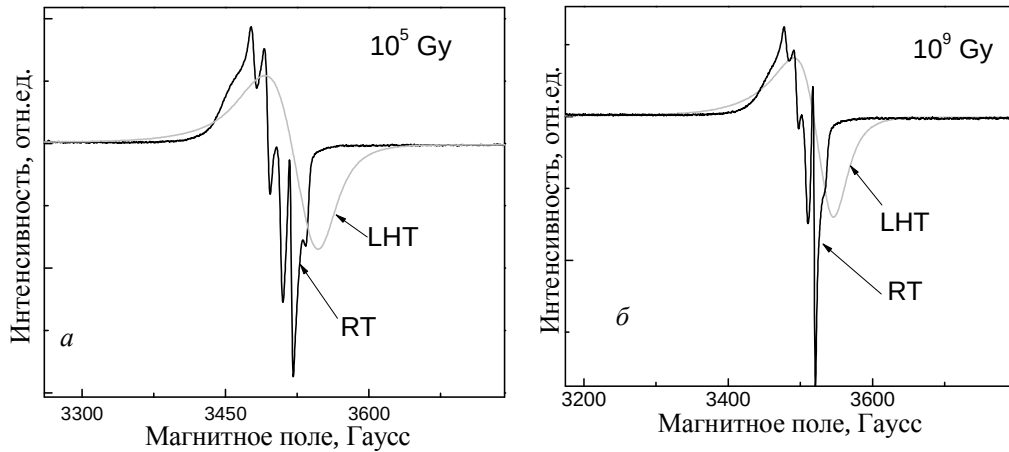


Рис.4.10.3. Сравнение формы полосы ЭПР радиационных дефектов при комнатной и гелиевой температурах для минимальной и максимальной доз излучения.

В то же время, общее количество дефектов убывает при повышении концентрации Nd_2O_3 , как уже было обнаружено для других РЗ допантов (Рис.4.8.4).

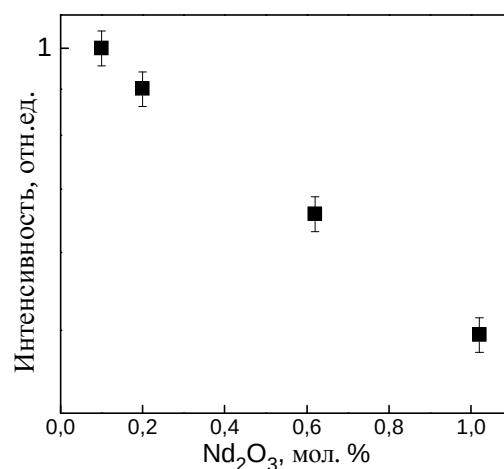


Рис.4.10.4. Зависимость интенсивности линии ЭПР радиационных дефектов ($g \sim 2.0$) от концентрации Nd_2O_3 .

Наблюдаемые с помощью Рамановской спектроскопии структурные модификации Nd^{3+} -допированного АБС стекла (Рис.4.10.5) незначительно отличаются от недопированного АБС стекла.

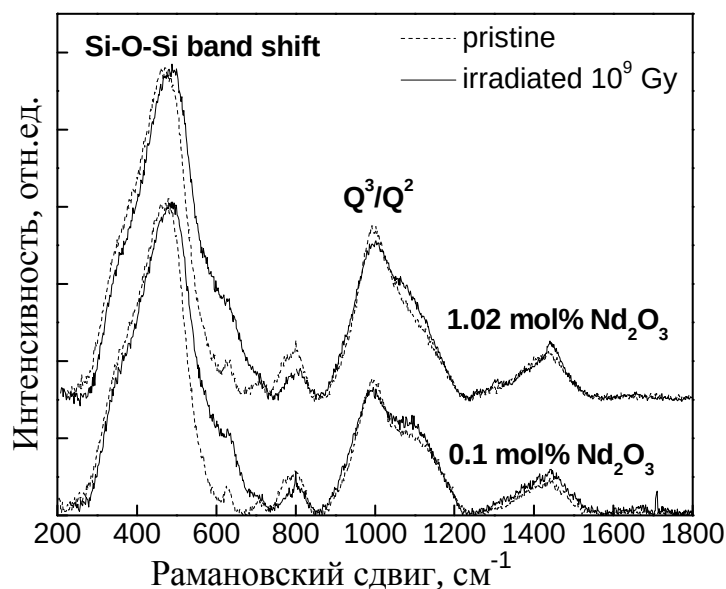


Рис.4.10.5. Рамановские спектры облученного и необлученного Nd^{3+} -допированного АБС стекла для двух концентраций Nd_2O_3

Было обнаружено, что структурные изменения, как и количество радиационных дефектов при дозах выше 10^9 Гр уменьшаются с увеличением концентрации допирующих ионов Nd^{3+} , хотя не исчезают полностью, как в случае допирования ионами ПМ [12,19]. На Рис. (Рис.4.10.6а), представлена часть спектра Рамана ($800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$), соответствующая, так называемым, Q^2 и Q^3 группам (Q^n группа представляет собой SiO_4 тетраэдр, где n число мостиковых кислорода). Известно [3], что под действием облучения соотношение между Q^2 и Q^3 группами меняется в сторону увеличения Q^3 , т.е. происходит увеличение количества мостикового кислорода в структуре АБС стекла, что, в свою очередь, обуславливает подвижность иона натрия и увеличение степени полимеризации АБС стекла [3]. Как видно из Рис. 4.10.6б, отношение Q^3/Q^2 в облученном АБС стекле слабо меняется при внедрении ионов Nd^{3+} . Подобная эволюция наблюдается и для Рамановского сдвига полосы, соответствующей Si-O-Si колебательной моде (Рис.4.10.6в).

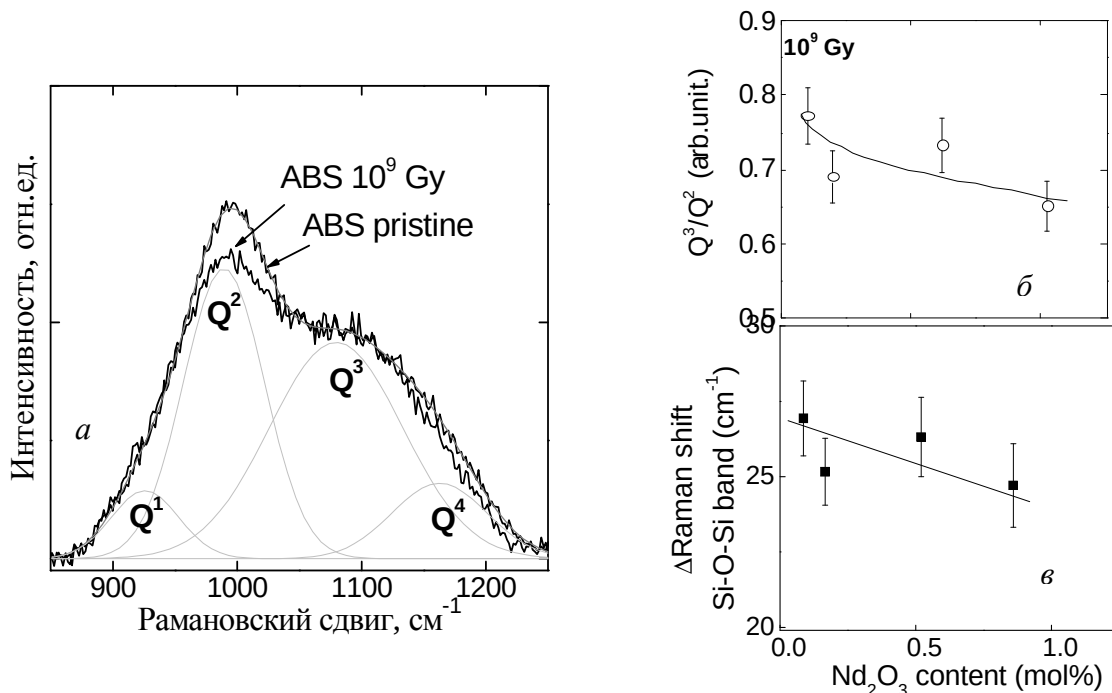


Рис.4.10.6. Спектры Рамана облученного и необлученного АБС стекла — *а*; эволюция соотношения Q^3/Q^2 — *б* и изменения Рамановского сдвига Si-O-Si полосы — *в* в зависимости от концентрации Nd_2O_3 в облученном АБС стекле.

Таким образом, внедрение ионов неодима в структуру АБС стекла не оказывает заметного влияния на изменения, происходящие в структуре АБС стекла под действием ионизирующей радиации: эффект полимеризации и уплотнения структуры соизмерим с недопированным АБС стеклом.

4.11. Влияние РЗ элементов на радиационную стойкость АБС стекла

Как уже указывалось, исследование радиационных эффектов в оксидных стеклах является важной научной и прикладной задачей. Любое изменение физических или химических свойств материала, подвергнутого облучению, связано с изменением его структуры. С фундаментальной точки зрения, необходимо четкое понимание эволюции радиационных эффектов, т.е. природы и структуры радиационных дефектов, образования и передачи энергии этими дефектами, взаимодействия с примесями, механизмов образования кластеров и т.д. Технологический аспект заключается в поиске новых, более стойких по отношению к внешним воздействиям материалов, для использования их в качестве детекторов ионизирующего излучения, оптических волокон и различных электронных приборов, применяемых в космических и атомных программах, а также в качестве матриц для утилизации отходов отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

Известно, что воздействие ионизирующего излучения (α , β , γ) приводит к структурным изменениям матрицы стекла, что изменяет его физико-химические свойства. В связи с этим исследование влияния β -радиации на структуру АБС стекла было изучено в отсутствие преднамеренного допирования [2-3,62]. Затем, было произведено допирование упрощенной 5-и оксидной композиции различными РЗ элементами.

В данном параграфе будут представлены обобщенные результаты исследований эволюции структурных модификаций β -облученного (10^8 - 10^9 Гр)

АБС стекла, допированного различными РЗ элементами в зависимости от окислительно-восстановительного состояния РЗ ионов.

4.11.1. Влияние примесей РЗ ионов на образование радиационных дефектов и структурные модификации в β -облученных АБС стеклах

Известно, что под действием ионизирующего излучения в структуре недопированного силикатного и алюмоборосиликатного стекла наблюдаются модификации [2-4,62]. Во-первых, наблюдается образование собственных парамагнитных дефектов: электронных (E' -центр ($\equiv Si^\cdot$)) и дырочных ($\equiv Si-O-O^\cdot$, НС1-центр ($Si-O^\cdot Na^+$) в натриево-силикатных или бор-кислородно-дырочный центр (ВОНС) ($\equiv B-O^\cdot$) в боросиликатных стеклах, соответственно) [2]. Во-вторых, под действием излучения были обнаружены уплотнение структурной сетки стекла (уменьшение среднего угла связи $Si-O-Si$) и увеличение полимеризации структуры [3]. Однако, введение в основную композицию стекла примесей переходных металлов (ПМ) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} блокирует эти изменения и подавляет образование собственных радиационных дефектов стеклянной матрицы [12,14,21], что сопровождается изменением зарядового состояния этих элементов под действием облучения.

Исследования АБС стекол, допированных РЗ ионами, показали, что ионизирующая радиация ведет к восстановлению этих элементов [16-19,21,265,302]. Также, было обнаружено, что структурные изменения и количество радиационных дефектов при дозах выше 10^9 Гр уменьшаются с увеличением концентрации допирующих РЗ ионов (Рис.4.11.1 и 4.11.2), хотя не исчезают полностью, как в случае допирования ионами ПМ [12,14,18]. Рис. 4.11.1а демонстрирует изменение рамановского сдвига полосы при 460 см^{-1} , приписываемой $Si-O-Si$ колебательной моде изгиба. Сдвиг этой полосы сопоставляется с уменьшением среднего угла $Si-O-Si$ связи и уплотнением вследствие этого структуры облученного стекла. Наибольшее уменьшение сдвига

Si–O–Si полосы наблюдается в стеклах, допированных ионами самария и церии, при увеличении концентрации допантов. В случае же допирования ионами Gd^{3+} и Nd^{3+} обнаруженные изменения мало отличаются от наблюдаемых в недопированных стеклах, т.е. не проявляют значительных изменений при внедрении РЗ примеси и увеличения РЗ концентрации.

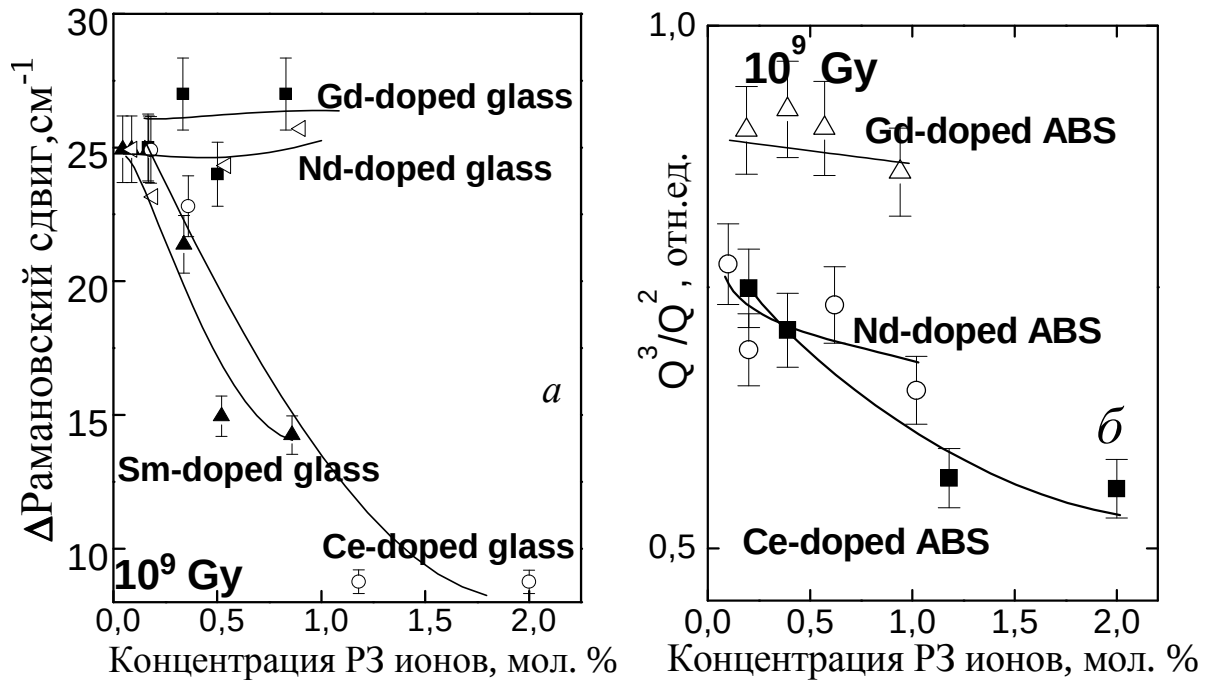


Рис.4.11.1. Эволюция рамановского сдвига Si–O–Si колебательной моды изгиба (460 см^{-1}) — *а* и соотношения Q^3/Q^2 в зависимости от концентрации РЗ ионов в облученном АБС стекле — *б*.

На Рис.4.11.1б представлена эволюция спектра Рамана (область $800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$), соответствующая, так называемым, Q^2 и Q^3 группам (Q^n группа представляет собой SiO_4 тетраэдр, где n — число мостиковых кислородов). Известно [3], что под действием облучения соотношение между Q^2 и Q^3 группами меняется в сторону увеличения Q^3 , т.е. происходит увеличение количества мостикового кислорода в структуре АБС стекла, что, в свою очередь, обуславливает подвижность иона натрия и увеличение степени полимеризации АБС стекла [3]. Как видно из Рис.4.11.1б, отношение Q^3/Q^2 в облученном АБС стекле слабо меняется при внедрении ионов Gd^{3+} и Nd^{3+} . Однако, в случае

допирования ионами Ce^{4+} уменьшение соотношения Q^3/Q^2 , а, следовательно, и уменьшение степени полимеризации становится значительнее.

На Рис.4.11.2а представлены спектры ЭПР радиационных дефектов, наблюдаемых в АБС стеклах. Внедрение РЗ ионов не оказывает значительного влияния на природу дефектов, наведенных ионизирующим излучением, за исключением ионов Gd^{3+} и Ce^{4+} . Как уже говорилось, основными радиационными дефектами АБС стекла являются бор-кислородно-дырочные (ВОНС) и E' -электронные центры. Допирование ионами Gd^{3+} приводит к исчезновению тонкой структуры ЭПР сигнала, соответствующего ВОНС дефектам, а введение ионов Ce^{4+} меняет баланс между ВОНС и E' -центрами (Рис.4.11.2а). В то же время и общее количество радиационных дефектов уменьшается при увеличении концентрации допирующей РЗ примеси (Рис.4.11.2б). Причем это уменьшение в значительной мере зависит от окислительно-восстановительных способностей РЗ элемента.

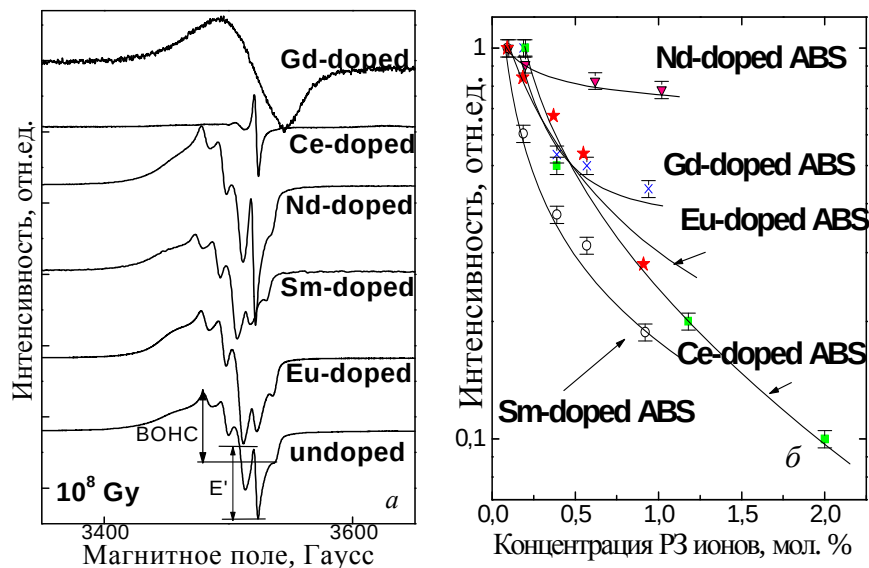


Рис.4.11.2. Спектры ЭПР радиационных дефектов РЗ-допированных АБС стекол — а; зависимость количества дефектов от концентрации РЗ ионов — б.

Проведенное исследование показало, что наведенные ионизирующим излучением модификации структуры АБС стекол, допированных РЗ элементами, зависят как от концентрации, так и природы РЗ иона. Подобное влияние РЗ допирования на структуру стеклянной матрицы связывается с относительной

стабильностью различных зарядовых состояний РЗ ионов. Действительно, в облученных АБС стеклах, допированных ионами Nd или Gd, (где восстановительные процессы РЗ ионов незначительны или совсем отсутствуют), внедрение РЗ иона при исследованных концентрациях не оказывает значительного влияния на изменения в структуре АБС стекла (Рис.4.11.1б). Как видно, соотношение Q^3/Q^2 , отождествляемое с увеличением степени полимеризации в АБС стекле, остается практически постоянным независимо от количества ионов Gd^{3+} [320]. Напротив, в присутствии сильного восстановительного процесса РЗ ионов (как в случае ионов Ce^{3+}) соотношение Q^3/Q^2 заметно уменьшается, позволяя сделать заключение об ограничении процесса полимеризации (но не блокировании, как в случае ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Mn^{3+} [14,18]) в структуре АБС стекла под действием ионизирующего излучения (Рис. 4.11.1б) [320].

Внедрение РЗ ионов в структуру АБС стекла оказывает влияние также на тип образующихся радиационных дефектов. Так, невозможность различить структуру сигнала ЭПР, соответствующего ВОНС дефектам в Gd^{3+} -допированном АБС стекле (Рис.4.11.2а), связывается с возможностью локализации ионов Gd^{3+} в боратном окружении [200,201] и нахождении их в непосредственной близости от бор-кислородно-дырочных дефектов. Отсутствие структуры ВОНС сигнала может быть приписано диполь-дипольному взаимодействию дырочных дефектов с ионами Gd^{3+} [5]. Кроме этого, РЗ-допирование влияет на соотношение между дырочными и электронными дефектами, образованными под действием облучения, по сравнению с недопированным АБС стеклом (Рис.4.11.2а). Обычно, примесные ионы являются конкурентами по отношению к собственным дефектам матрицы в процессах захвата электронов или дырок, возникающих под действием радиации. Так, известно, что ионы Sm^{3+} и Eu^{3+} выступают в роли электронных ловушек [17,265,302], понижая, тем самым, эффективность захвата электронов собственными дефектами матрицы. Напротив, эффективность образования дырочных радиационных дефектов может быть существенно понижена введением в стекло ионов Ce^{3+} [303]. В литературе его протекторное действие связывают с

тем, что, будучи элементом переменной валентности, он является хорошим дырочным центром захвата, «перехватывая» дырки у собственных дырочных ловушек АБС стекла и нарушая баланс между электронными и дырочными радиационными дефектами, как видно из Рис.4.11.2а, в сторону электронных. В то же время эффективность образования общего числа радиационных дефектов зависит как от концентрации РЗ иона, так и его природы (Рис.4.11.2б). Уменьшение числа дефектов матрицы, наведенных радиацией, может быть обусловлено тем, что электронно-дырочные пары, образованные вследствие действия ионизирующего излучения, с большей эффективностью принимают участие в окислительно-восстановительных процессах между двумя зарядовыми состояниями РЗ иона, поддерживая динамическое равновесие: $PZ^{(n+1)+} (h^0/e^-) \rightarrow PZ^n + h^0 \rightarrow PZ^{n+1}$ или $PZ^n + (h^0/e^-) \rightarrow PZ^{n+1} + e^- \rightarrow PZ^n$, чем в образовании собственных дефектов матрицы. При этом чем легче РЗ элемент изменяет валентность, тем эффективнее происходит сокращение числа собственных радиационных дефектов. Мы наблюдали, что в облученных АБС стеклах (10^9 Гр) структурные модификации коррелируют с подвижностью щелочного иона, вызванного радиацией²⁸[20]. Очевидно, допирование РЗ ионами ограничивает подвижность щелочного иона в структуре АБС стекла при воздействии ионизирующей радиации, приводя и к уменьшению количества радиационных дефектов, и к уменьшению модификаций структуры стекла, наведенных радиацией. При этом эволюция индуцированных радиацией изменений в структуре АБС стекла и количества радиационных дефектов определяется относительной стабильностью зарядовых состояний РЗ иона.

²⁸ Простейшие дефекты «совершенной» аморфной матрицы возникают вследствие появления оборванных или напряженных связей между ионами, формирующими ее сетку. Одной из причин возникновения подобных «несовершенств» аморфного тела (*прекурсоров*) является добавление к основной композиции ионов-модификаторов (щелочных или щелочно-земельных ионов). Очевидно, что внедренные ионы модификаторов находятся в окружении прекурсоров, а, следовательно, в окружении немостиковых кислородов. Тем самым, воздействие радиации приводит к образованию собственных дефектов матрицы (захват носителей на немостиковых кислородах) и активирует миграцию ионов-модификаторов. А этот процесс, в свою очередь, напрямую коррелирует с увеличением полимеризации и появлением молекулярного кислорода.

Основные выводы

Самарий

В необлученном алюмоборосиликатном стекле самарий представлен только как Sm^{3+} ион. Однако, воздействие ионизирующей радиации (γ , β) проявляется в образовании Sm^{2+} иона путем восстановления: $\text{Sm}^{3+} + e \rightarrow \text{Sm}^{2+}$. Процесс восстановления Sm^{3+} (электронные центры) под действием радиации сопровождается образованием радиационных дефектов (по большей части, бор-кислородно-дырочных центров). Оба зарядовых состояния «3+» и «2+» детектируются одновременно в матрице алюмоборосиликатного стекла (люминесцентными методами), однако их соотношение не проявляет характерного поведения ни в зависимости от концентрации Sm_2O_3 , ни от дозы облучения. Только для высокой дозы (10^9 Гр) и концентрация более 1вес% Sm_2O_3 наблюдается практически полное восстановление ионов Sm^{3+} .

В то же время, количество дырочных дефектов значительно сокращается при увеличении концентрации Sm_2O_3 . Поведение дырочных центров в алюмоборосиликатном стекле (ВОНС) может быть скоррелировано с поведением электронных (Sm^{3+}) с учетом образования в облученных стеклах газа (CO , CO_2).

Воздействие лазерного излучения высокой плотности мощности приводит к фототермоионизации ионов Sm^{2+} . В качестве электронных центров захвата могут выступать как ВОНС дефекты, так и наведенные лазерным излучением дырочные центры, связанные с кислородом. Поскольку после прекращения излучения система возвращается к первоначальному состоянию, т.е. наблюдаемый процесс $\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+}$ носит обратимый характер, можно заключить, что созданная ионизирующей радиацией структурная конфигурация, состоящая из восстановленного иона Sm^{2+} и радиационного дефекта, является более стабильной по отношению к создаваемой лазерным излучением. Тем не менее, можно заключить, что локальное окружение, как иона Sm^{2+} , так и Sm^{3+} претерпевает изменение под лазерным излучением.

В заключение следует отметить, что ионы самария являются хорошими модельными объектами как для механизмов восстановления $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, так и для изучения оптических характеристик стеклянной матрицы, в которую они помещены. Возможность обнаружения различных локальных окружений иона Sm, может позволить связать спектроскопические свойства Sm-допированного стекла и структурную эволюцию стеклянной матрицы.

Гадолиний

Обнаруженное УФ Gd^{3+} излучение с 312 нм является концентрационно-зависимым: интенсивность Gd^{3+} люминесценции уменьшается с ростом концентрации гадолиния (концентрационное тушение). При лазерном возбуждении (355 нм Nd:YAG лазер) УФ Gd^{3+} излучение (312 нм) является следствием двухфотонного поглощения и представляет собой люминесценцию с повышением частоты (УС люминесценцию).

Следует отметить, что оптические свойства гадолиний-содержащих стекол, обещающие его широкое применение для технических нужд, определяются концентрацией ионов гадолиния и его распределением в стеклянной матрице. Магнитные свойства ставят этот РЗ элемент в один ряд с железом, кобальтом и никелем. В обычных условиях, когда лантан и другие лантаноиды парамагнитны, гадолиний – ферромагнетик, причем даже более сильный, чем никель и кобальт. Но железо и кобальт сохраняют ферромагнитность и при температуре порядка 1000°K, никель – 631°K. Гадолиний же теряет это свойство, будучи нагрет всего до 290°K (17°С). Необычны магнитные свойства и у некоторых соединений гадолиния. Его сульфат и хлорид (гадолиний, кстати, всегда трехвалентен²⁹), размагничиваясь, заметно охлаждаются³⁰. Большое сечение захвата гадолиния

²⁹ Однако, существуют данные, что в некоторых материалах ионы гадолиния обнаруживают два зарядовых состояния Gd^{3+} и Gd^{2+} , более того, Gd^{2+} состояния является доминирующим в некоторых металлических сплавах [227]

³⁰ Это свойство использовали для получения сверхнизкой температуры. Сначала соль $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ помещают в магнитное поле и охлаждают до предельно возможной температуры. А затем дают ей размагнититься. При этом запас энергии, которой обладала соль, еще уменьшается, и в конце опыта температура кристаллов отличается от абсолютного нуля всего на одну тысячную градуса.

дает возможность применять его при управлении цепной ядерной реакцией и для защиты от нейтронов³¹.

Европий

Из спектров люминесценции Eu^{3+} -допированного АБС стекла можно предположить низкую локальную симметрию поля лигандов иона Eu^{3+} : наблюдается линия перехода $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$, формально запрещенная при высокой симметрии центра люминесценции; интенсивность полосы перехода $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ значительно превышает интенсивности $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ и $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ переходов, что свидетельствует о незначительном отклонении Eu^{3+} -положений от инверсной симметрии.

В необлученных АБС стеклах обнаружено присутствие как ионов Eu^{3+} , так и ионов Eu^{2+} , возникающих в образцах в течение синтеза вследствие химической реакции с углеродом. При увеличении общей концентрации Eu_2O_3 интенсивность люминесценции ионов Eu^{2+} уменьшается. За концентрационное тушение люминесценции ионов Eu^{2+} ответствен перенос энергии от иона Eu^{2+} к иону Eu^{3+} , что подтверждается ростом интенсивности Eu^{3+} -люминесценции с ростом Eu_2O_3 концентрации.

Увеличение концентрации Eu_2O_3 , как и дозы облучения, приводит к изменениям симметрии ближайших лигандов, окружающих ион Eu^{3+} : эффект концентрации заключается в изменении степени искажения инверсионной симметрии Eu^{3+} -положений, а влияние высоких доз радиации вызывает обратное действие – степень отклонения от инверсионной симметрии растет. Кроме того, высокая доза радиации по-разному действует на штарковские компоненты $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ перехода, что может быть связано с перестройкой ближайшего окружения вокруг иона Eu^{3+} в структуре АБС стекла и/или с изменениями типа связи « Eu^{3+} -лиганд».

³¹ Повышение технико-экономических показателей АЭС связано с увеличением выгорания ядерного топлива. Увеличение компании эксплуатации топливной загрузки ядерного реактора от 12 до 18 месяцев (и даже до 24) требует использования топлива с обогащением не менее 4,5 %. Для подавления высокой начальной реактивности в активную зону водяных реакторов предлагается вводить выгорающий поглотитель (ВП) нейтронов. Такой поглотитель нейтронов должен обладать высоким сечением захвата нейтронов и не образовывать нежелательных дочерних продуктов деления.. Среди известных ВП нейтронов *B* заметно уступает *Gd*.

Можно заключить, что ион европия является «привлекательной» примесью люминофора, выступая в качестве люминесцентного зонда.

Церий

Как в необлученных так и в облученных АБС стеклах присутствуют два зарядовых состояния иона Се. При увеличении концентрации церия количество четырехзарядных ионов увеличивается, о чем свидетельствует яркая карамельная окраска образцов и спектры поглощения. Однако, воздействие радиации сдвигает равновесие в сторону трехзарядных ионов.

В спектре люминесценции облученного Nd^{3+} -допированного АБС стекла обнаруживаются лишь полосы, приписываемые переходам в ионе Nd^{3+} : никакого восстановительного процесса $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{2+}$ под действием радиации не детектируется. Полоса излучения около 885 нм, соответствующая переходу ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ в ионе Nd^{3+} , является наиболее интенсивной в алюмоборосиликатной матрице. Люминесценция является концентрационно-зависимой, наибольшее значение интенсивности наблюдается для 0.62 мол. % Nd_2O_3 .

Неодим

Присутствие ионов Nd^{3+} в матрице АБС стекла приводит к незначительному уменьшению структурных модификаций (уменьшение числа радиационных дефектов, уменьшение степени полимеризации и уплотнения стеки стекла).

Суммируя рассмотренные данные, можно заключить, что ион неодима является активным примесным элементом в структуре стекла. Возможность его доступного обнаружения с помощью оптических методов предоставляет широкие возможности для исследований структуры центров люминесценции, содержащих Nd^{3+} ионы в зависимости от матрицы, в которую он помещен и условий ее синтеза.

Исследования АБС стекол, допированных РЗ ионами, показали, что ионизирующая радиация ведет к восстановлению этих элементов. Обнаружено, что структурные изменения и количество радиационных дефектов при дозах выше 10^9 Гр уменьшаются с увеличением концентрации допирующих РЗ ионов, хотя не исчезают полностью, как в случае допирования ионами ПМ.

Сдвиг полосы при 460 см^{-1} , приписываемой Si–O–Si колебательной моде изгиба и коррелирующий с уменьшением среднего угла Si-O-Si связи и уплотнением вследствие этого структуры облученного стекла обнаруживается в наибольшей степени в стеклах, допированных ионами самария и церия. В случае же допирования ионами Gd^{3+} и Nd^{3+} обнаруженные изменения практически лежат в пределах экспериментальной ошибки, т.е. не проявляют значительных изменений при внедрении РЗ примеси.

Внедрение РЗ ионов не оказывает значительного влияния на природу дефектов, индуцируемых ионизирующим излучением, за исключением ионов Gd^{3+} и Ce^{4+} . Допирование ионами Gd^{3+} приводит к исчезновению тонкой структуры ЭПР сигнала, соответствующего ВОНС дефектам, а введение ионов Ce^{4+} меняет баланс между ВОНС и E' -центрами. В то же время и общее количество радиационных дефектов уменьшается при увеличении концентрации допирующей РЗ примеси. Причем это уменьшение в значительной мере зависит от окислительно-восстановительных способностей РЗ элементов.

Уменьшение числа дефектов матрицы, наведенных радиацией, может быть обусловлено тем, что электронно-дырочные пары, образованные вследствие действия ионизирующего излучения, с большей эффективностью принимают участие в окислительно-восстановительных процессах между двумя зарядовыми состояниями РЗ иона, поддерживая динамическое равновесие:



чем в образовании собственных дефектов матрицы. При этом, чем легче РЗ элемент изменяет валентность, тем эффективнее происходит сокращение числа собственных радиационных дефектов.

Допирование ионами РЗ элементов ограничивает подвижность щелочного иона в структуре АБС стекла при воздействии ионизирующего излучения, приводя к ограничению, как количества радиационных дефектов, так и к уменьшению модификаций структуры стекла, наведенных радиацией. При этом, эволюция индуцированных радиацией изменений в структуре АБС стекла и

количества радиационных дефектов определяется относительной стабильностью зарядовых состояний РЗ иона.

ГЛАВА V. МНОГООБРАЗИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ОКРУЖЕНИЙ РЗ ИОНОВ В АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Знание локальной структуры положений РЗ ионов в разнообразных оксидных стеклах требуется для создания или выбора матриц с оптимальными спектральными характеристиками, необходимых для конструкций активных оптоволоконных элементов. Хорошо известно, что оптические свойства РЗ ионов сильно зависят от того, в какую матрицу они помещены. Таким образом, понимание структуры локального окружения РЗ катионов в стеклах — важная задача, определяющая границы применимости РЗ допированных аморфных материалов для твердотельной оптоэлектроники. В силу отсутствия дальнего порядка не существует строгой упорядоченности в расположении структурных единиц (комплексов, состоящих из стеклообразующего катиона и ионов кислорода) в стеклах. Следствием нарушения строгой периодичности структуры (за исключением рассмотрения ближнего порядка) является возможность наблюдения разнообразных позиций как структурных единиц, так и внедряемых примесных ионов, которые в стеклах могут занимать многообразные положения. Локальная структура вокруг РЗ ионов может быть изучена с помощью люминесцентного, спектрально-кинетического анализа и анализа ЭПР.

Самарий

Для АБС стекла, допированного ионами самария и подвергнутого облучению, мы детектировали присутствие двух зарядовых состояний самария — «3+» и «2+» (Рис.5.1а), а также проанализировали эволюцию отношения этих состояний $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ ($\eta_{\text{Sm}^{2+}}$) с ростом концентрации Sm_2O_3 (Рис.5.1б). Примечательно, что никакой общей тенденции в поведении $\eta_{\text{Sm}^{2+}}$ в зависимости от общей концентрации самария выявить не удастся. Разброс в значениях $\eta_{\text{Sm}^{2+}}$ возможно объяснить с позиций, во-первых, существования в матрице АБС стекла двух окружений ионов Sm^{3+} , для которых процесс восстановления происходит с

различной эффективностью; во-вторых, неравнозначностью (с позиций участия в излучении) локальных окружений Sm^{2+} .

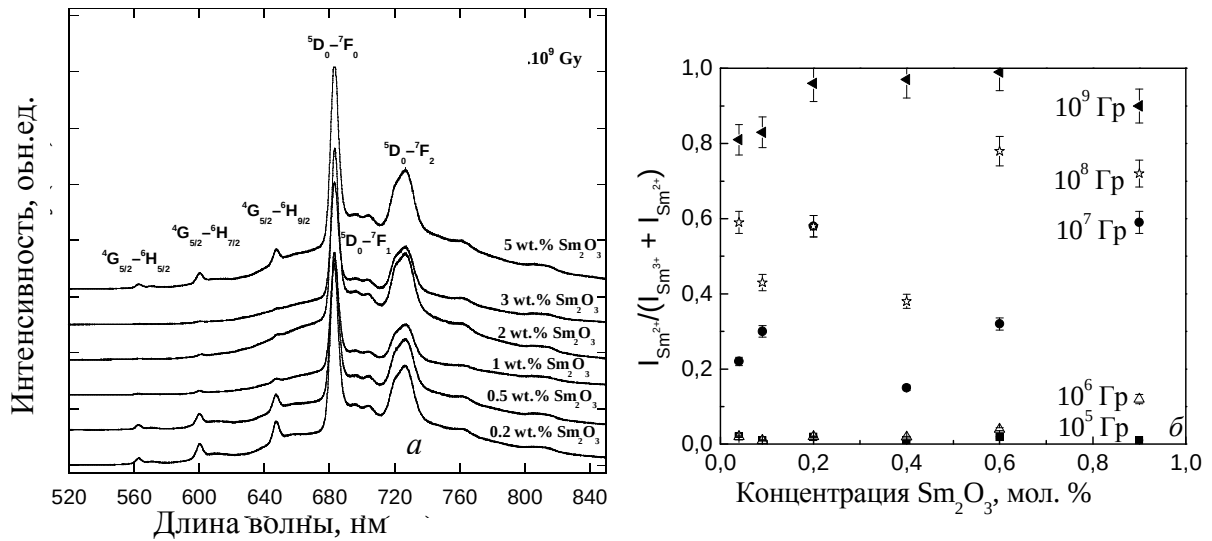


Рис. 5.1. Спектры люминесценции Sm-допированного облученного стекла ($4 \cdot 10^9$ Гр) для всех концентраций Sm_2O_3 — а; зависимость величины $\eta_{\text{Sm}^{2+}}$ от концентрации Sm_2O_3 для всех доз облучения — б.

Обе наши гипотезы получили подтверждение детальными исследованиями фото- и катодолюминесценции, проведенными Ollier и др. на наших образцах АБС стекол с самарием, которые убедительно продемонстрировали существование двух различных окружений для ионов Sm^{3+} , причем одно из них сильнее подвержено протеканию восстановительной реакции, чем второе [321]. Более того, один из обнаруженных Sm^{2+} -центров вообще не принимает участия в излучении.

В качестве еще одного подтверждения существования различных локальных положений для излучающих центров использовались данные кинетики затухания излучения, поскольку каждое положение РЗ-допанта характеризуется разными энергиями и профилем полос возбуждения/излучения, и, соответственно, временами жизни; интенсивность люминесценции убывает не по

экспоненциальному закону, а кривая затухания аппроксимируется суммой экспонент³²

$$I(t) = I_{01} \cdot \exp(-t/\tau_1) + I_{02} \cdot \exp(-t/\tau_2) + \dots + I_{0n} \cdot \exp(-t/\tau_n),$$

где $I(t)$ — интенсивность люминесценции, зависящая от времени после выключения возбуждения, I_{01-n} начальная интенсивность люминесценции компонент 1- n , соответственно и τ_{1-n} время затухания каждой из компонент люминесценции.

