

Глава 7. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АСПЕКТ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В СТЕКЛАХ

Как было установлено, элементы переменной валентности принимают активное участие в фото- и радиационно-стимулированных процессах в стеклах и кристаллах, изменяя свое зарядовое состояние под действием ионизирующего излучения. Если электрон, созданный в матрице оптического материала, захватывается элементом переменной валентности, находящимся, скажем, в стекле в своей высшей валентной форме, то каждый такой акт его радиационно-химического восстановления означает, что в матрице стекла не возник один собственный электронный центр окраски. Иными словами, можно считать, что по ходу облучения стекла ионизирующим излучением в каждой его микрообласти собственные и примесные акцепторы электронов конкурируют друг с другом за их захват. То же самое можно сказать и о радиационно-химическом окислении элемента переменной валентности, находящегося в стекле в низшей валентной форме: каждый акт такой перезарядки уменьшает на единицу количество собственных дырочных центров окраски, т. е. можно говорить о конкуренции собственных и примесных акцепторов дырок за захват последних. Таким образом, если мы знаем характеристики полос поглощения элементов переменной валентности в их исходных валентных формах (длину волны или энергию квантов максимумов полос поглощения, их полуширины, сечения поглощения), то по уменьшению их коэффициента поглощения, вызванного радиационно-стимулированной перезарядкой, можно оценить число перезаряженных ионов элемента переменной валентности, а, следовательно, мы сможем сказать, насколько по сравнению с чистым стеклом уменьшилась концентрация собственных центров окраски соответствующего знака. Именно эта идея была положена в основу исследований ряда научных групп по определению концентраций и сечений поглощения собственных центров окраски в стеклах с добавками таких элементов переменной валентности, как тербий, европий, церий и железо.

7.1. Методика исследования фото-и радиационно-стимулированной перезарядки элементов переменной валентности в стекле

Поскольку оптические стекла, как уже отмечалось, в своем большинстве являются силикатными стеклами, основной упор при описании результатов исследования закономерностей фото- и радиационно-стимулированной перезарядки элементов переменной валентности, а также их влияния на образование собственных ЦО будет сделан на модельные особо чистые силикатные стекла составов $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ без добавок элементов переменной валентности и с такими добавками, которые вводились в стекло в виде оксидов Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 .

Стекла с содержанием оксидов тербия или церия до 0.2 мол.% синтезировались в восстановительных условиях, чтобы реализовать названные элементы в их низших валентных формах Tb^{3+} и Ce^{3+} . Восстановительные условия варки обеспечивались введением в шихту небольших количеств крахмала или сахара. Часть стекол с церием или с церием и железом варились в окислительных условиях, что достигалось пропусканием кислорода через расплав стекла. Силикатные стекла с европием или железом варились в окислительных условиях, чтобы перевести эти элементы в форму Eu^{3+} или Fe^{3+} .

Предметом исследования были спектры исходного и наведенного поглощения, кинетика накопления центров окраски, а также их спектроскопические характеристики – концентрации n , энергии E_{max} максимумов полос поглощения, их полуширины ΔU , сечения поглощения σ (натуральный коэффициент поглощения, рассчитанный на 1 поглощающий центр в 1 см^3) собственных центров окраски и фото- или радиационно-восстановленных или окисленных ионов переменной валентности. В ходе исследования стекла облучались γ -квантами или УФ светом в области края фундаментального поглощения. В качестве источников УФ света служили ртутная лампа ДРК-120 или водородная лампа ДДС-400. Для выделения света с энергией квантов от 5.5 до 6.0 эВ, который использовался для создания центров окраски за счет фотоионизации ионов Tb^{3+} или структурных фрагментов самой матрицы стекла, применялся широкополосный светосильный призмный монохроматор или фокальный монохроматор. Призма и линза названных монохроматоров были изготовлены из кварцевого стекла КУ-1. Облучение стекол γ -квантами производилось на установке РХ- γ -20 с источником ^{60}Co (средняя энергия квантов $E = 1.25\text{ МэВ}$, мощность экспозиционной дозы в облучательном канале была близка к 150 Р/с). При исследовании фотоперезарядки Ce^{3+} свет ртутной лампы пропускаться через решеточный монохроматор МДР-12.

По спектрам поглощения до и после облучения вычислялись спектры наведенного поглощения, которые раскладывались с помощью минимизирующей программы на элементарные компоненты, аппроксимированные контурами Гаусса. С использованием известных из литературы параметров контуров полос центров окраски в натриевосиликатном стекле вычислялся расчетный спектр наведенного поглощения, который затем сравнивался с экспериментальным спектром в точках, отстоящих друг от друга по шкале энергий на 0.1 эВ. Параметры рассчитанных контуров варьировались до тех пор, пока по методу наименьших квадратов не обеспечивалось его наилучшее совпадение с

экспериментальным спектром, т. е. пока не достигался минимумом выражения:

$$F = \frac{\left[\sum_{j=1}^k [X(E_j) - Y(E_j)]^2 \right]^{1/2}}{\sum_{j=1}^k Y(E_j)}, \quad (7.1)$$

где

$$X(E_j) = \sum_{i=1}^N \left[D_{oi} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\Delta U_i^2} (E_i - E_{oi})^2\right) \right]. \quad (7.2)$$

$X(E_j)$ и $Y(E_j)$ в (7.1) - точки вычисленного и экспериментального спектров наведенного поглощения, D_{oi} - амплитуда контура Гаусса (оптическая плотность в максимуме полосы), ΔU_i - ее полуширина, а E_{oi} - энергия максимума, E_j - текущая точка спектра (эВ). Обычно удавалось достигнуть совпадения спектров при $F < 0.005$, т. е. когда отклонение в точке было меньше 0.5%. Для установления спектроскопических характеристик элементов переменной валентности исследовались концентрационные ряды стекол, для которых точно определялись положение максимумов полос и их полуширины (E_{max} и ΔU) и измерялись концентрационные зависимости коэффициентов поглощения добавок в максимумах их полос и в случае линейности названной зависимости рассчитывались коэффициенты удельного поглощения и сечения поглощения.

7.2. Влияние восстановления элементов переменной валентности под действием УФ излучения на образование центров окраски в стекле

На рисунках 7.1 и 7.2 приведены соответственно спектры наведенного поглощения номинально чистого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и стекла того же состава с добавкой 0.086 мол. % Eu_2O_3 . Стекла в течение 20 минут облучались УФ светом из области края фундаментального поглощения при 293 К. Стекло без европия после этого облучалось видимым светом в области (1.5 - 3.0) эВ с целью разрушения электронных центров окраски E_1^- и E_2^- . Спектр наведенного поглощения в этом стекле можно разложить на составляющие полосы центров окраски с параметрами (максимум, эВ; полуширина, эВ): H_3^+ (1.98±0.03; 0.46±0.02), H_2^+ (2.76±0.03; 1.02±0.05), H_4^+ (4.10±0.01; 1.41±0.07), E_4^- (5.40±0.04; 1.43±0.09) и полосу просветления, обусловленную фотовосстановлением железа по схеме $\text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{Fe}^{3+})^-$: (5.48±0.03; 1.51±0.03).

Наведенное поглощение в области 5.0 - 6.0 эВ является результатом двух противоположных процессов: возрастания поглощения центров окраски E_4^- (полоса 5 на рисунке 7.1) и уменьшения поглощения примеси Fe^{3+} (полоса 6 на рисунке 7.1)

вследствие фотоперезарядки $\text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{Fe}^{3+})^-$. Из-за этого наблюдаемое наведенное поглощение в указанной области занижено. При разложении спектра 1 на составляющие компоненты амплитуда полосы 6 была принята равной оптической плотности при ~ 5.4 эВ в спектре исходного поглощения стекла, поскольку из литературы было известно, что примесное поглощение в этой области спектра в исследуемом стекле обусловлено ионами Fe^{3+} , которые при малой концентрации могут полностью перезарядиться при облучении.

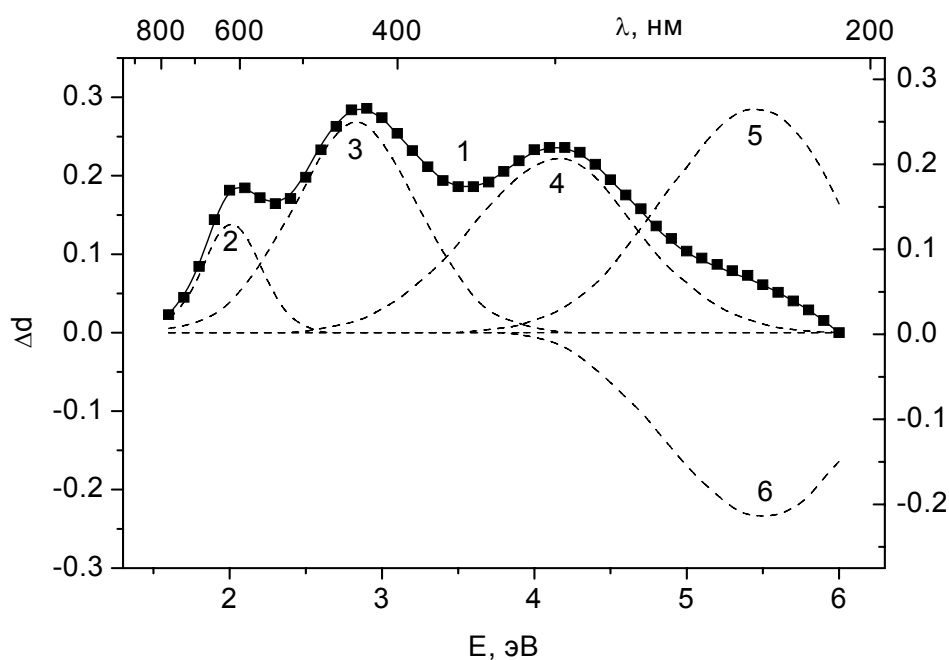


Рис. 7.1. Спектр наведенного поглощения (1, сплошная линия) номинально чистого стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и его разложение на составляющие компоненты – полосы поглощения центров H_3^+ (2), H_2^+ (3), H_4^+ (4), E_4^- (5) и полосу просветления Fe^{3+} (6). Точками в спектре 1 представлена сумма контуров 2 – 6.