Ионы самария характеризуются достаточно долгими временами затухания в миллисекундном (мс) диапазоне. На Рис.5.2 представлено затухание излучения для алюмоборосиликатного стекла, допированного 0.04 мол. % Sm_2O_3 при возбуждении второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 нм). Как видно из Рис.5.2, кривые затухания люминесценции проявляют неэкспоненциальный характер, и моно-экспоненциальная аппроксимация исключается (красная линия на Рис.5.2). Если принимать во внимание процесс переноса энергии, то аппроксимацию следует проводить, используя модель Инокути-Хираяма. Как видно (Рис.5.2), эта аппроксимация достаточно хорошо описывает кривую затухания (синяя линия). Однако, концентрационное тушение для АБС стекол, допированных Sm, начинается при концентрациях около 0.1 мол. %. Таким образом, можно предположить, что для уровня допирования 0.04 мол. % Sm_2O_3 РЗ ионы не находятся на критическом расстоянии друг от друга, так что для них перенос энергии неактуален. Как уже было замечено, затухание люминесценции при этой, самой низкой в исследованном ряду, концентрации не проявляет простой, моно-экспоненциальный, характер (см. Рис.5.2, красная линия). В то же время, кривая хорошо описывается двумя экспонентами (би-экспоненциальная аппроксимация, зеленая линия), что соотносится с предположением о существовании двух локальных окружений иона Sm^{3+} в стеклах.

³² Такая аппроксимация не обнаруживает никакого физического смысла. Однако, очень часто встречается ситуация, когда затухание люминесценции двух оптических центров одного типа примесных ионов характеризуется разным поведением и временами жизни и связывается с вариациями ближайшего окружения излучающих ионов. В стеклах из-за пространственной неоднородности присутствие более, чем одного типа излучающих центров, принадлежащих одному и тому же РЗ иону и отличающихся ближайшим окружением (силой поля, типом связи и т.д.), достоверно установлено

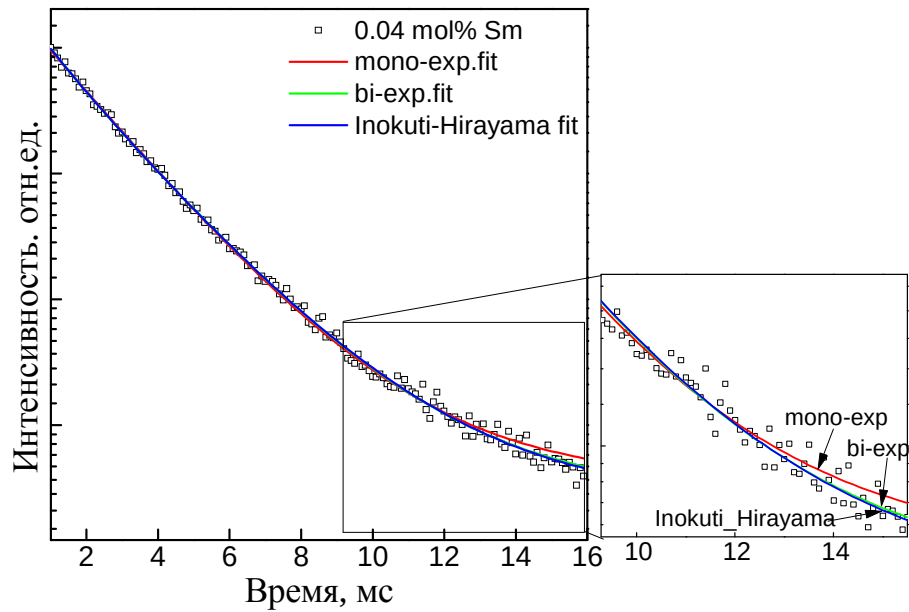


Рис.5.2. Затухание люминесценции для 0.04 мол. % Sm_2O_3 ($^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{7/2}$).

При увеличении концентрации Sm_2O_3 кривые затухания продолжают проявлять неэкспоненциальный характер и также аппроксимируются би-экспоненциальной функцией. Принимая во внимание, что ионы Sm^{3+} могут быть представлены в стекле в различных положениях и иметь различные окружения, мы заключаем, что в алюмоборосиликатном стекле ионы самария распределены, как минимум, по двум положениям — время жизни одного убывает с ростом концентрации, другого — достигает насыщения, начиная с концентрации самария 0.2 мол. % (Табл. 5.1) (Рис.5.3).

Таблица 5.1

Время затухания люминесценции ($^4\text{G}_{5/2}$) для би-экспоненциальной аппроксимации			
Концентрация Sm_2O_3		$\tau_{1\text{эксп}}$ (мс)	$\tau_{2\text{эксп}}$ (мс)
мол. %	ион/см ³ ($\times 10^{20}$)		
0.04	0.29	3.11 ± 0.11	0.97 ± 0.15
0.10	0.70	2.99 ± 0.10	1.13 ± 0.13
0.20	1.47	2.93 ± 0.14	1.36 ± 0.12
0.40	2.90	2.81 ± 0.12	1.20 ± 0.12
0.60	4.40	2.61 ± 0.11	1.28 ± 0.14
1.00	7.00	2.23 ± 0.21	1.10 ± 0.14

Подобная эволюция обусловлена переносом энергии с ионов $\text{Sm}^{3+}(1)$ на $\text{Sm}^{3+}(2)$ и тушением вследствие этого самариевой люминесценции, хотя вероятна

и другая ситуация, когда концентрационное тушение происходит между двумя ионами Sm^{3+} (1), а излучение ионов Sm^{3+} (2) выходит на насыщение при концентрациях более 0.2 мол. %.

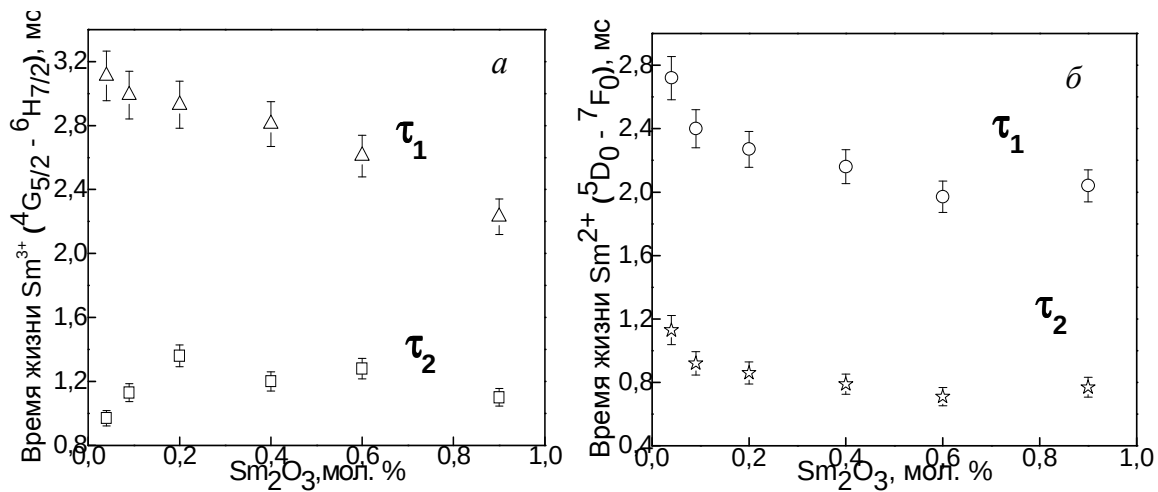


Рис. 5.3. Зависимость времени жизни в АБС стекле от Sm_2O_3 концентрации для ионов Sm^{3+} — а и Sm^{2+} — б.

Была также проведена оценка времен жизни возбужденных состояний ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} ($^4G_{5/2}$ и $^5D_0$, соответственно) в облученных (10^9 Гр) алюмоборосиликатных стеклах. Кривые затухания хорошо аппроксимируются двойной экспонентой, однако время затухания по сравнению с необлученными образцами различно (Табл.5.2). Наблюдаемая тенденция сохраняется для всех используемых концентраций Sm_2O_3 .³³ Затухание люминесценции восстановленных радиацией ионов Sm^{2+} также происходит по би-экспоненциальному закону, и экспериментальные значения времен жизни равны 2.0-2.7 мс и ~1 мс, соответственно. Как видно, время жизни возбужденного состояния $^4G_{5/2}$ для ионов Sm^{3+} (1) имеет меньшие значения после воздействия радиации, чем наблюдаемое в необлученном стекле (Табл.5.1), а для ионов Sm^{3+} (2) измеренное время жизни после облучения, хотя и не отличается значительно от необлученного, обнаруживает тенденцию к уменьшению (а не к увеличению, как в случае необлученного образца).

³³ Следует учитывать, что, начиная с уровня легирования 0.2 мол. % Sm_2O_3 , действие ионизирующей радиации приводит практически к полному восстановлению ионов Sm^{3+} . Таким образом, проследить эволюцию кинетики затухания люминесценции для ионов Sm^{3+} в облученных образцах с концентрацией самария более 0.2 мол. % затруднительно.

Время затухания люминесценции облученного
алюмоборосиликатного стекла
(би-экспоненциальная аппроксимация)

Концентрация Sm_2O_3 мол. %	$\text{Sm}^{3+} (^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{7/2})$		$\text{Sm}^{2+} (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0)$	
	$\tau_{1\text{эксп}}$ (мс)	$\tau_{2\text{эксп}}$ (мс)	$\tau_{1\text{эксп}}$ (мс)	$\tau_{2\text{эксп}}$ (мс)
0.04	2.38 ± 0.18	1.23 ± 0.16	2.72 ± 0.08	1.13 ± 0.03
0.10	2.32 ± 0.23	0.78 ± 0.20	2.40 ± 0.04	0.92 ± 0.02
0.20	2.09 ± 0.10	0.50 ± 0.10	2.27 ± 0.04	0.86 ± 0.03
0.40	$1.85 \pm 0.09^*$	$0.41 \pm 0.09^*$	2.16 ± 0.03	0.79 ± 0.02
0.60	$2.23 \pm 0.90^*$	$0.69 \pm 0.35^*$	1.97 ± 0.06	0.71 ± 0.04
1.00	$2.23 \pm 0.21^*$	$1.10 \pm 0.14^*$	2.04 ± 0.05	0.77 ± 0.02

* люминесценция практически не детектируется

Гадолиний и Европий

Редкоземельные ионы в стеклах преимущественно существуют в трехвалентном состоянии. Так, ион гадолиния был достоверно обнаружен в трехзарядовом состоянии в исследуемых АБС стеклах. Однако ион европия благодаря своей электронной конфигурации может находиться в другой валентности. Иону Eu^{3+} требуется один электрон для стабильности наполовину заполненной 4f-облочки. Таким образом, трехвалентный европий может восстанавливаться до Eu^{2+} состояния.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является хорошим экспериментальным способом и для установления присутствия парамагнитных ионов, и для определения окружений вокруг них. Достоверные спектры ЭПР РЗ ионов в стеклах были зарегистрированы только для двух 4f⁷ ионов — Gd^{3+} и Eu^{2+} [322-326]. Они имеют основное состояние $^8\text{S}_{7/2}$, т.е. нулевой орбитальный угловой момент. В случае ионов не-S-состояния, нижележащие возбужденные уровни, появляющиеся в результате минимального тушения орбитального движения, порождают чрезвычайно малые времена релаксации (что приводит к большому уширению линий ЭПР при комнатной температуре) и спектральную анизотропию (что приводит к «размыванию» спектров ЭПР в стеклах).

В этом параграфе представлены результаты анализа ЭПР для Gd^{3+} и Eu^{2+} ионов в алюмоборосиликатных стеклах необлученных и подвергнутых действию ионизирующего излучения. Ионы Eu^{2+} были получены в процессе синтеза и под действием β -облучения. Как показано, спектроскопия ЭПР является подходящим методом для контроля образования этих ионов. Хотя ионы Gd^{3+} и Eu^{2+} изоэлектронны, они обнаруживают различия в спектрах ЭПР, что предполагает некоторые различия в их поведении и в поведении их окружения.

Спектры ЭПР в X-полосе АБС стекол, допированных разными концентрациями гадолиния, до и после облучения показаны на Рис.5.4. Сигнал ЭПР иона Gd^{3+} представлен хорошо известным, так называемым “U”-спектром (от англ. — *ubiquitous* — вездесущий) при G 1173, 2460 и 3450 Гаусс ($g \sim 6.0, 2.8$ и 2), соответственно, характерным для ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} ($S = 7/2$) в стеклах [322-326]. Ассиметричный сигнал ЭПР при 1535 Гаусс ($g \sim 4.8$) приписывается иону Gd^{3+} , находящемуся в положении, отличном от того, которое отождествляется с “U”-спектром [327,328]. Широкая полоса (ширина — 6000 Гаусс) около $g \sim 2$ также обнаруживается в спектре ЭПР, причем ее интенсивность увеличивается при увеличении концентрации Gd_2O_3 . Наблюдаемый резонанс может быть приписан магнитным кластерам, содержащимся в алюмоборосиликатном стекле. Действительно, ферро-[329,330] или антиферро-[331,332] магнитные кластеры железа часто детектируются в природных стеклах таких, как пустынные стекла, тектиты, обсидианы различного состава и некоторых лунных стеклах (desert glass, tektites, obsidians of varying composition, some lunar glasses).

На Рис.5.5 показана зависимость интенсивности наблюдаемых резонансов при $g \sim 6$, $g \sim 4.8$ и $g \sim 2$ в зависимости от концентрации Gd_2O_3 . Как видно, интенсивность сигналов ЭПР, приписываемых различным окружениям иона «растворенного» в структуре стекла Gd^{3+} ($g \sim 6$ и $g \sim 4.8$) практически не зависит от концентрации гадолиния, в то время как интенсивность широкой полосы ($g \sim 2.0$), отождествляемой с гадолиНИЕВЫМИ кластерами [180,328,332,333,334], значительно возрастает при увеличении уровня допирования. Поэтому, можно сказать, что согласно экспериментальному протоколу синтеза стекла, ионы Gd^{3+} в

алюмоборосиликатном стекле имеют низкую растворимость, и большинство ионов сосредоточено в виде магнитных кластеров неуставленного состава [336-337]. Проведенное компьютерное моделирование [337-338] подтвердило принадлежность обнаруженного сигнала ЭПР гадолиниевым кластерам, связанным друг с другом через мостиковый кислород, т.е. $Gd^{3+}-O-Gd^{3+}$.

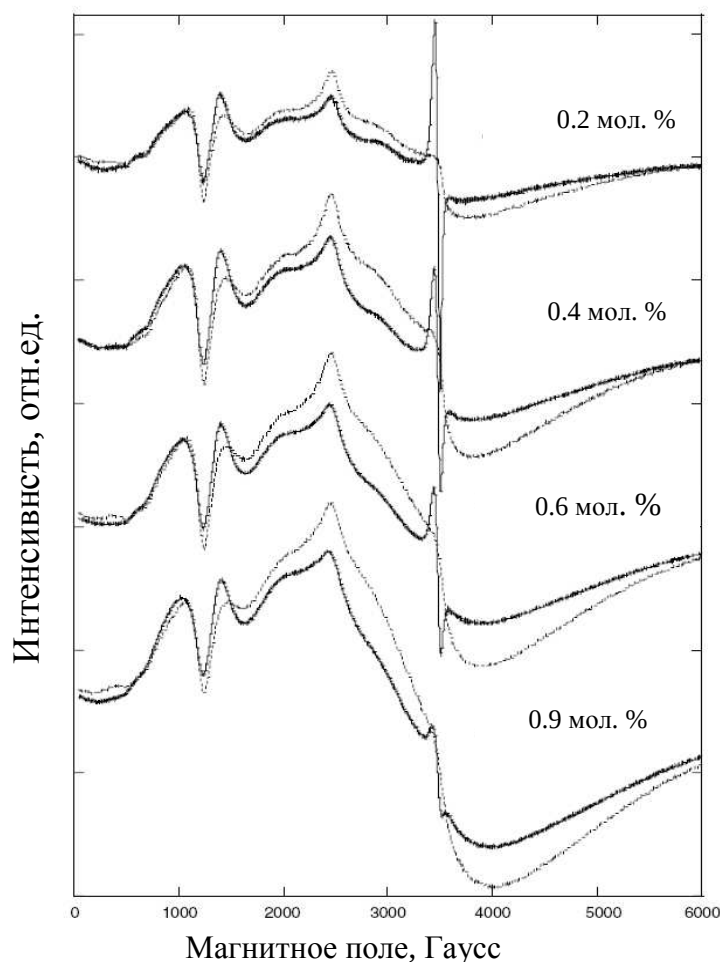


Рис.5.4. ЭПР спектры для необлученного (прерывистая линия) и β -облученного ($4 \cdot 10^9$ Гр) алюмоборосиликатного стекла с различным содержанием Gd_2O_3 .

Дополнительно имеются также исследования по магнитной восприимчивости³⁴ в оксидах и сульфатах гадолиния [341,342], кобальтитах [343,344], а также оксидных стеклах [178,339,340,345], которые подтверждают, что ионы Gd^{3+} в изучаемых системах не полностью изолированы друг от друга, а

³⁴ При отсутствии взаимодействия между ионами Gd^{3+} поведение рассматриваемой системы должно быть чисто парамагнитным с теоретическим значением магнитного момента, характерного для свободного иона гадолиния ($\mu_{eff} = 7.94\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора. Однако на опыте [337-338] видим заметно меньшую величину μ_{eff} .

взаимодействуют, причем в этих взаимодействиях присутствует антиферромагнитная компонента.

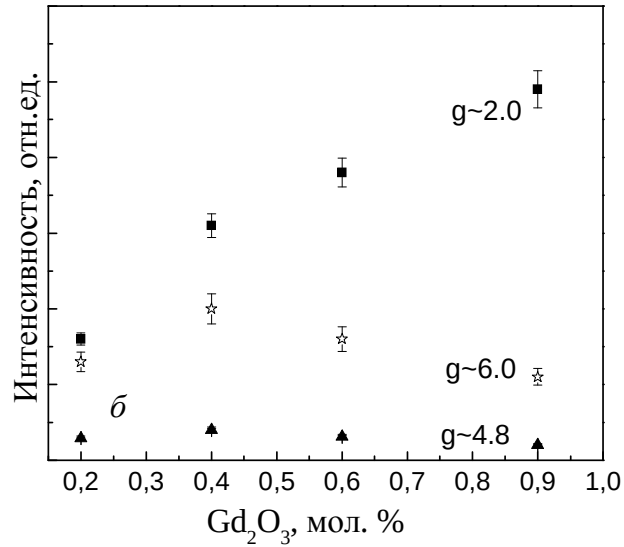


Рис.5.5. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР, соответствующих $g \sim 6$, $g \sim 4.8$ и $g \sim 2$ от концентрации Gd_2O_3

Однако, значительные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР облученных АБС стекол (Рис.5.4). Так, для всех концентраций Gd_2O_3 увеличение дозы облучения приводит к увеличению интенсивности сигнала при $g \sim 4.8$, в то время как интенсивность линии при $g \sim 6.0$ понижается. Интенсивность широкой линии при $g \sim 2$, приписываемой кластерам, также проявляет тенденцию к уменьшению.

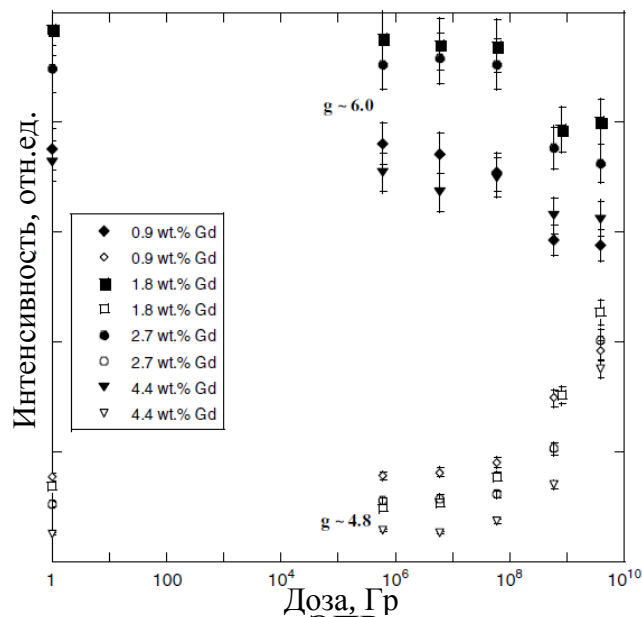


Рис. 5.6. Зависимость интенсивности ЭПР сигналов, соответствующих $g \sim 6$, $g \sim 4.8$, от дозы облучения для всех концентрация Gd_2O_3 .

Принимая во внимание постоянную ширину линий ЭПР для всех доз радиации, уменьшение интенсивности сигнала, приписываемого положению иона Gd^{3+} с низкой симметрией ($g \sim 6.0$, $g \sim 2.8$, и $g \sim 2.0$), не может быть только результатом перераспределения ионов Gd^{3+} в положение с высокой симметрией ($g \sim 4.8$) под действием радиации. Более того, мы наблюдали значительное уменьшение поглощения, приписываемого магнитным кластерам, содержащим гадолиний. Это уменьшение может быть связано с миграцией ионов Gd^{3+} в структуре стекла и, соответственно, появлению большего количества изолированных ионов Gd^{3+} , что может быть детектировано с помощью спектроскопии ЭПР. Однако, наблюдаемое увеличение количества ионов Gd^{3+} в позиции с высокой симметрией ($Gd^{3+}_{B.C}$) не может быть результатом уменьшения количества ионов Gd^{3+} в позициях с низкой симметрией поля окружающих лигандов ($Gd^{3+}_{H.C}$) и гадолиниевых кластеров:

$$n_{[Gd^{3+}_{B.C}]} \neq n_{[Gd^{3+}_{H.C}]} + n_{[Gd_{\text{кластер}}]}$$

Поэтому, можно предположить существование других процессов, обусловленных ионизирующим излучением, способных компенсировать уменьшение количества ионов Gd^{3+} , растворенных как в алюмоборосиликатной матрице, так и в магнитных кластерах. Одним из таких процессов может выступать восстановление Gd^{3+} до Gd^{2+} ионов. Хотя ионы гадолиния стабильны в «3+» зарядовом состоянии, существуют данные, что в некоторых материалах ион Gd обнаруживает оба зарядовых состояния одновременно [346]. Более того, в некоторых сплавах состояние Gd^{2+} является преимущественным [347], а наши исследования показали, что ионы переходных металлов [19], а также многие ионы РЗ элементов восстанавливаются под действием β -радиации [16,17,21].

В спектрах ЭПР АБС стекол, содержащих ионы Eu^{2+} , наблюдаются выраженные сигналы при 1154, 2570 и 3427 Гаусс ($g \sim 6.0$, 2.8 и 2.0, соответственно) (Рис.5.7). Как и ожидалось, спектры ионов Eu^{2+} идентичны спектрам Gd^{3+} -допированных АБС стекол и находятся в соответствии с представленными ранее для борофосфатных стекол [266] и цирконий-содержащих

стеклокерамик [267]. Однако, некоторые различия между спектрами двух изоэлектронных ионов все же могут быть отмечены.

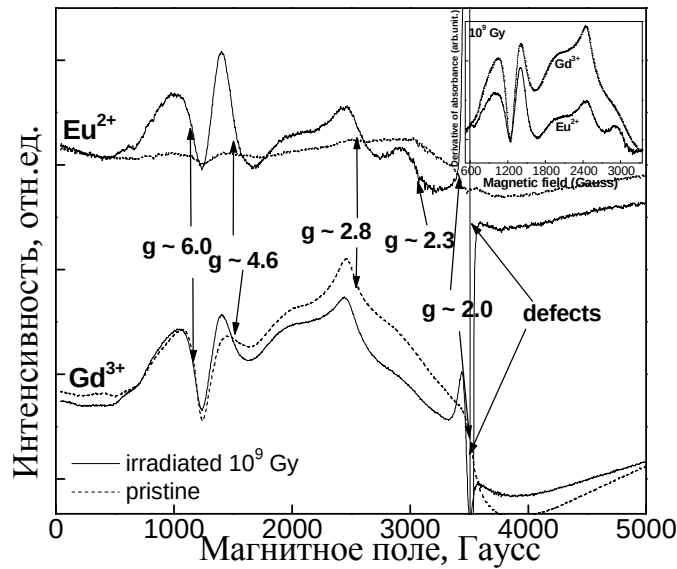


Рис.5.7. Спектры ЭПР необлученного и облученного Eu-допированного (0.6 мол. % Eu_2O_3) и Gd-допированного (0.57 мол. % Gd_2O_3) АБС стекла; на вставке — сравнение спектров ЭПР ионов Eu^{2+} и Gd^{3+} в облученном стекле.

Соотношение между резонансами, приписываемыми различным положениям ионов Eu^{2+} ($g \sim 4.6$ и $g \sim 6.0$) обнаруживает незначительную зависимость от Eu_2O_3 концентрации (Рис.5.8) и демонстрирует одинаковую эволюцию с дозой облучения (Рис.5.9).

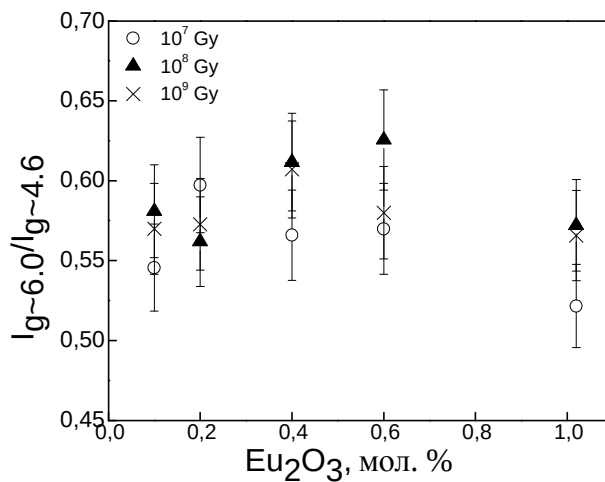


Рис.5.8. Зависимость сигналов ЭПР при $g \sim 4.6$ и $g \sim 6.0$ от концентрации Gd_2O_3 .

Также было установлено, что соотношение между интенсивностями компонент "U"-спектра и резонанс при $g \sim 4.6$ в облученных Eu-допированных АБС стеклах на 3 порядка выше по сравнению с тем же соотношением для Gd-допированных АБС стекол. Кроме того, для всех необлученных образцов были обнаружены узкие резонансы при $g \sim 2.0$, которые могут быть отождествлены, по-видимому, с присутствием небольшого количества ионов Mn^{2+} . В стеклах ион Mn^{2+} обнаруживает характерный шести-компонентный сигнал ЭПР, благодаря сверхтолкому расщеплению уровней [348] (см. Гл.3). Интенсивность сигнала этого секстета очень мала, т.к. стекла содержат только $< 1 \text{ ppm}$ марганца, который может попасть в образец при синтезе из материалов исходного сырья [349]. Для облученных АБС стекол обнаруженный сигнал ЭПР при $g \sim 2.3$ связывается с присутствием неуставленной примеси.

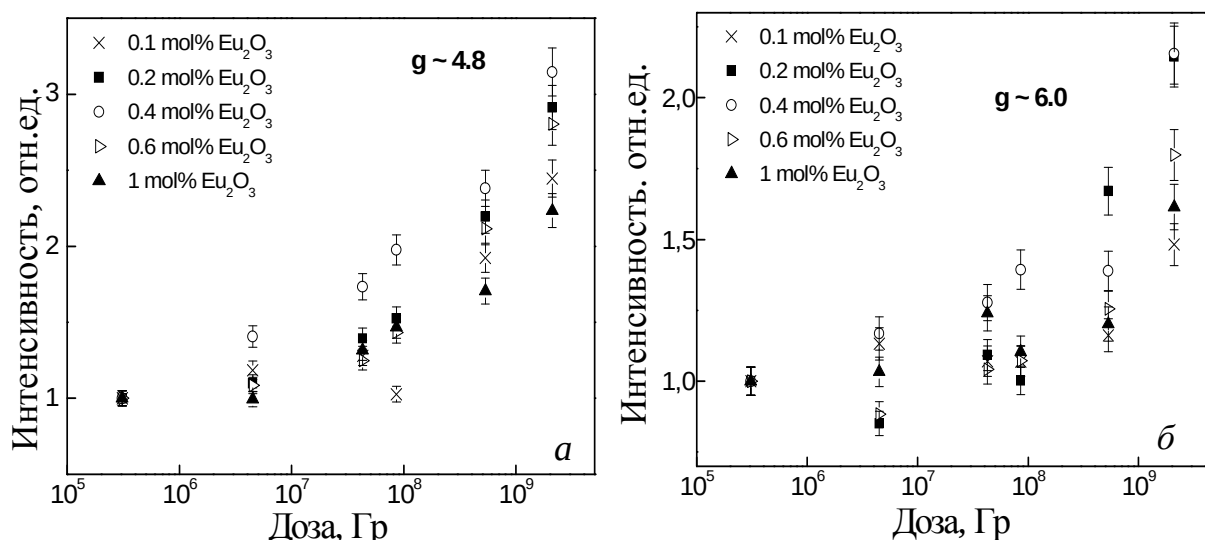


Рис.5.9. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР при $g \sim 4.6$ — *a* и $g \sim 6.0$ — *б* от дозы облучения.

Наблюдаемые различия в спектрах ЭПР ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} , а именно некоторое уширение полос ЭПР ионов Eu^{2+} , приписываемых "U"-спектру ($g \sim 2.8$ и 2), по сравнению с этими же полосами для Gd^{3+} -допированного АБС стекла может быть обусловлено различным локальным окружением в терминах разупорядоченности вокруг среднего положения Eu^{2+} иона под действием облучения. В качестве еще одной причины различия ширины полос ЭПР между

Eu- и Gd-допированными стеклами можно указать возможное взаимодействие восстановленных ионов Eu^{2+} либо с прекурсорами дефектов в АБС стекле, либо с ионами Eu^{3+} , приводящее к уширению и недостаточной «разрешенности» спектра ЭПР ($g \sim 2.8$ и 2.0). Различное поведение ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} в положениях, приписываемых сильному ($g \sim 4.8$ (4.6)) и слабому ($g \sim 6.0$) кристаллическому полю, может быть связано с тем фактом, что изначально (до облучения) значительное количество ионов Eu^{3+} локализовано в АБС стекле в положениях с низкой симметрией (см. Гл.4), и изменение зарядового состояния европия, т.е. восстановление до Eu^{2+} , может не сопровождаться изменением координационного числа [321].

Для $4f^7$ ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} с основным состоянием $^8S_{7/2}$ спин-гамильтонианс учетом зеемановского фактора и влияния кристаллического поля дается выражением

$$H = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{CF}}$$

и может быть записан с учетом членов второго порядка как

$$H = g_0 \beta B \cdot S + 1/3(b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2)$$

где $g_0 = 2.00$, β — магнетон Бора, B — прикладываемое магнитное поле, $S = 7/2$ и O_2^q — спин-оператор, соответствующий параметру кристаллического поля (CF) b_2^q [324]. Все физически различимые симметрии кристаллического поля, начиная от аксиальной до полностью ромбической, описываются с помощью асимметричного параметра $\lambda' = b_2^q/b_2^0$ в диапазоне $0 \leq \lambda' \leq 1$.

В зависимости величины расщепления кристаллического поля, H_{CF} от приложенной микроволновой частоты ν , различимы разные типы спектров ЭПР [324]. В случае слабого поля $H_{\text{CF}}/h\nu \leq 1/4$ спектр ЭПР является результатом переходов между уровнями первого порядка, как слабо возмущаемыми кристаллическим полем H_{CF} . Следовательно, спектр преимущественно сконцентрирован вблизи $g \sim 2$. В случае промежуточного поля, $1/4 \leq H_{\text{CF}}/h\nu \leq 4$, спектр ЭПР состоит, в основном, из многих резонансов, большинство из которых имеют g -фактор > 2 . Перевес резонансов с $g > 2$ является результатом переходов первого порядка, которые сдвинуты к $g > 2$ полем H_{CF} и переходами высших

порядков, которые располагаются очень часто при слабом поле между различными крамерсовыми уровнями ($g > 2$) и которые теперь разрешены H_{CF} . В случае сильного поля, $H_{CF}/h\nu \geq 4$, спектры ЭПР полностью контролируются несколькими резонансами, происходящими от переходов между крамерсовыми уровнями. Угловая зависимость и вероятность переходов этих нескольких резонансов такие, что только малое количество заметных сигналов с $g > 2$ появляется в спектрах образцов, содержащих парамагнитные ионы, ориентированные случайным образом.

Brodbeck и Iton [324] провели полную реконструкцию “U”-спектра для ионов Gd^{3+} в стеклообразной и поликристаллической силикатных матрицах путем компьютерного моделирования, рассматривая случай промежуточного кристаллического поля. Моделирование показало, что “U”-спектр есть результат (а) широкого распределения величин b_2^0 с максимумом в диапазоне $0.051 \leq b_2^0 \leq 0.056 \text{ см}^{-1}$ (б) широкого и медленного варьирования распределения параметра λ' со значительной вероятностью во всем диапазоне $0 \leq \lambda' \leq 1$. Эти результаты указывают на то, что симметрия положений РЗ ионов, по существу, очень низкая и неупорядоченная [324]. Legein и др. [326] подтвердили путем наблюдения многополосного спектра ЭПР во флюоридных стеклах, что значение b_2^0 находится в диапазоне $0.02 \leq b_2^0 \leq 0.15 \text{ см}^{-1}$, что обосновывает справедливость применения случая промежуточного поля для “U”-спектра в X-полосе. Компьютерным моделированием спектров ЭПР иона Gd^{3+} в флюоридных стеклах в X-полосе, Furniss и др. [273] и Legein [326] подтвердили, что средняя величина b_2^0 лежит в диапазоне $0.06 \leq b_2^0 \leq 0.09 \text{ см}^{-1}$, что подобно результатам Brodbeck [324] в стеклообразных и поликристаллических силикатных матрицах (см. выше). Интересно заметить, что Legein улучшил компьютерное моделирование Brodbeck [324] использованием распределения параметров b_2^0 и λ' , которое ограничивается нулевой вероятностью для λ' . С точки зрения структуры это решение более вероятно (правдоподобно). Нулевая вероятность для $\lambda'=0$ означает, что существование высокосимметричных многогранников (каркасов) запрещено, что

находится в согласии с представлением о беспорядке, обычно рассматриваемом в стеклах.

Многополосные спектры ЭПР ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} в стеклах показывают, что при переходе к низкочастотным полосам по сравнению с X-диапазоном наиболее заметный узкий резонанс “U”-спектра при $g \sim 6.0$ постепенно исчезает, и возникает другой более широкий резонанс при $g \sim 5.0$ [325-326]. В случае Eu^{2+} -допированных $SiO_2-Al_2O_3$ стекол при микроволновых частотах $\nu \leq 4.6$ ГГц и в случае Gd^{3+} -допированных фосфатных стекол при $\nu \leq 3.5$ ГГц, преобладает резонанс при $g \sim 5.0$, и никаких других сигналов ЭПР, имеющих более низкие значения g -фактора, не наблюдается. Снижение микроволновой частоты сдвигает спектры ЭПР к случаю сильного кристаллического поля. В этом случае спектр ЭПР контролируется несколькими резонансами внутри крамеровских уровней. Nicklin и др. [322] и Сугупов др. [325;] приписывают сигнал при $g \sim 5.0$ переходам в пределах второго наинизшего крамерсова дублета. Это предполагает, что низкочастотные спектры ЭПР, состоящие из одного только резонанса при $g \sim 5.0$, обусловлены влиянием **сильного кристаллического поля** (!!!).

В некоторых матрицах выраженный резонанс около $g \sim 5.0$ наблюдается в спектрах ЭПР ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} уже на частоте X-диапазона. Этот резонанс ведет себя независимо от “U”-спектра. Так, спектр ЭПР ионов Gd^{3+} в чистом кварцевом стекле без модификаторов состоит только из узкого резонанса при $g \sim 5.0$ [322]. Присутствие ионов Eu^{2+} приводит к появлению интенсивного сигнала при $g \sim 4.9$ в некоторых цеолитах [350]. Расчетами в случае сильного кристаллического поля, Nicklin и др. [322] показали, что существует изотропный резонанс при $g = 5.0$ для $\lambda' = 0.36$. В случае Eu^{2+} -допированных цеолитов Iton и Turkevich [350] приписывают сигнал ЭПР при $g \sim 4.9$ положениям, обусловленным влиянием сильного поля окружения, в то время как U-спектр характерен для положений, обусловленных влиянием кристаллического поля средней силы, как описано выше. Отождествление резонанса при $g \sim 5.0$ с сильным кристаллическим полем подтверждается оптическими исследованиями РЗ ионов в кварцевом стекле. Исключительно высокая сила поля для положений RE^{3+} ионов в этом стекле в

отличие от многих других стекол была определена из анализа спектров поглощения и люминесценции [123,351]. Этот результат совпадает с наблюдением одного и только одного сигнала ЭПР при $g=5.0$ в X-диапазоне для ионов Gd^{3+} в кварцевом стекле [322]. Таким образом, согласно интерпретации, представленной выше, два типа спектров ЭПР ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} и два типа положений этих РЗ ионов могут быть различимы. При фиксированной микроволновой частоте единственный сигнал ЭПР при $g=5.0$ наблюдается в случае сильного влияния кристаллического поля, в то время как “U”-спектр, представленный многими резонансами, обусловлен нахождением РЗ иона в стекле в кристаллическом поле окружения меньшей силы [352].

Итак, подводя итог, можем отметить, что большинство авторов приписывают линии поглощения при $g \sim 6.0$, 2.0 и 2.8 изолированным ионам Gd^{3+} , находящимся в положениях с различной симметрией — кубической, октаэдральной или тетраэдральной [337,338]. В этих положениях ионы испытывают относительно слабое кристаллическое поле и характеризуются координационным числом выше 6 [328,335,336,339]. Однако, как доказано в [334], сигналы ЭПР с $g \sim 6.0$, 2.0 и 2.8 принадлежат изолированному иону Gd^{3+} , локализованному в одном (одинаковом) положении с симметрией поля, ниже кубической. Поэтому, интерпретация, данная ранее Brodbeck и Iton [324] и позднее в [326], согласно которой появление “U”-спектра обусловлено переходами между мультиплетами энергетических уровней иона Gd^{3+} , находящегося в одном и только одном положении в матрице стекла представляется совместимой с полученными нами результатами. В то же время, сигнал ЭПР с $g \sim 4.8$ характеризует положение иона Gd^{3+} в достаточно сильном кристаллическом поле орторомбической симметрии с координационным числом менее 6. Таким образом, первое положение иона Gd^{3+} в алюмоборосиликатном стекле может соотноситься со стекломодификатором (слабое кристаллическое поле, низкая симметрия), а второе — со стеклообразователем (сильное кристаллическое поле, высокая симметрия) [337,340,345]. С учетом сказанного, можно заключить, что в алюмоборосиликатном стекле наблюдается два

различных окружения иона Gd^{3+} , который может быть представлен как промежуточный катион в алюмоборосиликатной структуре.

Присутствие двух локальных окружения ионов Gd^{3+} обнаруживается и при анализе кинетики затухания люминесценции Gd-допированного АБС стекла (лазерное возбуждение с 266 нм). Кривые затухания для необлученных и облученных образцов проявляют би-экспоненциальный характер; эволюция кинетики затухания показывает уменьшение времени жизни возбужденного ${}^6P_{7/2}$ состояния иона Gd^{3+} , с которого осуществляется излучение, для облученного образца. В то же время при увеличении концентрации Gd_2O_3 время жизни имеет тенденцию к небольшому увеличению, наименее выраженную для одного из окружений иона Gd^{3+} .

Таблица 5.3

Время затухания люминесценции
Gd-допированного алюмоборосиликатного стекла
(би-экспоненциальная аппроксимация)

Концентрация Gd_2O_3	необлученный		облученный	
	t_1 (мс)	t_2 (мс)	t_1 (мс)	t_2 (мс)
2мас.%	$3,60 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,03$	$3,12 \pm 0,06$	$0,46 \pm 0,10$
5мас.%	$3,82 \pm 0,12$	$1,07 \pm 0,50$	$3,15 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,25$

Следует отметить, что согласно схеме энергетических уровней иона Gd^{3+} (Гл.4) возбуждение с $\lambda_{\text{воз}}=266$ нм не только не является резонансным с поглощением гадолиниевых центров, но и является недостаточным для передачи энергии самой алюмоборосиликатной матрице. Таким образом, можно предположить, что вероятность излучательной релаксации с ${}^6P_{7/2}$ уровня оказывается выше за счет безызлучательной (многофононной) релаксации с вышележащих уровней, что выражается в склонности времен жизни обоих центров Gd^{3+} к увеличению.

Как представлено в Гл.4, увеличение и концентрации Eu_2O_3 , и дозы облучения, приводит к изменениям симметрии ближайших лигандов, окружающих ион Eu^{3+} . На существование более, чем одного структурного положения для иона Eu^{3+} , неэквивалентного по окружению, указывает наличие расщепления линии перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$. Таким образом, нет оснований

приписывать иону Eu^{3+} в АБС стеклах определенное координационное число: гораздо вероятнее наличие нескольких. Действительно, исследование кинетики затухания люминесценции, как и в случаях допирования АБС стекол ионами Sm и Gd , показало би-экспоненциальное поведение. Время затухания лежит в характерном для иона Eu^{3+} диапазоне — *мс*. Поскольку ионы Eu^{3+} распределены в АБС стекле в двух позициях, логично предположить, что ионы Eu^{2+} , образованные восстановлением ионов Eu^{3+} , могут также иметь неодинаковое окружение лигандов, характеризуемое различной силой кристаллического поля и/или ковалентностью между лигандами и ионами Eu^{2+} . Исследование спектров ЭПР подтвердило это предположение и обнаружило два типа Eu^{2+} положений в АБС стеклах — одно, характеризуемое высокой симметрией окружающих лигандов, соответствующее полосе ЭПР при $g \sim 4.6$, и другое — низкосимметричное положение, соответствующее “U” спектру ионов Eu^{2+} . Основываясь на полученных результатах, мы полагаем, что положения иона Eu^{2+} в АБС стеклах, соответствующие “U” спектру, могут быть приписаны, по аналогии с ионами гадолиния, положениям, подверженным слабому действию поля окружающих лигандов, в то время, как положение с $g \sim 4.6$ может находиться под влиянием сильного поля окружения.

Чтобы подтвердить данное заключение, был проведен анализ спектров люминесценции Eu -допированных стекол и изучена их эволюция под действием облучения. Известно, что в зависимости от расстояния, расположения и ковалентности окружающих ионов, энергетическая позиция $4f^65d^1$ полосы может изменяться. Чтобы исследовать присутствием различных окружений вокруг иона Eu^{2+} в структуре АБС стекла, мы измерили спектры излучения (Рис.5.10). Широкая полоса люминесценции, приписываемая короткоживущему центру Eu^{2+} ($\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$) (задержка 200 нс, ширина щели 500 нс), проявляет несколько компонент — основной пик при 430 нм, плечо при 470 нм и слабый пик в низкоэнергетической области спектра при 520 нм. Изменение условий регистрации люминесценции модифицирует спектр излучения. Если мы поменяем условия эксперимента — задержка 3 мкс и ширина щели 10 мкс, полоса излучения может быть

представлена тремя компонентами, расположенными при 440, 470 и 520 нм, соответственно, которые приписываются долгоживущим центрам Eu^{2+} ($\text{Eu}_{\text{L-L}}$). Короткоживущее положение ($\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$) при 430 нм уже «высветилось», и результирующий спектр представлен только вкладами от долгоживущих центров Eu^{2+} . Сдвиг $4f^65d^1$ полосы иона Eu^{2+} как целого в более низкоэнергетическую область по сравнению с измеренной при маленькой задержке отождествляется с присутствием более ковалентного окружения вокруг положений $\text{Eu}_{\text{L-L}}$. Согласно этому результату, долгоживущие положения Eu^{2+} характеризуются сильным кристаллическим полем лигандов вокруг иона Eu^{2+} .

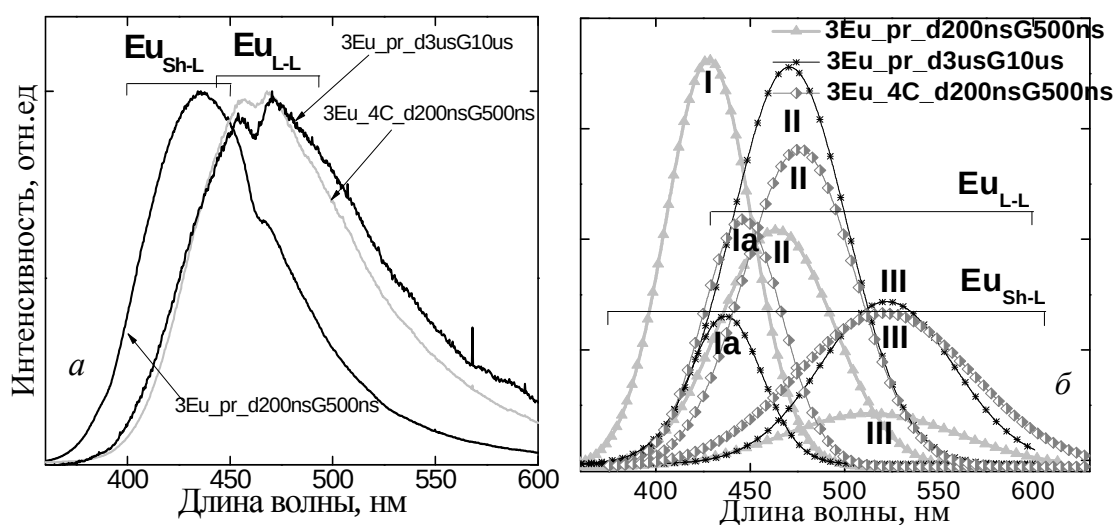


Рис. 5.10. Эволюция полосы излучения ионов Eu^{2+} при различных условиях регистрации для облученного и необлученного АБС стекла (возбуждение с $\lambda_{\text{воз}} = 355$ нм Nd:YAG лазер при комнатной температуре) — *а*; разложение на Гауссовы компоненты излучения центров $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$ и $\text{Eu}_{\text{L-L}}$ — *б*.

Вследствие облучения полоса излучения, типичная для $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$ -положения (задержка 200 нс, ширина щели 500 нс), уширена и сдвинута как целое к низким энергиям и в то же время совпадает как по позициям различных компонент (за исключением коротковолновой части (430 нм)), так и по форме полосы с излучением $\text{Eu}_{\text{L-L}}$ (задержка 4 μs , ширина щели 10 μs). Красный сдвиг в этом случае приписывается перераспределению интенсивностей излучения для различных положений Eu^{2+} . Так, излучение центра Eu^{2+} при 430 нм оказывается

полностью потушенным, а длинноволновое излучение становится значительно интенсивнее для облученного стекла. Эти эволюции спектра излучения облученного образца коррелируют как переносом энергии между положениями со слабым и сильным кристаллическим полем лигандов, так и с увеличением количества ионов Eu^{2+} в положениях с сильным кристаллическим полем. К тому же, уширение полосы излучения облученного образца связано с различными вкладами излучающих центров в общее излучение. Кроме того, следует заметить, что компонента при 520 нм, наблюдаемая и для центров $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$, и для $\text{Eu}_{\text{L-L}}$, отождествляется с кислороднодефицитными дефектами, присутствующим и в необлученных, и в облученных АБС стеклах. Поэтому, происходящие изменения трудно оценить в исследуемом диапазоне из-за значительного перекрытия излучения дефектов с полосами излучения европиевых центров (Рис. 5.11)

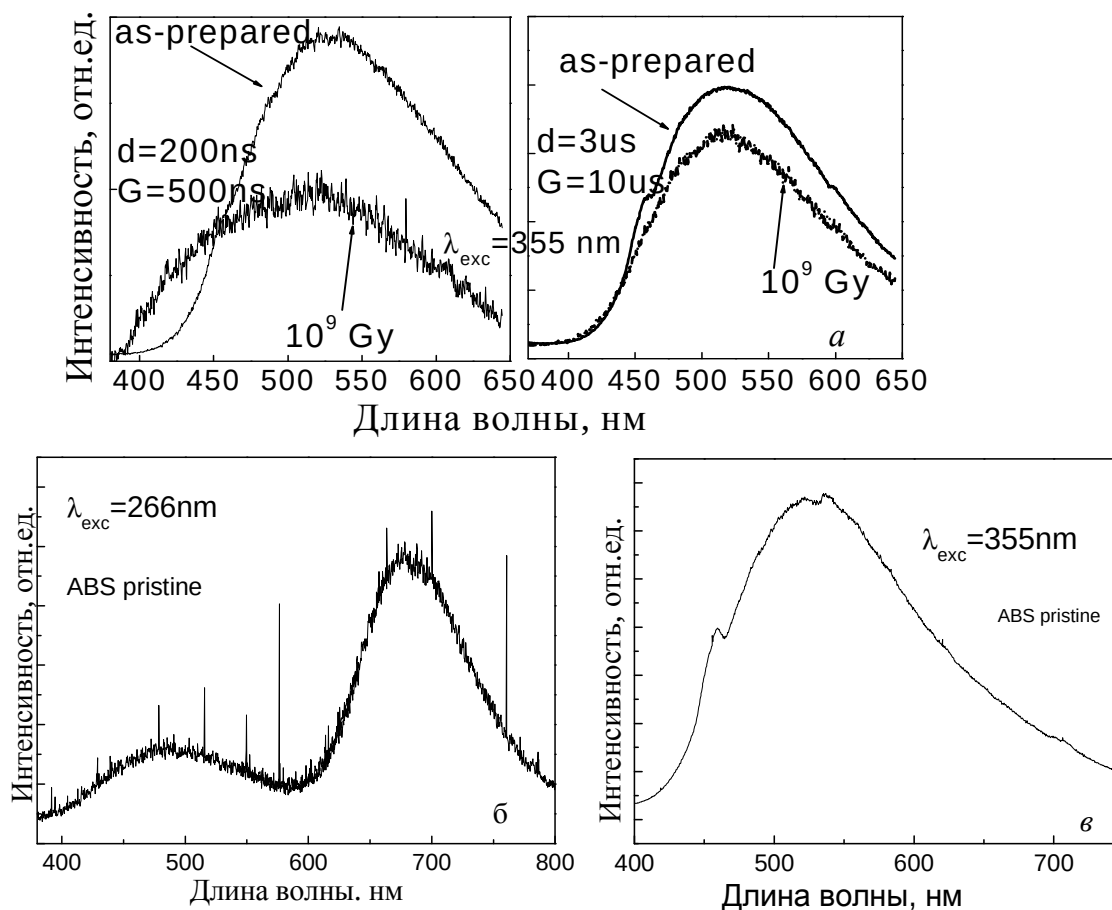


Рис.5.11. Спектры излучения недопированных необлученных и облученных АБС стекол при различных условиях регистрации — а и длинах волн лазерного возбуждения — б,в.

Таким образом, можно сделать заключение, что в синтезированном на воздухе высокотемпературным плавлением стекле присутствуют положения ионов Eu^{2+} , соответствующие как слабому I (короткоживущее положение $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$), так и сильному полю лигандов Ia и II (долгоживущие положения $\text{Eu}_{\text{L-L}}$). Под действием радиации оба претерпевают изменения: на Рис.5.12 показано изменение формы спектра излучения ионов Eu^{2+} с дозой облучения.

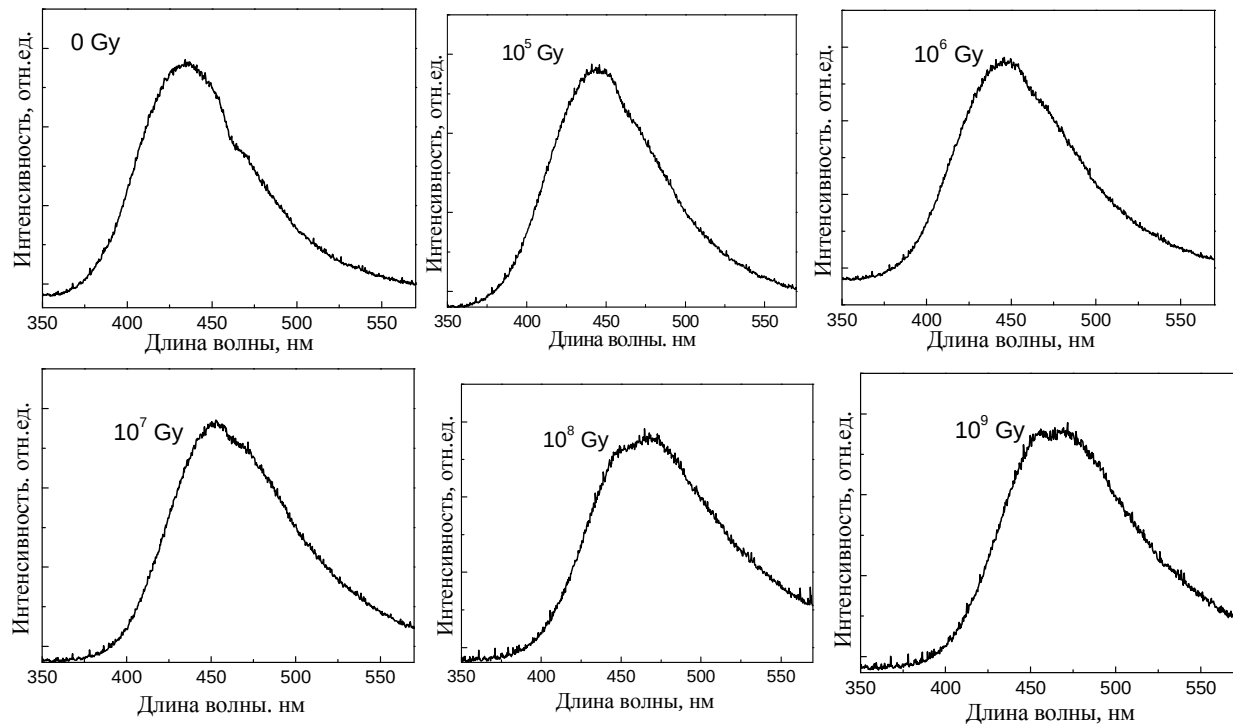


Рис.5.12.Эволюция полосы излучения ионов Eu^{2+} с дозой облучения (задержка 200 нс, ширина щели 500 нс).

В облученных образцах излучают ионы европия, локализованные в положениях, характеризующихся более сильным полем лигандов Ia и II, что может быть связано либо с увеличением количества таких ионов, либо с существованием безызлучательного переноса энергии между высокоэнергетическим (подверженным слабому кристаллическому полю) и более низкоэнергетическими (находящимися в сильном кристаллическом поле) положениями иона Eu^{2+} . В соответствии с данными анализа ЭПР, под действием радиации количество двухвалентных ионов европия увеличивается в обоих положениях, однако,

скорость роста ионов, подверженных влиянию сильного поля окружения значительно выше.

В этой связи следует вспомнить теорию расщепления 5d-орбиталей в зависимости от влияния поля лигандов. Под действием поля окружающих ионов вырожденные для свободного иона 5d-орбитали распадаются на дважды и трижды вырожденные группы уровней e_g и t_{2g} , соответственно (Рис. 5.13).

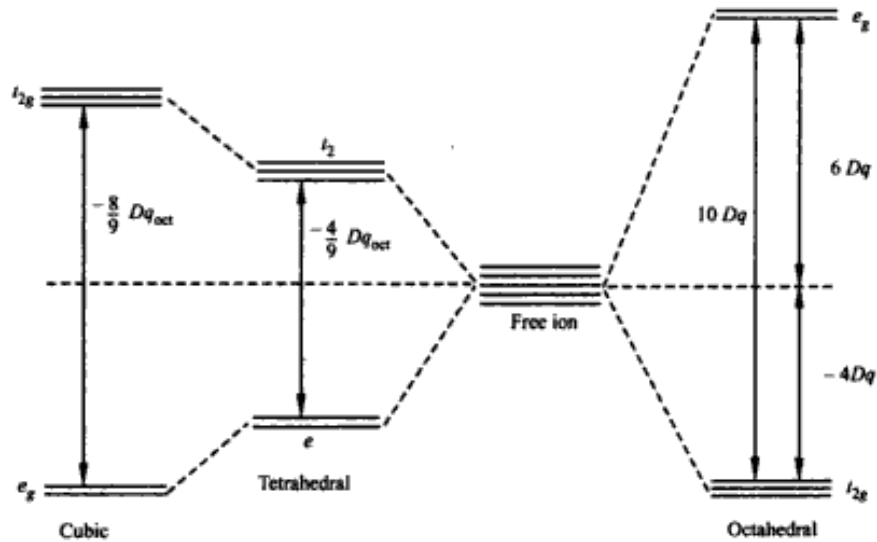


Рис. 5.13. Расщепление 5d-орбиталей в октаэдрическом, тетраэдрическом и кубическом кристаллическом поле.

Как видно из Рис. 5.14, спектр возбуждения люминесценции АБС стекла, допированного европием (мониторинг в полосе излучения ионов Eu^{2+} 420 нм), в низкоэнергетической области может быть представлен в виде суммы двух полос (разложение с помощью функции Гаусса) с максимумами 313,38 (31910 см^{-1}) и 362,21 (27606 см^{-1}). Таким образом, представленный спектр может быть приписан невырожденной e_g компоненте (два подуровня), которая является низшим излучающим уровнем по энергии, указывая на то, что кристаллическое поле, действующее вокруг иона Eu^{2+} , обладает (возможно, слегка искаженной) кубической симметрией [268]. Расстояние между подуровнями e_g составляет 4304 см^{-1} , что соответствует значению, полученному Nogami [287] для алюмосиликатного стекла $\sim 4400 \text{ см}^{-1}$.

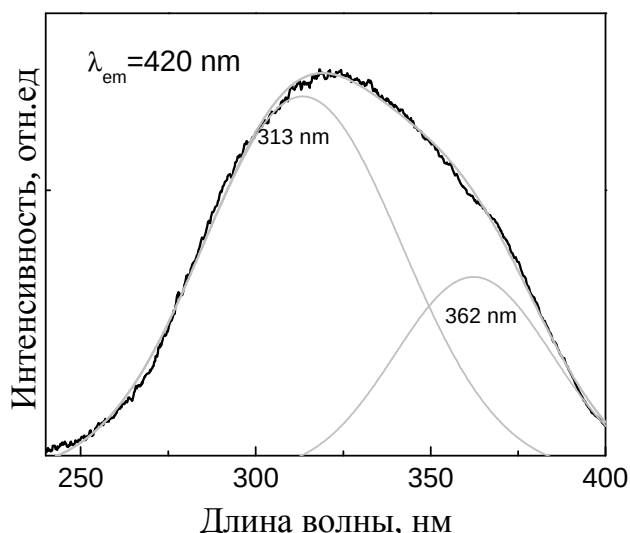


Рис. 5.14. Спектр возбуждения люминесценции АБС стекла с 0.6 мол. % Eu_2O_3 .

Как видно, особенности спектров излучения двухвалентного европия трудно оценить по отдельности, однако, можно различить вклады различных центров, используя исследование кинетики затухания свечения. Действительно, кривая затухания для положения $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$ следует неэкспоненциальному закону и характеризуется тремя временами затухания: 1 μs соответствует дефектам, а 200 и 600 нс — может быть приписано короткоживущим центрам, одно из которых излучает быстро и не может наблюдаться при других условиях эксперимента. Согласно спектрам излучения (Рис.5.10), кристаллическое поле положения I слабее, чем для положений Ia и II и мы также наблюдали увеличение интенсивности излучения в облученных образцах для положений с более сильным кристаллическим полем, связанный с увеличением количества ионов двухвалентного европия в этих положениях. Также, следует отметить, что положения Ia и II были найдены в синтезированных на воздухе АБС стеклах как долгоживущие центры Eu^{2+} . Следовательно, излучение при 430 нм может быть приписано короткоживущему центру Eu^{2+} , а два других (Ia и II) при 440 и 470 нм — долгоживущим центрам Eu^{2+} , имеющим более ковалентное окружение.

Церий

Продолжая дискуссию о многообразии положений РЗ ионов в АБС стекле, нужно отметить, что ион церия, как ионы самария и европия, может иметь различные зарядовые состояния и занимать различные положения в структуре стекла.

а) Ламповое возбуждение

Чтобы исследовать спектр излучения ионов Ce^{3+} в АБС стекле, мы использовали селективное возбуждение. Во-первых, возбуждение излучения осуществлялось с $\lambda_{\text{воз}}=266$ и 295 нм (Рис.4.7.2). Максимум полосы излучения находится при $375\text{--}376$ нм, ширина пика на половине высоты (FWHM) составляет 89 нм. Вместе с тем, возбуждение Ce^{3+} люминесценции с 355 нм (Рис.5.15а) приводит к появлению полосы излучения с максимумом при 422 нм и шириной пика около 100 нм. Таким образом, при изменении длины волны возбуждения наблюдается сдвиг полосы излучения в длинноволновую область с одновременным ее уширением; величина сдвига составляет $\sim 3000\text{ см}^{-1}$, что превышает дублетное расщепление основного ^2F уровня (2530 и 2250 см^{-1}) [298,299].

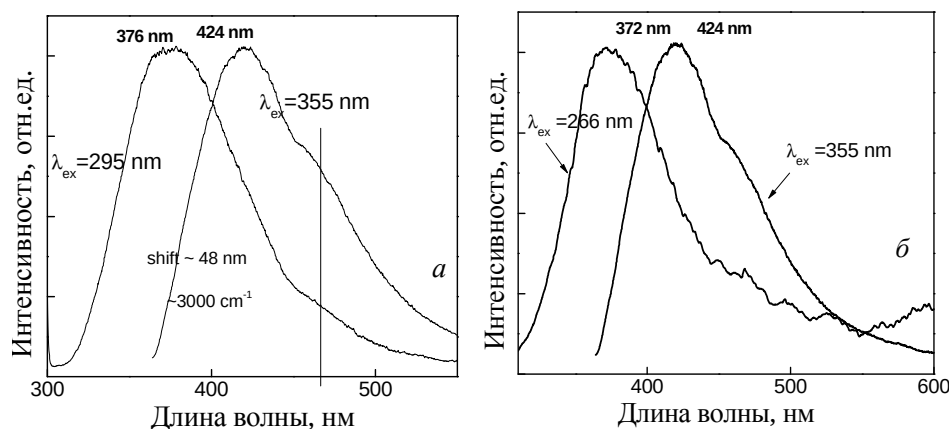


Рис.5.15. Спектры излучения Се-допированного АБС стекла (0.2 мол. % CeO_2) при возбуждении с $\lambda_{\text{воз}}=295$ и 355 нм — а и $\lambda_{\text{воз}}=266$ и 355 нм — б, измеренные при комнатной температуре (ламповое возбуждение).

Подобная картина только с более выраженной разницей максимумов излучения наблюдается при возбуждении излучения с 266 и 355 нм — ширина пика на половине высоты (FWHM) при возбуждении с 266 нм составляет 84 нм, а разница между максимумами при различном возбуждении равна 3297 см^{-1} (Рис.5.15б).

На Рис.5.16 представлены спектры возбуждения коротковолновой и длинноволновой люминесценции.

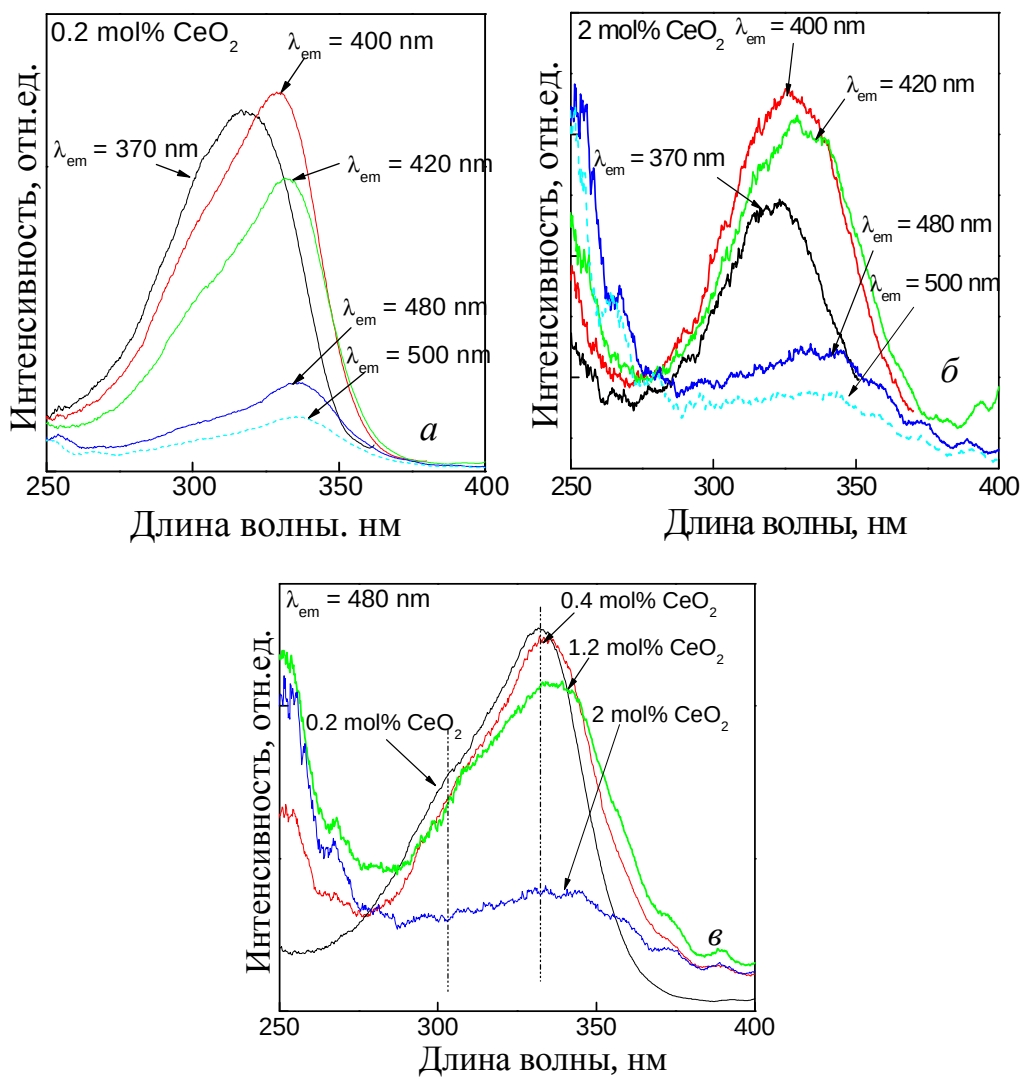


Рис.5.16. Спектры возбуждения люминесценции Се-допированного АБС стекла (0.2 и 2 мол. % CeO₂) в разных полосах излучения — *a,б*; спектры возбуждения люминесценции в полосе 480 нм Се-допированного АБС стекла для различных концентраций CeO₂ — *в*.

Как видно, наблюдаемый «красный» сдвиг полос возбуждения люминесценции наблюдается как при изменении полосы излучения, используемой для мониторинга, так и при увеличении концентрации CeO_2 (Рис.5.16б). Полученный результат позволяет предположить присутствие в структуре АБС стекла более чем одного положения ионов Ce^{3+} .

Это заключение не является неожиданным, поскольку обычно в стеклах ионы-активаторы распределены по континууму положений³⁵, что обусловлено отсутствием периодичности и «дальнего порядка» в их структуре [353]. Согласно литературным данным, ион церия может существовать не только в различных зарядовых состояниях, но и занимать различные положения в структуре стекла [304-306]. В [306] было проведено сравнение между аморфной и кристаллической матрицами на основе $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$. Для $4f \leftrightarrow 5d$ полосы в аморфной структуре был отмечен «красный» сдвиг, что отождествляется авторами с созданием мульти-положений для Ce^{3+} иона в стеклообразном $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$. В зависимости от длины волны возбуждающего света, в спектре стекла композиции $(11.5-x)\text{La}_2\text{O}_3-x\text{Ce}_2\text{O}_3-62.5\text{B}_2\text{O}_3$ детектируются две отчетливых полосы излучения, расположенных в высокоэнергетической и низкоэнергетической области спектра (А — 370 нм, В — 430 нм), соответствующих двум Ce^{3+} центрам люминесценции. Измеренное время затухания люминесценции для центров А и В различно — $t_{370} = 33$ и $t_{430} = 37$ нс³⁶, соответственно. Эти два центра также проявляют различную зависимость от концентрации церия: при ее увеличении (до $x = 11.5$) в стекле обнаруживаются только центры типа В, что авторами [306] связывается с быстрым переносом энергии (ЕТ) с центра А на центр В.

Существование двух типов цериевых центров (Ce^{3+} -центров) наблюдалось также для боратных (BLBL) [305] и силан-оксинитридных ($\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{Si-Al-O-N}$) стекол [304]. Авторы также обнаружили зависимость спектра люминесценции от

³⁵ Различные Се центры неэквивалентны: их координационные числа (окружающие лиганды) различны от положения к положению, но поскольку спектральная ширина каждого Се положения уширина вследствие фононного взаимодействия с решеткой стекла, отличные состояния не могут быть возбуждены раздельно из-за существующего совпадения [353].

³⁶ Порядок «наносекунд» времени жизни (затухания люминесценции) — одна из характеристик разрешенного электронного дипольного $5d \rightarrow 4f$ перехода Ce^{3+} иона.

длины волны возбуждающего света и приписали наблюдаемое явление наличию двух кристаллографических Ce^{3+} положений в структуре стекла. Более того, в [305] авторы заключили, что каждый центр ($\text{Ce}^{3+}(1)$ и $\text{Ce}^{3+}(2)$, высоко- и низкоэнергетический, соответственно), имея свое собственное локальное окружение, обладает также собственным механизмом затухания люминесценции. Полученные значения для времени жизни возбужденного состояния — $\tau_1 = 31$ и $\tau_2 = 46$ нс для $\text{Ce}^{3+}(1)$ - и $\text{Ce}^{3+}(2)$ -центров, соответственно. Исследование концентрационной зависимости интенсивности люминесценции в [304] подтвердило уже известный результат о том, что именно перенос энергии между двумя положениями иона Ce^{3+} в структуре стекла подавляет вклад в излучение высокоэнергетического центра $\text{Ce}^{3+}(1)$ [306].

В этой связи, стоит отметить результаты предыдущего исследования, проведенного автором на кристаллах флюорита $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{3+}$, $\text{SrF}_2\text{-Ce}^{3+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Ce}^{3+}$ [294]. Было обнаружено, что во всех бескислородных кристаллах содержащих только $\text{Ce}1$ -центры (высокоэнергетические), благодаря отжигу на воздухе эффективно формируются $\text{Ce}2$ -центры (низкоэнергетические). Наиболее вероятная модель образования $\text{Ce}2$ -центров — взаимодействие $\text{Ce}1$ -центра и диффундирующего $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$ -диполя [354]. Кроме этого, была обнаружена видимая люминесценция в отоженных $\text{CaF}_2\text{-Ce}^{3+}$ и $\text{BaF}_2\text{-Ce}^{3+}$ кристаллах. Видимое излучение приписано сложным кислородно-цериевыми центрами, включающими ион церия и два иона кислорода и анионную вакансию. Такой вид центров может быть сформирован путем взаимодействия $\text{Ce}2$ -центра с $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$ диполем [354]. Широкие полосы видимого излучения сложных центров не показывают никакой структуры. Это может быть объяснено неоднородным уширением полос, которое вызвано разнообразной структурой сложных центров.

Как можно заключить из анализа зависимости спектра люминесценции Ce^{3+} -допированного АБС стекла от длины волны возбуждающего света (Рис.5.17), наблюдаемые два Ce^{3+} -центра (при возбуждении с 266 и 355 нм) также проявляют различную зависимость от концентрации церия. Так, высокоэнергетическое возбуждение приводит к появлению люминесценции с максимумом 372 нм,

наблюдение которой возможно только в образцах с небольшой концентрацией CeO_2 (до 0.39 мол. %) (Рис.5.17а). Увеличение концентрации церия влечет за собой уменьшение интенсивности люминесценции вплоть до полного ее исчезновения (Рис.5.17а).

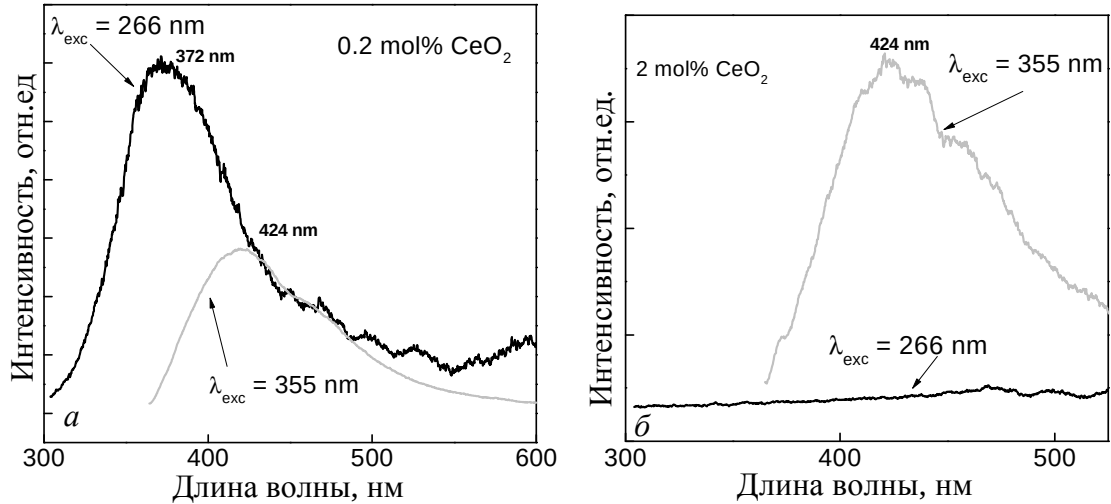


Рис. 5.17. Эволюция спектров излучения АБС стекла, допированного 0.2 — *а* и 2 — *б* мол. % CeO_2 , в зависимости от длины волны возбуждения (ламповое возбуждение).

Вторая полоса, локализованная около 424 нм, наблюдается при низкоэнергетическом возбуждении (Рис.5.17б). Исследование концентрационной зависимости интенсивности длинноволновой (424 нм) люминесценции обнаружило уменьшение интенсивности излучения при увеличении CeO_2 концентрации, однако не до полного исчезновения (Рис.5.18а). Результаты экспериментов, таким образом, подтверждают существование Ce^{3+} двух люминесцентных центров — высокоэнергетического (Ce1) и низкоэнергетического (Ce2), соответствующих различным локальным окружениям иона Ce^{3+} в АБС стекле. Более того, в стеклах с высоким содержанием CeO_2 (2 мол. %) детектируется только излучение Ce2-центров, очевидно, благодаря быстрому переносу энергии с Ce1 на Ce2-центры.

Другой причиной невозникновения излучения высокоэнергетического Ce1-центра в АБС стеклах с достаточно высокой концентрация церия может выступать перенос энергии между двумя Ce1-центрами, приводящий к

концентрационному тушению Ce^{3+} -излучения, как и было обнаружено экспериментально (Рис.5.18б). Второе предположение выглядит более логичным в свете того, что увеличения интенсивности излучения Ce^{3+} -центров в значительно допированных АБС стеклах не наблюдалось.

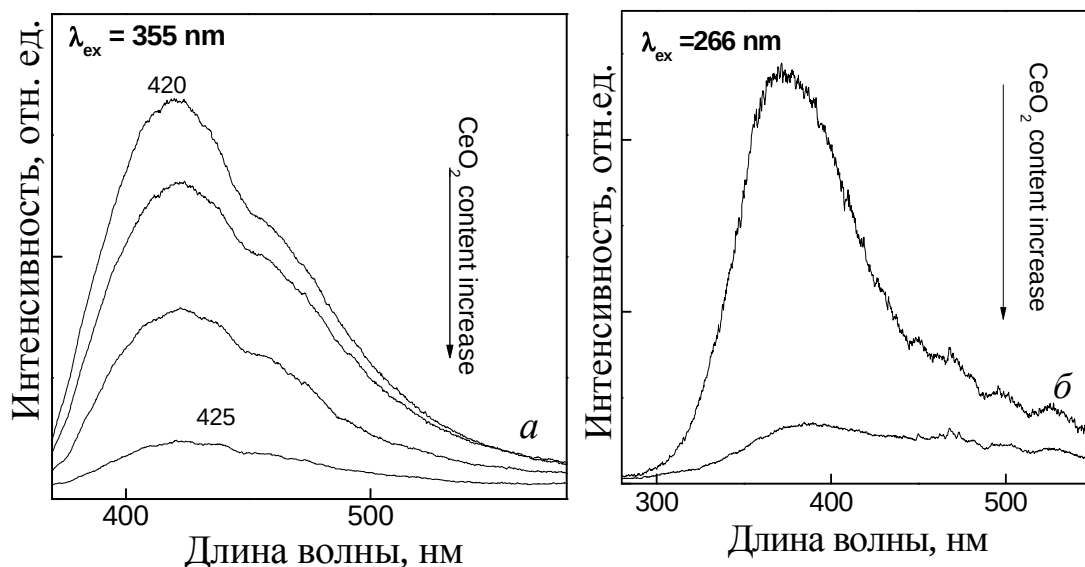


Рис.5.18. Зависимость спектров люминесценции при возбуждении с $\lambda_{\text{воз}} = 355$ — *a* и 266 нм — *б* от концентрации CeO_2 (ламповое возбуждение).