В стекле с добавками европия почти весь европий находится в состоянии Eu^{3+} , поскольку в его спектре поглощения с точностью до $d \approx 0.003$ не обнаруживаются характерные для ионов Eu^{2+} широкие полосы поглощения. Однако возбуждение светом в областях 3.6 и 5.2 эВ вызывает слабую $5d-4f$ -люминесценцию ионов Eu^{2+} с максимумом при 420 нм (3.0 эВ) на фоне интенсивного линейчатого спектра $4f-4f$ -люминесценции Eu^{3+} .

Как следует из рис. 7.1 и 7.2, низкоэнергетическая часть спектров наведенного поглощения стекла с европием хорошо

аппроксимируется контурами полос дырочных центров H_2^+ и H_3^+ . Нестабильное поглощение центров окраски E_2^- в стекле с Eu^{3+} в 9 – 12 раз меньше, чем в стекле без европия. Этот результат объясняется, видимо, тем, что трехвалентный европий является более активной ловушкой электронов, чем предшественники собственных электронных центров окраски. По этой причине при разложении экспериментального спектра наведенного поглощения стекла с Eu^{3+} на элементарные компоненты центры E_4^- не учитывались (рис. 7.2).

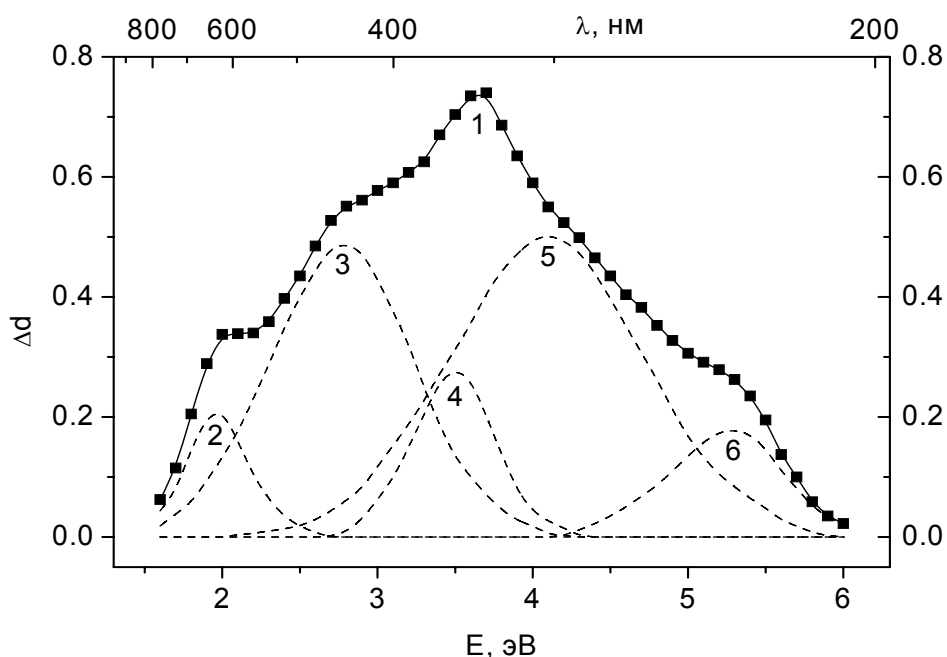


Рис. 7.2. Спектр наведенного поглощения (1, сплошная линия) стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с добавками Eu^{3+} и его разложение на составляющие компоненты - полосы поглощения центров H_3^+ (2), H_2^+ (3), $(\text{Eu}^{3+})^-$ (4 и 6), H_4^+ (5). Точками в спектре 1 представлена сумма контуров 2 – 6.

В области 3.5 - 6.0 эВ спектр наведенного поглощения стекла с Eu^{3+} сложнее аналогичного спектра стекла без европия. Полоса 4.1 эВ (H_4^+) в спектре наведенного поглощения стекла с европием не проявляется в виде отдельного максимума, однако оказалось, что ее все же следует учитывать при анализе спектра наведенного поглощения, поэтому он разлагался на компоненты в предположении дырочного характера полосы 4.1 эВ.

В результате такого разложения спектра наведенного поглощения стекла с европием проявляются две дополнительные полосы с максимумами при 3.61 и 5.2 эВ. (рис. 7.2) и полуширинами

порядка 0.64 и 0.95 эВ. Поскольку полосы с близкими значениями E_{max} обнаруживаются в спектре возбуждения люминесценции ионов Eu^{2+} , то это позволяет отнести названные полосы наведенного поглощения к поглощению центров $(\text{Eu}^{3+})^-$, полученных фотовосстановлением ионов Eu^{3+} .

Полоса 3.6 эВ в литературе приписывается двухзарядным ионам европия, как содержащимся в исходном стекле, так и возникающим при фотовосстановлении Eu^{3+} . Наличие второй полосы $f-d$ -поглощения двухвалентного европия, отстоящей примерно на 1.6 эВ от полосы 3.6 эВ, неудивительно. Действительно, во внешнем поле лигандов низшая группа термов $4f^6 5d$ -конфигурации Eu^{2+} расщепляется на две группы - $^8(\text{HDF})$ и $^8(\text{PG})$, отстоящие друг от друга на (0.5 – 1.5 эВ) в зависимости от величины силы поля лигандов. Известные спектры поглощения ионов Eu^{2+} как в стеклах, так и в кристаллах состоят из двух широких $f-d$ -полос: в спектре кварцевого стекла они расположены при 4.1 и 4.9 эВ и сильно перекрываются; в спектрах кристаллов расположение полос меняется в пределах 3.3 – 4.2 эВ и 3.9 – 5.5 эВ соответственно в зависимости от величины кристаллического поля основы. Таким образом, спектр наведенного поглощения натриевосиликатного стекла с Eu^{3+} представляет собой суперпозицию спектров поглощения собственных дырочных центров окраски H_2^+ , H_3^+ и H_4^+ и примесных электронных центров $(\text{Eu}^{3+})^-$, полученных фотовосстановлением ионов Eu^{3+} .

Для определения абсолютных характеристик центров окраски необходимо знать их количество. В процессе облучения УФ светом в стекле с Eu^{3+} возникают, как было показано выше, только дырочные центры окраски и центры $(\text{Eu}^{3+})^-$. Поскольку ион Eu^{3+} может захватить только один электрон, то каждому фотовосстановленному иону европия соответствует не более одного собственного дырочного центра окраски. Таким образом, количество собственных дырочных центров окраски определяется количеством перезарядившихся ионов европия. Из спектра наведенного поглощения (рис. 7.2) можно определить количество $n_{(\text{Eu}^{3+})^-}$ перезарядившихся ионов $(\text{Eu}^{3+})^-$, если известен показатель их удельного поглощения $k_{(\text{Eu}^{3+})^-}$ (или сечение поглощения $\sigma_{(\text{Eu}^{3+})^-}$). Удельный натуральный показатель поглощения ионов Eu^{2+} [которые характеризуются таким же зарядом, что и центры $(\text{Eu}^{3+})^-$] в максимуме полосы 3.61 эВ в спектре стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ равен $450 \text{ см}^{-1}/\text{мас. \% Eu}_2\text{O}_3$ или $2620 \text{ см}^{-1}/\text{мол. \% Eu}_2\text{O}_3$, а для кварцевого стекла - $345 \text{ см}^{-1}/\text{мас. \% Eu}_2\text{O}_3$. Однако следует учесть, что даже в кварцевом стекле, в котором европий легче всего

восстанавливается до двухзарядного состояния, определенная доля европия всегда находится в состоянии Eu^{3+} , поэтому вышеприведенные значения могут рассматриваться как оценки снизу.