В качестве еще одного аргумента в пользу предположения о том, что ионы Ce^{3+} имеют в структуре АБС стекла два различных локальных окружения, может быть представлено рассмотрение спектра возбуждения Ce^{3+} люминесценции (Рис.5.19). Кривая 1 на Рис.5.19 описывает спектр возбуждения люминесценции 372 нм, в то время как кривая 2 соответствует возбуждению люминесценции 424 нм. Максимумы этих кривых расположены при 316 и 336 нм, соответственно. Однако, расстояние между пиками составляет 1880 cm^{-1} , что опять же не соответствует величине расщепления ^2F уровней (см.выше). На основании полученных данных можно утверждать, что ионы Ce^{3+} в алюмоборосиликатном стекле действительно распределены не менее чем по двум кристаллографическим положениям.

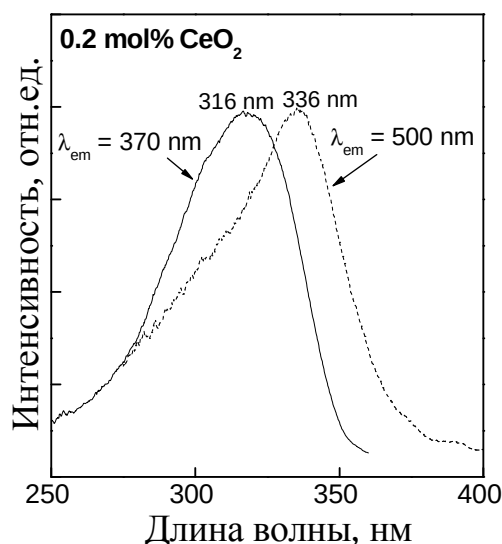


Рис.5.19. Спектры возбуждения люминесценции в полосах $\lambda_{изл} = 370$ и 500 нм (Хе лампа).

б) Лазерное возбуждение

Возбуждение цериевой люминесценции проводилось также с помощью лазерного излучения. В качестве источника использовался Nd:YAG лазер с длинами волн 266 и 355 нм. При наблюдении люминесценции ионов Ce^{3+} было замечено влияние условий измерения на интенсивность, положение и форму полосы излучения. Обнаруженная люминесценция отождествляется с излучением ионов Ce^{3+} , однако, как и в случае лампового возбуждения, при определенных условиях его регистрации возможно детектирование различных цериевых центров (более коротковолновое/короткоживущее или длинноволновое/более долгоживущее). Так, изменение задержки лазерного сигнала при постоянной ширине щели регистрации излучения (ширина щели) 50 мкс приводит к «красному» сдвигу максимума полосы люминесценции, отождествляемое с возможностью детектирования того или иного (или обоих) Ce^{3+} -центра (Рис.5.20).

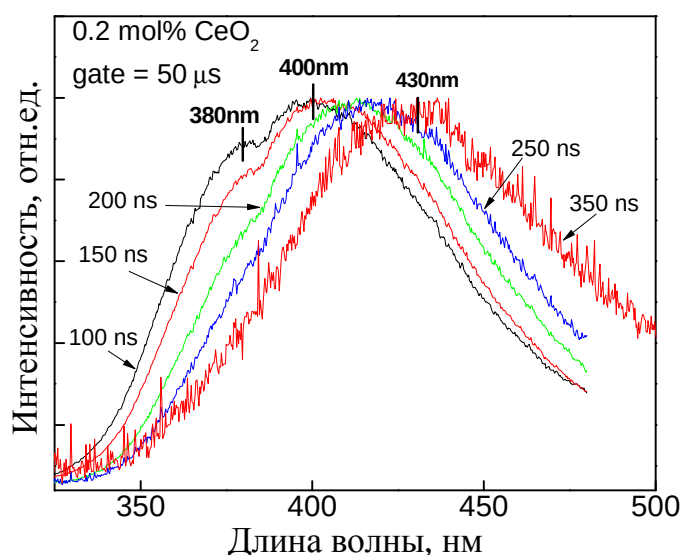


Рис.5.20. Спектры люминесценции 0.2 мол. % Се-допированного АБС стекла при различной задержке лазерного возбуждения (лазер $\lambda_{\text{воз}} = 266 \text{ nm}$).

Действительно, если предположить существование различных центров Ce^{3+} (что мы уже наблюдали при ламповом возбуждении), отличающихся ближайшим окружением, логично предположить существование для них различных времен жизни. Не касаясь сейчас деталей процесса затухания люминесценции, используем некоторые теоретические основы. Пусть имеется три центра с похожими спектральными характеристиками, но различными временами жизни 10 нс, 1 мкс и 1 мс (Рис.4.7.8). При использовании задержки сигнала 10 мкс и ширине затвора 19 мс два первых центра (10 нс и 1 мкс) будут потушены и только более долгоживущее (1 мс) может быть обнаружено, таким образом спектр люминесценции будет представлен излучением именно этого центра. Если мы используем задержку 1 нс (или 0) и ширину затвора 100 нс (или 50 нс) для наблюдения останется только первый центр с коротким временем жизни (10 нс), поскольку остальные два будут находиться в возбужденных состояниях в течение измерения и не могут участвовать в процессе излучения. Далее, если мы используем задержку 100 нс и ширину 10 мкс, первый центр (10 нс) будет уже «потушен» к началу измерения, в то время как третий (1 мс) будет еще находиться в возбужденном состоянии, и результирующий спектр излучения будет представлен вторым центром (1 мкс).

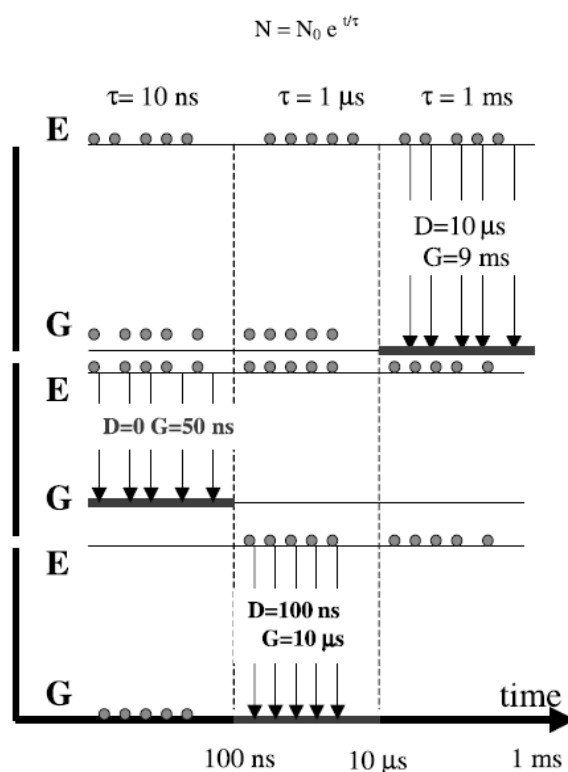


Рис.5.21. Схема одновременного излучения трех центров люминесценции в одном и том же спектральном диапазоне с различным временем жизни

Таким образом, из анализа спектров люминесценции, представленных на Рис.5.21, можно заключить, что более, чем два Ce^{3+} -центра детектируются в исследуемом стекле: при увеличении величины задержки до 350 нс обнаруживается излучение более долгоживущего центра в длинноволновой области спектра (430 нм), в то время как короткоживущие (380 нм и 400 нм) не принимают участия в излучении. То, что наблюдаемые пики (380 нм и 400 нм) не принадлежат одному центру с расщепленным основным уровнем ^{0} определяется малой величиной расщепления 1596 см^{-1} , что не соответствует указанным значениям — $2000\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$. Как видно из Рис.5.22 интенсивность излучения короткоживущих и долгоживущих центров быстро уменьшается при увеличении концентрации CeO_2 только до 0.4 мол. % (Рис.5.22).

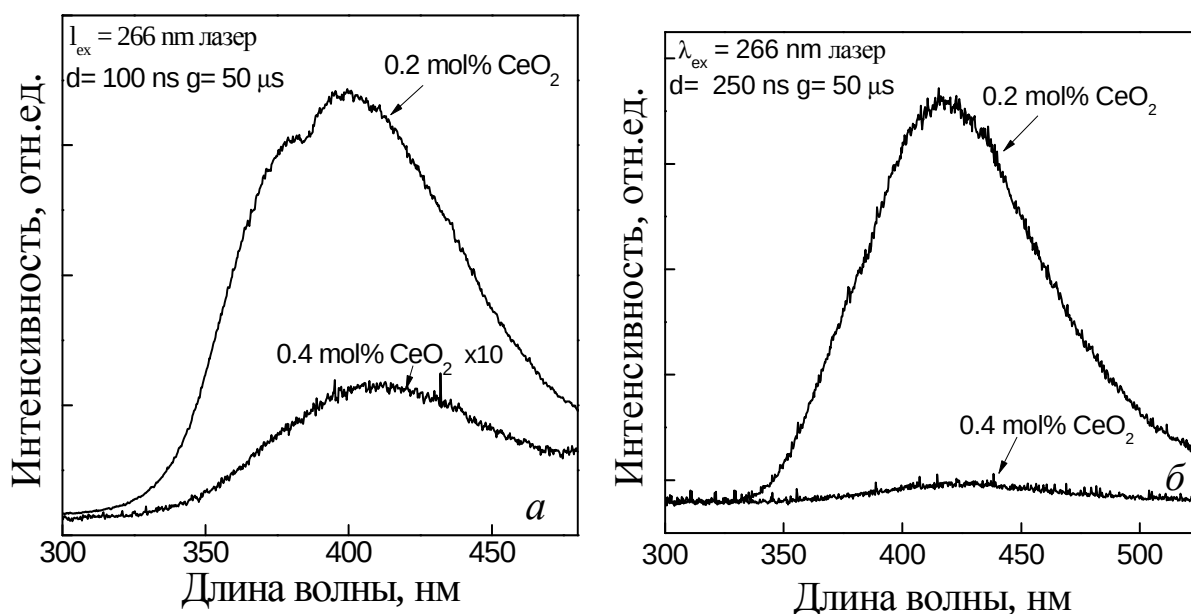


Рис.5.22. Спектры люминесценции Се-допированного АБС стекла: 0.2 мол. % — *а* и 2 мол. % — *б* CeO_2 при различной задержке (*d*) и ширине щели (*g*) (лазер $\lambda_{\text{exc}} = 266$ нм).

Неодим

Известно, что для редкоземельных ионов существуют такие f-f переходы, которые исключительно «чувствительны»³⁷ к изменениям в их локальном окружении. Для иона Nd^{3+} такой переход — с основного $^4\text{I}_{9/2}$ уровня на возбужденные $^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$, соответствующий поглощению в видимой части спектра. Изменение положения максимума, формы и интенсивности полос поглощения позволяет получить информацию о модификациях в структуре его ближайшего окружения, в то время, как характеристики его излучения зависят от локального окружения иона в матрице, поля лигандов вокруг него, силы связей и т.д., т.е. в значительной степени определяются влиянием матрицы, в которую помещены. Так, изменения в оптическом спектре иона Nd^{3+} , соответствующие сверхчувствительным переходам $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$, были обнаружены в Nd^{3+} -допированных алюмоборосиликатных стеклах в зависимости

³⁷ Они носят название *сверхчувствительных переходов* и подчиняются следующим правилам отбора: $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 2$ и $\Delta J \leq 2$ [355].

от концентрации Nd_2O_3 [8] и от соотношения ионов-стекломодификаторов щелочной/щелочно-земельный [317]. В первом случае была предложена следующая модель для окружения иона Nd^{3+} в указанных стеклах. Алюмоборосиликатное стекло рассматривается как сочетание боратного и силикатного окружений. Ионы Nd^{3+} преимущественно располагаются в боратном окружении алюмоборатного расплава: ион Nd^{3+} образует связи со своим окружением из двух тригональных боров (B_{III}) и одного тетрагонального (B_{IV}), где Al_{IV} замещает B_{IV} (Рис.5.23а). Увеличение концентрации ионов Nd^{3+} приводит к размещению избытка ионов Nd^{3+} в силикатном окружении локальной структуры — $\text{Nd}-\text{Q}^3$ и $\text{Nd}-\text{Q}^2$ (Рис.5.23б и в) [8].

В то же время в 7-и оксидном алюмоборосиликатном стекле ($61.81\% \text{SiO}_2 - 3.05\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 8.94\% \text{B}_2\text{O}_3 - 14.41\% \text{Na}_2\text{O} - 6.33\% \text{CaO} - 1.90\% \text{ZrO}_2 - 3.56\% \text{Nd}_2\text{O}_3$ (мол. %)) [317] результаты оптического поглощения и EXAFS спектроскопии показали, что ионы Nd^{3+} имеют тенденцию «навязывать» свое собственное окружение в исследуемых стеклах вне зависимости от природы присутствующего в сетке стекла иона-стекломодификатора. Кроме этого, А. Quintas et al. [317] доказали, что ион Nd^{3+} окружен 7-8 немостиковыми кислородами и отрицательный заряд координационной оболочки компенсируется 2-3 щелочными ионами или 1 щелочным и 1 щелочно-земельным ионами на немостиковый кислород [317].

Наблюдаемое расщепление полос люминесценции отождествляется с штарковским расщеплением $^4\text{F}_{3/2}$ уровня [8,356]. Расщепление $^4\text{F}_{3/2}$ уровня под действием кристаллического поля матрицы, в которую помещается РЗ ион, предполагает изменение в симметрии ближайшего окружения иона Nd^{3+} . Величина штарковского расщепления для перехода $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ была рассчитана (и сопоставлена с экспериментальными данными) в зависимости от композиции стеклянной матрицы, содержащей ионы Nd^{3+} [357].

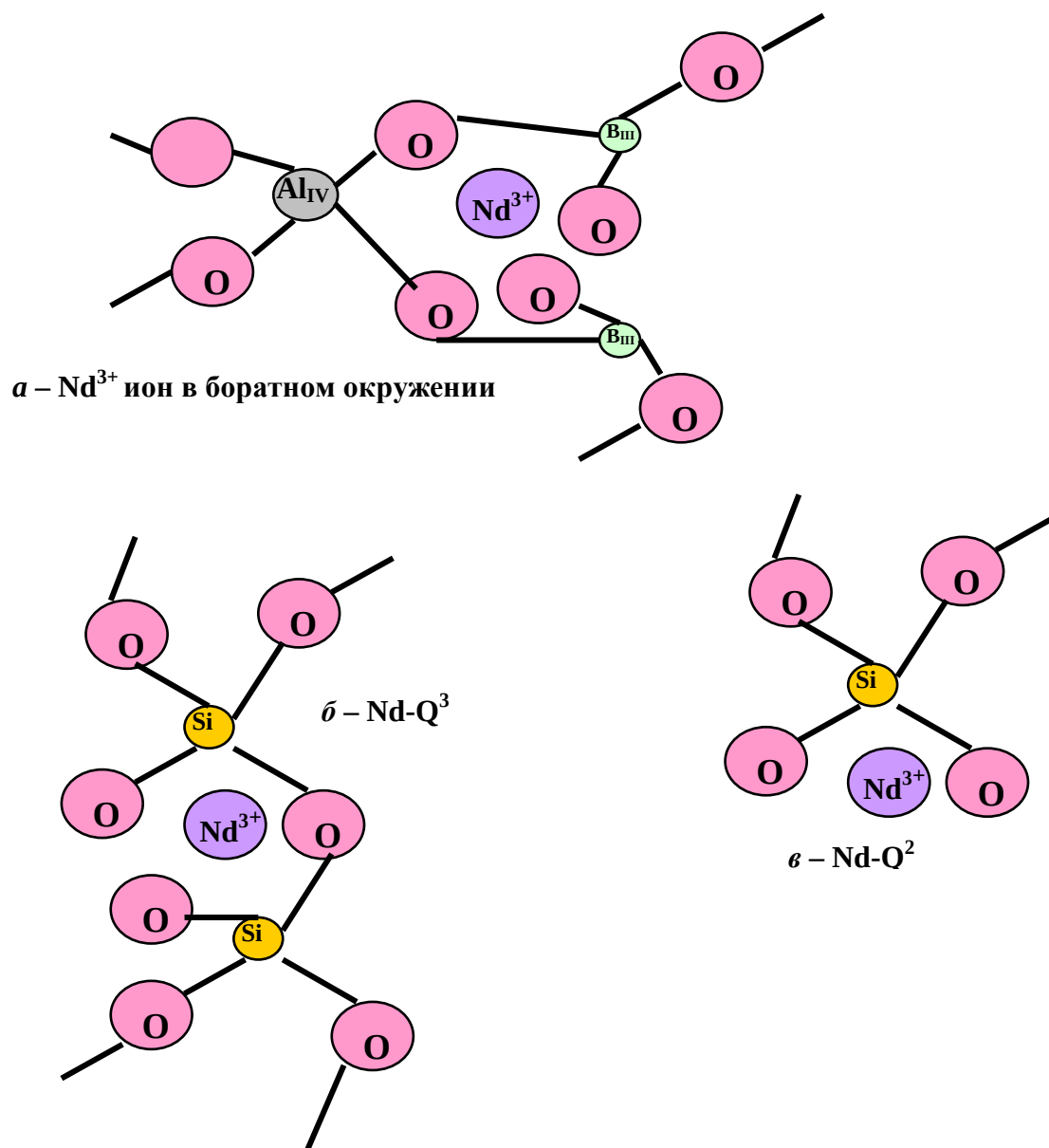


Рис.5.23. Локальная структура окружения иона Nd^{3+} в алюмоборосиликатном стекле согласно представлениям в [8].

В Табл. 5.3 представлены рассчитанные значения штарковского расщепления $^4\text{F}_{3/2}$ уровня для различных стекол в зависимости от присутствия в сетке стекла различных ионов-модификаторов.

Штарковское расщепление $^4F_{3/2}$ уровня в силикатных, боратных и фосфатных стеклах и потенциальная разница (V) между ионами-стеклообразователями и модификаторами[357]

Glass modifiers	Silicate glass		Phosphate glass		Borate glass	
	Potential difference	Stark splitting (cm^{-1})	Potential difference	Stark splitting (cm^{-1})	Potential difference	Stark splitting (cm^{-1})
Cs ⁺	5.777	91.16	8.169	85.36	2.518	102.49
Rb ⁺	5.653	97.79	8.138	90.33	2.451	128.73
K ⁺	5.568	103.87	8.034	91.99	2.4	169.61
Na ⁺	5.19	137.02	7.92	102.76	2.17	171
Li ⁺	4.97	159.12	7.55	110.77	2.055	173.48
Ba ²⁺	3.385	163.26	7.337	111.25	1.107	172.65
Sr ²⁺	3.137	182.32	5.723	122.10	0.951	182.04
Ca ²⁺	2.741	201.38	5.464	129.28	0.704	186.46
Al ³⁺	1.47	212.2	3.555	155.52	0.288	195.56
Ge ⁴⁺	0.672	220.25	1.686	168.5	-0.45	212.53

Как видно из Табл.5.3, величина штарковского расщепления неодинакова для силикатных, фосфатных и боратных стекол, что обусловлено различной симметрией поля лигандов вокруг иона Nd³⁺.

Подобное предположение подтверждается исследованиями поведения ионов Nd³⁺ в алюмоборосиликатных стеклах [8], где распределение ионов Nd³⁺ в матрице стекла рассматривается в терминах разделения на боратное и силикатное окружения. Так, при низких концентрациях ионов Nd³⁺, когда концентрационное соотношение 1Nd/3(B + Al) не выполняется, наблюдается тушение люминесценции, обусловленное уменьшением межатомного расстояния между двумя ионами Nd (хотя они и не делят общий атом кислорода в боратном окружении)³⁸ (Рис. 5.24). При концентрациях ионов Nd³⁺, превышающих соотношение 1Nd /3(B + Al), избыток ионов Nd³⁺ распределяется в силикатном окружении (Nd–Q³, Q³ – Si≡O), приводя к образованию кластеров типа Nd–O–Nd, что далее уменьшает интенсивность люминесценции.

³⁸ В алюмоборатном стекле ионы Nd³⁺ предпочтительнее «растворяются» в боратном окружении; их локальная структура Nd–O имеет сходство с лантан-метаборатной (см Рис.3.2.52), т.е. ион Nd³⁺ связывается с окружающими кислородами от двух тригональных боров (B_{III}) и одного тетрагонального (B_{IV}), где ион B_{IV} может быть замещен ионом Al_{IV} [8].

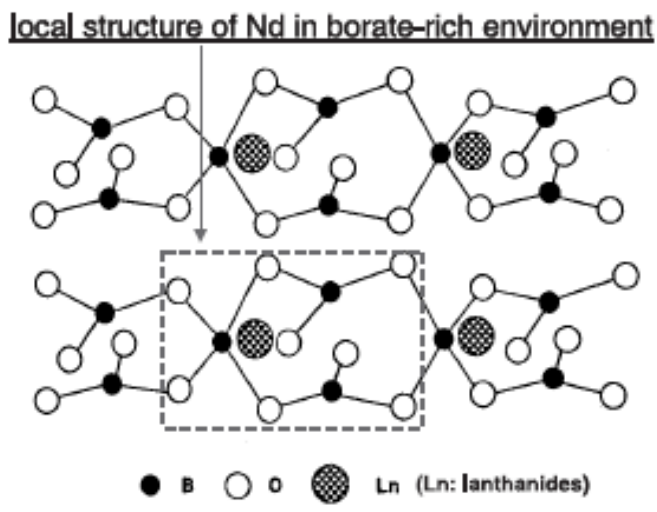


Рис.5.24. Структура локального окружения иона Nd^{3+} в кристаллическом метаборате неодима [8].

Следует заметить, что изменения поля лигандов, окружающих ион Nd^{3+} в АБС стекле находят отражения в оптических спектрах и могут быть рассмотрены с помощью анализа Штарковского расщепления [8]. Как видно из спектров люминесценции облученного Nd^{3+} -допированного АБС стекла (Рис.5.25), ширина и форма линии излучения, приписываемой переходу $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, меняется под действием облучения. Действительно, ширина полосы люминесценции значительно возрастает для доз радиации выше 10^7 Гр (Рис.5.26а).

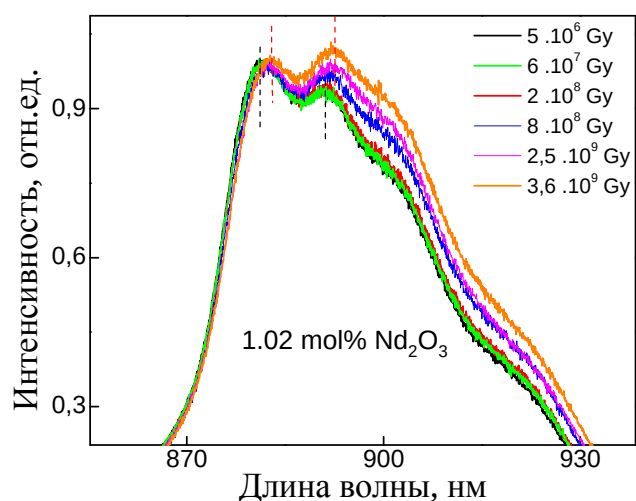


Рис.5.25. Спектры излучения облученного 1.02 мол. % Nd^{3+} -допированного АБС стекла в зависимости от дозы облучения ($\lambda_{\text{в03}}=532$ нм, Nd:YAG лазер).

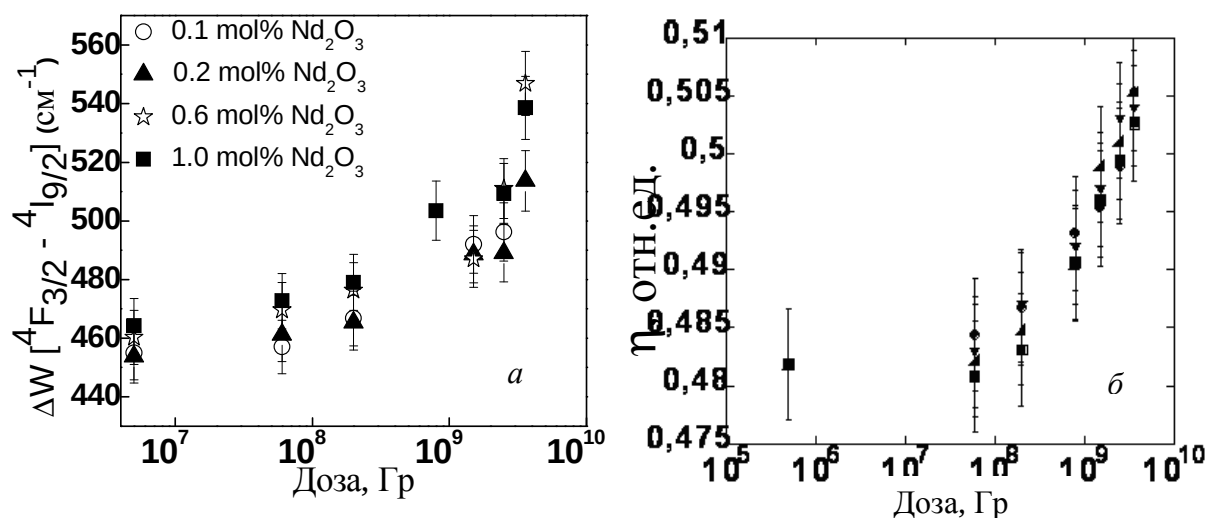


Рис.5.26. Зависимость ширины полосы люминесценции (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) от дозы облучения — а; эволюция соотношения Штарковских компонент (η) перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ с дозой облучения (для всех концентраций Nd₂O₃) — б.

Поскольку в стеклах штарковские компоненты (их положение и форма) недостаточно разделены [8], мы оценили отношение компонент ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ перехода (885 нм) в зависимости от дозы облучения (Рис.5.26б). Как обнаружено, увеличение дозы радиации приводит к росту отношения Штарковских компонент. Подобная тенденция наблюдается для всех исследованных концентраций Nd₂O₃. Было также оценено и Штарковское расщепление указанных компонент и его изменение с увеличением дозы облучения (Рис.5.27). Разложение спектра люминесценции (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) было проведено с помощью функции Гаусса. Результаты моделирования представлены на вставке к Рис. 5.27. Каждый спектр был «подогнан» (аппроксимирован) в диапазоне 850-950 нм с учетом расщепления ${}^4I_{9/2}$ уровня под действием поля окружающих лигандов на 5 компонент (см. выше) без какого-либо ограничения по интенсивности, положения максимума или ширины пиков. Как показано на Рис.5.27, для невысоких доз облучения штарковское расщепление (ΔI_2) флуктуирует около средней величины, анонсируя только небольшие изменения в окружении иона Nd³⁺. Однако, увеличение значения (ΔI_2) становится значительнее для высоких доз радиации (более 10⁸ Гр). Таким образом, можно заключить, что утверждение о

существовании двух различных окружений иона Nd^{3+} в АБС стеклах [8,317] подтверждается нашими люминесцентными экспериментами.

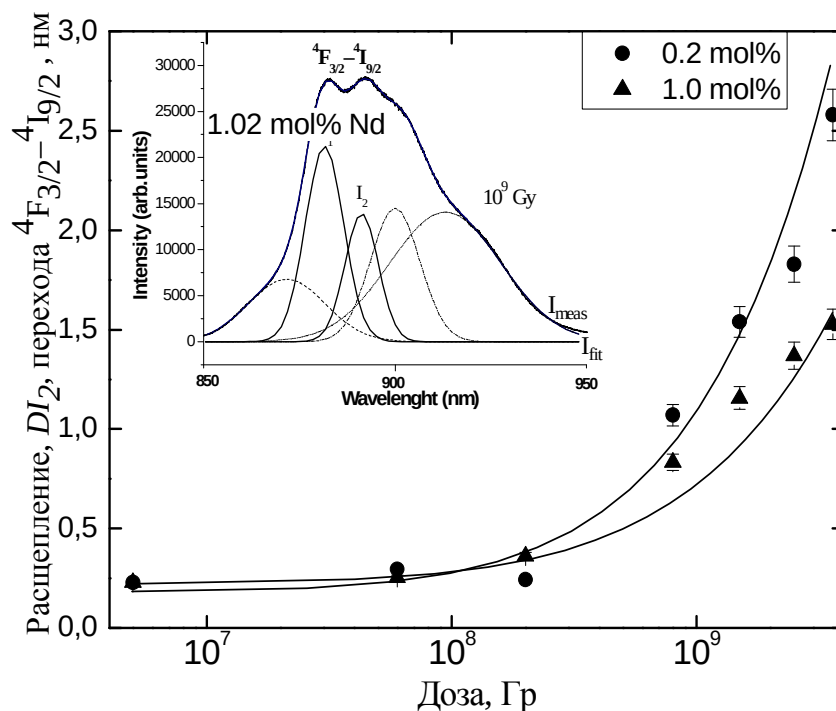


Рис. 5.27. Эволюция энергии Штарковского расщепления (${}^4\text{F}_{3/2}-{}^4\text{I}_{9/2}$) с дозой радиации; на вставке — пример «фиттинга» кривой, характеризующей расщепление для двух концентраций Nd_2O_3

В оксидных стеклах тип (мостиковый или немостиковый), число и расположение ионов кислорода является определяющим фактором для формы спектроскопической полосы [316]. Сравнение формы полосы люминесценции, соответствующей переходу ${}^4\text{F}_{3/2}-{}^4\text{I}_{9/2}$ в ионе Nd^{3+} для различных концентраций Nd_2O_3 и доз облучения продемонстрировало увеличение ширины полосы излучения, а также бóльшую величину Штарковского расщепления в обоих случаях (Рис.5.26), что может быть обусловлено только модификациями локального окружения вокруг иона Nd^{3+} (в терминах симметрии и координационного числа), а также различной силой поля окружающих ион Nd^{3+} лигандов. В кристаллическом поле симметрии ниже кубической основной ${}^4\text{I}_{9/2}$ уровень иона Nd^{3+} расщепляется на пять Крамерсовых дублетов, однако, если сила поля больше — все пять дублетов могут быть рассмотрены независимо,

указывая, в свою очередь, на изменения в локальном окружении иона (симметрия и координационное число).

Принимая во внимание тот факт, что РЗ ионы относятся к категории «промежуточных» ионов при построении «сетки» (структуры) стекла, а их положение в структуре стекла определяется силой поля локального окружения, координационным числом и энергией связи, следует отметить, что действие радиации приводит к увеличению силы поля окружающих лигандов (увеличение Штарковского расщепления), соответствующее повышению симметрии локального окружения иона Nd^{3+} . Подобный результат не является неожиданным, т.к. для ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} , находящихся в структуре АБС стекла мы действительно обнаружили два типа различных положений этих ионов в терминах локального окружения — высоко- и низкосимметричного (подверженных сильному и слабому полю окружающих лигандов, соответственно) [15,265]. Кроме того, согласно данным Мессбауэровской спектроскопии, ион Nd^{3+} в лазерных фосфатных стеклах является стеклообразователем с C_{3h} или D_{3h} точечной симметрией [358].

Таким образом, если в необлученных стеклах, допированных ионами Nd^{3+} , методом EXAFS-спектроскопии было обнаружено слабое разупорядочение координационной оболочки кислорода, а координационное окружение — состоящим из 8-9 немостиковых кислорода [316], то действие радиации, по-видимому, проявляется в изменении числа окружающих лигандов и, очевидно, приводит к понижению координационного числа (т.е. к уменьшению числа немостиковых кислорода). Изменение локального окружения РЗ иона связано, как кажется, с эффектом увеличения полимеризации АБС стекла. Вопрос о том, как именно изменяется Nd^{3+} окружение в АБС стекле под действием радиации остается пока открытым, что не в последнюю очередь связано со способностью данного РЗ иона «диктовать» свое собственное положение (в терминах локального окружения) в стекле [316,317].

Основные выводы

При помощи анализа спектров люминесценции и ЭПР, а также исследования кинетики затухания свечения были изучены модификации локального окружения РЗ ионов ($PZ=Sm, Gd, Eu, Ce$ и Nd) в алюмоборосиликатном стекле в зависимости от концентрации допанта и дозы ионизирующего излучения. Было продемонстрировано, что РЗ ионы локализуются в различных позициях в алюмоборосиликатном стекле, различающихся величиной кристаллического поля, силой связи и симметрией окружающих лигандов. Воздействие облучения приводит не только к изменению зарядового состояния РЗ ионов, но и к их перераспределению между различными положениями в АБС матрице.

Полученные данные подтверждают заключение о том, что РЗ ионы в стеклах «навязывают» свое окружение. Так, для ионов Ce^{3+} обнаружено не менее двух положений в АБС стекле. Зависимость положения пиков люминесценции Ce^{3+} -центров от длины волны возбуждающего света — получение перестраиваемой люминесценции — существенно расширяют возможности применения оксидных стекол в приборах квантовой электроники в качестве оптически активных слоев для фотоэлектрического модуля.

Поскольку композиция стекла, и, следовательно, его структура влияют на растворимость ионов Nd в матрице, знание локального окружения этого иона поможет в понимании процессов выщелачивания, а значит долгосрочной стабильности стекла под действием ионизирующей радиации.

Локальное окружение РЗ иона и его эволюция под действием радиации — ключевой момент в оценке предлагаемых стекол для радиоактивных отходов. Gd -допированные АБС стекла, в этом смысле, представляются наиболее стабильной матрицей, так как действие облучения приводит к увеличению положений высокой симметрии, обнаруженных при исследовании спектров ЭПР, а значит, к упрочнению химических связей в алюмоборосиликатном стекле.

ГЛАВА VI. ВЛИЯНИЕ СОДОПАНТОВ РЗ ИОНОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА АБС СТЕКЛА

Недавние исследования, проведенные нашей группой с целью изучения влияния ионизирующего излучения на микроструктуру многокомпонентного алюмоборосиликатного стекла, допированного редкоземельными элементами, показали, что данная стеклянная матрица является радиационно-стойким материалом: увеличение концентрации РЗ-допантов ограничивает и микроструктурные модификации, и процесс образования радиационных дефектов (см. Гл. 4). Наблюдаемая эволюция проявляется с большей эффективностью для поливалентных РЗ элементов (Sm, Eu и Ce). В то же время известно, что при введении ионов Gd и Nd алюмоборосиликатные стекла менее подвержены радиационному окрашиванию по сравнению с введением РЗ ионов переменной валентности. В связи с этим было интересно выяснить влияние присутствия двух типов РЗ-допантов на структуру и оптические характеристики алюмоборосиликатной матрицы. Как было показано ранее [15,265], ионы Gd^{3+} и Eu^{2+} , могут быть легко обнаружены с помощью техники ЭПР: интенсивный парамагнитный сигнал наблюдается при комнатной температуре. Ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} [265,278], как и ионы Sm^{3+} и Sm^{2+} [17,21,302], активно проявляются в люминесцентных измерениях, поскольку имеют высокую эффективность излучения, возбуждаемого в видимой — ионы Eu^{2+} и Sm^{3+} —, а также в ближней красной — ионы Eu^{3+} и Sm^{2+} областях спектра [17,21,265,278]. В связи с этим содопирование РЗ ионами, по-видимому, представляет собой информативный способ наблюдения радиационно-наведенных изменений в структуре АБС стекла и зарядовых состояний РЗ ионов.

В данной главе представлены первые результаты комплексного исследования РЗ-содопированных алюмоборосиликатных стекол ($РЗ=Sm, Gd$ и Sm, Eu) с целью поиска условий синтеза, позволяющих получить материалы, обладающие повышенной радиационно-оптической устойчивостью.

6.1. Влияние содопирования (Sm, Gd ионы) на структурные модификации АБС стекла

В процессе поиска литературных данных была найдена только несколько работ, в которых обсуждаются оптические свойства стекол, допированных одновременно ионами Gd^{3+} и Sm^{3+} [144,359]. Согласно проведенному спектроскопическому исследованию между ионами Gd^{3+} и Sm^{3+} наблюдается безызлучательный перенос энергии, о чем свидетельствуют как появление в спектре возбуждения люминесценции Sm^{3+} - Gd^{3+} -допированного стекла полосы 273 нм, принадлежащей переходу $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ иона Gd^{3+} , так и зависимость времени затухания Gd^{3+} люминесценции от концентрации ионов Sm^{3+} . Кроме того, концентрационное тушение, присущее стеклам, допированным одними только ионами Sm^{3+} , и происходящее благодаря кросс-релаксации $((Sm^{3+} ^4G_{5/2})^* + (Sm^{3+} ^6H_{5/2}) \rightarrow 2(Sm^{3+} ^6F_{9/2}))$, слегка подавляется присутствием ионов Gd^{3+} , которые препятствуют агрегации Sm^{3+} ионов, увеличивая расстояние между ними и уменьшая, тем самым, кросс-релаксационную передачу энергии. В заключение указывается, что безызлучательный перенос энергии в Sm^{3+} - Gd^{3+} -допированном боратном стекле, происходящий между мультиплетами ^6P_J иона Gd^{3+} и мультиплетами ^4P_J иона Sm^{3+} (Рис.6.1.1), осуществляется при помощи фононов стекла, диполь-дипольного характера. Концентрация ионов Sm^{3+} при этом не оказывает влияния на механизм переноса энергии. Однако вопрос об изменениях интенсивности люминесценции одного иона в присутствии другого, как и микроструктурные изменения не обсуждается. В связи с этим, проведенный нами анализ влияния РЗ содопантов на структурные модификации АБС стекла, возникающие вследствие действия β -радиации, представляет большую ценность с точки зрения новизны полученных результатов.

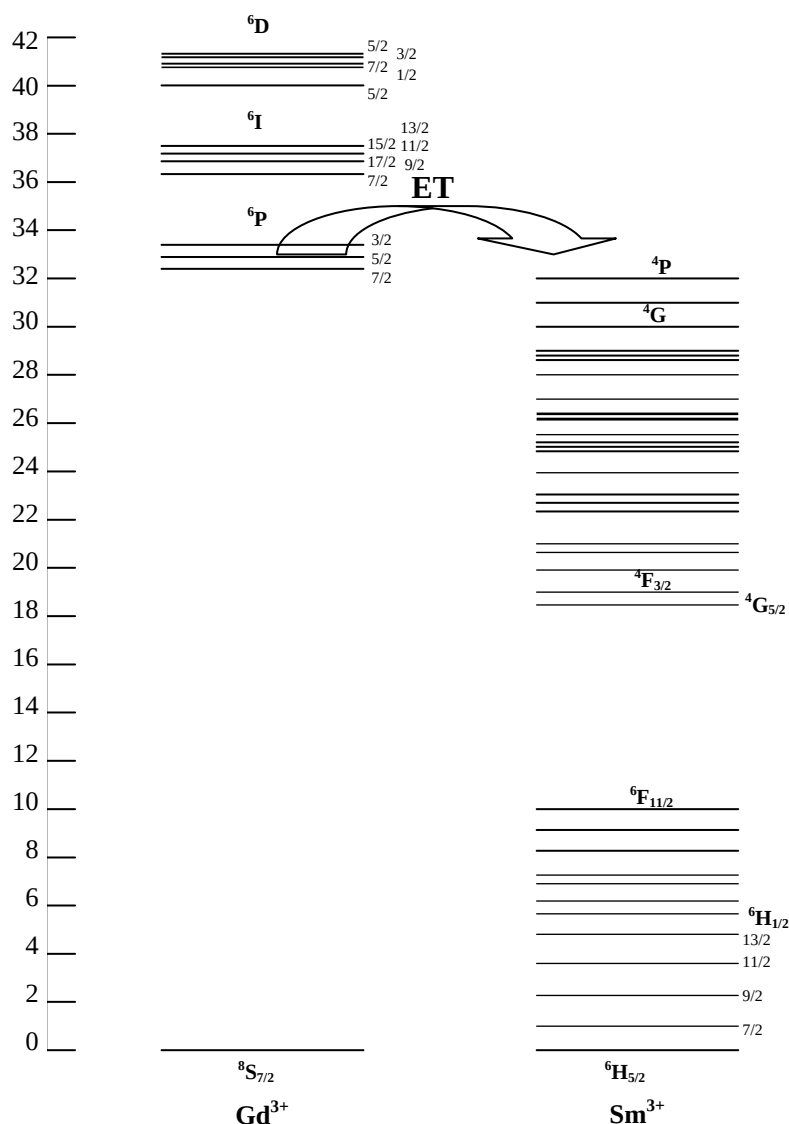


Рис. 6.1.1. Схематическая диаграмма энергетических уровней для Sm^{3+} - Gd^{3+} -допированной матрицы (согласно [359]).