Считая, что концентрация $n_{(\text{Eu}^{3+})^-}$ возникших центров $(\text{Eu}^{3+})^-$ известна, а натуральный показатель $a_{(\text{Eu}^{3+})^-}$ поглощения центров $(\text{Eu}^{3+})^-$ в полосе 3.61 эВ равен интенсивности полосы 4 на рис. 7.2, деленной на толщину образца, можно вычислить (табл. 7.1 и 7.2) сечение их поглощения:

$$\sigma_{(\text{Eu}^{3+})^-} = \frac{a_{(\text{Eu}^{3+})^-}}{n_{(\text{Eu}^{3+})^-}} .$$

(7.3)

Далее, поскольку $n_{(\text{Eu}^{3+})^-}$ равна концентрации n_H возникших собственных дырочных центров окраски, то

$$n_H = n_{(\text{Eu}^{3+})^-} = \frac{a_{(\text{Eu}^{3+})^-}}{\sigma_{(\text{Eu}^{3+})^-}} ,$$

(7.4)

Таблица 7.1. Исходные данные для расчета сечений поглощения дырочных центров окраски в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Физическая величина	Значение	Источник
$n_{\text{Eu}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	4.2	наст. работа
$k_{\text{Eu}^{2+}}, \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$	450	литература
$\sigma_{E_4^-}, 10^{-18} \text{ см}^2$	8.8	наст. работа
$\sigma_{\text{Fe}^{3+}}, 10^{-17} \text{ см}^2$	2.9	литература
$a_{\text{Eu}^{2+}}, \text{ см}^{-1}$	1.50 ± 0.05	рис. 7.2, наст. работа
$a_{E_4^-}, \text{ см}^{-1}$	1.80 ± 0.07	рис. 7.1, наст. работа
$a_{\text{Fe}^{3+}}, \text{ см}^{-1}$	1.60 ± 0.07	рис. 7.1, наст. работа

До определения n_H следует учесть, что дискуссионным является вопрос о том, сколько типов дырочных центров окраски ответственно за наведенное поглощение щелочносиликатного стекла. Так, полосы 1.98, 2.76 и 4.1 эВ могут приписаны разным оптическим переходам в одном типе дырочных центров окраски. Данных, надежно подтверждающих или опровергающих эту точку зрения, в литературе, посвященной идентификации дырочных

центров окраски, не было. Не было также определено соотношение количества центров окраски разного типа в названных полосах, если оно различно. С учетом этих обстоятельств можно определить значения сечений поглощения σ собственных дырочных центров окраски в исследуемом натриевосиликатном стекле в предположении, что:

1) существует один тип дырочных центров (обозначим его H^+), для которого

$$\sigma_{H^+} = \frac{a_{2.8}}{n_{H^+}} = \frac{a_{2.8}}{a_{(Eu^{3+})^-}} \sigma_{(Eu^{3+})^-},$$

(7.5)

где $a_{2.8}$ - натуральный показатель поглощения в максимуме полосы 2.8 эВ;

2) дырки поровну распределены между центрами H_2^+ , H_3^+ и H_4^+ (индексы H_j^+), тогда

$$\sigma_{H^+} = \frac{a_{2.8}}{n_{H^+}} = \frac{a_{2.8}}{a_{(Eu^{3+})^-}} \sigma_{(Eu^{3+})^-}.$$

(7.6)

Определенное таким способом значение $\sigma_{H_j^+}$ является оценкой снизу, т. к. в стекле с европием последний невозможно получить только в виде ионов Eu^{2+} , какая-то часть европия в стекле будет всегда реализована в виде ионов Eu^{3+} .

С другой стороны, для определения $\sigma_{H_j^+}$ можно использовать значение $\sigma_{E_4^-}$ (как его получить, будет описано в разделе 7.3, посвященном изучению фотоионизации ионов Tb^{3+} в стекле того же состава. Общее количество электронных и дырочных центров окраски должно быть одинаково, тогда с учетом захвата электронов на микропримесях Fe^{3+} , содержащихся в исследованном стекле в количестве $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %, получаем для случая существования только одного типа дырочных центров

$$\sigma_{H^+} = \frac{a_{2.8}}{\frac{a_{E_4^-}}{\sigma_{E_4^-}} + \frac{a_{Fe^{3+}}}{\sigma_{Fe^{3+}}}}, \quad (7.7)$$

где $a_{Fe^{3+}}$, $a_{E_4^-}$ - показатели поглощения в полосах поглощения Fe^{3+} и E_4^- . Значения $a_{2.8}$, $a_{Fe^{3+}}$ и $a_{E_4^-}$ определялись из соответствующих составляющих спектра наведенного поглощения, представленного на рис. 7.1.

Как видно из табл. 7.2, значения σ_{H^+} для стекол без европия и с европием в пределах погрешностей совпадают друг с другом. Это означает, что полученные значения сечений поглощения

собственных дырочных центров окраски можно рассматривать как надежно установленные, следовательно, ими можно пользоваться при анализе реальных спектров наведенного поглощения натриевосиликатных стекол с целью определения концентрации образующихся собственных дырочных центров окраски, зная которые, можно судить и об общей концентрации центров окраски электронного типа, поскольку суммарные концентрации центров окраски обоих знаков равны друг другу.

Обработка спектра наведенного поглощения стекла с европием (рис. 7.2) показывает, что перезаряжается малая доля ионов европия, содержащихся в исследуемом образце стекла - всего $(1.0 \div 1.5) \%$. Однако это является усредненной величиной, так как центры окраски при УФ облучении неравномерно распределены по глубине образца из-за сильного поглощения активирующего излучения. Тогда, как показывает расчет, концентрация центров окраски максимальна в слое $(0.25 \div 0.50)$ мм от поверхности, где степень перезарядки европия достигает $(4 \div 7) \%$ или $(1.7 \div 2.9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Понятно, что такой же величиной может быть охарактеризована и суммарная концентрация собственных дырочных центров окраски в поверхностном слое стекла с европием.

За высокую чувствительность активированного стекла к свету в области края фундаментального поглощения ответственны высокая эффективность захвата электронов, отрываемых квантами УФ света от собственных доноров, примесными акцепторами – ионами Eu^{3+} , – а также высокая стабильность при комнатной температуре образующихся при этом примесных электронных ЦО $(\text{Eu}^{3+})^-$. Эти же причины лежат в основе повышения чувствительности исследуемого натриевосиликатного стекла к γ -излучению при введении в него другого типа примесных акцепторов электронов – ионов Fe^{3+} . Однако необходимо отметить, что примерно такой же, как и в случае стекла с Eu^{3+} , количественный эффект в исследуемом силикатном стекле с добавками железа достигается при существенно более низкой (почти в 30 раз) концентрации Fe^{3+} . По-видимому, это означает, что эффективность захвата электронов ионами Fe^{3+} в рассматриваемом стекле заметно превосходит таковую для ионов Eu^{3+} .

Итак, в случае натриевосиликатного стекла примесные акцепторы электронов, такие как ионы Fe^{3+} и Eu^{3+} , активно участвуют в процессах захвата электронов, которые возникают в матрице стекла при ионизации собственных доноров под действием ионизирующего излучения или УФ света из области края фундаментального поглощения стекла.

Таблица 7.2. Результаты вычислений спектроскопических параметров собственных дырочных центров окраски в стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.

а). Дырочные ЦО одного типа.

Физическая величина	Стекло с Eu^{3+}	Стекло без европия
$\Delta n_{(\text{Eu}^{3+})^-}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	2.9±0.1	-
$n_{E_4^-}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	-	2.00±0.07
$n_{Fe^{3+}}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	-	0.55±0.02
$K_{2.8}, \text{ см}^{-1}$	2.25±0.05	-
$n_{H^+}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	2.9±0.1	2.5±0.3
$\sigma_{H^+}, 10^{-18} \text{ см}^{-2}$	7.7±0.9	7.2±0.9
$\Delta U_{H^+} (1.97 \text{ эВ}), \text{ эВ}$	0.47±0.01	0.47±0.01
$\Delta U_{H^+} (2.76 \text{ эВ}), \text{ эВ}$	1.07±0.02	0.92±0.03
$\Delta U_{H^+} (4.10 \text{ эВ}), \text{ эВ}$	1.47±0.02	1.44±0.03
$\sigma_{(\text{Eu}^{3+})^-}, 10^{-18} \text{ см}^{-2}$	5.3±0.3	-

Продолжение таблицы 7.2.

б). Дырочные ЦО трех типов.