6.1.1. ЭПР спектры

Спектры ЭПР АБС стекла, допированного ионами Sm^{3+} и Gd^{3+} , в пропорциях Sm/Gd 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1 и маркированные, соответственно, как SGa, SGb, SGc, практически не отличаются от типичного для Gd^{3+} -допированных стекол (SGg) [18] парамагнитного сигнала, приписываемого двум положениям гадолиния в аморфной структуре — высоко- $\text{Gd}_{[n<6]}^{3+}$ и низкосимметричного $\text{Gd}_{[n>6]}^{3+}$: линии ЭПР при $g \sim 4.8$ и при $g \sim 2.0, 2.8$ и 6.0, соответственно (Рис.6.1.2).

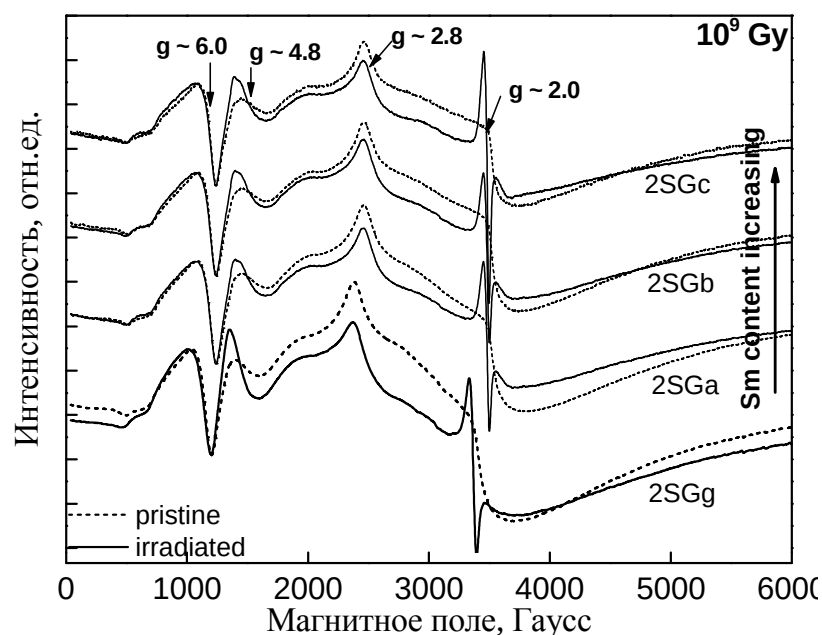


Рис.6.1.2. Эволюция спектров ЭПР 0.34 мол. % Sm-,Gd-допированного АБС стекла с увеличением концентрации иона Sm.

Как и в случае присутствия только ионов гадолиния в структуре АБС стекла, радиационно-стимулированными модификациями являются изменения количества положений $Gd_{[n<6]}^{3+}$, и возникновение радиационных дефектов ($g \sim 2.0$).

Исследование соотношения положений $Gd_{[n<6]}^{3+}$ и $Gd_{[n>6]}^{3+}$ в структуре АБС стекла для двух РЗ концентраций (0.17 и 0.34 мол. %) в зависимости от молярного отношения Sm/Gd обнаружило нелинейный характер: увеличение пропорции Gd в общей концентрации РЗ ионов приводит сначала к уменьшению количества $Gd_{[n<6]}^{3+}$, проходя через минимум, а затем увеличивается, достигая максимума при 100%-х концентрациях гадолиния в АБС стеклах допированных исключительно Gd_2O_3 (Рис.6.1.3а). Наблюдаемая тенденция более ярко выражена для облученных образцов. Напротив, в Gd-допированном АБС стекле относительное количество ионов Gd^{3+} , локализованных в позициях стеклообразователя уменьшается с ростом концентрации гадолиния как в случае необлученного, так и для облученного стекла (Рис.6.1.3б). Таким образом, можно заключить, что одновременное допирование ионами Sm и Gd воздействует на изменение локального окружения иона гадолиния.

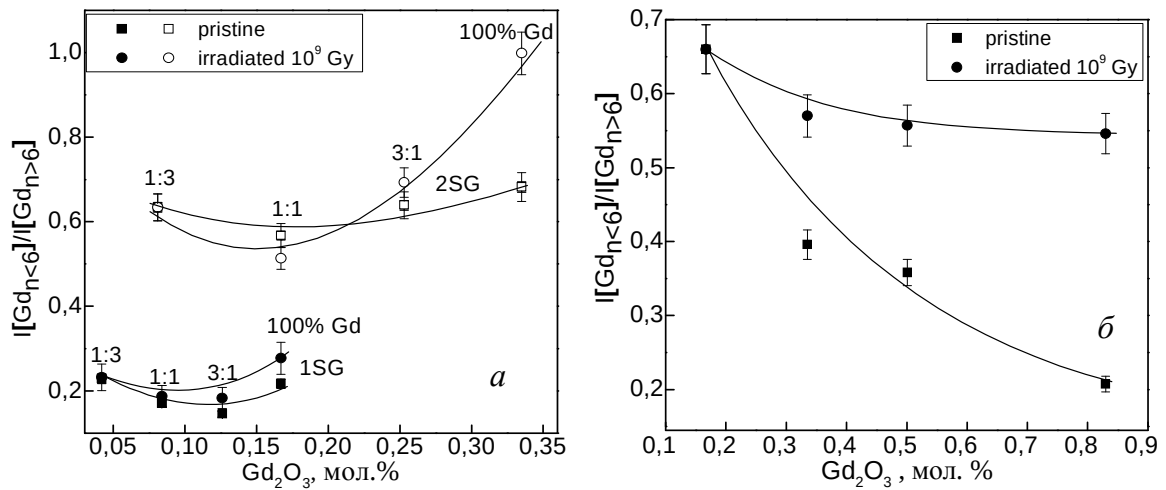


Рис. 6.1.3. Относительное количество Gd^{3+} ионов, занимающих положения стеклообразователей в АБС стекле как функция Gd_2O_3 концентрации для Sm,Gd-содопированного — *а* и Gd-допированного стекла — *б*.

6.1.2. Эволюция радиационно-наведенных дефектов

На Рис.6.1.4а представлены спектры ЭПР, соответствующие радиационным дефектам в АБС стеклах, допированных различными РЗ ионами. Как уже обсуждалось [2], спектр ЭПР радиационных дефектов представляет собой сумму вкладов сигналов нескольких парамагнитных центров, наибольший из которых дают бор-кислородно-дырочные центры (ВОНС) ($\equiv B-O^\cdot$). Как видно из Рис.6.1.4а, наблюдается некоторая эволюция спектра ЭПР в зависимости от химической композиции стекла (точнее, от того, какой РЗ допант используется в качестве добавки к основному составу).

В частности, добавки Sm, Nd и Ce ионов меняют форму суммарной полосы ЭПР и интенсивности между отдельными составляющими сигнала, в то время, как парамагнитный резонанс в Gd-допированном стекле обнаруживает абсолютно «неразрешенную» структуру. Проведенный анализ ЭПР спектра, отождествляемого с радиационными дефектами АБС стекла, обнаружил эволюцию структуры сигнала ЭПР в зависимости от соотношения между содопантами Sm/Gd (Рис.6.1.4б и в):

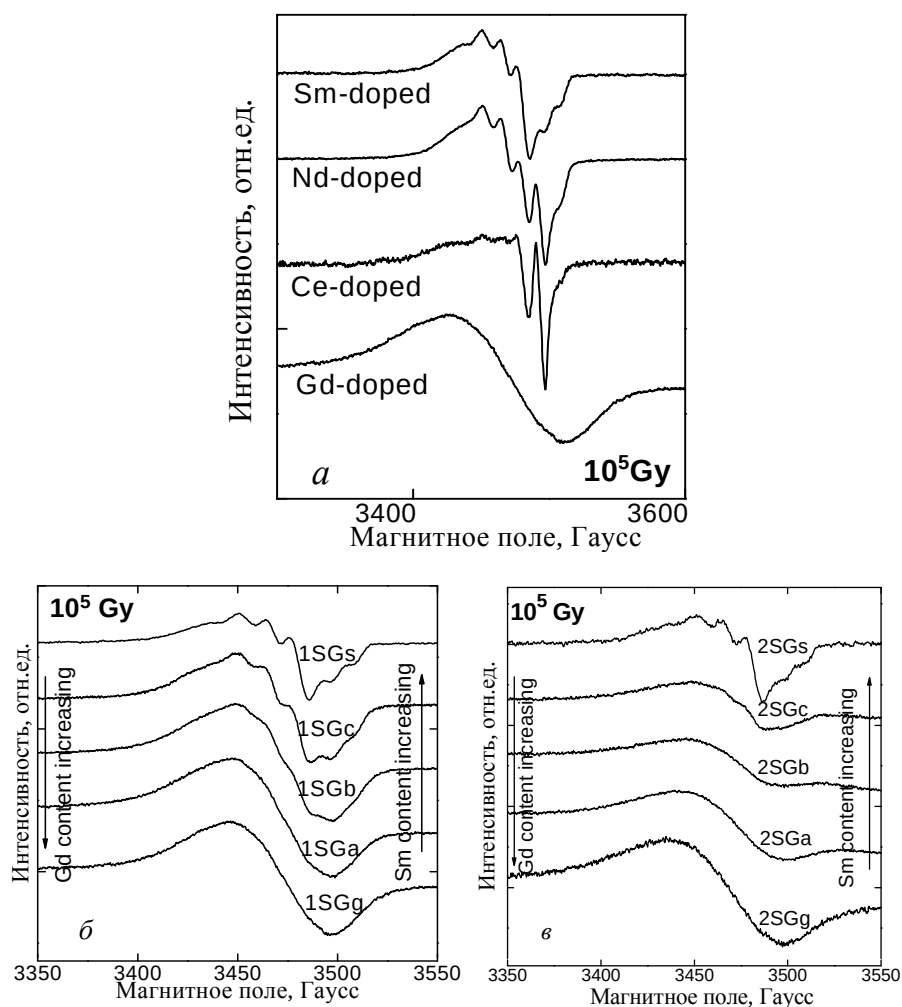


Рис.6.1.4. Эволюция спектров ЭПР радиационных дефектов ($g \sim 2$) для различных РЗ добавок (1 мас. %) — а; для Sm-,Gd-содопированных АБС стекол при увеличении концентрации ионов Sm — б, в.

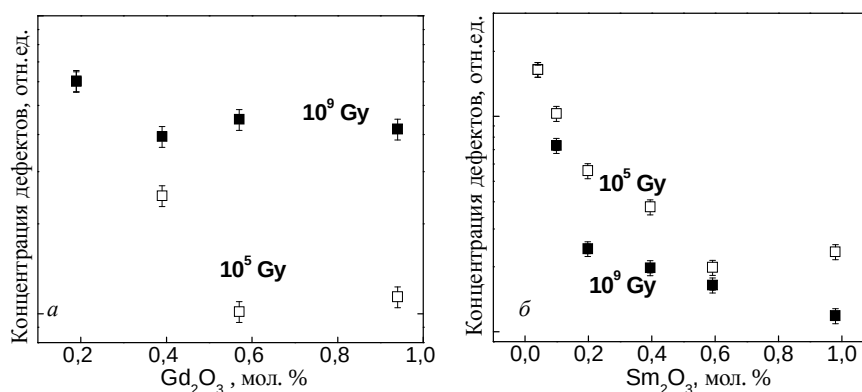
увеличение фракционной части самария приводит к появлению сверхтонкой структуры сигнала, соответствующей ВОНС дефектам. Как видно (Рис.6.1.4б и в), структура дефектов различима даже при достаточно низком содержании Sm_2O_3 в содопированном ряду 1SG (0.17 мол. % (1 мас. %) общей концентрации РЗ ионов) (см. 1SGb образец). Однако, возможность обнаружить структуру понижается с увеличением общей концентрации РЗ ионов до 0.34 мол. % (т.е. для образцов ряда 2SG) — отчетливая структура наблюдается лишь для образцов с относительным содержанием ионов самария 3:1 (т.е. 2SGc образец).

Кроме этого, была также произведена оценка общего количества радиационных дефектов для всех пропорций Sm/Gd в обоих рядах 1SG и 2SG.

Известно, что добавки РЗ ионов (в бóльшей или мéньшей степени) приводят к уменьшению числа дефектов АБС стекла, наведенных радиацией (Рис.6.1.5а,б). Однако, как было замечено в случае допирования парой РЗ ионов, уменьшение концентрации дефектов носит нелинейный характер (Рис.6.1.5в).

6.1.3. Спектры комбинационного рассеяния

Отмечая структурные модификации под действием ионизирующей радиации, наблюдаемые в АБС стекле, допированном парой РЗ ионов (Sm и Gd) следует сказать, что обнаруженные изменения в структуре стекла идентичны найденным ранее в облученных как недопированных, так и в ПМ-и РЗ-допированных (Гл.3 и 4) АБС стеклах. Так, как видно из представленных на Рис.6.1.6 комбинационного рассеяния в содопированных стеклах при облучении с 10^9 Гр также наблюдается сдвиг полосы, приписываемой Si-O-Si колебательной моде изгиба (460 см^{-1}). Кроме этого, уменьшение Q^2 -группы (1000 см^{-1}) по отношению Q^3 (1100 см^{-1}) тоже типично для АБС стекол (как допированных, так и недопированных) [15,21,3]. В то же время значительное перекрывание Рамановских пиков Q^2 и Q^3 групп с полосами интенсивной самариевой люминесценции не позволяет провести количественный анализ соотношения между Q^2 и Q^3 группами также как других модификаций в спектре, наблюдаемом после 1100 см^{-1} (Рис.6.1.6).



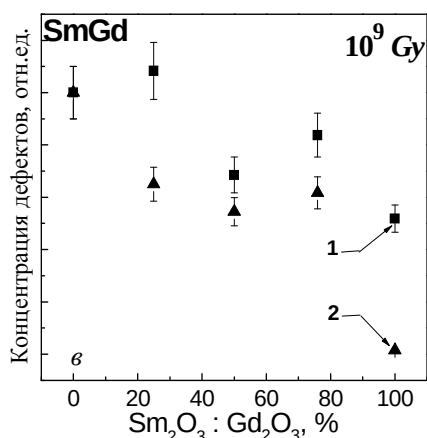


Рис.6.1.5. Концентрация дефектов для Gd- или Sm-допированного АБС стекла как функция PZ_2O_3 концентрации — *a, б* и в зависимости от соотношения оксидов самария и гадолиния — *в* (для их общей концентрации 1 мас. % — 1 и 2 мас. % — 2).

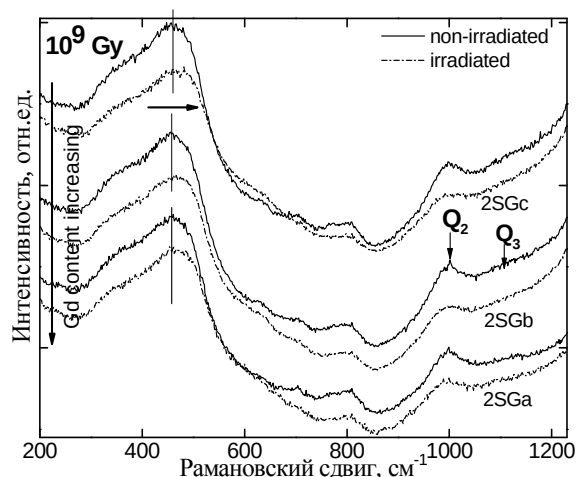


Рис.6.1.6. Спектры комбинационного рассеяния для 0.34 мол. % Sm,Gd-содопированного АБС стекла в зависимости от увеличения концентрации Sm в соотношении Sm/Gd.

Однако, возможно оценить величину Si-O-Si колебательных мод изгиба (460 см^{-1}) сдвига в зависимости от относительной пропорции Gd_2O_3 , которая, вполне очевидно, проявляет нелинейный характер (Рис.6.1.7а). Напротив, зависимость этой величины от концентрации PЗ иона в случае монодопирования проявляется отличным образом (Рис.6.1.7б).

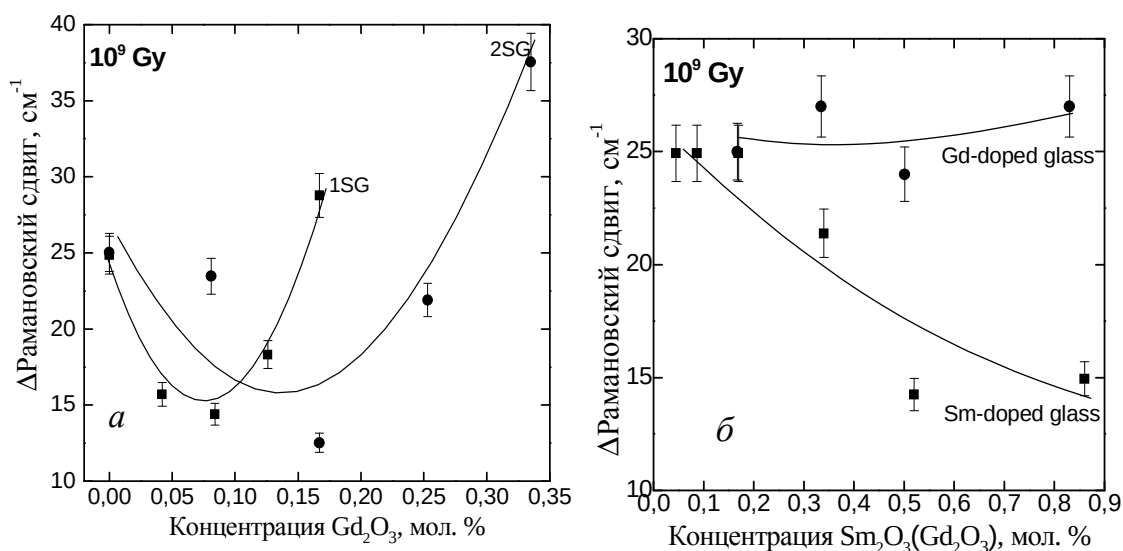


Рис.6.1.7. Величина сдвига Si-O-Si колебательной моды кручения (изгиба) для 0.17 и 0.34 мол. % Sm,Gd-содопированного АБС стекла в зависимости от содержания Gd_2O_3 в соотношении Sm/Gd — а; для монодопированного АБС стекла в зависимости от РЗ концентрации — б.

6.1.4. Спектроскопическое исследование

Спектры излучения, наблюдаемые для содопированных АБС стекол после воздействия β -облучения показаны на вставке к Рис.6.1.8. Мы обнаружили, что внедрение ионов гадолиния никак не отражается на интенсивности люминесценции ни Sm^{3+} , ни Sm^{2+} ионов. Также, не наблюдается четкой и понятной зависимости для относительного соотношения Sm^{2+} (Рис.6.1.8). Более того, спектры люминесценции Sm-,Gd-содопированных АБС стекол не обнаруживают никаких отличий по сравнению со спектрами Sm-[17,21] и Gd-монодопированных образцов [183].

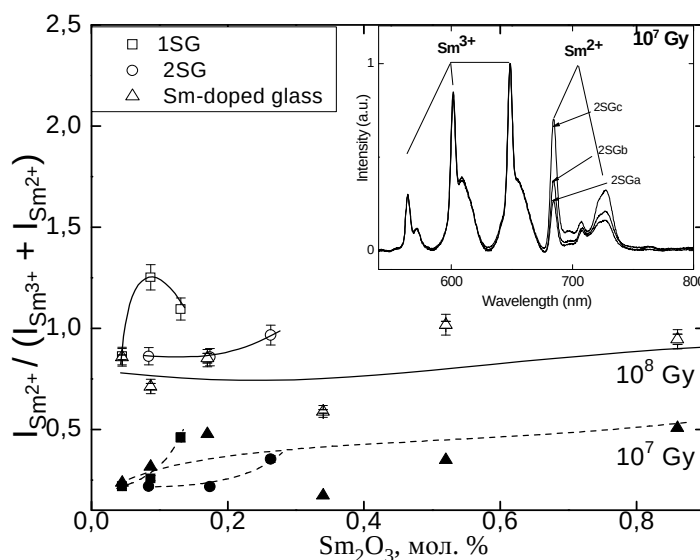


Рис. 6.1.8. Зависимость относительного соотношения ионов Sm^{2+} от пропорции Sm/Gd в сравнении с 0.17 мол. % Sm-монодопированным АБС стеклом для двух доз облучения: 10^7 и 10^8 Гр. На вставке — спектры люминесценции 0.34 мол. % Sm-,Gd-содопированного облученного АБС стекла ($\lambda_{\text{воз}}=532$ нм Nd:YAG лазер).

Тем не менее, при лазерном возбуждении с 355 нм (третья гармоника Nd:YAG лазера) в спектрах люминесценции Sm-,Gd-содопированного АБС стекла наблюдаются полосы излучения, связанные как с переходами в ионах Sm^{3+} , так и типичное излучение, присущее переходу ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} (Рис.6.1.9). Однако характерное излучение при 312 нм ионов гадолиния в АБС стекле наблюдается и в случае монодопирования [183], что обусловлено двухфотонным поглощением при лазерном возбуждении. Поскольку интенсивность люминесценции для обоих содопантов не изменяется в зависимости от присутствия добавки другого РЗ иона (Рис.6.1.10), а зависит, по-видимому, лишь от собственной концентрации, перенос энергии между данными РЗ элементами (оговоримся, в исследуемом диапазоне концентраций в соотношении Sm/Gd) вызывает сомнения. Также не имеет смысла обсуждать влияние содопирования на концентрационное тушение (опять же по причине малости величины концентраций ионов как Sm, так и Gd в пропорции Sm/Gd).

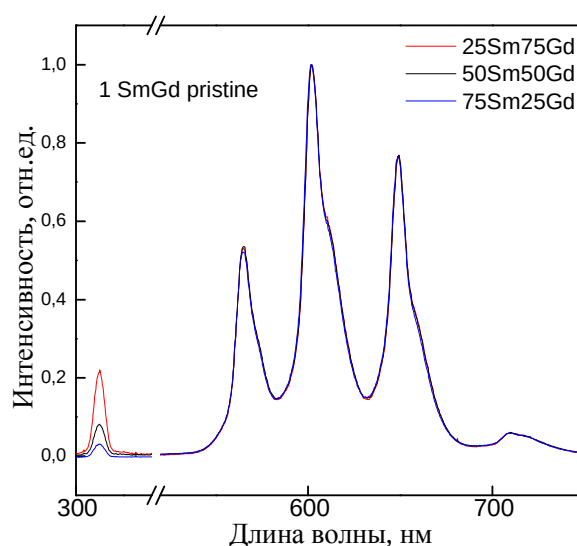


Рис.6.1.9. Спектры люминесценции Sm,Gd-содопированного АБС стекла (возбуждение Nd:YAG лазером $\lambda_{\text{воз}} = 355$ нм).

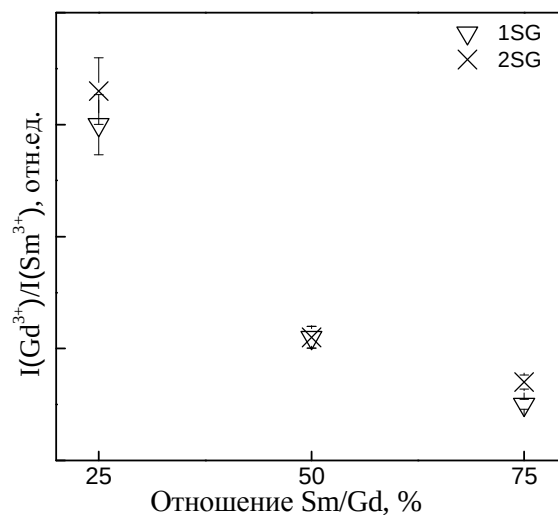


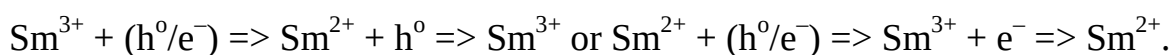
Рис. 6.1.10. Зависимость интенсивности люминесценции ионов Gd^{3+} при увеличении пропорции ионов самария в двух сериях (1SG и 2SG) содопированных стекол.

Переходя к обсуждению полученных результатов, следует напомнить, что структурные модификации, наведенные ионизирующей радиацией в АБС стекле, допированном РЗ элементами, коррелируют как с его химической природой, так и их концентрацией, содержащейся в структуре стекла (см. Гл. 4). Было установлено, что микроизменения в стекольной матрице (а именно, уменьшение среднего угла связи Si–O–Si, миграция ионов натрия и увеличение полимеризации

матрицы, а также образование радиационных дефектов) могут быть связаны с относительной стабильностью окислительно-восстановительного состояния РЗ иона. Однако, как показали представленные в данном параграфе результаты, монодопированные и содопированные АБС стекла обнаружили абсолютно разное поведение под воздействием ионизирующего излучения. Принимая во внимание различную способность РЗ ионов к восстановлению (ион Sm является ионом переменной валентности и может быть достаточно легко восстановлен при облучении, в то время, как ион Gd стабилен только в одном зарядовом состоянии), можно было бы предположить, что «смешивание» этих двух РЗ допантов должно приводить к монотонно возрастающим (или убывающим) зависимостям структурных модификаций и количества радиационных дефектов от их концентраций в соотношении Sm/Gd. В действительности, для обеих серий АБС стекла (1SG и 2SG) изменения локального окружения тона Gd^{3+} (относительное количество ионов в положениях высокой симметрии с $n < 6$ (стеклообразователей) $Gd_{n<6}/Gd_{n>6}$) является нелинейной функцией концентрации Gd в соотношении Sm/Gd, проходящей через минимум (Рис.6.1.3а). Как видно (Рис.6.1.3б), для монодопированных АБС стекол число ионов Gd^{3+} , занимающих положения стеклообразователей, монотонно убывает при увеличении гадолиниевой концентрации. Очевидно, что подобное поведение гадолиния в содопированных стеклах обусловлено присутствием ионов самария: думается, что ионы самария принимают участие в перестройке ближайшего окружения иона Gd^{3+} , «позволяя» ему тем самым занимать преимущественно положения стеклообразователей при увеличении концентрации Gd_2O_3 . Однако это предположение не объясняет появление «критической» точки (точки минимума) в зависимостях для обеих серий АБС стекол. Таким образом, четкого представления механизма воздействия РЗ-содопанта до настоящего момента не найдено.

Отсутствие «разрешенной» структуры полосы ЭПР, принадлежащей радиационным дефектам (ВОНС) и ее эволюция в ряду РЗ элементов (Рис.6.1.4а) еще раз подтверждает гипотезу о преимущественной локализации ионов

гадолиния в боратном окружении (данное предположение подтверждается также данными Рамановской спектроскопии [201]) (см. §4.4). Уширение и отсутствие структуры обусловлено не только расположением гадолиния вблизи ионов бора, но и наличием его взаимодействия с дефектами (дырки, захваченные на кислородах, связанных с бором) диполь-дипольного характера. По мере «разбавления» структуры стекла ионами самария, ионы гадолиния пространственно разделяются с дефектами, о чем говорит появление типичной структуры сигнала ЭПР в ряду 1SG и 2SG содопированных АБС стекол (Рис.6.1.4б и в). Следует также отметить, что количество радиационных дефектов зависит от концентрационного соотношения Sm/Gd и обнаруживает нелинейный характер при небольших дозах радиации (10^5 Гр) (Рис.6.1.5а) по сравнению с монодопированными образцами (Рис.6.1.5б). Более того, эффект «нелинейности» имеет тенденцию исчезать при переходе к высоким дозам облучения (10^9 Гр). Появление максимума в зависимости при соотношении Sm/Gd как 1:3 может быть связано с тем, что, во-первых, эффективность образования радиационных дефектов для меньших концентраций РЗ ионов выше (см. Рис. 6.1.5б). Во-вторых, этот максимум соответствует наименьшему концентрационному вкладу ионов самария в соотношение Sm/Gd (25%). Кроме того, при малых дозах облучения — 10^5 Гр — невысока степень окислительно-восстановительных процессов, обуславливающая уменьшение числа дефектов благодаря захвату электронно-дырочных пар на двух зарядовых состояниях иона Sm (см. §4.1):



Нелинейная зависимость количества радиационных дефектов от соотношений между щелочными ионами Na/Li или Na/K наблюдалась в алюмоборосиликатных стеклах [57,58]. Было показано, что полищелочной эффект или эффект катионного замещения (МАЕ) ответствен за понижение миграции щелочного иона под воздействием радиации, являясь, тем самым, причиной значительного ограничения структурных модификаций, а именно, уплотнения и полимеризации АБС матрицы. В отличие от щелочных ионов, о подвижности РЗ элементов не имеет смысла говорить, поскольку ионные радиусы РЗ тонов

значительно превышают таковые для щелочных ионов. Однако, как и в случае дефектов в Sm,Gd-содопированных АБС стеклах, модификации структуры также проявляют нелинейный характер (Рис.6.1.7а), что отсутствует в случае монодопирования (Рис.6.1.7б). Таким образом, корреляция нелинейного поведения и радиационных дефектов, и структурных модификаций позволяет предположить, что, во-первых, содопанты могут конкурировать друг с другом за положения в стекле (модификатор или стеклообразователь, в боратном или силикатном окружении), что, в свою очередь, следует связать с миграцией щелочного иона; а, во-вторых, между РЗ ионами существуют процессы переноса энергии, которые могут оказывать влияние на поддержание динамического баланса между двумя зарядовыми состояниями иона переменной валентности. Более того, принимая во внимание тот факт, что процессы, сопровождающие поглощение ионизирующей радиации содопированными стеклами могут быть различны [360], очевидно, что механизм влияния РЗ содопантов на структуру АБС стекла неоднозначен и требует дальнейшего изучения. Кроме того, влияние некоторых РЗ содопантов на разгорание или тушение люминесценции — явление широко известное и исследованное в деталях [361,362]. В то же время, изучение спектров люминесценции Sm-,Gd-содопированных АБС стекол оказалось неинформативным: никаких данных, связанных с влиянием содопантов на интенсивность люминесценции или эффективность восстановительного процесса $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ обнаружить не удалось.

6.2. Изменение структурных и оптических свойств АБС стекла в присутствии Sm, Eu содопантов

Допирование стекол парой Sm^{3+} - Eu^{3+} ионов привлекало большое внимание [233,363-365] поскольку именно на этих РЗ элементах наблюдалось и активно исследовалось явление фотопереноса электрона в кристаллических матрицах [366-368]. Перенос энергии между ионами Sm^{3+} и Eu^{3+} был обнаружен в фосфатных [233] и цинк-натриево-фосфатных стеклах [364]. Для обеих

рассмотренных систем процесс безызлучательного переноса энергии обусловлен нерезонансным диполь-квадрупольным взаимодействием иона Sm^{3+} (донора) и иона Eu^{3+} (акцептора) при участии фононов стеклянной матрицы. Согласно данным, представленным в [364] взаимодействующими энергетическими уровнями являются либо $^4\text{F}_{3/2}$ и $^5\text{D}_1$ уровни ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} , соответственно, либо $^4\text{G}_{5/2}$ и $^5\text{D}_0$ уровни ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} , соответственно (Рис.6.2.1). Именно во втором случае, когда отсутствует перекрытие состояний $^4\text{G}_{5/2}$ и $^5\text{D}_0$, а энергетическая разница между ними составляет 200 см^{-1} , процесс передачи энергии сопровождается участием фононов.

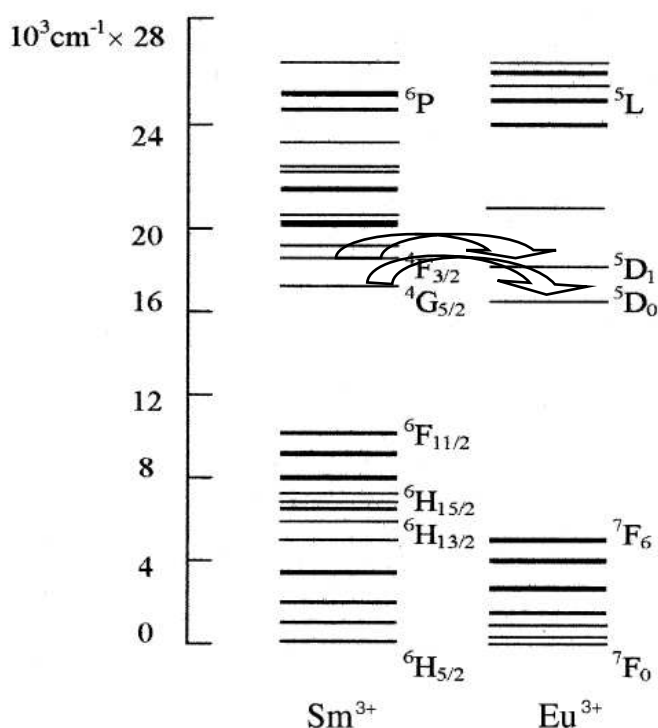


Рис.6.2.1. Схематическая диаграмма энергетических уровней для $\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -допированной матрицы [364].

Перенос энергии от самария к европию приводит к увеличению интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} . Для боратных стекол [365] обнаруженный перенос энергии между $^4\text{G}_{5/2}$ и $^5\text{D}_0$ уровнями ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} , соответственно, носит необратимый характер, и увеличение населенности $^5\text{D}_0$ уровня благодаря содопированию с ионом Sm^{3+} не только вызывает увеличение

интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} , но и расширяет диапазон энергии возбуждения.

Однако, как и в случае Sm,Gd-содопирования, рассмотрение влияния эффекта содопантов на структурную эволюцию стеклянной матрицы под действием ионизирующей радиации проведено не было (согласно проведенному автором литературному исследованию). Поэтому, полученные результаты представляют значительный интерес с научной точки зрения.

6.2.1. ЭПР спектры

Как показали наши исследования, ионы Sm встраиваются в матрицу АБС стекла в трехвалентном состоянии. В течение синтеза стекла (плавление на воздухе), изменения зарядового состояния самария не происходит, однако под воздействием β -радиации отчетливо обнаруживается присутствие ионов Sm^{2+} , детектируемых посредством люминесцентных измерений [17]. Другая ситуация наблюдается для ионов европия. Европий добавляется к основной композиции АБС стекла в форме Eu_2O_3 , преимущественно находясь в состоянии трехзарядном состоянии (Eu^{3+}). Однако, как показали спектроскопические [236] и исследования ЭПР [265]), в процессе синтеза при температурах 1500°C происходит восстановление ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} , хотя количество двухвалентных ионов незначительно, как показывают измерения ЭПР (поскольку трехзарядное состояние диамагнитно и с помощью парамагнитного резонанса можно обнаружить только двухзарядное состояние европия, а оно проявляется в необлученных АБС стеклах только при больших концентрациях Eu_2O_3 (3-5 мас. % (0.6-0.9 мол.%))). Однако, когда стекла подвергнуты облучению, присутствие ионов Eu^{2+} очевидно (Рис.6.2.2), особенно, если принимать во внимание, что парамагнитное состояние Sm^{3+} не дает никакого вклада в наблюдаемый спектр.

Таким образом, по аналогии с Eu-допированным АБС стеклом (как уже было рассмотрено в §4.6), спектр ЭПР содопированного АБС стекла представлен двумя группами линий (при $g \sim 2.0$; 2.8 и 6.2, а также при $g \sim 4.6$). Эти группы

ассоциируются с двумя различными положениями иона Eu^{2+} в стеклянной матрице: положение, характеризующееся слабым кристаллическим полем и низкой симметрией окружения (стекломодификатора — $n > 6$) и положение, соответствующее сильному кристаллическому полю и высокой симметрии окружения (стеклообразователя — $n < 6$).

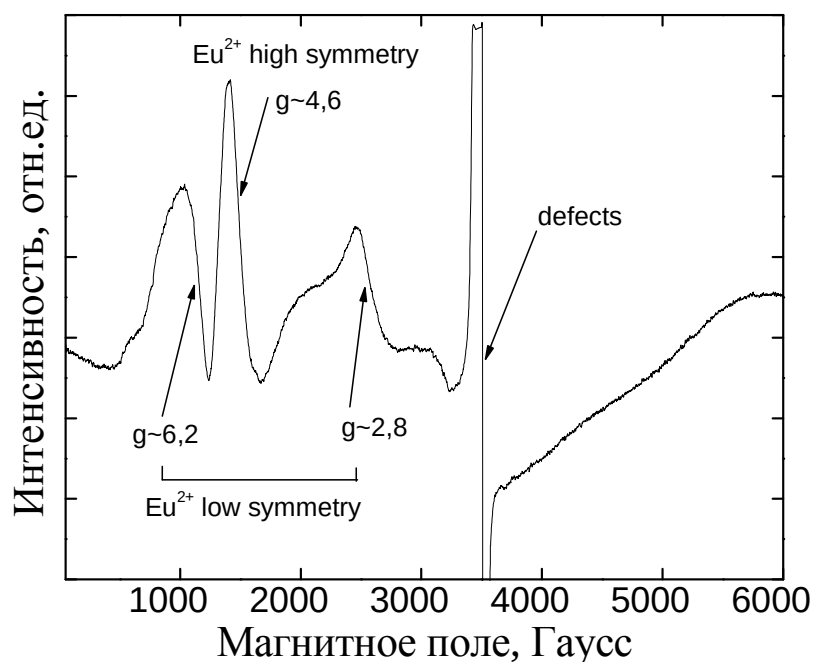


Рис.6.2.2. Спектр ЭПР облученного (10^9 Гр) АБС стекла допированного 2 мас. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$) в соотношении 1 : 3.

С помощью полученного спектра можно оценить количество ионов Eu^{2+} находящихся в положениях сильного поля окружающих лигандов ($g \sim 4.6$) в зависимости от соотношения Sm/Eu (Рис.6.2.3). Эволюция положений $\text{Eu}_{[n<6]}^{2+}$ в содопированном АБС стекле обнаруживает нелинейный характер с увеличением пропорции ионов Sm , достигая точки экстремума (при концентрациях содопантов в соотношении 1 к 1 или 50:50).