Физическая величина	Стекло с Eu^{3+}	Стекло без европия
$a_{H_2^+}, \text{ см}^{-1}$	2.25±0.05	1.80±0.07
$a_{H_3^+}, \text{ см}^{-1}$	1.00±0.05	0.90±0.07
$a_{H_4^+}, \text{ см}^{-1}$	2.10±0.05	1.70±0.07
$n_{H_2^+}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	0.96±0.03	0.83±0.01
$n_{H_3^+}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	0.96±0.03	0.83±0.01
$n_{H_4^+}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	0.96±0.03	0.83±0.01
$\sigma_{H_2^+}, 10^{-17} \text{ см}^2$	2.3±0.2	2.2±0.2

$\sigma_{H_3^+}, 10^{-17} \text{ см}^2$	1.0±0.1	1.1±0.1
$\sigma_{H_4^+}, 10^{-17} \text{ см}^2$	2.2±0.2	2.0±0.2
$\Delta U_{H_2^+}, \text{ эВ}$	1.07±0.02	0.92±0.03
$\Delta U_{H_3^+}, \text{ эВ}$	0.47±0.01	0.47±0.01
$\Delta U_{H_4^+}, \text{ эВ}$	1.47±0.02	1.44±0.03

7.3. Влияние окисления элементов переменной валентности под действием УФ и γ -излучения на образование центров окраски в стекле

В настоящем разделе описываются эксперименты по фото- и радиационно-стимулированной перезарядке ионов Tb^{3+} и Ce^{3+} в натриевосиликатных стеклах. На рис. 7.3, кривая 1, приведен исходный спектр поглощения стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с 0.22 мол. % Tb_2O_3 . Полоса с максимумом при ~ 5.5 эВ в этом спектре обусловлена межконфигурационными электронными переходами в ионах Tb^{3+} . В результате облучения стекла при 293 К в течение 10 мин. УФ светом с энергией возбуждающих квантов $E_e \approx 5.5$ эВ в стекле наводятся центры окраски. Заметим, что УФ излучение с данной энергией квантов в стекле без тербия не создает никаких центров окраски. Кривая 2 рис. 7.3 описывает спектр наведенного поглощения облученного стекла с тербием, измеренный через 10 мин после выключения УФ облучения. Кривые 3 - 6 представляют собой контуры составляющих полос, наиболее точно описывающие данный спектр наведенного поглощения. Так, кривая 3 – это полоса поглощения нестабильных при комнатной температуре центров окраски с $E_{max} \approx 2.1$ эВ; 4 и 5 – контура Гаусса с $E_{max} \approx 3.87 \pm 0.03$ эВ и полушириной $\Delta U = 1.37 \pm 0.03$ эВ (4) и $E_{max} \approx 5.36 \pm 0.04$ эВ и $\Delta U = 1.50 \pm 0.07$ эВ (5). Из литературы известно, что полосы 2.1 и 5.36 эВ обусловлены электронными центрами окраски E_2^- и E_4^- .

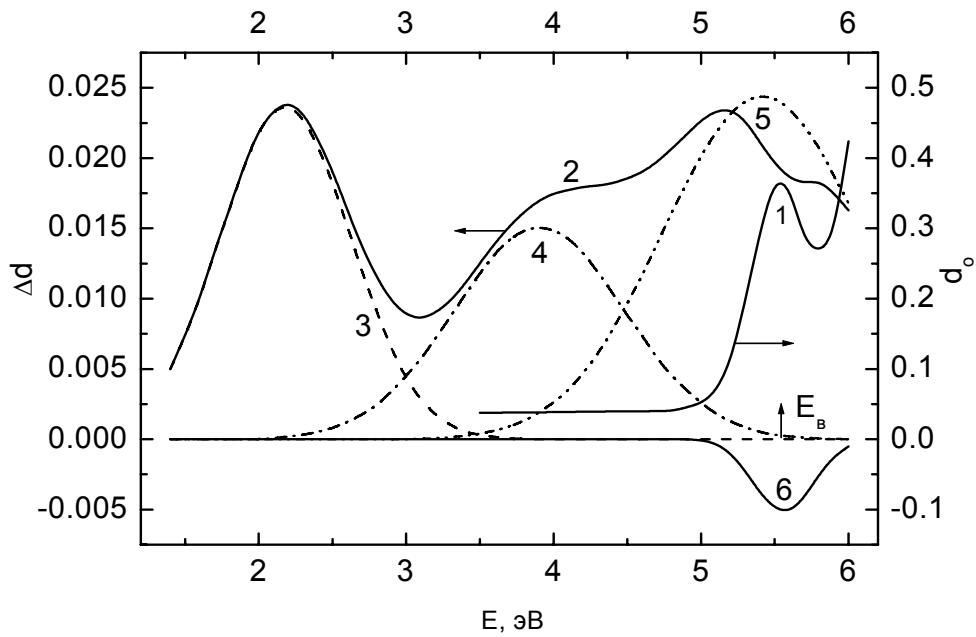


Рис. 7.3. Спектры исходного (1) и наведенного УФ облучением поглощения (2) стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ с добавками Tb^{3+} и его разложение на Гауссовы компоненты – полосы поглощения центров E_2^- (3), $(\text{Tb}^{3+})^+$ (4), E_4^- (5) и полосу просветления ионов Tb^{3+} (6), вызванного их фотоперезарядкой.

Факт окрашивания стекла с тербием при возбуждении в полосу поглощения последнего заставляет предположить, что квант света с $E_e \approx 5.5$ эВ возбуждает ионы Tb^{3+} на уровни смешанной электронной конфигурации $4f^7 5d$, которые в исследуемом натриевосиликатном стекле находятся, как было установлено исследованиями под руководством автора, выше границы подвижности электронов E_c . Поэтому возбужденные ионы Tb^{3+} могут ионизоваться, и оторванные от них электроны локализуются на электронных ловушках, приводя к образованию в стекле с Tb^{3+} собственных центров окраски только электронного типа. В рамках такой модели можно, по-видимому, предположить, что возникновение полосы 3.87 эВ в облученном УФ светом стекле с тербием может быть вызвано центрами перезаряженного тербия $(\text{Tb}^{3+})^+$, которые образуются при фотоионизации Tb^{3+} . В пользу отнесения полосы наведенного поглощения при 3.87 эВ центрам четырехзарядного тербия $(\text{Tb}^{3+})^+$ свидетельствует и тот факт, что после УФ облучения стекла с Tb^{3+} регистрируется спектр магнитного циркулярного дихроизма, совпадающий по положению с полосой наведенного поглощения при 3.87 эВ. Такая идентификация тем более оправдана, что полоса магнитного циркулярного дихроизма в облученном тербиевом стекле по форме, положению и

полуширине близка к аналогичной полосе стекла с парамагнитными ионами Eu^{2+} , которые изоэлектронны с четырехзарядным тербием.

Измерение количества образовавшихся центров окраски возможно, если установлена доля ионов активатора, перезарядившихся под действием УФ света. При определении этой величины трудности создает перекрытие полосы $f-d$ -поглощения Tb^{3+} ($E_{\max} \approx 5.5$ эВ; $\Delta U \approx 0.5$ эВ) с полосой наведенных ЦО E_4^- . Наведенное поглощение этих центров превышает уменьшение поглощения Tb^{3+} , и результатом этих двух противоположных процессов является провал в районе 5.5 эВ в спектре наведенного поглощения (кривая 2 рис. 7.3). Такой характер спектра наведенного поглощения имеют все стекла с различным содержанием Tb^{3+} . Спектральная зависимость разности между экспериментальным спектром наведенного поглощения (кривая 2 на рис. 7.3) и контуром Гаусса с $E_{\max} \approx 5.4$ эВ и $\Delta U \approx 1.4$ эВ (кривая 5) в энергетическом диапазоне от 5.0 до 6.2 эВ представлена в виде кривой 6. Сопоставление этого разностного спектра и нормированного к его амплитуде спектра $f-d$ -полосы поглощения Tb^{3+} выявляет их хорошее совпадение по положению максимума и полуширине, что дает основание объяснить провал в области 5.5 эВ в спектре наведенного поглощения стекла с тербием уменьшением поглощения Tb^{3+} из-за его фотоионизации.

Отношение величины просветления $\Delta d_{\text{Tb}^{3+}}$ полосы 5.5 эВ (кривая 6 на рис. 7.3) к оптической плотности в этой полосе $d_{\text{Tb}^{3+}}$ дает степень перезарядки P ионов Tb^{3+} :

$$P = \frac{\Delta N_{\text{Tb}^{3+}}}{N_{\text{Tb}^{3+}}} = \frac{\sigma_{\text{Tb}^{3+}} + \Delta N_{\text{Tb}^{3+}}}{\sigma_{\text{Tb}^{3+}} + N_{\text{Tb}^{3+}}} = \frac{\Delta d_{\text{Tb}^{3+}}}{d_{\text{Tb}^{3+}}}, \quad (7.8)$$

где $N_{\text{Tb}^{3+}}$ – количество ионов Tb^{3+} , находящихся под облучением в пучке единичного сечения, $\sigma_{\text{Tb}^{3+}}$ – сечение поглощения ионов Tb^{3+} .

Зная количество ионов Tb^{3+} в единице объема $n_{\text{Tb}^{3+}}$, можно вычислить количество $n_{(\text{Tb}^{3+})^+}$ возникающих в единице объема ионов $(\text{Tb}^{3+})^+$ и их сечение поглощения $\sigma_{(\text{Tb}^{3+})^+}$ в полосе 3.87 эВ.

$$n_{(\text{Tb}^{3+})^+} = \Delta n_{\text{Tb}^{3+}} = P * n_{\text{Tb}^{3+}}, \quad (7.9)$$

$$\sigma_{(\text{Tb}^{3+})^+} = \frac{2.3 * a_{(\text{Tb}^{3+})^+}(E_{\max})}{n_{(\text{Tb}^{3+})^+}}, \quad (7.10)$$

где $a_{(\text{Tb}^{3+})^+}(E_{\max})$ – десятичный показатель поглощения в полосе центров $(\text{Tb}^{3+})^+$, $E_{\max} \approx 3.87$ эВ. Результаты вычислений спектроскопических характеристик обобщены в табл. 7.3.

За несколько десятков минут после облучения значительная часть центров окраски E_2^- термически разрушается. Если измерить спектр наведенного поглощения нестабильной окраски, то окажется, что, кроме

полосы центров E_2^- , он имеет составляющую, простирающуюся в область полосы поглощения 3.87 эВ. По-видимому, нестабильное поглощение в этой области обусловлено рекомбинацией электронов, термоактивационным путем высвобождающихся из электронных центров окраски E_2^- , с дырочными примесными центрами $(Tb^{3+})^+$. Факт такой рекомбинации подтверждается не только уменьшением интенсивности нестабильного поглощения, но и наличием фосфоресценции – длительного послесвечения со спектром Tb^{3+} . В результате этой рекомбинации уменьшается поглощение как собственных центров окраски E_2^- , так и примесных центров $(Tb^{3+})^+$. По изменению интенсивности поглощения в полосе $(Tb^{3+})^+$ можно определить количество распавшихся центров E_2^- :

$$\Delta n_{E_2^-} = \Delta n_{(Tb^{3+})^+} * \frac{\Delta a_{(Tb^{3+})^+}(E_{max}) * 2.3}{\sigma_{(Tb^{3+})^+}}, \quad (7.11)$$

а также $\sigma_{E_2^-}$ (см. табл. 7.3), подставив в (7.5) величины $n_{E_2^-}$, $a_{E_2^-}(E)$ и $E_{max} \approx 2.01$ эВ, определяемые из спектра на рис. 7.3.

Таблица 7.3. Характеристики ЦО в стекле $Na_2O * 3SiO_2$ с тербием.

Концентрация и степень перезарядки тербия			
[Tb_2O_3], мол. %	$n_{Tb^{3+}}$, 10^{18} см^{-3}	$\Delta n_{Tb^{3+}} = n_{(Tb^{3+})^+}$, 10^{17} см^{-3}	P_{max} , %
0.220	120	8.4±3.5	0.7±0.3
0.100	55	5.5±1.5	1.0±0.3
0.011	6	1.6±0.2	2.4±0.3
Сечение поглощения			
$\sigma_{Tb^{3+}}$, 10^{-18} см^2	$\sigma_{(Tb^{3+})^+}$, 10^{-18} см^2	$\sigma_{E_2^-}$, 10^{-18} см^2	$\sigma_{E_4^-}$, 10^{-18} см^2
1.2	3.5±0.6	22±3	8.8±1.5

После полного распада нестабильные центры окраски E_2^- в первом приближении можно считать, что количество стабильных центров окраски E_4^- пропорционально оставшемуся количеству центров $(Tb^{3+})^+$. Однако при определении количества электронов, создающих полосу поглощения центров E_4^- , следует учитывать, что исследуемые стекла содержат примесь Fe^{3+} на уровне 10^{-4} мас. % Fe_2O_3 ($2.4 * 10^{16} \text{ см}^{-3}$), поглощающую свет в той же области 5.3 – 5.5 эВ. Оторванные от ионов Tb^{3+} электроны могут быть захвачены ионами Fe^{3+} , что, как показано исследованиями под руководством Л. Б. Глебова, происходит с большей вероятностью, чем захват электронов ловушками матрицы. И только при больших концентрациях тербия, когда число отрывааемых от ионов тербия

электронов велико, доля электронов, захваченных ионами Fe^{3+} , будет малой по сравнению с концентрацией образовавшихся E_4^- -центров. Роль Fe^{3+} проявляется в нелинейности начальной части зависимости, представленной на рис. 7.4. При концентрации Tb_2O_3 , равной 0.011 мол. %, влияние Fe^{3+} на баланс электронов значительно. Поэтому поглощение в полосе E_4^- -центров оказывается заниженным как вследствие перехвата электронов железом и нарушения таким образом пропорциональности между центрами $(\text{Tb}^{3+})^+$ и E_4^- , так и вследствие просветления в полосе Fe^{3+} с максимумом при 5.4 эВ. Большая полуширина полосы Fe^{3+} не позволяет обнаружить это просветление в виде провала, как в случае Tb^{3+} .

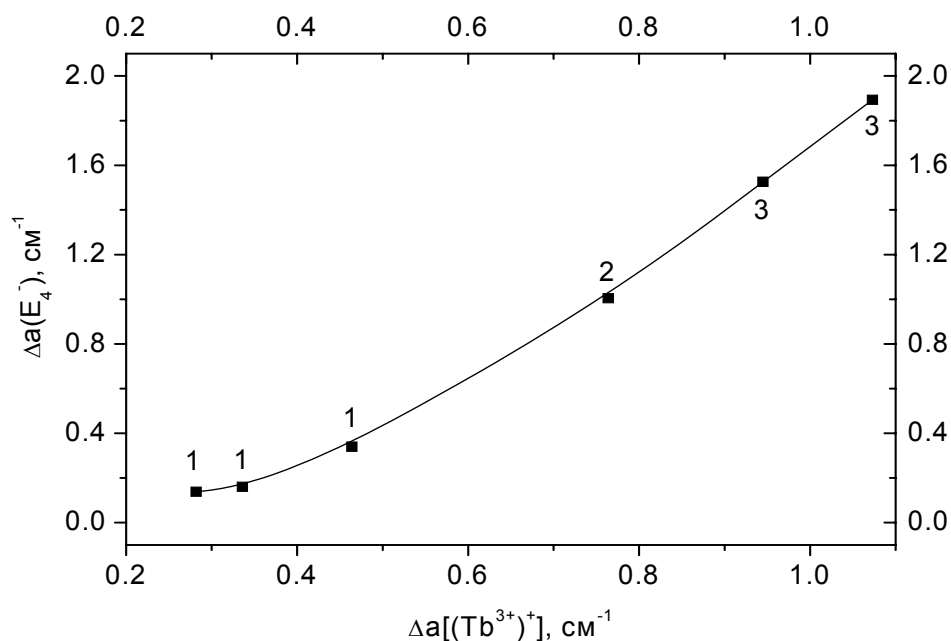


Рис. 7.4. Соотношение десятичных коэффициентов поглощения собственных электронных центров окраски E_4^- и примесных дырочных центров $(\text{Tb}^{3+})^+$ в натриевосиликатных стеклах с 0.011 (1), 0.10 (2) и 0.22 (3) мол. % Tb_2O_3 .

Когда же концентрация Tb^{3+} (0.2 мол. % Tb_2O_3) намного превышает концентрацию Fe^{3+} , влияние железа на рост поглощения центров E_4^- незначительно (хотя просветление Fe^{3+} дает вклад в общее наведенное поглощение), и зависимость $a_{E_4^-}$ от $a_{(\text{Tb}^{3+})^+}$ выходит на линейный участок.

При этом

$$\sigma_{E_4^-} = \sigma_{(\text{Tb}^{3+})^+} * \frac{da_{E_4^-}}{da_{(\text{Tb}^{3+})^+}} \text{ при } n_{(\text{Tb}^{3+})^+} \gg n_{\text{Fe}^{3+}}, \quad (7.12)$$

а величина $da_{E_4^-} / da_{(\text{Tb}^{3+})^+}$ определяется из рис. 7.4 в линейной области, где $n_{(\text{Tb}^{3+})^+} \gg n_{\text{Fe}^{3+}}$. Значения $\sigma_{E_4^-}$ приведены в табл. 7.3.

Для определения величин $\sigma_{Ce^{3+}}$ и $\sigma_{Ce^{4+}}$ проанализируем спектры поглощения натриевокальциевосиликатных стекол с 0.05 мол.% CeO_2 (рис. 7.5, кривые 1), сваренных из одной и той же шихты в окислительных (а) и восстановительных (б) условиях. Эти спектры разложены на составляющие компоненты: полосы поглощения ионов Ce^{4+} (2), Ce^{3+} (3) и Fe^{3+} (4). Поскольку в восстановленном стекле микропримеси железа присутствуют в основном в виде ионов Fe^{2+} , слабо поглощающих свет по сравнению с ионами Ce^{4+} , то в разложении спектра 1 на рис. 7.5,б полоса 4 отсутствует. Что же касается окисленного стекла, то, конечно, примеси железа существуют в нем преимущественно в виде ионов Fe^{3+} . Как было установлено группой исследователей под руководством Л. Б. Глебова, в стеклах с малой концентрацией Fe^{3+} возможна полная перезарядка Fe^{3+} под действием γ -излучения, что проявляется в наведенном просветлении образца в области поглощения трехвалентного железа. По этой причине была исследована зависимость коэффициента наведенного просветления в полосе Fe^{3+} от дозы γ -облучения, и предельное значение этого коэффициента было принято за величину исходного поглощения Fe^{3+} при разложении спектра поглощения окисленного стекла на элементарные компоненты (рис. 7.5,а).