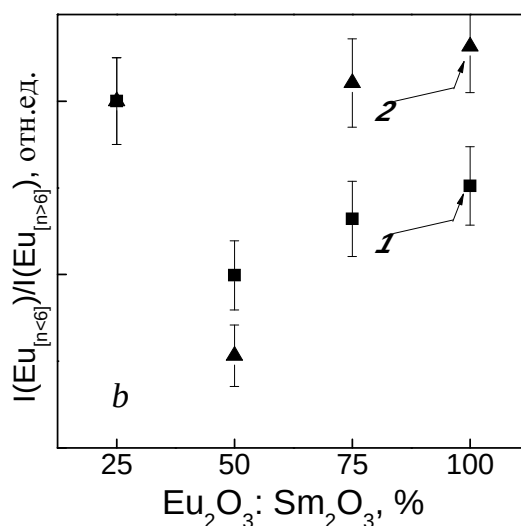


Рис.6.2.3. Относительное количество ионов Eu^{2+} , локализованных в позициях с $n \leq 6$, в облученном дозой 10^9 Гр алюмоборосиликатном стекле в зависимости от соотношения содопантов для их общей концентрации 1 мас. % — 1 и 2 мас. % — 2.

Наблюдаемая тенденция, как кажется, может быть понята исходя из следующих соображений. Во-первых, ионы Eu^{3+} , изначально внедренные в структуру стекла, могут занимать целый спектр положений, характеризующихся различным окружением, силой поля, типом связей и т.д. (см. §4.5). Как было показано, воздействие ионизирующей радиации приводит к понижению симметрии поля окружающих ион Eu^{3+} лигандов для монодопированного алюмоборосиликатного стекла. Обнаружено также присутствие и высокосимметричных положений. Принимая во внимание тот факт, что детектируемые с помощью спектроскопии ЭПР ионы Eu^{2+} образуются восстановлением ионов Eu^{3+} под воздействием ионизирующего излучения, представляется логичным предположить, что процесс восстановления для различных положений ионов Eu^{3+} неравнозначен. Возможно, при добавлении содопанта (Sm) процессу восстановления в первую очередь подвержены ионы Eu^{3+} , занимающие именно низкосимметричные положения в структуре стекла. Далее известно, что ионы самария играют в структуре стекла роль ионов-модификаторов, а кроме этого, являются активными электронными ловушками

[133]. Очевидно, эти ионы могут выступать «конкурентами» по отношению к ионам европия, как в восстановительном процессе, так и в плане внедрения в сетку (за низкосимметричные положения модификаторов). Вне зависимости от причины (конкурирование в восстановительном процессе или в структурном положении) увеличение содержания ионов Sm в отношении Sm/Eu ведет к уменьшению количества ионов Eu^{2+} , занимающих позиции модификаторов, приводя к росту количества ионов Eu^{2+} , находящихся в положениях стеклообразователей (полученных восстановлением ионов Eu^{3+} , имеющих высокую симметрию окружения). В то же время, как показывает зависимость интенсивности полос ЭПР, отождествляемых с различным окружением вокруг иона Eu^{2+} , от дозы ионизирующей радиации, при увеличении дозы эффективность образования ионов Eu^{2+} , занимающих позиции с высокой ($g \sim 4.6$) и низкой ($g \sim 6.0$) симметрией окружающих лигандов, растет в обеих сериях изученных алюмоборосиликатных стекол — 1SE и 2SE (Рис.6.2.4).

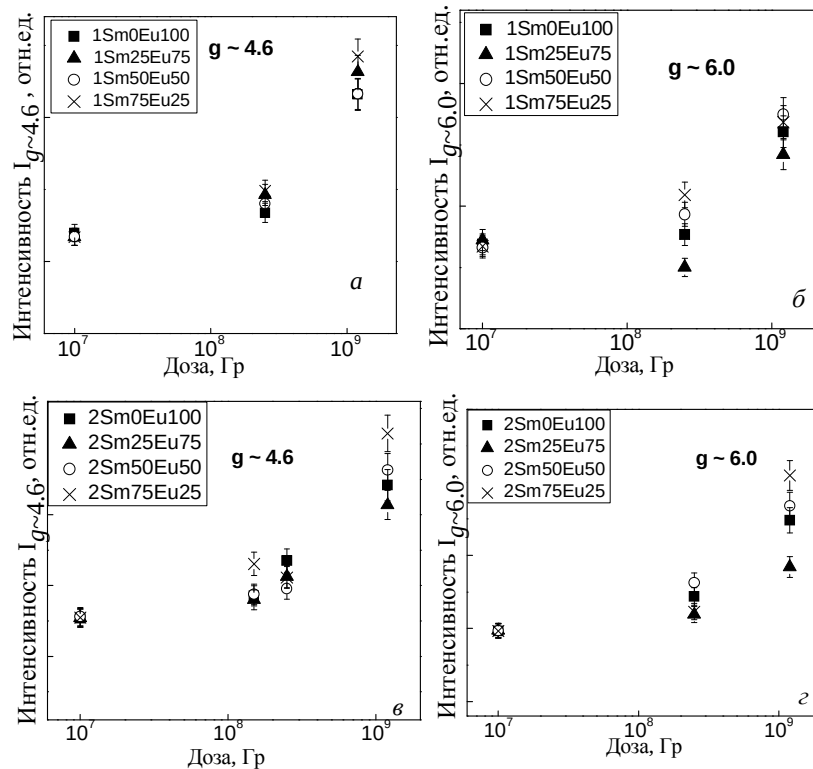


Рис.6.2.4. Зависимость интенсивности сигналов ЭПР с $g \sim 4.6$ и $g \sim 6.0$ от дозы радиации для различных соотношений концентраций Sm/Eu в обеих сериях алюмоборосиликатных стекол (1SE — а, б и 2SE — в, г).

Это еще раз подтверждает, что ионизирующее излучение является эффективным методом изменения зарядового состояния РЗ элементов переменной валентности (эффективность окислительно-восстановительных процессов увеличивается с ростом дозы радиации (см., например, дозовую зависимость образования ионов Sm^{2+} §4.1, Рис. 4.2.9)), и кроме того, оказывает влияние на модификации окружения РЗ иона в структуре стекла.

6.2.2. Образование радиационных дефектов

Полоса ЭПР, приписываемая радиационным дефектам, наблюдаемая в Sm,Eu-содопированных АБС стеклах не отличается по своей структуре от таковых, обнаруженных в облученных недопированных и содержащих добавки РЗ ионов АБС стеклах (Рис.6.2.5).

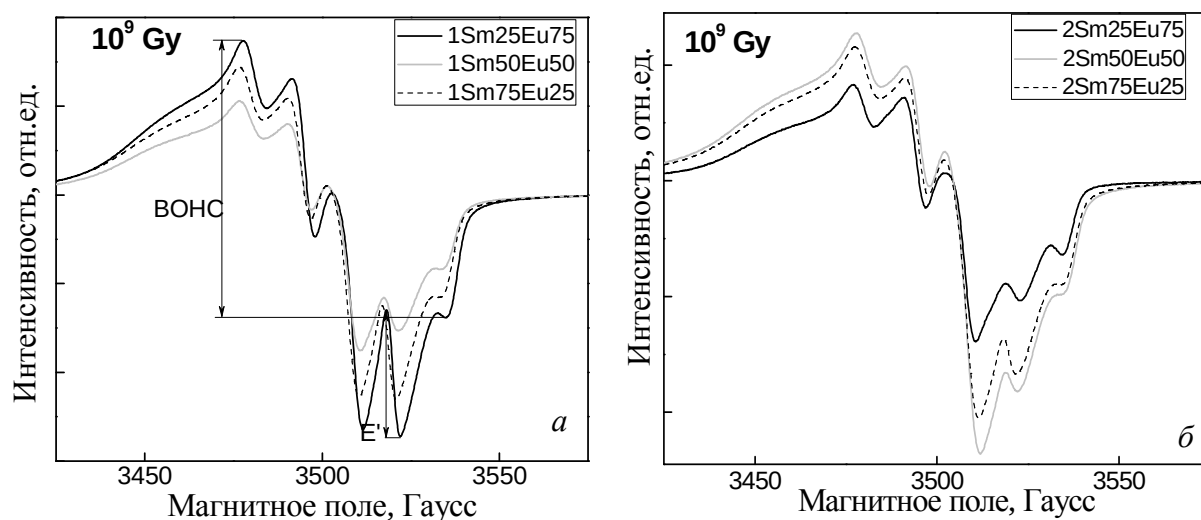


Рис.6.2.5. Спектры ЭПР радиационных дефектов, наблюдаемых в Sm,Eu-содопированных АБС стеклах: 1 мас. $\%(\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3)$ — *a* и 2 мас. $\%(\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3)$ — *б*, облученных с 10^9 Гр.

Однако соотношение дырочных (ВОНС) и электронных (E') дефектов изменяется как в ряду концентрационных пропорций Sm/Eu, так и при переходе от одной серии 1 мас. $\%(\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3)$ к другой 2 мас. $\%(\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3)$ (Рис.6.2.5а и б). При этом общая концентрация дефектов следует нелинейной

зависимости от Sm/Eu концентрационного соотношения (Рис.6.2.6), в отличие от того, что наблюдается в случае монодопирования АБС стекла РЗ ионами. Думается, обнаруженное поведение радиационных дефектов в зависимости от присутствия двух РЗ элементов может быть рассмотрено с позиций эффективности окислительно-восстановительных процессов, наведенных ионизирующей радиацией. Принимая во внимание то обстоятельство, что в исследуемом стекле присутствуют четыре зарядовых состояния РЗЭ (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} , Eu^{2+}), можно предполагать, что генерируемые излучением электронно-дырочные пары с большей вероятностью принимают участие именно в процессах «восстановление-окисление», чем ведут к разрыву связей сетки АБС стекла с образованием собственных радиационных дефектов.

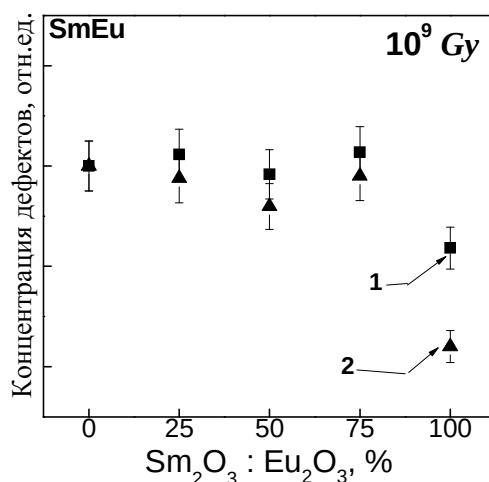


Рис.6.2.6. Количество радиационных дефектов алюмоборосиликатного стекла в зависимости от соотношения оксидов самария и европия для их общей концентрации 1 мас. % — 1 и 2 мас. % — 2.

6.2.3. Спектроскопическое исследование

На Рис.6.2.7 представлены спектры люминесценции Sm, Eu-содопированного АБС стекла при возбуждении второй гармоникой (532 нм) Nd:YAG лазера. Согласно представленным ранее данным (см. §4.1 и 4.6), при таком возбуждении населяются как $^4\text{G}_{5/2}$, так и $^5\text{D}_0$ уровни ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} , соответственно (Рис.6.2.8). Действительно, как видно из Рис.6.2.7, в спектрах

представлены переходы $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2,7/2,9/2}$, приписываемые иону Sm^{3+} , и $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$, отождествляемые с ионом Eu^{3+} .

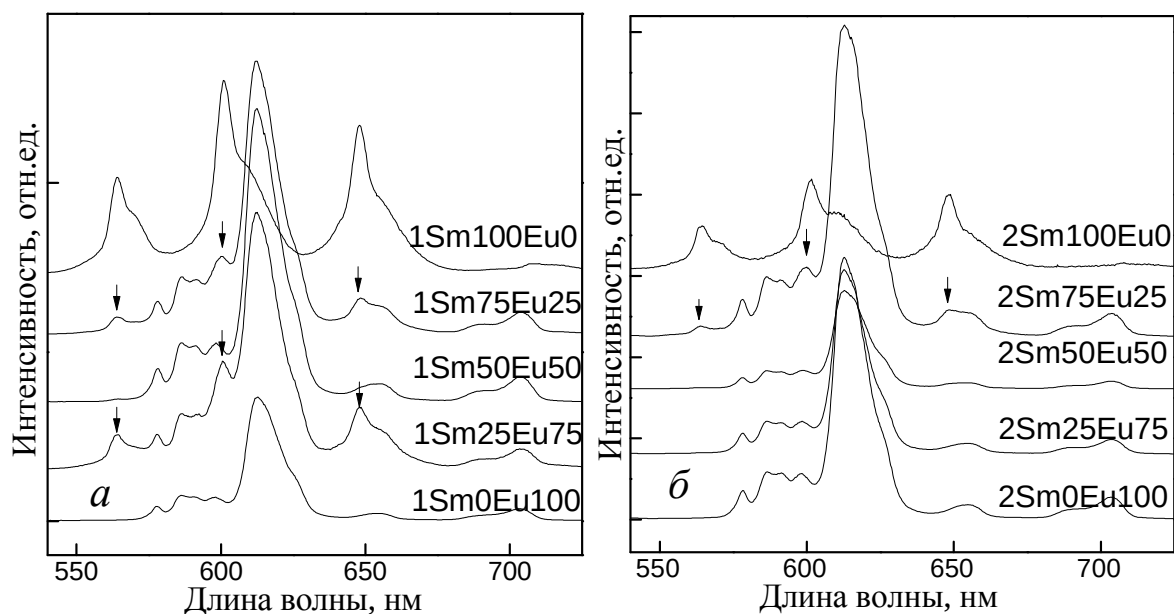


Рис.6.2.7. Эволюция спектров люминесценции Sm, Eu-содопированного АБС стекла с концентрационным соотношением Sm/Eu для общего содержания РЗ ионов 1 мас. % ($Sm_2O_3 + Eu_2O_3$) — *a* и 2 мас. % ($Sm_2O_3 + Eu_2O_3$) — *б* ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм Nd:YAG лазер; стрелками отмечены полосы излучения ионов Sm^{3+}).

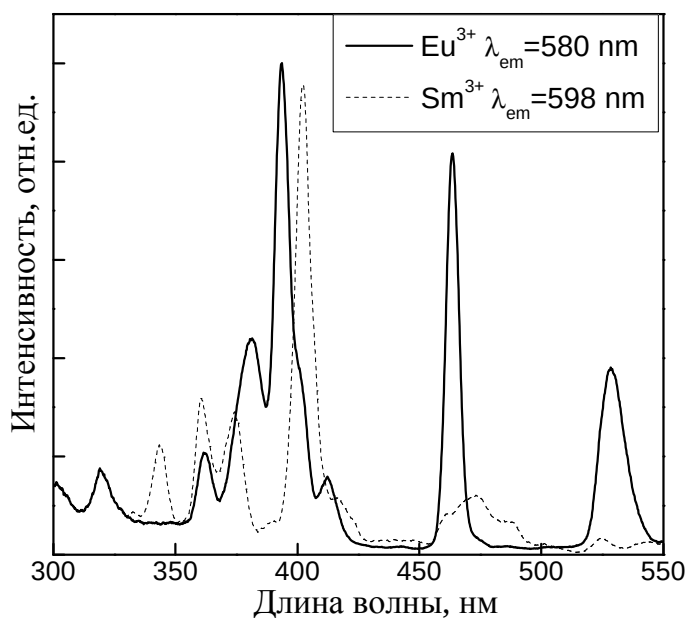


Рис.6.2.8. Спектры возбуждения люминесценции Sm- и Eu-допированных АБС стекол.

В то же время, как показывают исследования (Рис.6.2.9а), эволюция интенсивности излучения Sm^{3+} ионов ($I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$), при увеличении Sm/Eu соотношения имеет нелинейный характер только в случае 1SE стекла. Для общей концентрации $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3 = 2$ мас. % при увеличении концентрации самария в Sm/Eu пропорции интенсивность люминесценции Sm^{3+} ионов увеличивается. Следует также отметить, что в облученных (10^9 Гр) Sm,Eu -содопированных АБС стеклах нелинейную зависимость от концентрационного соотношения Sm/Eu проявляет и интенсивность излучения Sm^{2+} ионов ($I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$), восстановленных под действием радиации (Рис.6.2.9б). Однако, и в этом случае, данная тенденция наблюдается лишь в ряду 1SE образцов. Для 2SE серии эволюция зависимости $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$ подобна поведению $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$ (Рис.6.2.9а,б).

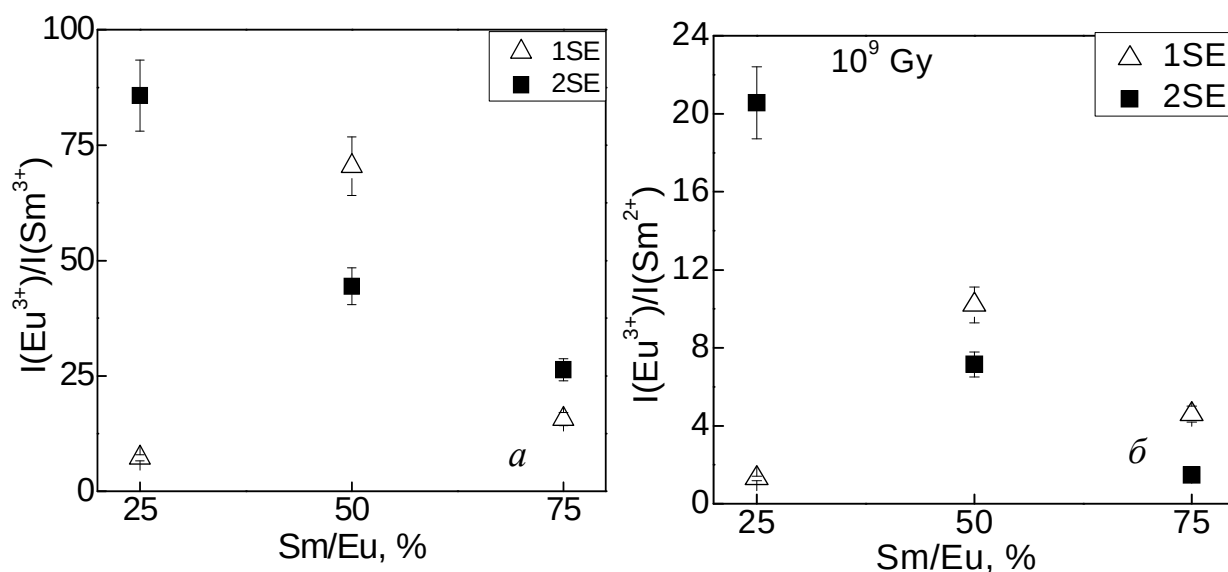


Рис.6.2.9. Интенсивность люминесценции ионов Sm^{3+} в необлученном — а и ионов Sm^{2+} в облученном — б Sm,Eu -содопированном АБС стекле как функция соотношения Sm/Eu (в %).

Одним из объяснений нелинейного поведения соотношений интенсивностей $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$ и $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$ может выступать следующее соображение. Известно, что присутствие содопанта Sm^{3+} приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu^{3+} благодаря безызлучательному переносу энергии с иона Sm^{3+}

на ион Eu^{3+} , который излучает [233, 364, 365]. В то же время, в исследованиях, проведенных на Sm,Eu-содопированных стеклах, не изучалась зависимость оптических свойств от фракционных концентрационных соотношений между содопантами, а обсуждалось лишь влияние общей концентрации двух РЗ допирующих ионов на оптические характеристики стекла [233, 364, 365]. Таким образом, для объяснения нелинейного поведения интенсивности Eu^{3+} люминесценции можно предложить такую схему. До достижения концентрации содопантов 1:1 наблюдается рост величины $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$, который происходит благодаря тому, что вероятность безызлучательного переноса энергии с ионов Sm^{3+} на Eu^{3+} ионы превышает вероятность излучательной релаксации ионов самария

$$P(\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}) > P(\text{Sm}^{3+} \rightarrow h\nu).$$

При достижении соотношения концентраций Sm/Eu 1:1, ситуация изменяется и при дальнейшем увеличении отношения Sm/Eu вероятность излучения Sm^{3+} ионов становится выше за счет увеличения доли ионов самария в фракционном соотношении. Следует заметить также, что концентрация исследуемого диапазона (т.е. доля ионов самария в фракционном соотношении для 1SE серии образцов) недостаточна для возникновения концентрационного тушения самариевой люминесценции (безызлучательного переноса энергии с одного иона Sm^{3+} на другой). А для образцов 2SE серии содопирование проявляется в значительном уменьшении величины $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$, что, по-видимому, может быть связано, в первую очередь, с отсутствием процесса переноса энергии с иона Sm^{3+} на ион Eu^{3+} для общей концентрации содопантов, составляющей 2 мас. %.

Кроме этого, возможно предположить, что спадающая зависимость обусловлена уменьшением количества излучающих ионов Eu^{3+} за счет процесса восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, который, как было обнаружено (см. §4.6), присутствует в необлученных Eu-допированных алюмоборосиликатных стеклах, приготовленных расплавом на воздухе (и как было замечено согласно анализу ЭПР, количество восстановленных ионов Eu^{2+} увеличивается с ростом

концентрации Eu_2O_3). Возможно также предположить наличие и обратного переноса энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Sm^{3+} , поскольку, как видно из спектров люминесценции (Рис. 6.2.7б), излучение ионов Sm^{3+} в 2SE содопированном алюмоборосиликатном стекле явно детектируется в образцах с большим долевым содержанием самария, однако, для получения четкого заключения, наблюдаемая тенденция требует дополнительных исследований.

Те же предпосылки могут быть использованы для построения объяснения эволюции отношения $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$, учитывая только, что ионы Sm^{2+} образуются под воздействием радиации из ионов Sm^{3+} .

Основные выводы

Наши результаты по структурной эволюции под действием β -облучения двух серий Sm,Gd-содопированного и Sm,Eu-содопированного АБС стекла свидетельствуют о наличии эффекта РЗ содопирования и его влиянии на поведение облученной стеклянной матрицы. Мы обнаружили нелинейный характер зависимости количества ионов Gd^{3+} , локализованных в позициях стеклообразователя, с ростом Sm/Gd отношения. Уменьшение среднего угла связи Si–O–Si колебательной моды изгиба, наведенного β -облучением проявляет такое же нелинейное поведение в зависимости от соотношения Sm/Gd. Число радиационных дефектов также нелинейно зависит от относительной пропорции ионов Sm и Gd в АБС стекле.

Таким образом, выглядит логичным предположение, что Sm и Gd содопанты оказывают влияние на структуру АБС стекла. Кроме того, изменения в форме полосы ЭПР, приписываемой ВОНС дефектам, с увеличением Sm добавки подтверждают, что ионы Gd^{3+} встраиваются в сетку АБС стекла преимущественно в непосредственной близости к ионам бора.

Мы также обнаружили нелинейный характер зависимости количества ионов Eu^{2+} , локализованных в позициях высокой симметрии, с ростом Sm/Eu отношения в обеих сериях образцов. С ростом дозы облучения эффективность образования

ионов Eu^{2+} в обоих положениях (высокосимметричных или низкосимметричных) увеличивается.

В присутствии Sm-содопанта количество радиационных дефектов проявляет нелинейную зависимость от долевого соотношения Sm/Eu для обеих серий исследованных образцов (1SE и 2SE) с достижением точки экстремума, соответствующей пропорции содопантов один к одному. Мы связываем наблюдаемую тенденцию с присутствием в алюмоборосиликатной матрице, подвергнутой ионизирующему излучению, четырех зарядовых состояний РЗ элементов переменной валентности (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} и Eu^{2+}) и превышением вероятности протекания окислительно-восстановительных процессов между этими зарядовыми состояниями над вероятностью образования собственных радиационных дефектов матрицы благодаря разрыву существующих химических связей под воздействием радиации.

Согласно представленному спектроскопическому исследованию влияние Sm, Eu-содопирования на эффективность излучения ионов Eu^{3+} в представленном диапазоне концентрационных пропорций является сложным процессом, требующим дальнейшего изучения. По результатам анализа спектров люминесценции можно лишь заключить, что увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} удастся достичь только в образцах серии 1SE в интервале допирования Sm/Eu от 1:3 до 1:1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках подхода «синтез-структура-свойства» проведен законченный цикл комплексных исследований радиационных эффектов, а также структурных и оптических свойств оксидных стекол, допированных ионами переходных металлов (ПМ) и редкоземельных (РЗ) элементов. При воздействии ионизирующего излучения высокоэнергетических электронов структурные изменения матрицы модельного стекла упрощенной композиции определяются миграцией щелочного иона. В более сложных стеклах, содержащих примеси (допанты), миграцию щелочного иона при облучении можно ограничить либо путем блокирования процесса создания собственных дефектов матрицы, либо прямым снижением коэффициента диффузии щелочного иона до облучения. Показано, что относительная стабильность зарядовых состояний допантов в модельных стеклах является критерием повышения устойчивости аморфного материала к ионизирующему излучению. Основные результаты диссертационной работы сформулированы ниже в соответствии с поставленными целями.

1. Синтезирован новый класс боросиликатных стекол упрощенной композиции (5-оксидов), воспроизводящих структуру многокомпонентного ядерного стекла, используемого для утилизации радиоактивных отходов.

– разработаны технологии моделирования поведения реальных ядерных отходов путем изучения электронных процессов, индуцированных внешним β -облучением.

2. Установлено, что допирование ПМ так же, как и РЗ ионами приводит к ограничению структурных модификаций в матрице модельного оксидного стекла.

– влияние РЗ элементов на структурные изменения в алюмоборосиликатной матрице менее выражено по сравнению с ПМ, что обусловлено различием электронной структуры этих двух семейств переходных элементов.

3. Доказано, что поливалентность некоторых допантов, а также относительная стабильность их зарядовых состояний является главным критерием увеличения радиационной стойкости изученных стекол. Установлен ряд

микроструктурных особенностей, наведенных радиацией в образцах, допированных РЗ элементами переменной валентности по сравнению с РЗ ионами, не меняющими свое зарядовое состояние.

– значительное уменьшение сдвига полосы комбинационного рассеяния при 460 см^{-1} , связанное с уменьшением среднего угла связи Si-O-Si, отождествляемое с уплотнением структуры стекла,

– уменьшение отношения структурных единиц Q^3/Q^2 (Q^n группа представляет собой SiO_4 тетраэдр, где n — число мостиковых кислорода), приписываемое уменьшению степени полимеризации алюмоборосиликатного стекла при воздействии ионизирующего излучения.

4. Выявлено разнообразие положений ионов Gd^{3+} в структуре алюмоборосиликатного стекла. Под действием β -облучения происходит перераспределение ионов Gd^{3+} между двумя положениями — высокосимметричным и низкосимметричным: с увеличением дозы облучения количество Gd^{3+} -положений низкой симметрии уменьшается, в то время, как с высокой — увеличивается

5. Показано, что обладая низкой растворимостью, ионы гадолиния стремятся к образованию конгломератов (магнитных кластеров), количество которых увеличивается с ростом концентрации Gd_2O_3 . Кластеры не оказывают влияния ни на оптическое, ни на микроструктурное поведение алюмоборосиликатного стекла.

6. Обнаружено, что при лазерном возбуждении (355 нм) излучение при 312 нм в Gd^{3+} -допированном образце является следствием двухфотонного поглощения и представляет собой антистоксову УС-люминесценцию с повышением частоты. Предложены энергетическая схема и модель переноса энергии в Gd -допированном алюмоборосиликатном стекле как при лазерном, так и при возбуждении монохроматическим светом Хе-лампы.

7. Впервые для СТЕКОЛ: в β -облученном алюмоборосиликатном стекле, допированном ионами трехвалентного самария обнаружен обратимый

окислительно-восстановительный процесс $\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+}$ под действием лазерного излучения высокой плотности мощности фототермической природы.

8. Установлено, что ионы гадолиния растворены преимущественно в боратном окружении оксидного стекла вблизи радиационно-созданных бор-кислородно-дырочных дефектов.

9. Выявлены особенности структурной эволюции Sm,Gd- и Sm,Eu-содопированных алюмоборосиликатных стекол. Обнаружен нелинейный характер зависимостей среднего угла связи Si-O-Si (сдвиг полосы комбинационного рассеяния при 460 см^{-1}), количества радиационно-индуцированного иона Eu^{2+} , а также числа радиационных дефектов от соотношения допантов.

10. Продемонстрировано, что модельные оксидные стекла упрощенной композиции, допированные редкоземельными ионами, обладают высокой радиационной стойкостью, обуславливающей использование их реальных многокомпонентных аналогов при утилизации отходов атомной промышленности, а также при обеспечении беспербойного долгосрочного функционирования космической техники. Помимо этого, обнаруженные оптические характеристики — антистоксова и перестраиваемая люминесценция — существенно расширяют возможности применения оксидных стекол в приборах квантовой электроники в качестве оптически активных слоев для фотоэлектрического модуля. Заканчивая эту работу, я хочу поблагодарить всех тех, благодаря чьему участию и вниманию она осуществилась и стала такой, какая она есть.

Я выражаю искреннюю и глубокую благодарность своему научному консультанту доктору физ.-мат.наук, профессору Александру Иосифовичу Непомнящих за плодотворные дискуссии, своевременную и важную критику и всестороннюю поддержку в процессе выполнения работы.

Я признательна своему коллеге и другу доктору Бруно Буазо, директору группы радиационных исследований лаборатории Облученных сред (Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique), предложившему мне в 2003 году заняться проблемой исследования свойств матриц, предназначенных для утилизации

радиоактивных отходов, и позволившему работать над изучением радиационных эффектов в модельных ядерных стеклах с группой сотрудников и аспирантов лаборатории. Творческая обстановка в Лаборатории радиационной физики института Геохимии СО РАН и возможность обсуждения с ее сотрудниками всех аспектов моей работы также очень помогала в течение всей моей деятельности. Исключительно полезными для успешного выполнения данной работы были активные консультации с докторами физ.-мат.наук, профессорами Е.А. Раджабовым, А.В. Еграновым и А.Б. Шварцбургом.

Важным фактором, способствующим формированию моих представлений о физике аморфных материалов и природе радиационных эффектов, стали научные контакты с зарубежными коллегами — докторами Г. Петит (Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique), Б. Рейнардом и Ж. Монтаньяком (Laboratoire des Sciences de la Terre, ENS, Эколь Нормаль, Лион), Д. Галебом (Маркуль, Коммиссариат по Атомной Энергетике), Х.Ли (R&D Associate, Fiber Glass Science and Technology, PPG Industries, Inc.). Сердечно благодарна единомышленникам и коллегам, которые разделяли со мной радость и тяготы экспериментальных исследований — Ф. Оливье, П. Ломбарду, Т. Путье, В.Метайеру, С. Гийу, А. Реве, Н. Олье.

Я искренне признательна всем сотрудникам лаборатории облученных сред (Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique) за доброжелательное отношение и помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber W.J. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition / W.J. Weber, R.C. Ewing, C.A. Angell, G.W. Arnold, A.N. Cormack, J.M.Delays, D.L. Griscom, L.W. Hobbs, A. Navrotsky, D.L. Price, A.M. Stoneham, M.C.Weinberg // J. Mat. Res. –1997. –Vol.12,N.8. – P. 1946-1978.
2. Boizot B. Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy / B.Boizot, G.Petite, D. Ghaleb, G. Calas // Nucl.Instr. Meth. Phys. Res. B. – 1998. – Vol.141. – P.580-584.
3. Boizot B.Raman study of β -irradiated glasses / B.Boizot, G.Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, G.Calas // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – Vol.243. – P.268-272.
4. Boizot B.Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses / B.Boizot, G.Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F.Fayon, B.Reynard, G.Calas // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2000. – Vol.166-167. – P.500-504.
5. Ollier N. β irradiation in borosilicate glasses: the role of the mixed alkali effect / N.Ollier, B.Boizot, B.Reynard, D.Ghaleb, G.Petite // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2004. – Vol.218. – P.176-182.
6. Haddi A. On the coordination of actinides and fission products in silicate glasses / A.Haddi, M.Harfouche, F.Farges, P.Trocellier, E.Curti, G.E. Brown // Am. Inst. Phys. Conf. Proc., 13th Int. XAFS Conf. – 2007. – Vol. 882. – P. 256-258.
7. Deja J. Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders / J. Deja // Cem. Concr. Res. – 2002. – Vol. 32. – P.1971-1979.
8. Li H. Neodymium(III) in alumino-borosilicate glasses /H.Li, L.Li, J.D.Vienna, M.Quian, Z.Wang, J.G.Darab, D.K.Peeler // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – Vol. 278. – P. 35-57.
9. Lopez C. Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses / C.Lopez, X.Deschanel, J.M.Bart, J.M.Nounals, C.Den Auwer, E.Simoni // J. Nucl. Mater. – 2003. – Vol.312. – P.76-80.

10. Loiseau P. Glass–ceramic nuclear waste forms obtained from $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--ZrO}_2\text{--TiO}_2$ glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): study of internal crystallization / P.Loiseau, D.Cauran, N.Baffier, L.Mazerolles, C. Fillet // J. Nucl. Mater. –2004. – Vol.335. –P.14-32.
11. Thevenet F. Determination of the environment of lanthanide ions in a simplified non-active nuclear glass and its weathering gel products – Europium as a structural luminescent probe / F.Thevenet, G.Panczer, P. Jollivet, B.Champagnon // J. Non-Cryst. Solids. –2005. –Vol.351. –P.673-677.
12. Olivier F.Y. Raman and EPR studies of β -irradiated oxide glasses: The effect of iron concentration / F.Y. Olivier, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite// J. Non-Cryst. Solids. –2005. –Vol.351. – P.1061-1066.
13. Ollier N. Influence of external β -irradiation in oxide glasses/ N.Ollier, B.Champagnon, B.Boizot, Y.Guyot, G.Panczer, B.Padlyak // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. –Vol.323. –P. 200-206.
14. Boizot B. Blocking of alkaline migration under ionizing irradiation in Cr-doped oxide glasses/ B.Boizot, F.Y.Olivier, G.Petite, D. Ghaleb // Nucl. Inst. Meth.Phys. Res. B. –2008. – Vol.266. –P.2966-2970.
15. Malchukova E. β -irradiation effects in Gd doped borosilicate glasses by EPR and Raman spectroscopies /E.Malchukova, B.Boizot, D. Ghaleb, G. Petite // J. Non-Cryst. Solids. –2006. –Vol.352. P.297-303.
16. Malchukova E. Study of structural evolution in Ce- and Nd-doped aluminoborosilicate glasses under β -irradiation / E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // phys. stat. sol. (c). –2007. –Vol.4. –P.1280-1283.
17. Malchukova E. Oxidation of Sm^{2+} in β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses under illumination/ E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb D.// J. Lumin. –2005. – Vol. 111. – P.53-59.
18. Malchukova E. Effect of Sm-, Gd-co-doping on structural modifications in aluminoborosilicate glasses under β -irradiation/ E.Malchukova, B.Boizot, G.Ghaleb, G.Petite // J. Non-Cryst.Solids. – 2008. – Vol.354. –P.3592-3596.

19. Malchukova E. Irradiation effects in oxide glasses doped with transition and rare-earth elements/ E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D. Ghaleb // Eur. Phys. J. Appl. Phys. –2009. –Vol. 45. – P.10701-p10.
20. Boizot B. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses/ B.Boizot, N.Ollier, F.Olivier, G.Petite, D.Ghaleb, E.Malchukova// Nucl.Inst. Meth. Phys.Res. B. –2005. –Vol.240. –P.146-151.
21. Malchukova E. Optical properties and valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under β -irradiation/ E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // J. Non-Cryst. Solids.– 2007.– Vol.353.– P.2397-2402.
22. Peugeot S. Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass/ S. Peugeot, J.-N. Cachia, C. Jegou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J.M. Delaye, J.-M. Bart //J.Nucl. Mater. – 2006. Vol.354.– P.1–13.
23. Peugeot S. Effect of alpha radiation on the leaching behaviour of nuclear glass/ S. Peugeot, V. Broudic, C. Jegou, P. Frugier, D. Roudil, X. Deschanel, H. Rabiller, P.Y. Noel //J.Nucl. Mater. –2007. – Vol.362. – P.474–479.
24. Jollivet P. Evolution of the local environment of cerium and neodymium during simplified SON68 glass alteration/ P.Jollivet, C.Lopez, C. Den Auwer, E. Simoni //J.Nucl. Mater. –2005. –Vol.346. – P. 253–265.
25. Frugier P. The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ / P.Frugier, C.Martin, I.Ribet, T.Advocat, S.Gin //J.Nucl.Mater. –2005. – Vol.346. – P.194–207.
26. Strachan D.M. Glass dissolution: testing and modeling for long-term behaviour/ D.M. Strachan // J. Nucl. Mater. –2006. –Vol.298. –P.69-77.
27. Ji H. / Hui Ji and Tanguy Rouxelw Abdesselam Abdelouas, and Bernd Grambow Patrick Jollivet //J. Am. Ceram. Soc. –2005. –Vol.88, N.11. –P.3256–3259.
28. Gin S. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass/ S. Gin, A. Abdelouas, L.J. Criscenti, W.L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M.T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K.T. Mueller, J.C. Marra, C.G. Pantano, E.M. Pierce, J.V. Ryan, J.M. Schofield, C.I. Steefel and J.D. Vienna

- //Materials Today 2013Vol. 16,N6. – P. 243-248.
29. Hench L.L. HIGH LEVEL WASTE IMMOBILIZATION FORMS/ L. L. Hench, D. E. Clark, J. Campbell //Nuclear and chemical waste management. – 1984. – Vol. 5. – P. 149-173.
 30. Sun K.Electron irradiation induced phase separation in a sodium borosilicate glass/ K. Sun, L.M. Wang, R.C. Ewing, W.J. Weber //Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2004. – Vol.218. – P.368–374.
 31. Weber W.J. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium / W. J. Weber, R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, S. J. Zinkle J. Mater. Res. –1998. – Vol. 13,N. 6. – P.1434-1482.
 32. Ewing R.C. RADIATION EFFECTS IN NUCLEAR WASTE FORMS FOR HIGH-LEVEL RADIOACTIVE WASTE/ R. C. Ewing, W. J. Weber and F. W. Clinard //Progress in Nuclear Energy. – 1995. –Vol. 2. – P. 63-121.
 33. Ojovan M.I. Corrosion of alkali-borosilicate waste glass K-26 in non-saturated conditions/M.I.Ojovan, R.J.Hand, N.V.Ojovan, W.E.Lee // J.Nucl. Mater. – 2005. – Vol.340. – P.12–24.
 34. Jantzen C.M. Performance of a buried radioactive high level waste (HLW) glass after 24 years/ C.M. Jantzen, D.I.Kaplan, N.E.Bibler, D.K.Peeler, M.J Plodinec // J.Nucl.Mater. –2008. – 378. – P. 244–256.
 35. Ojovan M.I. Viscosity and glass transition in amorphous oxides/ M.I. Ojovan// Advances in Condensed Matter Physics. – 2008. – Vol.817-829. – P. 1-23.
 36. Lee W.E. Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics / W. E. Lee, M. I. Ojovan, M. C. Stennett and N. C. Hyatt // Advances in Applied Ceramics. – 2006. – Vol. 105. – P.3-12.
 37. E. Curti E.. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study/ E. Curti, J. L. Crovisier, G. Morvan, A. M. Karpoff // APPL GEOCHEM. – 2006. – Vol. 21,N7. – P.1152-1168.