Понятно, что при изменении окислительно-восстановительных условий синтеза уменьшение концентрации церия в одной валентной форме равно ее приращению в другой. Поэтому, пользуясь выражением

$$\sigma = \frac{2.3a(E_{\max})}{n}, \quad (7.13)$$

можно записать следующее соотношение:

$$\frac{|\Delta a_{Ce^{4+}}|}{\sigma_{Ce^{4+}}} = \frac{|\Delta a_{Ce^{3+}}|}{\sigma_{Ce^{3+}}}, \quad (7.14)$$

справедливое по знакам для перехода от восстановленного стекла к окисленному. В этом выражении $|\Delta a_{Ce^{4+}}|$ – модуль приращения десятичного показателя поглощения ионов Ce^{4+} при изменении условий синтеза стекла в указанном направлении, а $|\Delta a_{Ce^{3+}}|$ – соответствующий этому изменению модуль уменьшения показателя поглощения ионов Ce^{3+} . Найдя из спектров 2 и 3 на рис. 7.5 величины $|\Delta a_{Ce^{4+}}|$ и $|\Delta a_{Ce^{3+}}|$, можно установить, что

$$\sigma_{Ce^{4+}} = 5.3 * \sigma_{Ce^{3+}}. \quad (7.15)$$

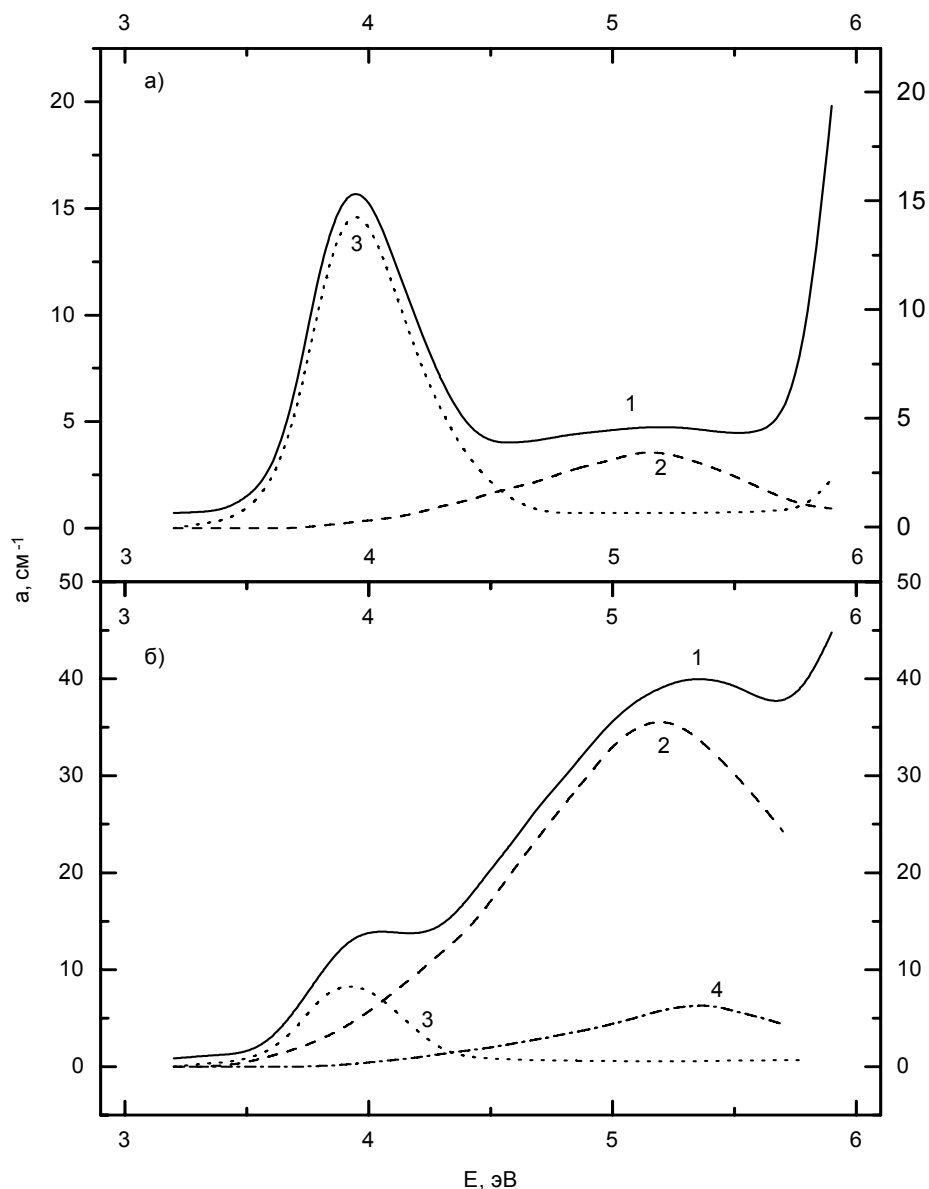


Рис. 7.5. Спектры поглощения (1) образцов натриевокальциево-силикатного стекла с 0.05 мол. % CeO_2 , сваренного в восстановительных (а) и окислительных (б) условиях, и их разложение на составляющие компоненты – полосы поглощения ионов Ce^{4+} (2), Ce^{3+} (3) и Fe^{3+} (4).

Теперь вспомним, что для каждого стекла сумма концентраций $n_{\text{Ce}^{3+}}$ и $n_{\text{Ce}^{4+}}$ ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} должна быть равна суммарной концентрации N церия, введенного в стекло. Иными словами, должно выполняться следующее условие, записанное с учетом (7.13):

$$\frac{2.3a_{Ce^{3+}}}{\sigma_{Ce^{3+}}} + \frac{2.3a_{Ce^{4+}}}{\sigma_{Ce^{4+}}} = N. \quad (7.16)$$

Величина N в (7.16) рассчитывается по числу Авогадро, полному составу стекла и его плотности. Подставив в (7.16) выражение (7.15) и значения $a_{Ce^{3+}}$ и $a_{Ce^{4+}}$, взятые из спектров 2 и 3 рис. 7.5, получим искомые величины сечений поглощения:

$$\sigma_{Ce^{3+}} = 2.8 * 10^{-18} \text{ см}^2, \quad (7.17)$$

$$\sigma_{Ce^{4+}} = 14.8 * 10^{-18} \text{ см}^2, \quad (7.18)$$

Следует отметить, что значение $\sigma_{Ce^{3+}}$ может быть рассчитано и по литературным данным, при этом получается величина, равная $2.83 * 10^{-18} \text{ см}^2$. Столь хорошее совпадение результатов определения сечения поглощения трехвалентного церия, полученных по литературным данным и по данным настоящей работы, свидетельствует, по-видимому, о высокой степени надежности определения величины $\sigma_{Ce^{3+}}$ и позволяет пользоваться ею, равно как и значением $\sigma_{Ce^{4+}}$, при анализе фото- и радиационно-химических превращений в силикатных стеклах с церием.

Пользуясь значениями $\sigma_{Ce^{3+}}$ и $\sigma_{Ce^{4+}}$, можно по спектрам поглощения, представленным на рис. 7.6 кривыми 1-4 и кривыми 2 и 3 на рис. 7.7 определить концентрации ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} в концентрационном ряду восстановленных и окисленных стекол (табл. 7.4). Как видно из этой таблицы, от 90 до 95 % ионов церия в исследуемые восстановленные стекла вошло в форме Ce^{3+} . Это говорит о высокой степени жесткости восстановительных условий, создаваемых добавками крахмала в шихту. При переходе же к окислительным условиям синтеза доля ионов Ce^{4+} возрастает с 5 (табл. 7.4, стекло 2) до 43% (стекло 5). Этот результат говорит о том, что даже в случае пропускания кислорода через расплав стекла предпочтительной формой существования церия в силикатном стекле является Ce^{3+} .

При анализе результатов табл. 7.4 обращает на себя внимание тот факт, что с ростом концентрации вводимого в стекла диоксида церия доля ионов Ce^{4+} возрастает. По-видимому, это обусловлено тем, что одной и той же количественной добавки крахмала становится недостаточно для того, чтобы поддерживать в стеклах с большей концентрацией CeO_2 (стекла 3 и 4) относительную концентрацию ионов Ce^{3+} на том же уровне, что и в стеклах с меньшей концентрацией диоксида церия (стекла 1 и 2).

Изменение относительных концентраций Ce^{3+} и Ce^{4+} в ряду восстановленных стекол (табл. 7.4, стекла 1 – 4) наиболее наглядно проявляется в отклонении от закона Бугера – Ламберта – Бера реальных концентрационных зависимостей показателей поглощения в полосах Ce^{3+} и Ce^{4+} (рис. 7.7, кривые 2 и 3, соответственно).

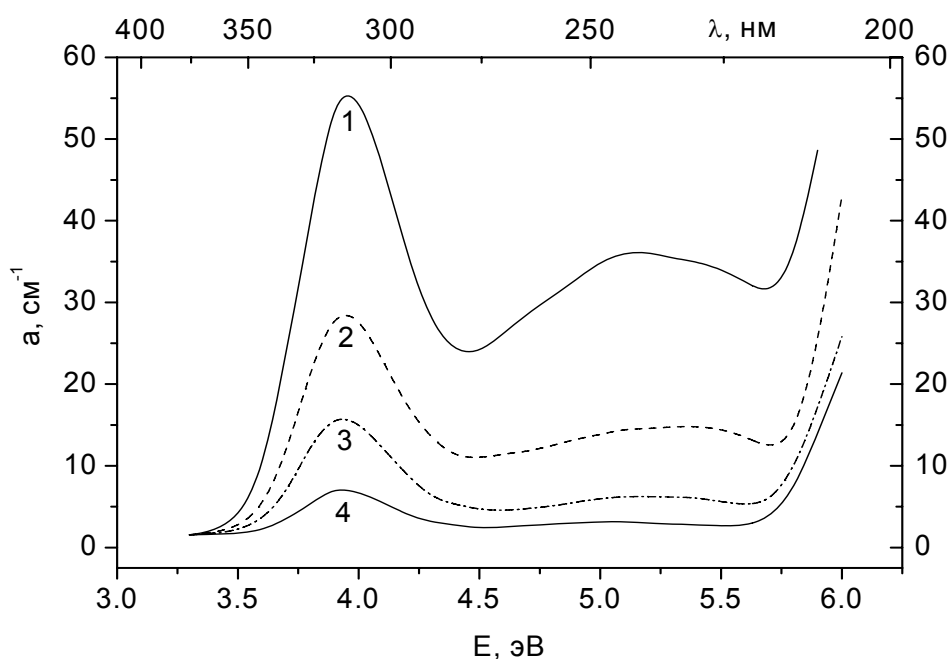


Рис. 7.6. Спектры поглощения восстановленных натриевокальциево-силикатных стекол с 0.20 (1), 0.10 (2), 0.05 (3) и 0.05 (4) мол. % CeO_2 .