38. Characteristics of solidified high level waste products. Technical Reports Series. – Vienn: IAEA. – 1979. Vol. 187. – 112 p.
39. Hespe E. D. Leach testing of immobilized radioactive waste solids. a proposal for standard methods. / E. D. Hespe // Atomic Energy Review. – 1971. – Vol. 9, №1. – P.195-207.
40. Poon C.S. Comparison of the characteristic of flow-through and flow-around leaching tests of solidified heavy metal wastes/ C.S.Poon, Z.Q. Chen // Chemosphere. – 1999. – Vol. 38, № 3. – P. 663-680.
41. Roy R. Radioactive waste disposal. Volume 1: The waste packages. – N.Y.: Pergamon Press, 1982. – 232 p.
42. Крылова Н.А. Свойства отвержденных форм высокоактивных отходов как одного из барьеров системы захоронения/ Н.А. Крылова, П.П. Полуэктов // Атомная энергия. – 1995. – Т. 78, № 2. – С. 93-98.
43. Stone J.A. An overview of factors affecting the leachability of nuclear waste forms/ J.A. Stone //Nuclear and Chemical Waste Management. – 1981. – Vol.2. – P.113-118
44. Abbas A. Evolution of nuclear glass structure under α -irradiation/ A. Abbas, Y. Serruys, D. Ghaleb, J.M. Delaye, B. Boizot, B. Reynard, G. Calas //Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B– 2000. – Vol.166-167. – P.445-450.
45. Полинг А. Общая химия/ А. Полинг – М.: Мир, 1974. – 845 с.
46. Vedishcheva N.M. The structure of sodium borosilicate glasses: thermodynamic modeling vs. Experiment / N.M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin, A.C.Wright // J. Non-Cryst.Solids. – 2004. – Vol.345-346. – P.39-44.
47. Chen D. NMR study of structural changes of alkali borosilicate glasses with heat treatment/ D.Chen, H.Miyoshi, H.Masui, T.Akai, T.Yazawa// J. Non-Cryst.Solids. – 2004. – Vol.345-346. – P.104-107.
48. Nanba T. A theoretical interpretation of the chemical shift of ^{29}Si NMR peaks in alkali borosilicate glasses/ T.Nanba, M.Hishimura, Y.Miura//Geochim.Cosmochim.Acta. – 2004. – Vol.68. – P.5103-5111.
49. Du L.S. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate

- glasses/ L.S.Du, J.F.Stebbins // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2003. – Vol.315. – P.239-255.
50. Gou F. Molecular dynamics simulation of sodium borosilicate glasses/ F. Gou, G.N.Greaves, W. Smith., R.Winter // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2001. – Vol.293-295. – P.539-546.
 51. Cormier L. Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations / L.Cormier, D.Ghaleb, J.M.Delaye. G.Calas // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol.61. – P.14495-14499.
 52. Galois L. Cationic ordering in oxide glasses: the example of transition elements/L.Galois,L.Cormier, S.Rossano, A.Ramos, G.Calas, P.Gaskell, M.L.Grand // *Mineral. Mag.* – 2000. – Vol.64. – P.409-424.
 53. Ferlat G. Evidence for symmetric cationic sites in zirconium-bearing oxide glasses/G.Ferlat, L.Cormier, M.H.Thibault, L.Galois, G.Calas, J.M.Delaye, D.Ghaleb// *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol.73. – P. 214207(6).
 54. McKeown A. X-ray absorption studies of the local environment of Zr in high-zirconia borosilicate glasses/ A.McKeown, I.S. Muller, A.C.Buechele, I.L.Pegg// *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – Vol.258. – P.98-109.
 55. Imai H. Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by radiation/H..Imai, H.Hirashima// *J. Non-Cryst.Solids.* – 1994. – Vol.179. – P.202-213.
 56. Friebele E.J., Griscom D.L. Radiation Effects in Glass // in: M. Tomozawa, R.H. Doremus (Eds.), *Treatise on Material Science and Technology: Glass II*, Academic Press, N.Y.: – 1979. – Vol. 17. – P.257-351.
 57. Morin G. Modeling EPR Powder Spectra Using Numerical Diagonalization of the Spin Hamiltonian /G. Morin, D.Bonnin// *J. Magn. Reson.* – 1999. – Vol.136. – P. 176-199.
 58. Dutt D.A. An electron spin resonance study of X-irradiated calcium aluminosilicate glasses/D.A. Dutt, P.L.Higby, D.L. Griscom// *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – Vol.130. – P. 41- 51.

59. Weeks R.A. The many varieties of E' centers: a review/R.A. Weeks // J. Non-Cryst. Solids. – 1994. – Vol.179. – P. 1-9.
60. Griscom D.L. Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses: A critical comment on current models for HC1 and HC2/ D.L.Griscom //J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol.64. – P.229-247.
61. Griscom D.L. E.S.R. studies of radiation damage and structure in oxide glasses not containing transition group ions: A contemporary overview with illustrations from the alkali borate system/ D.L.Griscom // J. Non-Cryst. Solids. – 1973. – Vol.13. – P.251-285.
62. Boizot B. Dose, dose rate and irradiation temperature effects in β -irradiated simplified nuclear waste glasses by EPR spectroscopy/ B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb, G.Calas// J.Non-Cryst.Solids. – 2001. – Vol.283. – P.179-185.
63. McMillan P.F. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy/ P.F.McMillan // Am. Mineral. – 1984. – Vol.69. – P.622-644.
64. Sykes D. Four-membered rings in silica and aluminosilicate glasses/ D.Sykes, J.D. Kubicki // Am. Mineral. – 1996. – Vol.81. – P.265-272.
65. Pasquarello A. Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica / A.Pasquarello, R.Car // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol.80. – P.5145-5147.
66. Structure, dynamics, and properties of silicate melts / ed. by J.F.Stebbins, P.F.McMillan, D.B.Dingwell. – W.: Mineralogical Society of America, 1995. – 616 p..
67. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy/ N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley. Third edition. L.:Academic Press, 1990. – 547p.
68. Ollier N. A structural approach by MAS NMR spectroscopy of mechanisms occurring under β -irradiation in mixed alkali aluminoborosilicate glasses / N.Ollier, T.Charpentier, B.Boizot, G.Petite // J. Phys.: Cond. Matter. – 2004. – Vol.16. – P.7625-7635.

69. Zhang L. Multiple Interconversions of the E' and Oxygen-Hole Defect Centers in High-Purity Amorphous Silica during Anneal-Interrupted x Irradiation/ L.Zhang, V.A. Mashkov, R.G. Leisure R.G. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol.74. – P.1605-1608.
70. Tsai T.E. Experimental evidence for excitonic mechanism of defect generation in high-purity silica/ T.E.Tsai, D.L.Griscom // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol.67. – P.2517-2520.
71. Skuja L. Detection of Interstitial Oxygen Molecules in SiO₂ Glass by a Direct Photoexcitation of the Infrared Luminescence of Singlet O₂/ L.Skuja, B.Guttler // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol.77. – P.2093-2096.
72. Boizot B. Raman spectroscopy study of β -irradiated silica glass/B. Boizot, S.Agnello, B.Reynard, R.Boscaino,G. Petite // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol.325 – P.22-28.
73. DeNatale J.F. A mechanism for radiation damage in silicate glasses/ J.F.DeNatale, D.G.Howitt // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.B. – 1984. – Vol.1 – P.489-497.
74. Sato S. Radiation effect of simulated waste glass irradiated with ion, electron and γ -ray/S. Sato, H.Furuya, K.Asakura, K.Ohta, T.Tamai// Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 1984. – Vol.1. – P.534-537.
75. Güldal O. A study on Cr³⁺/Cr⁶⁺ equilibria in industrial emerald green glasses / O.Güldal, C.Apak C. // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – Vol.38–39. – P.251-256.
76. Fuxi G. Paramagnetic resonance study on transition metal ions in phosphate, fluorophosphates and fluoride glasses. Part I: Cr³⁺ and Mo³⁺ / G.Fuxi, D.He, L.Huiming// J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – Vol.52. – P.135-141.
77. El-Diasty F. Dispersion and thermal properties of lithium aluminum silicate glasses doped with Cr³⁺ ions / F.El-Diasty, M.Abdel-Baki, F.A.A Wahab, H.Darwish // App. Opt. – 2006. – Vol.45. – P.7818-7825.
78. Kanth C.L. Spectroscopic investigations on ZnF₂–MO–TeO₂ (MO=ZnO, CdO and PbO) glasses doped with chromium ions/ C.L.Kanth, B.V. Raghavaiah,

- B.Appa Rao, N.Veeraiah// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2005. – Vol.90. – P.97-113.
79. Koepke Cz. Excited state spectroscopy of chromium ions in various valence states in glasses /Cz. Koepke, K.Wisniewski, M.Grinberg // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol.341. – P.19-27.
 80. Sterk W.Spectroscopic studies of chromium-doped silica sol-gel glasses/ W.Sterk, P.J.Deren, E.Lukowiak, J.Hanuza, H.Frulis, G.V.Bednarkiewicz // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – Vol.288. – P.56-65.
 81. Rao A.S. Electron Paramagnetic Resonance and optical absorption spectra of Cr(III) ions in alkali cadmium borosulphate glasses/A.S.Rao, J.L.Rao, R.R.Reddy, T.V.R.Rao // Opt. Materials. – 1995. – Vol.4. – P.717-721.
 82. Koepke Cz. Optical spectroscopy and excited state absorption of the ZAS ($\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$) glass doped with chromium/Cz.Koepke, K.Wisniewski, M.Grinberg, D.L.Russell, K.Holliday// J. Lumin. – 1999. – Vol.81. – P.301-312.
 83. Koepke Cz. Excited state absorption in chromium doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass/Cz.Koepke,K.Wisniewski,M.Grinberg, A.Majchrowski, T.P.J.Han// J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol.13. – P.2701-2716.
 84. Strek W. Luminescence properties of Cr-doped silica sol gel glasses/W. Strek, E.Lukowiak, P.J.Deren, K.Maruszewski, I.Trabjerg I., Cz.Koepke, G.E.Malashkevich, V.I.Gaishun// Proc. SPIE. – 1997. – Vol.3176. – P.249-254.
 85. Koepke Cz. Excited state spectroscopy of the silica sol–gel glass activated by Cr^{5+} and Cr^{6+} ions/Cz. Koepke, K.Wisniewski, M.Grinberg// J. Phys. Cond. Matter. – 2002. – Vol.14. – P.11553-11572.
 86. DeLoach L.D. Properties of Transition Metal-Doped Zinc Chalcogenide Crystals for Tunable IR Laser Radiation/L.D. DeLoach, R.H.Page, G.D. Wilke, S.A.Payne, W.F.Krupe // OSA Proc. Adv. Solid State Lasers. – 1995. – Vol.24. P. – 127-131.
 87. Schepler K.L. Cr^{2+} emission spectroscopy in CdSe / K.L Schepler, S.Kiick, L.Shiozawa // J. Lumin. – 1997. – Vol.72-74. – P.116-117.
 88. Brow R.K. Oxidation states of chromium dissolved in glass determined by X-ray

- photoelectron spectroscopy/R.K. Brow// J. Am. Ceram. Soc. – 1987. – Vol.70. – P.C-129-C-131.
89. Costa V.C. Laser spectroscopy and electron paramagnetic resonance of Cr^{3+} doped silicate glasses/V.C. Costa, F.S.Lameiras, M.V.B.Pinheiro, D.F. Sousa, L.A.O.Nunes, Y.R.Shen, K.L.Bray// J. Non-Cryst. Solids. –2000. – Vol.273. – P.209-214.
 90. Dance J.M. EPR of transition metal ions (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) in fluoroaluminate glasses/J.M. Dance, J.J.Videau, J.Portier// J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – Vol.86. – P.88-93.
 91. Nie W. Nucleation and crystallisation in xerogel induced and probed by Cr/W. Nie, G.Boulon// J. Phys. IV. – 1992. – Vol.2. – P.2-141.
 92. Calas G. Crystal field spectroscopy of Cr^{3+} in glasses: Compositional dependence and thermal site expansion/ G.Calas, O.Majérus, L.Galoisy, L.Cormier// Chem. Geol. – 2006. – Vol.229. – P.218-226.
 93. France P.W. Oxidation states of 3d transition metals in ZrF_4 glasses/P.W.France, S.F.Carter, J.M.Parker// Phys. Chem. Glasses. – 1986. – Vol.27. – P.32-41.
 94. Hollis D.B. EXAFS studies of the effect of glass composition on the coordination of trivalent chromium in glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ /D.B. Hollis, D.Turner, J.F.Mosselmans// Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 1997 – Vol.133. – P.62-67.
 95. Ramanan S.R. Spectroscopic studies of Cr-doped silica gels/ S.R.Ramanan, D.Ganguli // J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – Vol.212. – P.299-302.
 96. Jia W. Spectroscopic study of Cr^{5+} doped and Cr^{5+} nanoclusters embedded porous sol-gel SiO_2 glasses /W. Jia,Y.Wang, I.R.Figueroa, H.Liu// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – Vol.179. – P.185-190.
 97. Stroud J.S. Optical absorption and Color Caused by Selected Cations in High-Density, Lead Silicate Glass/J.S. Stroud// J. Am. Ceram. Soc. – 1971. – Vol.54. – P.401-406.
 98. Hommerich U. Near infrared emission at 1.35 μm in Cr doped glass/U.

- Hommerich, H.Eilers, W.M.Yen, J.S.Hayden, M.K.Aston // *J. Lumin.* – 1994. – Vol.60. – P.119-122.
99. Bruckner R. Evidence of structural anisotropies in silicate glass fibres by ESR/R.Bruckner, N.Sammet, H.Stockhorst // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1980. – Vol.40. – P.273-289.
 100. Wong J. Application of Spectroscopy in the Study of Glassy Solids, Part II. Infrared, Raman, EPR, and NMR Spectral Studies/J. Wong, C.A.Angel// *Appl. Spectr. Rev.* – 1971. – Vol.4. – P.155-232.
 101. Simon S. Magnetic resonance studies on porous alumina doped with iron and chromium/S. Simon, A.van der Poll, E.J.Reijerse, A.P.M. Ketgen, G.J.M.P.Van Moorsel, E.de Boel// *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – Vol.91. – P.1519-1522.
 102. Cozar O. EPR, IR and magnetic susceptibility studies of $x\text{Cr}_2\text{O}_3$ (1 - x) $[2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}]$ glasses/ O.Cozar, I.Ardelean, I.Bratu, Gh.Ilonca, S.Simon// *Solid State Commun.* – 1993. – Vol.86. – P.569-572.
 103. Padlyak B.V. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Chromium in CrAPO-5 Molecular Sieves/B.V.Padlyak, J.Kornatowski, G.Zadrozna, M.Rozwadowski, A.Gutsze// *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol.104. – P.11837-11843.
 104. Fournier J.T. ESR of Exchange Coupled Cr^{3+} Ions in Phosphate Glass/J.T. Fournier, R.J.Landry R.J.// *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol.55. – P.2522-2526.
 105. Bogomolova L.D. EPR of Mn^{2+} ions in heavy metal fluoride glasses/L.D. Bogomolova, E.G.Grechko, N.A.Krasil'nikova, V.V.Sakhrov// *J. Non-Cryst. Solids.* – 1985. – Vol.69. – P.299-307.
 106. Ardelean I. EPR and magnetic susceptibility studies of $x\text{Cr}_2\text{O}_3$ -(1-x) $3\text{B}_2\text{O}_3$ -PbO glasses/I.Ardelean, Ch.Ilonca, M.Peteanu, E.Baernos, E.Indrea// *J. Mater.Sci.* – 1982. – Vol.17. – P.1988-1996.
 107. Landry R.J. Electron Spin Resonance and Optical absorption Studies of Cr^{3+} in a Phosphate Glass/R.J. Landry, J.T.Fournier, C.G.Young // *J. Chem. Phys.* – 1967. – Vol.46. – P.1285-1290.

108. Lee S. Laser-induced defect centers and valence state change of Mn ions in sodium borate glasses/S. Lee, M.-T.Trinh, J.-R.Nam, K.-S. Lim, M.Lee, E.Kim// J. Lumin. – 2007. – Vol.122–123. – P.142-145.
109. Rao G.V. Thermoluminescence studies on $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses doped with manganese ions/G.V. Rao, P.Y.Reddy, N.Veeraiah// Mater. Lett. – 2002. – Vol.57. – P.403-408.
110. Van Die A. Germanate glasses as hosts for luminescence of Mn^{2+} and Cr^{3+} /A. Van Die, A.C.H.I. Leenaers, W.F.V.J. Der Weg // Non-Cryst. Solids. – 1988. – Vol.99. – P.32-44.
111. Арбузов В.И. Основы радиационного оптического материаловедения: учеб. пособ./ В.И. Арбузов. СПб: СПбГУИТМО. 2008. – 284 с.
112. Murali A. Allowed and forbidden hyperfine structure of Mn^{2+} ions in sodium tetraborate glasses - an EPR and optical study/ A.Murali, R.P.S. Chakradhar, J.L.Rao J.L.// Physica B. – 2005. – Vol.358. – P.19-26.
113. Singh V. EPR and luminescence properties of combustion synthesized $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Mn}$ phosphors/V. Singh, R.P.S.Chakradhar, J.L.Rao, D.-K.Kima// Mater. Chem. Phys. – 2008. – Vol.110. – P.43-51.
114. Franco R.W.A. Magnetic resonance study of the crystallization behavior of InF_3 -based glasses doped with Cu^{2+} , Mn^{2+} and Gd^{3+} / R.W.A. Franco, J.F.Lim, C.J. Magon, J.P.Donosio, Y.Messadde// J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – Vol.352. – P.3414-3422.
115. Menassa P.E. Spectroscopic investigations of Mn^{2+} in sodium borosilicate glasses/P.E. Menassa, D.J.Simkin// J. Lumin. – 1986. – Vol.35. – P.223-233.
116. Bratu I. Spectroscopic investigation of some lead phosphate oxide glasses containing manganese ions/I. Bratu, I.Ardelean, A.Barbu, V.Mih, D.Maniu, G. Botezan// J. Molec.Struct. – 1999. – Vol.482-483. – P.689-692.
117. Ravikumar R.V.S.S.N. Site symmetry of Mn(II) and Co(II) in zinc phosphate glass/ R.V.S.S.N.Ravikumar, K.Ikeda, A.V.Chandrasekhar, Y.P.Reddy, P.S.Rao, J.Yamauchi// J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol.64. – P.2433-2436.
118. Griscom D.L. Paramagnetic Resonance of Mn^{2+} in Glasses and Compounds of

- the Lithium Borate System/D.L. Griscom, R.E.Griscom // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol.47. – P.2711-2722.
119. Sumalatha C. ESR and optical absorption studies of Mn^{2+} ions doped silica and germania gels/C. Sumalatha, B.Sreedhar, M.Yamazaki, T.Takeuchi, K.Mori, K.Kojima// J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – Vol.203. – P.84-87.
 120. Kijlstra W.S. Characterisation of Al_2O_3 - Supported Manganese Oxides by Electron Spin Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopy/W.S. Kijlstra, E.K.Poels,A. Blik, B.M.Weckhuysen, R.A.Schoonheydt // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol.101. – P.309-316.
 121. Sanada T. Green luminescence from Mn ions in $ZnO-GeO_2$ glasses prepared by sol-gel method and their glass ceramics/T. Sanada, K.Yamamoto, N.Wada, K.Kojima// Thin Solid Films. – 2006. – Vol.496. – P.169-173.
 122. Souza S.O. Effects of Mn and Fe impurities on the TL and EPR properties of artificial spodumene polycrystals under irradiation/S.O.Souza, G.M.Ferraz, S.Watanabe// Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2004. – Vol.218. – P.259-.
 123. Weber M.J. Science and technology of laser glass/ M.J.Weber M.J.// J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – Vol.123. – P.208-263.
 124. McGahay V. Phase separation in rare-earth-doped SiO_2 glasses/V. McGahay, M.Tomozawa // J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – Vol.159. – P. 246-252.
 125. Chen D. Colorless transparent fluorescence material: Sintered porous glass containing rare-earth and transition-metal ions/D.Chen, H.Miyoshi, T.Akaia, T.Yazawa //Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol.86. – P.231908-231908(3).
 126. Hirao K.Room-temperature persistent hole burning of Sm^{3+} in oxide glasses/K. Hirao, S.Todoroki, D.Cho, N.Soga// Opt. Lett. – 1993. – Vol.18. – P.1586-1587.
 127. Izumitani T. Luminescence of Sm^{2+} -doped fluoride glasses/ T.Izumitani, S.A.Payne // J. Lumin. – 1993. – Vol.54. – P.337-344.
 128. Nogami M. Fast Spectral Hole Burning in Sm^{2+} -Doped $Al_2O_3-SiO_2$ Glasses/M. Nogami, K.Suzuki// Adv. Mater. – 2003. – Vol.14. – P.923-926.
 129. Qui J. γ -ray induced reduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} in sodium aluminoborate glasses/J. Qui, K.Hirao// J. Mater. Sci. Lett. – 2001. – Vol.20. – P.691-693.

130. Park J.G. Formation of Sm^{2+} ions in femtosecond laser excited $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses/J.G. Park, T.Hayakawa, M.Nogami// J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – Vol.15. – P.1259-1265.
131. Qui J. Permanent photoreduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} inside a sodium aluminoborate glass by an infrared femtosecond pulsed laser/J. Qui, K.Miura, T.Suzuki, T.Mitsuyu, K.Hirao// Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol.74. – P.10-12.
132. Lakshminarayana G. Spectral analysis of Sm^{3+} and $\text{Dy}^{3+}:\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO}$ glasses/G. Lakshminarayana., S.Buddhudu// Physica B. – 2006. – Vol.373. – P.100-106.
133. Nogami M. Effect of Al^{3+} and Ti^{4+} ions on the laser reduction of Sm^{3+} ion in glass/M. Nogami, G.Kawamura, G.J.Park, H.You, T.Hayakawa// J.Lumin. – 2005. – Vol.114. – P.178-186.
134. Jayasankar C.K. Optical properties of Sm ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses/ C.K. Jayasankar, P.Babu//J.Alloys Compd. – 2000. – Vol.307. – P.82-95.
135. Jayasankar C.K. Optical properties of Sm^{3+} ions in zinc borosulphate glasses/C.K. Jayasankar, E.Rukmini// Opt. Mater. – 1997. – Vol.8. – P.193-205.
136. Suhasini T. Absorption and fluorescence properties of Sm^{3+} ions in fluoride containing phosphate glasses/T.Suhasini, J.S.Kumar, T.Sasikala, K.Jang, H.S.Lee, M.Jayasimhadri, J.H.Jeong, S.S.Yi, L.R.Moorthy// Opt. Mater. – 2009. – Vol.31. – P.1167-1172.
137. Mahato K.K. Optical studies of Sm^{3+} doped oxyfluoroborate glass/K.K. Mahato, D.K.Rai, S.B.Rai//Solid State Commun. – 1998. – Vol.108. – P.671-676.
138. Stroud J.S. Concentration Quenching of Nd^{3+} Fluorescence/J.S. Stroud // Appl. Opt. – 1968. – Vol. 7. P.751-758.
139. De Mello Donega C. The vibronic spectroscopy and luminescence concentration quenching of the Pr^{3+} ion in La_2O_3 , LaOF and LiYF_4 /C. De Mello Donega, G.J.Dirksen, H.F.Folkerts, A.Meijerink, G.Blasse// J. Phys. Chem Solids. – 1995. – Vol.56. – P.267-276.
140. Zhang L. Emission properties of highly doped Er^{3+} fluoroaluminate glass/L.

- Zhang, H.Hu, F.Lin// *Mater.Lett.* – 2001. – Vol.47. – P.189-193.
141. Kumar A. Optical studies of Eu^{3+} ions doped in tellurite glass/A. Kumar, D.K. Rai, S.B.Rai// *Spectrochim. Acta A.* – 2002. – Vol. 58. – P.2115-2125.
 142. Kumar G.M. Self-quenching of spontaneous emission in Sm^{3+} doped lead-borate glass/G.M. Kumar, B.N.S.Bhaktha, D.N.Rao// *Opt. Mater.* – 2006. – Vol.28. – P.1266-1270.
 143. You H. Optical properties and valence change of samarium ions in a sol–gel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass by femtosecond laser irradiation/H.You, T.Hayakawa, M.Nogami//*J. Non-Cryst. – Solids.* – 2006. – Vol.352. – P.2778-2782.
 144. Tripathi G. Optical properties of $\text{Sm}^{3+}:\text{CaO-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ glass and codoped $\text{Sm}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ /G. Tripathi, V.K.Rai, S.B.Rai// *Appl. Phys. B.* – 2006. – Vol.84. – P.459-464.
 145. Lavin V. Pressure-induced energy transfer processes between Sm^{3+} ions in lithium fluoroborate glasses/V. Lavin, I.R.Martin, C.K.Jayasankar, Th.Troster // *Phys. Rev.B.* – 2002. – Vol.66. – P.064207-064207-6.
 146. Zeng Q. Luminescence of re^{2+} (re = Sm, Yb) in barium octoborate/O. Zeng, Z.Pei, S.Wang, Q.Su, S.Lu// *Mater. Res. Bull.* – 1999. – Vol.34. – P.1837-1844.
 147. Liang H. Local structure and valences of samarium in $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}$ and $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Sm}$ prepared in air/H.Liang, Q.Zeng, T.Hu, S.Wang, Q.Su// *Solid State Sci.* – 2003. – Vol.5. – P.465-467.
 148. Stefani R. Photoluminescent behavior of $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{RE}^{2+}$ (RE=Sm and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods/ R.Stefani, A.D.Maia, E.E.S.Teotonio, M.A.F.Monteiro,M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol.179. – P.1086-1092.
 149. Huang Y. Irradiation-induced reduction and luminescence properties of Sm^{2+} doped in BaBPO_5 /Y. Huang, K.Jang, W.Zhao, E.Cho, H.S.Lee, X.Wang, D.Qin., Y.Zhanga, C.Jiang, H.J.Seo// *J. Solid State Chem.* – 2007. – Vol.180. – P.3325-3332.
 150. Nogami M. Fluorescence properties of Sm^{2+} ions in silicate glasses/ M. Nogami, Y. Abe // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V.80. – P.409-414.

151. Frebele E.J., Griscom D.L. Treatise on Materials Science and Technology, V. 17 / E.J. Frebele, D.L. Griscom. – N.Y.:AcademicPress, 1979. –257 p.
152. Herrmann A. Time-resolved fluorescence measurements on Dy^{3+} and Sm^{3+} doped glasses/A. Herrmann, D.Ehrt//J.Non-Cryst.Solids. – 2008. – Vol.354. – P.916-926.
153. Yamaga M. An electron paramagnetic resonance study on Sm^{3+} and Yb^{3+} in KY_3F_{10} crystals/M. Yamaga, M.Honda, J-P.R.Welles, T.P.J.Han, H.G.Gallaghe // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – Vol.12. – P.8727-8736.
154. Qiu J. Three-Dimensional Optical Memory Using Glasses as a Recording Medium through a Multi-Photon absorption Process/J.Qiu, K.Miura, K.Hirao// Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – Vol.37. – P.2263-2269.
155. Symons M.C.R. Structure of Trapped-Hole Centers in γ -Irradiated Borate Glasses/ M.C.R. Symons // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol.53. – P.468-469.
156. Krebs J.K. Photo bleaching in Sm^{2+} selectively doped epitaxial CaF_2 films/J.K. Krebs, C.L.Segal, W.M.Ten, U.Happek// J. Lumin. – 1997. – Vol.72-74. – P.220-221.
157. Qin W. Photobleaching of Sm^{2+} doped in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass/W. Qin, K.Jang, S.Park, J.Zhang, J. Zhang., Y.Wang, C.Cao// J. Lumin. 2007. Vol.122–123. P.77-79.
158. Qin W. The mechanism of photobleaching in Sm^{2+} -doped alkaline-earth fluorohalides/W. Qin, K.Jang, S.Park, Y.Lee, C.Kim // J. Lumin. – 2005. – Vol.113. – P.9-16.
159. Mikhail P. Bleaching of Sm^{2+} during photoluminescence and cathodoluminescence /P. Mikhail, K.Ramseyer, G.Frei, F.Budde, J.Hulliger// Opt. Comm. – 2001. – Vol.188. – P.111-117.
160. Fujita K. Photochemical reactions of samarium ions in sodium borate glasses irradiated with near-infrared femtosecond laser pulses/K Fujita, C.Yasumoto, K.Hirao// J. Lumin. – 2002. – Vol.98. – P.317-323.
161. Cho D.H. Persistent spectral hole burning of Sm^{2+} in borate glasses/D.H. Cho, K.Hirao, N.Soga// J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol.189. – P.181-190.

162. Cho D.H. Acceleration of photochemical hole burning rate for Sm^{2+} -doped borate glasses by X-ray irradiation/ D.H. Cho, K.Hirao, K.Tanaka, N.Soga //J. Lumin. – 1996. – Vol.68. – P.171-178.
163. Nogami M. Spectral hole burning and excited electrons in Sm^{2+} -doped Al_2O_3 - SiO_2 glasses/M. Nogami, Y.Abe//Phys. Rev. B. – 1997. – Vol.56. – P.182-186.
164. Tanaka K. Reversible photochromic processes in BaClF: Sm^{2+} /K. Tanaka, S.Okamoto, Y.Kanemitsu, T.Kushida // J. Lumin. – 2001. – Vol.94–95. – P.519-522.
165. Jaaniso R. Room Temperature Persistent Spectral Hole Burning in Sm-Doped $\text{SrFCl}_{1/2}\text{Br}_{1/2}$ Mixed Crystals /R. Jaaniso, H.Bill// Europhys. Lett. – 1991. – Vol.16. – P.569-574.
166. Qiu J. Valence manipulation by lasers of samarium ion in micrometer-scale dimensions inside transparent glass/J Qiu, K.Miura, K.Nouchi, T. Suzuki, Y.Kondo, T.Mitsuyu, K.Hirao// Solid State Commun. – 2000. – Vol.113. – P.341-344.
167. Nogami M. Fast spectral hole burning in Sm^{2+} -doped Al_2O_3 - SiO_2 glasses/M.Nogami, K.Suzuki// Adv. Mater. – 2002. – Vol.14. – P.923-926.
168. Nogami M. Formation of Sm^{2+} Ions and Spectral Hole Burning in X-ray Irradiated Glasses/ M.Nogami, K.Suzuki // J. Phys. Chem. B. – 2002– V. 106. – P.5395-5399.
169. Tian Z. Photon Cascade Emission of Gd^{3+} in Na(Y,Gd)FPO_4 /Z. Tian, H.Liang, B.Han, Q.Su, Y.Tao, G.Zhang, Y.Fu// J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol.112. – P.12524-12529.
170. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide/L. Skuja// J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol.239. – P.16-48.
171. Wegh R.T. Vacuum-ultraviolet spectroscopy and quantum cutting for Gd^{3+} in LiYF_4 /R.T.Wegh, H.Donker, A.Meijerink, R.L.Lamminmaki, J.Holsa// Phys.Rev. B. – 1997. – Vol.56. – P.13841-13848.
172. Piper W.W. Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} -doped fluorides: achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light/W.W. Piper,

- J.A.DeLuca, F.S.Ham// J. Lumin. – 1974. – Vol.8. – P.344-348.
173. Mares J.A. A role of Gd^{3+} in scintillating processes in Tb-doped Na–Gd phosphate glasses/J.A. Mares, M.Nikl, K.Nitsch, N.Solovieva, A.Krasnikov, S.Zazubovich// J.Lumin. – 2001. – Vol.94-95. – P.321-324.
 174. Verwey W.M. Laser excited spectroscopy of Gd^{3+} ions in crystalline and glass borate hosts with comparable composition/W.M. Verwey, G.F.Imbusch, G.Blasse// J. Phys. Chem.Solids. – 1989. – Vol.50. – P.813-820.
 175. Binnemans K. Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphate glasses/K. Binnemans, R.Van Deun, C.Goerller-Walrand, J.L.Adam // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol.238. – P.11-29.
 176. Kumar A. Luminescence of Gd^{3+} ions doped in oxyfluoroborate glass/A. Kumar, D.K.Rai, S.B.Rai//Solid State Commun. – 2001. – Vol.117. – P.387-392.
 177. Kumar A. The effect of modifiers on the fluorescence and life-time of Gd^{3+} ions doped in borate glasses/ A. Kumar, D.K.Rai, S.B.Rai // Spectrochim. Acta A. – 2001. – Vol.57. – P. 2587-2591.
 178. Ristoiu T. Spectroscopic and magnetic behaviour of some borate glasses containing gadolinium ions/T. Ristoiu, E.Culea, I.Bratu// Mater. Lett. – 1999. – Vol.41. – P.135-138.
 179. Pascuta P. FTIR spectroscopic study of some bismuth germanate glasses containing gadolinium ions/P.Pascuta, E.Culea// Mater. Lett. – 2008. – Vol.62. – P.4127-4129.
 180. Ronda C.R. Phosphors for lamps and displays: an applicational view/ C.R.Ronda // J.Alloys Compd. – 1995. – Vol.225. – P.534-538.
 181. Kliava J. Unusual magnetic transitions and nature of magnetic resonance spectra in oxide glasses containing gadolinium/J.Kliava,A.Malakhovskii, I.Edelman, A.Potseluyko, E.Petrakovskaja, S.Melnikova, T.Zarubina, G.Petrovskii, Y.Bruckental, Y.Yeshurun// Phys. Rev. B. – 2005. – Vol.71. – P.104406-104406(9).
 182. Yang P. Defects and photoluminescence of Ni^{2+} and Mn^{2+} -doped sol–gel SiO_2 glass/P. Yang, C.F.Song, M.K.Lü, J.Chang, Y.Z.Wang, Z.X.Yang, G.J.Zhou,

- Z.P.Ai, D.Xu, D.L.Yuan// J. Solid State Chem. – 2001. – Vol.160. – P.272-277.
183. Мальчукова Е.В. Люминесценция алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Gd^{3+} /Е.В.Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Т.С.Шамирзаев, Г. Петит // ФТТ. –2010. –Т. 52, Вып. 9. – С.1789-1794.
 184. Deren P.J. Visible anti-Stokes emission of Gd^{3+} in $Cs_2NaGdCl_6$ crystal/P.J.Deren, W.Strek W.,J-C.Krupa// Chem.Phys.Lett. – 1998. – Vol.298. – P.217-221.
 185. Yang Z. Photon cascade luminescence of Gd^{3+} in $GdBaB_9O_{16}$ /Z. Yang, J.H.Lin, M.Z.Su, Y.Tao, W.Wang //J. Alloys Compd. – 2000. – Vol.308. – P.94-97.
 186. Alonso P.J. Optical properties of Gd^{3+} in fluorozirconate glasses /P.J.Alonso, V.M.Orera, R.Cases, R.Alcala, V.D.Rodriguez// J.Lumin. – 1988. – Vol.39. – P.275-282.
 187. Reisfeld R. Luminescence Quantum Efficiency of Gd and Tb in Borate Glasses and the Mechanism of Energy Transfer between Them/R. Reisfeld, E.Greenberg, R.Velapoldi// J. Chem. Phys. – 1972. – Vol.56. P.1698-1705.
 188. Felsche J. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates/ J. Felsche// Struct. Bond. – 1973. – Vol.13. – P.99-197.
 189. Miller R.O. Phase Equilibrium in the System Nd_2O_3 — SiO_2 / R.O.Miller, D.E.Rase // J.Am.Ceram.Soc. – 1964. – Vol.47. – P.653-654.
 190. Levin E.M. Phase Digrams for Ceramicsts. Vol.II /eds.E.M. Levin, H.F.McMurdie. – Columbus:American Ceramic Society,1969. – Vol.II. – 513 p.
 191. Levin E.M. Immiscibility and the System Lanthanum Oxide–Boric Oxide/ E.M.Levin, C.R.Robbins, J.L.Waring // J.Am.Ceram.Soc. – 1960. – Vol.44. – P.87-.
 192. Levin E.M. Liquid Immiscibility in the Rare Earth Oxide-Boric Oxide Sysfems/E.M.Levin // Phys.Chem. Glasses. – 1966. – Vol.7. – P.90-.
 193. Shelby J.E. Rare Earths as Major Components in Oxide Glasses / J.E. Shelby//Key Engineering Materials. –1994.–Vol.94-95. – P.1-42
 194. Li L.Gadolinium solubility in peralkaline borosilicate glasses/ L.Li, H.Li, M.Qian, D.M.Strachan // J. Non-Cryst.Solids. – 2001. – Vol.283. – P.237-245.