Таблица 7.4. Абсолютные [n и N (10^{18}см^{-3})] и относительные концентрации церия в силикатных стеклах.

Номер стекла	CeO_2 , мол. %	Расчет по спектрам					Расчет N по синтезу
		$n_{\text{Ce}^{3+}}$	$n_{\text{Ce}^{4+}}$	$n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}}$	$\frac{n_{\text{Ce}^{3+}}}{n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}}}$	$\frac{n_{\text{Ce}^{4+}}}{n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}}}$	
1	0.02	4.52	0.25	4.77	0.947	0.053	4.92
2	0.05	11.90	0.67	12.57	0.947	0.053	12.30
3	0.10	23.50	1.48	24.98	0.941	0.059	24.60
4	0.20	44.10	5.20	49.30	0.894	0.106	49.20
5	0.05	7.26	5.31	12.57	0.570	0.430	12.30
К108	0.19	24.80	23.30	48.10	0.520	0.480	44.50

Как видно из табл. 7.4, соотношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ одинаково только для стекол 1 и 2, т. е. только для них названный закон соблюдается для обеих валентных форм церия. Если теперь аппроксимировать зависимости $a = f([\text{CeO}_2])$ в полосах поглощения Ce^{3+} и Ce^{4+} , имеющие место для стекол 1 и 2, на всю область концентраций CeO_2 (кривые 2 и 3 на рис. 7.7), то можно заметить, что по мере увеличения содержания CeO_2 нарастание

поглощения Ce^{3+} (кривая 2) начинает отставать, а нарастание поглощения Ce^{4+} (кривая 3) опережать таковые для случая соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера (кривые 1 и 4). Важно отметить, что такие отклонения от названного закона для стекол с 0.10 и 0.20 мол. % CeO_2 связаны следующим соотношением:

$$\frac{|\Delta a_{\text{Ce}^{4+}}|}{|\Delta a_{\text{Ce}^{3+}}|} = 5.3, \quad (7.19)$$

откуда мы снова получаем соотношение между величинами $\sigma_{\text{Ce}^{4+}}$ и $\sigma_{\text{Ce}^{3+}}$, полностью совпадающее с соотношением (7.15). Это обстоятельство также служит подтверждением надежности установления сечений поглощения церия в разных валентных формах.

При изучении процессов фотоперезарядки церия в стекле необходимо, по-видимому, различать две существенно разные с точки зрения фотохимических процессов и роли в них церия спектральные области. Во-первых, это область края фундаментального поглощения стекла, при возбуждении в которой в стекле генерируются электронно-дырочные пары. Церий в этом случае выполняет, по-видимому, ту же протекторную роль, что и при облучении стекла ионизирующим излучением. Во-вторых, это прежде всего интересующая нас область поглощения ионов Ce^{3+} , которая перекрывается с областью прозрачности матрицы и при облучении в которой происходит фотоионизация Ce^{3+} .

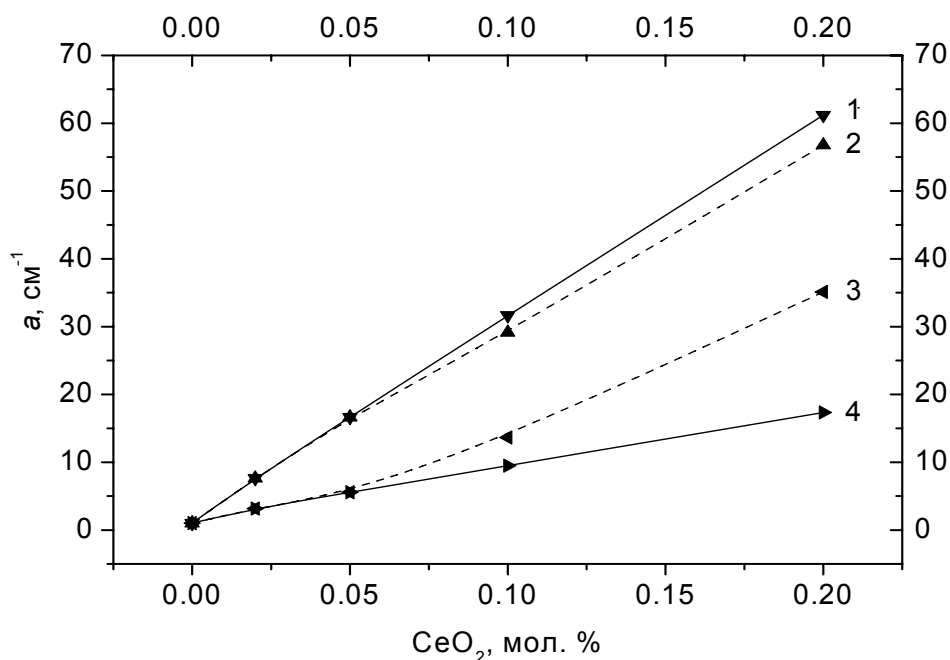
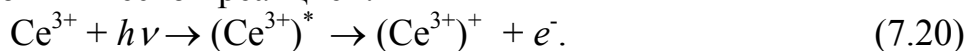


Рис. 7.7. Зависимость показателя поглощения при 3.96 и 5.15 эВ ионов Ce^{3+} (1, 2) и Ce^{4+} (3, 4), соответственно, от концентрации диоксида

церия в натриевокальциевосиликатных стеклах, сваренных в восстановительных условиях, при соблюдении (1, 4) и отклонениях (2, 3) от закона Бугера – Ламберта – Бера.

Спектр поглощения ионов Ce^{3+} в силикатном стекле простирается примерно от 3.2 эВ вплоть до границы фундаментального поглощения и, по-видимому, частично перекрывается с последним. Оказалось, что при облучении силикатного стекла во всей этой области реализуется фотоионизация Ce^{3+} , что подтверждается появлением, во-первых, фосфоресценции со спектром Ce^{3+} , а во-вторых, – наведенного поглощения. Для установления спектроскопических характеристик центров $(Ce^{3+})^+$, возникающих в результате фотоокисления ионов Ce^{3+} , проанализируем спектр наведенного поглощения, представленный на рис. 7.8, кривая 2. Для его регистрации силикатное стекло с 0.10 мол. % CeO_2 облучалось УФ светом в полосу $f-d$ -поглощения Ce^{3+} с максимумом при 3.96 эВ. В процессе облучения часть ионов перезарядалась в соответствии с фотохимической реакцией:



В этом выражении звездочкой помечено возбужденное состояние ионов Ce^{3+} , возникающее под действием УФ света ($h\nu$). Такие возбужденные ионы могут отдать в матрицу стекла электрон (e^-), превращаясь в примесные дырочные центры $(Ce^{3+})^+$. В свою очередь электроны захватываются сначала преимущественно микропримесями Fe^{3+} (как и в случае фотоионизации Tb^{3+}), а затем – предшественниками собственных электронных центров окраски E_2^- и E_4^- . Центры E_2^- при комнатной температуре распадаются за несколько минут, способствуя рекомбинационному исчезновению соответствующего числа центров $(Ce^{3+})^+$, что сопровождается фосфоресценцией со спектром Ce^{3+} . По этой причине центры E_2^- можно не рассматривать при анализе стационарного спектра наведенного поглощения, представленного на рис. 7.8 кривой 2. Поскольку в области максимума полосы поглощения Fe^{3+} при 5.4 эВ сечение поглощения ионов Fe^{3+} примерно на порядок превосходит таковое для центров $(Fe^{3+})^-$ (ионов Fe^{3+} , захвативших электроны), постольку перезарядка $Fe^{3+} \rightarrow (Fe^{3+})^-$ проявляется в спектре наведенного поглощения в виде просветления в полосе поглощения Fe^{3+} (на рис. 7.8 не показано). В отличие от этого появление в стекле центров E_4^- сопровождается приращением поглощения при 5.4 эВ (на рис. 7.8 также не показано). На определенной стадии облучения, когда перезарядка железа практически завершается и электроны начинают расходоваться только на образование собственных электронных центров окраски, просветление в полосе Fe^{3+} полностью компенсируется наведенным поглощением центров E_4^- . Именно для такого момента времени представлен спектр наведенного поглощения на рис. 7.8. Это позволяет в неискаженном виде получить высокоэнергетическое крыло спектра поглощения центров $(Ce^{3+})^+$, по

которому в предположении о симметричности контура полосы поглощения восстанавливается и его низкоэнергетическое крыло (рис. 7.8, кривая 1). Следует отметить, что такая компенсация становится возможной потому, что, во-первых, концентрация микропримесей Fe^{3+} в исследуемом стекле мала, а во-вторых, полосы поглощения ионов Fe^{3+} и центров E_4^- в натриевосиликатном стекле практически совпадают по положению максимума и полуширине.