195. Quian M. Partitioning of gadolinium and its induced phase separation in sodium-aluminoborosilicate glasses/M.Quian, L.Li, H.Li, D.M.Strachan// J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – Vol.333. – P.1-15.
196. Brixner L. X-ray excited Gd^{3+} emission from fluoride glasses/L. Brixner, M.Crawford, J.-L.Adam, J.Lucas// C.R.Acad.Sci.Paris, Serie II. – 1989. – Vol.309. – P.1541-1544.
197. Agnello S. Fibres and Optical Passive Components/S. Agnello, R.Boscaino, F. La Mattina, S.Grandi, A.Magistris//Proc. IEEE/LEOS Workshop. – 2005. – P.422-426.
198. Griscom D.L. Defect structure of glasses. Some outstanding questions in regard to vitreous silica / D.L. Griscom //J.Non-Cryst.Solids. – 1985. – Vol. 73. – P.51-77.
199. Uchino T. Mechanism of Interconversion among Radiation-Induced Defects in Amorphous Silicon Dioxide/T. Uchino, M.Takahashi, T.Yoko// Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol.86. – P.1777-1780.
200. Li L. Gadolinium solubility in peraluminous borosilicate glasses/L. Li, H.Li, M.Quian, D.M.Strachan // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – Vol.281. – P.189-197.
201. Li H. Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses/H. Li, Y.Su, L.Li, M.Quian, D.M.Strachan// J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – Vol.292. – P.167-176.
202. Kumar A. Effect of thermal neutron irradiation on Gd^{3+} ions doped in oxyfluoroborate glass: an infra-red study/A.Kumar, S.B.Rai, D.K.Rai// Mater. Res. Bull. – 2003. – Vol.38. – P.333-339.
203. Ollier N. A Raman and MAS NMR study of mixed alkali Na–K and Na–Li aluminoborosilicate glasses/ N.Ollier, B.Boizot, T.Charpentier, G.Wallez, D.Ghaleb // J. Non-Cryst. Solids. – 2004. – Vol.341. – P.26-34.
204. Schimitschek E.E. Stimulated emission in rare-earth chelate (Europium benzoylacetone) in a capillary tube/ E.E.Schimitschek // Appl. Phys. Lett. – 1963. – Vol.3. – P.117-118.
205. Klaassen D.B.M. Energy transfer processes in yttrium oxide activated with

- europium/ D.B.M. Klaassen, R.A.M.van Ham, T.G.M.van Rijn // J. Lumin. – 1989. – Vol.43. – P.261-274.
206. Stevels A.L.N. Recent developments in the application of phosphors/ A.L.N. Stevels // J. Lumin. – 1976. – Vol.12-13. – P.97-107.
207. Wegh R.T. Visible Quantum Cutting in $\text{LiGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ Through Downconversion/ R.T. Wegh, Donker H., K.D.Oskam, A. Meijerink // Science. – 1999. – V.283. – P.663-666.
208. Nogami M. Persistent spectral hole burning in Eu^{3+} -doped aluminosilicate glass at high temperature/M. Nogami, Y.Abe// J. Opt. Soc. Am. B. – 1998. – Vol.15. – P.680-683.
209. Fujita K. Room-temperature persistent spectral hole burning of Eu^{3+} in sodium aluminosilicate glasses/K. Fujita, K.Tanaka, K.Hirao, M.Soga // Opt. Lett. – 1998. – Vol.23. – P.543-545.
210. Jang K.W. Optical hole burning of Eu^{3+} and Pr^{3+} in disordered mixed crystals $\text{CaF}_2/\text{LaF}_3$ and CaF_2/YF_3 /K.W.Jang, K.S.Hong, T.T.Basiev, R.S. Meltzer // J.Lumin. – 1996. – Vol.66-67. – P.8-12.
211. Ricard D. Room-temperature persistent spectral hole burning in Eu^{3+} -doped inorganic glasses: the mechanisms/ D. Ricard, W.Beck, A.Ya.Karasik, M.A.Borik, J.Arvanitidis, T.Fotteler, C.Flytzanis// J.Lumin. – 2000. – Vol.86. – P.317-322.
212. Ollier N. Europium as a luminescent probe of an aluminoborosilicate nuclear glass and its weathering gels/N. Ollier, G.Panczer, B.Champagnon, G.Boulon, P.Jollivet // J. Lumin. – 2001. – Vol.94-95. – P.197-201.
213. Oomen E.W.J.L. Europium (III) in oxide glasses: Dependence of the emission spectrum upon glass composition/ E.W.J.L. Oomen, A.M.A. van Dongen // J. Non-Cryst.Solids. – 1989. – Vol.111. – P.205-213.
214. Gatterer K. Structural information in the optical spectra of Eu^{3+} doped glasses from the ternary system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /K. Gatterer, G.Pucker, H.P. Fritzer // Phys. Chem. Glasses. – 1997. – Vol.38. – P.293-299.
215. Pucker G. Optical investigation of Eu^{3+} in a sodium borosilicate glass: Evidence

- for two different site distributions /G.Pucker, K.Gatterer, H.P.Bettinelli, M.Ferrari// Phys.Rev. B. – 1996. – Vol.53. – P.6225-6234.
216. Capobianco J.A. Absorption and emission spectroscopy of Eu^{3+} in metaphosphate glasses/J.A. Capobianco, P.P.Proulx, M.Bettinelli, F.Negrisolo // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol.42. P.5936-5944.
 217. Lavin V. Site selective study in Eu^{3+} -doped fluorozirconate glasses and glass-ceramics /V. Lavin, V.D.Rodriguez, I.R.Matrin, U.R. Rodriguez-Mendoza // J. Lumin. – 1997. – Vol.72–74. – P.437-438.
 218. Balda R. Time-resolved fluorescence-line narrowing and energy-transfer studies in a Eu^{3+} -doped fluorophosphate glass/R. Balda, J.Fernandez, J.L.Adam J.L., M.A. Arriandiaga // Phys. Rev. B. – 1996.–Vol.54. – P.12076-12086.
 219. Ferrari M. Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses/M.Ferrari, R.Campostrini, G.Carturan, M.Montagna // Philos. Mag. B. – 1992. – Vol.65. – P.251-260.
 220. Reisfeld R. Radiative and nonradiative transition of rare earths in glasses /R. Reisfeld// Struct. Bond. – 1975. – Vol.22. – P.123-175.
 221. Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions/ B.R. Judd // Phys. Rev. – 1962. – Vol.127. – P.750-761.
 222. Ofelt G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions/ G.S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – V.37. – P.511-520.
 223. Fermi F. Absorption and luminescence spectroscopy of Eu^{3+} in lead silicate glasses/F. Fermi, L.Tellini, G.Ingletto, A.Vinattieri, M.Bettinelli// Inorg. Chim. Acta. – 1988. – Vol.150. – P.141-146.
 224. Boulon B. Site selection using laser-induced fluorescence spectroscopy of the Eu^{3+} probe ions in oxide glass hosts: A review and some new results/B. Boulon, M.Bourderbala, J.Seriot// J. Less-Common Met. – 1985. – Vol.112. – P.41-66.
 225. Layne C.B. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass/C.B. Layne, M.J. Weber // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol.16. – P.3259-3261.
 226. Tanabe S. Local structure of rare-earth ions in fluorophosphate glasses by

- phonon sideband and mössbauer spectroscopy/S. Tanabe, K.Hirao, N.Soga// J. Non-Cryst. Solids. – 1992. – Vol.142. – P.148-154.
227. Yanes A.C. Luminescence and structural characterization of transparent nanostructured Eu^{3+} -doped $\text{LaF}_3\text{-SiO}_2$ glass–ceramics prepared by sol-gel method/A.C. Yanes, J.Del-Castillo, J.Mendez-Ramos, V.D. Rodriguez, M.E.Torres, J.Arbiol // Opt. Mater. – 2007. – Vol.29. – P.999-1003.
 228. Lery D. Fluorescence of europium(III) trapped in silica gel-glass as a probe for cation binding and for changes in cage symmetry during gel dehydration/D. Lery, R.Reisfeld, D.Avnir // Chem. Phys. Lett. – 1984. – Vol.109. – P.593-597.
 229. Peacock R.D. The intensities of lanthanide f-f transitions/ R.D. Peacock // Struct. Bond. – 1975. – Vol.22. – P.83-122.
 230. Ivankov A. Optical properties of Eu^{3+} -doped zinc borate glasses/ A.Ivankov, J.Seekamp, W.Bauhofer// J. Lumin. – 2006. – V.121. – P.123-131.
 231. Dieke G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals/ G.H.Dieke. – N.Y.:Wiley-Interscience, 1969. – 414 p.
 232. Babu P.Optical spectroscopy of Eu^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses/P.Babu, C.K.Jayasankar//Physica B. – 2000. – Vol.279. – P.262-281.
 233. Reisfeld R. Energy transfer between samarium and europium in phosphate glasses/R. Reisfeld, L.Boehm // J. Solid State Chem. – 1972. – Vol.4. – P.417-424.
 234. Wang J. Fluorescence properties of trivalent europium doped in various niobate codoped glasses/J.Wang, H.Song, X.Kong, H.Peng, B.Sun, B.Chen, J.Zhang, W.Xu, H.Xia // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol.93. – P.1482-1486.
 235. Kim T. Effects of surrounding ion on Eu^{3+} luminescence in glass/T.Kim, Y.Yoon, D.Kil, Y.Hwang, H.Chung, I.H.Kim, Y.Ahn// Mater. Lett. – 2001. – Vol.47. – P.290-296.
 236. Мальчукова Е.В.Спектроскопическое исследование ионов Eu^{3+} в алюмоборосиликатных стеклах/Е.В. Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Г. Петит // Изв. ВУЗов. Физика. – 2009. – Т.8/2. – С.108-111.

237. Blasse G. Luminescence of Inorganic Solids/ G. Blasse edited by B. Di Bartolo. – N.Y. and L.: Plenum Press, 1978. – 700 p.
238. Bonfils de J. Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study/ J.de Bonfils, G.Panczer, D.de Ligny,S.Peuget, B.Champagnon // J.Nucl. Mater. – 2007. – Vol.362. – P.480-484.
239. Babu S. Defects and symmetry influence on visible emission of Eu doped nanoceria/ S.Babu, A.Schulte, S.Seal// App. Phys. Lett. – 2008. – Vol.92. – P.123112-123112(3).
240. Nogami M. Persistent Spectral Hole Burning in Eu^{3+} -Doped Silicate Glasses Codoping Al^{3+} and P^{5+} Ions/M.Nogami, T.Nagakura, T.Hayakawa, T.Sakai// Chem. Mater. – 1998. – Vol.10. – P.3991-3995.
241. Ollier N. Structural features of a Eu^{3+} doped nuclear glass and gels obtained from glass leaching/N.Ollier, G.Concas, G.Panczer, B.Champagnon, T.Charpentier // J.Non-Cryst.Solids. – 2003. – Vol.328. – P.207-214.
242. You H. Optical Properties and Valence Change of Europium Ions in a Sol-Gel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ Glass by Femtosecond Laser Pulses /H. You, M.Nogami// J.Phys. Chem.B. – 2005. – Vol.109. – P.13980-13984.
243. You H. Optical Properties and Local Structure of Eu_{3+} Ions in Sol-Gel $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ Glasses/ H. You, M. Nogami // J.Phys. Chem. B. – 2004. – V.108. – P.12003-12008.
244. Reisfeld R., Jorgensen C.K. Lasers and Excited States of Rare Earths / R.Reisfeld, C.K.Jorgensen.– N.Y.:Springer-Verlag, 1993. – 250 p.
245. Nogami M. Enhanced emission from Eu^{2+} ions in sol-gel derived $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glasses/M.Nogami, Y.Abe// Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol.69. – P.3776-3778.
246. Sabbatini N. Absorption and emission properties of a europium(II) cryptate in aqueous solution/N.Sabbatini,M.Ciano, S.Dellont, A.Bonazzi, V.Balzani//Chem. Phys. Lett. – 1982. – Vol.90. – P.265-268.
247. Blasse G. The luminescence of ytterbium(II) in strontium tetraborate/ G.Blasse, G.Dirksen, A.Meijerink// Chem. Phys. Lett. – 1990. – Vol.167. – P.41-44.

248. Kusaba M. Higher yield of photoreduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} with shorter wavelength irradiation /M.Kusaba,N.Nakashima,W.Kawamaru,Y.Izawa, C.Yamanaka //Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol.197. – P.136-140.
249. Lian Z. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses/Z. Lian, J.Wang, Y.H.Lv, S.B.Wang, Q.Su //J. Alloys Compd. – 2007. – Vol.430. – P.257-261.
250. Hao J.H. Abnormal reduction of Eu ions and luminescence in $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ thin films / J.H. Hao, J.Gao// Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol.85. – P.3720-3722.
251. Hao J.H. Tuning of the blue emission from europium-doped alkaline earth chloroborate thin films activated in air/J.H.Hao,J.Gao, M.Cocivera// Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol.82. – P.2778-2780.
252. Peng M.Y. Study on the reduction of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}$ prepared in air atmosphere/ M.Y. Peng, Z.W.Pei, G.Y.Hong, Q.Su//Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol.371. – P.1-8.
253. Xia H.P. Preparation and optical spectroscopy of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses containing divalent and trivalent europium ions/ H.P. Xia, J.L.Zhang, J.H.Wang, Q.H.Nie, H.W.Song // Mater. Lett. – 2002. – V.53. – P.277-281.
254. Pei Z. The valence change from RE^{3+} to RE^{2+} ($\text{RE} \equiv \text{Eu, Sm, Yb}$) in $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:RE}$ prepared in air and spectral properties of RE^{2+} //J. Alloys Compd. – 1993. – Vol.198. – P.51-53.
255. Nogami M. Spectral hole burning of Eu^{3+} -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass prepared by melt quenching/M. Nogami, T.Kawaguchi, A.Yasumori// Opt. Commun. – 2001. – Vol.193. – P.237-244.
256. Wang C. Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions/C. Wang, M.Y.Peng, N.Jiang, X.W.Jiang, C.J.Zhao, J.R.Qiu // Mater. Lett. – 2007. – Vol.61. – P.3608-3611.
257. Liu S. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Aluminoborosilicate Glasses Prepared in Air/S. Liu, G.Zhao, W.Ruan, Z.Yao, T.Xie, J.Jin, H.Ying, J.Wang, G.Hanw // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol.91. – P.2740-2742.
258. Yokota R. Eu^{3+} Ion as Electron Trap in Glass/ R.Yokota // J.Phys.Soc Jpn. –

1967. – Vol.23. – P.129-131.
259. Арбузов В.И. Сопоставление спектральных характеристик ионов европия и церия в стабильном и метастабильном валентных состояниях в стекле/В.И.Арбузов, М.Н.Толстой, М.А. Элертс // Изв. АН Латв. ССР. Сер. физич. и техн. наук. – 1986. – Т 5. – С. 119-122.
 260. Arbuzov V.I. Photo-induced recharching of rare-earth metal ions in glasses and metastable valence state of the activator/ V.I. Arbuzov, M.N.Tolstoi, M.A.Elerts, Ya.S.Trokshe // Fizika i Khimiya Stekla (Glass Physics and Chemistry). – 1987. – Vol.13. – P.581-.
 261. Shida A. One-Electron Reduction of Eu^{3+} Ions Induced by the Irradiation of γ -Ray or UV-Light. The Fluorescence Properties of Eu^{2+} Ions in an Ethanol Matrix/A. Shida, S.Takamuku // Chem. Lett. – 1988. – V.17. – P.1497-1500.
 262. Qiu J. Infrared femtosecond laser pulse induced permanent reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in a fluorozirconate glass/J.Qiu J., K.Kojima, K.Miura K. T.Mitsuyu, K.Hirao// Opt. Lett. – 1999. – Vol.24. – P.786-788.
 263. Kamata N. Blue emission and energy transfer characteristics of Eu-doped sol-gel glasses without post-processing/N.Kamata,C.Satoh, K.Tosaka, K.Yamada// J. Non-Cryst.Solids. – 2001. – Vol.293-295. – P.595-599.
 264. Nogami M. Fluorescence properties of Eu^{3+} and Eu^{2+} in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass/M. Nogami, T.Yamazaki, Y.Abe// J.Lumin. – 1998. – Vol.78. – P.63-68.
 265. Malchukova E. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing irradiation/E. Malchukova, B.Boizot // Matter.Res.Bull. – 2010. – Vol.45. –P.1299–1303.
 266. Zeng Q.H. The reduction of Eu^{3+} in $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ prepared in air and the luminescence of $\text{SrB}_6\text{O}_{10}:\text{Eu}$ / Q.H Zeng., Z.W.Pei, S.B.Wang, Q. Su // J. Alloys Compd. – 1998. – Vol.275–277. – P.238-241.
 267. Zhu C. Composition Induced Reducing Effects on Eu Ions in Borophosphate Glasses/C. Zhu, Y.Yang, X.Liang, S.Yuan, G.Chen// J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – Vol.90. – P.2984-2986.
 268. Schweizer S. EPR of Eu^{2+} in BaBr_2 crystals and fluorobromozirconate glass

- ceramics/S.Schweizer, G.Corradi, A.Edgar, J-M.Spaeth // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol.13. – P.2331-2338.
269. Liang H. VUV-UV excited luminescent properties of calcium borophosphate doped with rare earth ions/H. Liang, Q.Zeng Q., Y.Tao, S.Wang, Q.Su // Mater. Sci. Eng. B. – 2003. – Vol.98. – P.213-219.
270. Ebendor-Heidepriem H. Formation and UV Absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses/ H.Ebendor-Heidepriem, D.Ehrt// Opt. Mater. – 2000. – V.15. – P.7-25.
271. Lima K.-S. Femtosecond laser-induced reduction in Eu-doped sodium borate glasses/K.-S. Lima, S.Lee, M.-T.Trinh, S.-H.Kim, M.Lee, D.S.Hamilton, G.N.Gibson // J. Lumin. – 2007. – Vol.122–123. – P.14-16.
272. Zhou D. Energy transfer in PbWO₄/Dy³⁺ luminescence/D.Zhou, R.Y.Chen, C.Shi, Y.Wei, H.Chen, M.Yin// J. Alloy. Compd. – 2001. – Vol.322. – P.298-301.
273. Furnis D. EPR of Gd³⁺ and Eu²⁺ in fluorozirconate glasses/ D.Furnis, E.A.Harrist, D.BHollis // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1987. – Vol.20,N10. – P.L147-L150.
274. Ebendorff-Heidepriem H. Effect of europium ions on X-ray-induced defect formation in phosphate containing glasses/H. Ebendorff-Heidepriem, D.Ehrt // Opt. Mater. – 2002. – Vol.19. – P.351-363.
275. Bei J. Optical properties of Ce³⁺-doped oxide glasses and correlations with optical basicity/J. Bei, Qian G., X.Liang, Sh.Yuan, Y.Yang, G.Chen// Mater. Res. Bull. – 2007. – Vol.42. – P.1195-1200.
276. Duffy J.A. Ultraviolet Absorption and Fluorescence Spectra of Cerium and the Effect of Glass Composition/J.A. Duffy, G.O. Kyd // Phys. Chem. Glasses. – 1996. – Vol.37. – P.45-48.
277. Sreekanth R. A study of electron paramagnetic resonance and optical absorption in calcium manganese phosphate glasses containing praseodymium/R.Sreekanth, P.Chakradahar P, A.Murali, J.L.Rao // J. Mater. Sci. – 2000. – Vol.35. – P.353-359.

278. Malchukova E. Divalent europium in β -irradiated aluminoborosilicate glass/E. Malchukova, B.Boizot //J. Am. Ceram Soc. – 2010. – Vol.93, №12. – P. 4005–4007
279. Weber M.J. Nonradiative decay from 5d states of rare earths in crystals // Solid State Commun. – 1973. – V.12. – P.741-744.
280. Chen G.R. Ultraviolet transparency and activator oxidation state of Ce^{3+} -doped phosphate glasses/ G.R.Chen, S.Baccaro, R.Giorgi, A.Cecilia, E.Mihokova, M. Nikl // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol.326–327. – P.339-342.
281. Stroud J.S. Photoionization of Ce^{3+} in Glass/ J.S.Stroud // J. Chem. Phys.– 1961. – Vol.35. – P.844-850.
282. Blinkova G.B. On the nature of yellow coloring in cerium-containing silica glasses/G.B.Blinkova, A.Sh Vakhidov., A.Kh.Islamov, I.Nuritdinov, A.Kh. Khaidarova// Glass Phys. Chem. – 1994. – Vol.20. – P.283-286.
283. Abi-aad E. Preparation and characterization of ceria under an oxidizing atmosphere.Thermal analysis, XPS, and EPR study /E.Abi-aad, R.Bechara, J.Grimbolt, A.Aboukais // Chem. Mater. – 1993. – Vol.5. – P.793-797.
284. Bart J.M. Cerium Oxide Solubility in Borosilicate Glass/J.M. Bart, A.Ribes, D.Rigaud, J.M.Boubals, F.Bart, C.Fillet// Ceramic Trans. – 2000. – Vol.107. – P.665-672.
285. Miniscalco W.J. Measurements of excited-state absorption in Ce^{3+} : YAG / W.J.Miniscalco, J.M. PelleGrino, W.M.Yen // J. Appl. Phys. – 1978. – Vol.49. – P.6109-6111.
286. Brill A. Fast-Decay Phosphors/A.Brill, G.Blasse, J.A. Poorter // J. Electrochem. Soc. – 1970. – Vol.117. – P.346-348.
287. Verstegen J.M.P.J. Cerium and terbium luminescence in $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ / J.M.P.J. Verstegen, J.L.Sommerdijk, J.G. Verriet // J. Lumin. – 1973. – Vol.6. – P.425-431.
288. Ishii Y. Preparation of Cerium-Activated Silica Glasses: Phosphorus and Aluminum Codoping Effects on Absorption and Fluorescence Properties/ Y.Ishii, K.Arai, H.Namikawa, M.Tanaka, A.Negishi, T.Handa// J. Am. Ceram.

- Soc. – 1987. – Vol.70. – P.72-77.
289. Kilbourn B.T. Cerium: A Guide to Its Role in Chemical Technology / B.T. Kilbourn. – NY:Molycorp, White Plains, 1992. – 42 p.
 290. Paul A. Cerous-ceric equilibrium in binary alkali borate and alkali silicate glasses /A.Paul, R.W. Douglas //Phys. Chem. Glasses. – 1965. – Vol. 6. – P.212-215.
 291. Stanford Synchrotron Radiation Laboratory Activity Report / Blanchard D.L., Sunberg D.S., Craig R.A., Bliss M., Weber M.J. – CA:Stanford, 1994. – P. 188–191.
 292. DasMohapatra G.K. A spectroscopic study of cerium in lithium–alumino–borate glass/ G.K. DasMohapatra // Mater. Lett. – 1998. – Vol.35. – P.120-125.
 293. Paul A. Ultraviolet absorption of cerium(III) and cerium(IV) in some simple glasses/A. Paul, M.Mulholland, M.S. Zaman// J. Mater. Sci. – 1976. – Vol.11. – P.2082-2086.
 294. Мальчукова Е.В. Исследование взаимодействия дефектов в ионных кристаллах при внутрицентровом возбуждении: дис. ... канд.физ-мат.наук:01.04.07/Мальчукова Евгения Валерьевна. – Иркутск, 2002. – 132 с.
 295. Pei Y. Radiation damage effects of $\text{LaCl}_3\text{:Ce}$ crystal/ Y. Pei, X.Chen, D.Yao, G.Ren//Radiat. Meas. – 2007. – Vol.42. – P.407-412.
 296. Botden T.P.J. Transfer and Transport of Energy by Resonance Processes in Luminescent Solid/T.P.J. Botden// Philips Res. Rept. – 1952. – Vol.7. – P.197-.
 297. Annapurna K. Blue emission spectrum of $\text{Ce}^{3+}\text{:ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ optical glass/K.Annapurna, R.N.Dwivedi, P.Kundu, S. Buddhudu // Mater. Lett. – 2004. – Vol.58. – P.787-789.
 298. Reisfeld R. Quantum yield of Ce^{3+} and energy transfer between Ce^{3+} and Tb^{3+} in borate glasses/R. Reisfeld, J.Hormadaly// J. Sol. State Chem. – 1975. – Vol.13. – P.283-287.
 299. Canevali C. Stability of Luminescent Trivalent Cerium in Silica Host Glasses Modified by Boron and Phosphorus/C.Canevali, M.Mattoni, F.Morazzoni, R.Scotti, M.Casu, A.Musinu, R.Krsmanovic, S.Polizzi, A.Speghini, M Bettinelli

- // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol.127. – P.14681-14691.
300. Ternane R. Structural and luminescent properties of new Ce^{3+} doped calcium borophosphate with apatite structure/ R.Ternane, M.Th.Cohen-Adad, G.Panczer, C.Goutaudier, C.Dujardin, G.Boulon, N.Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayedi // Solid State Sci. – 2002. – Vol.4. – P.53-59.
 301. Ju J.J. Spectroscopic properties of Ce^{3+} ions in a barium-sodium borate glass / J.J. Ju, T.Y.Kwon, S.I.Kim, J.H.Kim, M.Cha, S.I. Yun // Mater. Lett. – 1996. – Vol.28. – P.149-153.
 302. Malchukova E. Optical properties of pristine and γ -irradiated Sm doped borosilicate glasses/E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A. –2004. –Vol.537. – P. 411-414.
 303. Yokota R. Color Centers in Alkali Silicate and Borate Glasses/R. Yokota // Phys. Rev. – 1954. – Vol.95. – P.1145-1148.
 304. de Graaf D. The influence of the composition on the luminescence of Ce(III)–Ln–Si–Al–O–N glasses (Ln=Sc, Y, La, Gd)/ D. de Graaf, H.T.Hintzen, G. de With / J. Lumin. – 2003. – Vol.104. – P.131-136.
 305. Huanga L. Luminescence properties of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped rare earth borate glasses/L.Huanga, X.Wanga, Lina H., X.Liua X// J.Alloys and Compd. – 2001. – Vol.316. – P.256-259.
 306. El Jouhari N. Photoluminescence of Ce^{3+} , Tb^{3+} , and Mn^{2+} in Glasses of Base Composition $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ / N.El Jouhari, C.Parent, G. Le Flem // J.Solid State Chem. – 1996. – Vol.123. – P.398-407.
 307. Darab J.G. X-ray absorption spectroscopic investigation of the environment of cerium in glasses based on complex cerium alkali borosilicate compositions/ J.G. Darab, H.Li, J.D.Vienna // J.Non-Cryst.Solids. – 1998. – Vol.226. – P.162-174.
 308. Baker J.M. EPR and ENDOR in the Lanthanides in Electron Spin Resonance. Vol. 13B, Ch. 3. /J.M. Baker. – L.:The Royal Society of Chemistry, 1993. 267 p.
 309. Karabulut M. Neodymium and erbium coordination environments in phosphate glasses/ M. Karabulut, G. K. Marasinghe, E. Metwalli, A. K. Wittenauer, R. K. Brow, C. H. Booth, D. K. Shuh//Phys. Rev. B. – 2002. – Vol.65. – P.104206-1-

- 7.
310. Kadono K. Radiative and non-radiative relaxation of rare-earth ions in Ga_2S_3 – GeS_2 – La_2S_3 glasses/ K.Kadono, M.Shjiya, M.Takahashi, H.Higuchi, Y.Kawamoto // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – Vol.259. – P.39-44.
311. Izumitani T. Radiative and nonradiative properties of neodimium doped silicate and phosphate glasses/ T.Izumitani, H.Toratani // J. Non-Cryst. Solids. – 1982. – Vol.47. – P.87-99.
312. Viana B. Optical characterization of Nd^{3+} doped sulphide glasses/ B.Viana, M.Palazzi, O.LeFol // J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – Vol.215. – P.96-102.
313. Lakshman S.V.J. Electronic spectra of the triply ionized neodymium ion in certain sulfate glasses/ S.V.J. Lakshman, Y.C. Ratnakaran // Phys. Chem. Glasses. – 1988. – Vol.29. P.26-31.
314. Kumar G.A. Evaluation of spectral parameters of Nd^{3+} ion in borate glasses. Part 2. Judd–Ofelt parameters/ G.A. Kumar, P.R.Biju, N.V. Unnikrishnan // Phys. Chem. Glasses. – 1999. – Vol.40. – P.217-224.
315. Brecher C. Line-narrowed fluorescence spectra and site-dependent transition probabilities of Nd^{3+} in oxide and fluoride glasses / C.Brecher, L.A.Riseberg // Phys. Rev. B. – 1978. Vol.18. – P.5799-5811.
316. Gatterer K. Suitability of Nd(III) ABRorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na_2O – B_2O_3 – SiO_2 / K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H.P. Fritzer, S. Arafa// J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol.231. – P.189-199.
317. Quintas A. Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass/ A. Quintas, O. Majerus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, A. Webb // J. Non-Cryst. Solids. – 2008. – Vol.354. –P. 98–104.
318. Mirsa S.K. EPR of the Kramers ions Er^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} and Ce^{3+} in $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ single crystals: Study of hyperfine transitions/ S.K.Mirsa, S. Isber // Physica B. – 1998. – Vol.253. – P.111-122.
319. Mehta V. EPR of Nd^{3+} ions in phosphate and borate glasses/ V.Mehta,

- D.Gourier, A.Mansingh, A.L. Dawar // Sol. State Comm. – 1999. – Vol.109. – P.513-517.
320. Мальчукова Е.В. Радиационные эффекты в оксидных стеклах, допированных редкоземельными ионами / Е.В. Мальчукова, А.И.Непомнящих, Б.Буазо, Г.Петит // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – Т.8/2. – С.104-107
321. Ollier N. Evidence of transient species occurring in the reduction process of trivalent lanthanides under 2.5 MeV electron irradiation by in situ cathodoluminescence and time-resolved photoluminescence/ N.Ollier, B. Boizot, P. L'henoret, S. Guillous, G. Petite // J.Appl.Phys. – 2009. – Vol.105. – P.113515-113515(7).
322. Nicklin R.C.Electron spin resonance of Gd^{3+} in glasses of the soda-silica-yttria system/ R.C.Nicklin, J.K.Johnstone, R.G.Barnes, D.R.Wilder // J. Chem. Phys. – 1973. –Vol.59. –P. 1652-1668.
323. Yoneda Y. EPR of Gd^{3+} in ZnF_2 – BaF_2 – RF_3 (R = rare earth) glasses / Y.Yoneda, H.Kawazoe, T.Kanazawa, H.Toratani // J. Non-Cryst. Solids –1983. –Vol.56. –P. 33-38.
324. Brodbeck C.M. The EPR spectra of Gd^{3+} and Eu^{2+} in glassy systems/ C.M.Brodbeck, L.E.Iton // J. Chem. Phys. –1985 – Vol.83. –P. 4285-4299.
325. Cugunov L. Multiband electron spin resonance spectroscopy of rare-earth S ions in glasses: the isospectral frequency ratio method/L.Cugunov, A.Mednis, J.Kliava // J. Phys.: Condens.Matter. – 1991. – Vol.3. – P.8017-8025.
326. Legein C. The local field distribution of Gd^{3+} in transition metal fluoride glasses investigated by electron paramagnetic resonance/C. Legein, J.Y.Buzaré, G.Silly, C.Jacoboni// J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – Vol.8. – P.4339-4350.
327. Kliava J. EPR and magnetic properties of Gd^{3+} in oxide glasses/J. Kliava, I.Edelman, A.Potseluyko, E.Petrakovskaja, R.Berger, I.Bruckental, Y.Yeshurun, A.Malakhovskii, T.Zarubina // J.Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vol.272–276. – P.e1647-e1649.
328. Iton L.E. EPR study of europium ions in type A zeolite. The general

- classification of the EPR spectra of S-state rare-earth ions in disordered polycrystalline or glassy matrices/L.E. Iton, C.M.Brodbeck, S.L.Suib, G.D.Stucky//J. Chem. Phys. – 1983. – Vol.79. – P.1185-1196.
329. Sharma V.K. Superparamagnetic effects in the ferromagnetic resonance of silica supported nickel particles/ V.K.Sharma, A.Baiker// J. Chem. Phys. – 1981. – Vol.75. – P.5596-5601.
330. Griscom D.L. Electron spin resonance in glasses/ D.L.Griscom // J. Non-Cryst. Solids. – 1980. – Vol.40. – P.211-272.
331. Vandenberghe R.E. Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays/R.E.Vandenberghe, E.De Grave, C.Landuydt, L.H. Bowen // Hyperfine Interac. – 1990. – Vol.53. – P.175-195.
332. Zysler R. Magnetic properties of ultrafine α -Fe₂O₃ antiferromagnetic particles/ R.Zysler, D.Fiorani, J.L.Dormann, A.M. Testa // J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – Vol.133. – P.71-73.
333. Kliava J. Magnetic and optical properties and electron paramagnetic resonance of gadolinium-containing oxide glasses/J.Kliava, I.S.Edelman, A.M.Potseluyko, E.A.Petrakovskaja, R.Berger, I.Bruckental, Y.Yeshurun, A.V.Malakhovskii, T.V.Zarubina// J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – Vol.15. – P.6671-6681.
334. Azzoni C.B. EPR study of Gd³⁺ doped lead oxide based glasses/ C.B. Azzoni, D.Di Martino, A.Paleari, A.Speghini, M.Bettinelli //J. Mater. Sci. – 1999. – Vol.34. – P.3931-3935.
335. Culea E. Gd-O-Gd dimer formation in $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (1 - x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ glasses/E. Culea, I.Milea// J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol.189. – P.246-250.
336. Culea E. Spectroscopic and magnetic behaviour of $x\text{Gd}_2\text{O}_3 (1 - x)(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO})$ glasses/ E. Culea, A.Pop, S. Simon // Mater. Sci. Eng. B. – 2004. – Vol.112. – P.59-63.
337. Simon S. Structure and magnetic properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ glasses/S.Simon, I.Ardelean, S.Filip, I.Bratu, I.Cosma//Solid State Commun. – 2000. – Vol.116. – P.83-86.

338. Simon S. Structural and magnetic properties of lead-bismuthate oxide glasses containing S-state paramagnetic ions /S. Simon, R.Pop, V.Simon, M.Coldea// J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol.331. – P.1-10.
339. Ardelean I. Magnetic properties of $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (1 - x)[3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ glasses/I.Ardelean, E.Burzo, D.Mitulescu-Ungur, S.Simon// J. Non- Cryst. Solids. – 1992. – Vol.146. – P.256-260.
340. Ardelean I. EPR and magnetic susceptibility studies of $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ glasses/I. Ardelean, L.Griguta // J.Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol.353. – P.2363-2366.
341. Schinkel S.J. Reduced magnetic moment of gadolinium in the oxide and the sulphate/ S.J. Schinkel, W.D. Van Amstel //Phys.Lett.A. – 1973. – Vol.44. – P.467-468.
342. Moon R.M. Magnetic properties of Gd_2O_3 / R.M.Moon, W.C. Koehler // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol.11. – P.1609-1622.
343. Иванова Н.Б. Влияние допирования стронцием и барием на магнитное состояние и электропроводность GdCoO_3 / Н.Б.Иванова, Н.В.Казак, С.Р.Мичел, А.Д.Балаев, С.Г.Овчинников, А.Д.Васильев, Н.В.Булина, Е.Б.Панченко // ФТТ. – 2007. – Vol.49. – P.1427-1435.
344. Иванова Н.Б. Низкотемпературное магнитное поведение редкоземельных кобальтитов в GdCoO_3 и SmCoO_3 / Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Р.Мичел, А.Д.Балаев, С.Г.Овчинников // ФТТ. – 2007. – Vol.49. – P.2027-2032.
345. Culea E. Magnetic behaviour of $x\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot (1 - x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ glasses/E. Culea,A.Pop, I. Cosma // J. Magn. Magn. Mater. – 1996. – Vol.157-158. – P.163-164.
346. Kowalski B.J. 4f Shell of Gd^{2+} and Gd^{3+} Ions in $\text{Sn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$: Resonant Photoemission Study/ B.J.Kowalski, Z.Golacki, E.Guziewicz, B.A.Orlowski, R.L. Johnson // Acta Physica Polonica. A. – 1998. – Vol.92. – P.875-878.
347. Zayachuk D.M. Two charge states of Gd-impurities in the $\text{PbTe} : \text{Gd}$ crystals/D.M. Zayachuk, V.I.Kempnyk, W.Bednarski, S.Waplak//J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – Vol.191. – P.207-210.

348. Schreurs J.W.H. Low field hyperfine structure in the EPR spectra of Mn^{2+} containing glasses/ J.W.H. Schreurs//J. Chem.Phys. – 1978. – Vol.69. – P.2151–2156.
349. Ehrt D. Glass for high performance optics and laser technology/ D.Ehrt, W.Seeber // J. Non-Cryst. Solids. – 1991. – Vol.129. – P.19–30.
350. Iton L.E. Electron paramagnetic resonance of rare earth ions in zeolites/ L.E.Iton, J. Turkevich // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81.– P.435–449.
351. Murali A. EPR studies of Gd^{3+} ions in lithium tetra boro-tellurite and lithium lead tetra boro-tellurite glasses/A.Murali, R.P.S.Chakradhar, J.L.Rao // Physica B. – 2005. – Vol.364. – P.142-149.
352. Ebendorff-Heidepriem H. Electron spin resonance spectra of Eu^{2+} and Tb^{4+} ions in glasses/H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt//J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. – Vol.11. – P.7627–7634.
353. Reisfeld R. Spectroscopic properties of cerium in glasses and their comparison with crystals/ R.Reisfeld, H.Minti, A.Patra, D.Ganguli, M. Gaft// Spectrochim. Acta A. – 1998. – Vol.54. – P.2143-2150.
354. Pologrudov V.V. Photoluminescence of Ce- and Ce-O-centers in alkaline earth fluorides/ V.V.Pologrudov, E.E.Penzina, E.V. Malchukova//Proc.11th Conf. RPhCh, Tomsk, – 2000. – P. 221-224.
355. Judd B.R. Ionic transitions hypersensitive to environment / B.R. Judd // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol.70. P.4830-4833.
356. Stearns M.B. Spin-Echo and Free-Induction-Decay Measurements in Pure Fe and Fe-Rich Ferromagnetic Alloys: Domain-Wall Dynamics/ M.B.Stearns// Phys.Rev. 1967. Vol.162. P.496-509.
357. Lu K., Dutta N.K. Spectroscopic properties of Nd-doped glass for 944 nm laser emission/ // J.Appl. Phys. – 2001. – Vol.89. – P.3079-.
358. Winterer M. A new probe for local structure: paramagnetic hyperfine structure in Nd^{3+} Mossbauer spectra/ M.Winterer, E.Morsen, B.D.Mosel, W.Muller-Warmuth// Hyperfine Inter. – 1991. – Vol.67. – P.641-653.
359. Reisfeld R. Energy transfer between Gd^{3+} and Sm^{3+} : the effect of Gd^{3+} on

- quenching of Sm^{3+} and intensity parameters of Sm^{3+} in borate glasses/ R.Reisfeld, E.Greenberg, E.Biron //J.Solid State Chem. – 1974. – Vol.9. – P.224-233
360. Wojtowicz A.J. Optical spectroscopy and scintillation mechanisms of $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ / A.J. Wojtowicz, M. Balcerzyk, E. Berman, A.Lempicki//Phys. Rev. B. – 1994. – Vol.49. – P.14880-14895.
361. Elejalde M.J. Optical properties of Cr^{3+} and Nd^{3+} in singly- and doubly-doped barium-indium-gallium-based fluoride glass investigated by time-resolved laser spectroscopy/M.J. Elejalde, R. Balda, J. Fernandez, E. Macho, J.L.Adam//Phys. Rev. B. – 1992. – Vol.46, N9. – P.5169-5182.
362. Hazenkamp M.F. Rare-earth ions adsorbed onto porous glass: luminescence as a characterizing tool /M. F. Hazenkamp, G. Blasse //Chem. Mater. – 1990. – Vol.2. – P.105-110.
363. Qiu J. Photostimulated luminescence in borate glasses doped with Eu^{2+} and Sm^{3+} ions/ J. Qiu, Y. Shimizugawa, N. Sugimoto, K. Hirao// J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – Vol.222. – P.290-295.
364. Biju P.R. Energy transfer in $\text{Sm}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ system in zinc sodium phosphate glasses/ P.R. Biju, G. Jose, V. Thomas, V.P.N. Nampoori, N.V. Unnikrishnan// Opti. Mater. – 2004. – Vol.24. – P.671–677.
365. Lin H. Optical absorption and photoluminescence in Sm^{3+} -and Eu^{3+} -doped rare-earth borate glasses/ H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X Liu, E. Yue-Bun Pun// J.Lumin. – 2005. – Vol.113. – P.121–128.
366. Feofilov P. Photoexcited electron transfer in $\text{MeF}_2\text{-Eu,Sm}$ single crystal/ P. Feofilov // Opt. Spectrosk. – 1962. – Vol.12. – P.296-298.
367. Mou W. Photoionization and trapping of electrons in the system $\text{BaF}_2\text{:Eu:Sm}$ / W. Mou, D.S. McClure //Phys. Rev. B. – 1993. – Vol.47. – P.11031-11038.
368. Wu J. Study on relationship of luminescence in CaS:Eu,Sm and dopants concentration/J.Wu, D. Newman, I.V.F. Viney//J. Lumin. – 2002. – Vol.99. – P.237–245.