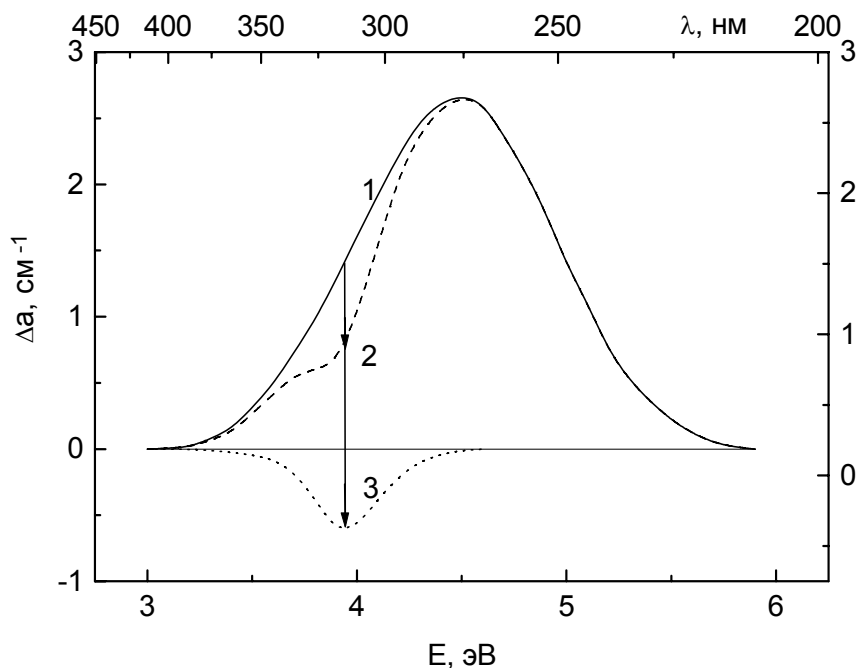


Рис. 7.8. Спектр наведенного поглощения (2) и его разложение на полосу поглощения примесных дырочных центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ (1) и полосу просветления ионов Ce^{3+} (3).

Как видно из рис. 7.8, центры $(\text{Ce}^{3+})^+$ обладают широкой полосой поглощения с максимумом при 4.5 эВ (кривая 1). В реально измеренном спектре 2 на низкоэнергетическом крыле этой полосы наблюдается провал (от кривой 1 до кривой 2). Спектр этого “провала”, равный разности спектров 1 и 2, изображен на рис. 7.8 кривой 3. Как по своему расположению, так и по полуширине он совпадает с полосой поглощения ионов Ce^{3+} при 3.96 эВ (рис. 7.6). Это, очевидно, означает, что названный провал есть результат наложения на спектр поглощения образующихся центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ спектра просветления Ce^{3+} , обусловленного его фотоионизацией. Поскольку с каждым актом фотоионизации Ce^{3+} появляется один центр $(\text{Ce}^{3+})^+$, то сечения поглощения центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ и Ce^{3+} должны относиться друг к другу так же, как величина приращения Δa (4.5 эВ) НП в полосе 4.5 эВ (рис. 7.8, кривая 1) относится к величине

просветления $\Delta\alpha$ (3.96 эВ) в полосе поглощения Ce^{3+} при 3.96 эВ (рис. 7.8, кривая 3). С учетом этого соображения получаем, что

$$\sigma(\text{Ce}^{3+})^+ = 4.0 \sigma_{\text{Ce}^{3+}} = 11.2 * 10^{-18} \text{ см}^2. \quad (7.21)$$

Как видим, $\sigma_{(\text{Ce}^{3+})^+} \neq \sigma_{\text{Ce}^{4+}}$, хотя по величине заряда $(\text{Ce}^{3+})^+$ и Ce^{4+} являются аналогами. По-видимому, такое различие спектроскопических свойств этих аналогов (табл. 7.5) свидетельствует о том, что эти центры находятся в стекле в разном кристаллическом поле. Как следует из этой таблицы, центры $(\text{Ce}^{3+})^+$ и Ce^{4+} различаются не только значениями σ , но и полушириной и положением полос их поглощения. При этом полоса поглощения центров $(\text{Ce}^{3+})^+$, возникших в результате фотоокисления ионов Ce^{3+} , сдвинута более чем на 0.6 эВ в сторону меньших энергий по сравнению со спектром поглощения стабильных ионов Ce^{4+} . В литературе полоса поглощения четырехвалентного церия рассматривается как полоса переноса заряда. Поскольку такие полосы сильно реагируют на изменение ближайшего окружения, то обнаруженное нами различие спектров поглощения изозарядных центров Ce^{4+} и $(\text{Ce}^{3+})^+$ подтверждает то, что ближайшее окружение ионов Ce^{4+} , сформировавшееся в процессе синтеза стекла, отличается от такового центров $(\text{Ce}^{3+})^+$, которое является равновесным для исходных ионов Ce^{3+} и не релаксирует к окружению, соответствующему новому заряду активатора. Это утверждение следует из того, что спектры поглощения примесных дырочных центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ качественно не изменяются даже по прошествии нескольких месяцев после облучения. Это и понятно, поскольку трудно себе представить, что количество и расположение лигандов – атомов немостикового кислорода, в поле которых находятся ионы Ce^{3+} и Ce^{4+} в стекле, – может быть изменено при комнатной температуре, поскольку структурная перестройка ближайшего окружения ионов церия возможна только в условиях малой вязкости вмещающей редкоземельные элементы матрицы стекла, т. е. тогда, когда стекло находится в расплавленном состоянии.

Таблица 7.5. Спектроскопические характеристики фото- и химически окисленного церия.

Центр	E_{max} , эВ	ΔU , эВ	σ , 10^{-18} см^2
$(\text{Ce}^{3+})^+$	4.48	1.05	11.2
Ce^{4+}	5.15	1.25	14.8

Возникает вопрос о влиянии центров окраски, образующихся при фотоперезарядке активатора поблизости от него, на спектральные свойства фотоперезаряженного активатора. На наш взгляд, описанные свойства активаторов в стабильной и метастабильной валентных формах обусловлены в первую очередь различием у них типа ближайшего

окружения, а не воздействием на перезарядившийся редкоземельный центр локализованных вблизи него собственных центров окраски. В самом деле, если бы центры окраски изменяли структуру высоких возбужденных состояний редкоземельных ионов, то следовало бы ожидать и обратного влияния типа добавки на спектры поглощения центров окраски, и тогда эти спектры в стеклах без добавок и с добавками, а также в стеклах с разными типами добавок различались бы. Однако таких различий обнаружить не удалось.

Теперь, пользуясь величиной $\sigma_{(Ce^{3+})^+}$ и спектром I на рис. 7.8, находим, что в восстановленном стекле с 0.10 мол. % CeO_2 под действием УФ света образовалось

$$n_{(Ce^{3+})^+} = \frac{2.26 * 2.31 cm^{-1}}{11.2 * 10^{-18} cm^{-2}} = 0.54 * 10^{18} * \frac{(Ce^{3+})^+}{cm^3}. \quad (7.22)$$

Это означает, что именно такое количество электронов в $1 cm^3$ распределилось между ионами Fe^{3+} и предшественниками центров E_4^- . Поскольку $\sigma_{Fe^{3+}} = 29.5 * 10^{-18} cm^2$ и $\sigma_{E_4^-} = 8.8 * 10^{-18} cm^2$, а поглощение центров E_4^- должно быть скомпенсировано просветлением в полосе поглощения микропримесей Fe^{3+} , то понятно, что концентрация образовавшихся центров E_4^- должна быть в 3.35 раза выше концентрации фотовосстановленного железа. С учетом этого получаем

$$n_{(Fe^{3+})^-} = 0.124 * 10^{18} cm^{-3}, \quad (7.23)$$

$$n_{E_4^-} = 0.416 * 10^{18} cm^{-3}, \quad (7.24)$$

откуда легко можно было бы установить величины десятичного показателя поглощения в максимумах полосы поглощения центров E_4^- и полосы просветления ионов Fe^{3+} , не представленных на рис. 7.8, чтобы не усложнять его:

$$\Delta\alpha = \frac{0.124 * 10^{18} cm^{-3} * 29.5 * 10^{-18} cm^2}{2.31} = 1.6 cm^{-1}. \quad (7.25)$$

Так же можно установить концентрации центров окраски в стеклах с церием после их γ -облучения, поскольку полоса 4.5 эВ регистрируется и в спектрах γ -наведенного поглощения.

7.4. Влияние железа на образование центров окраски в церийсодержащих силикатных стеклах

На рис. 7.9 представлены спектры исходного поглощения двух стекол, содержание церия в которых одинаково (0.05 мол. % CeO_2), а концентрация Fe^{3+} различна. В первое стекло (кривая 1) железо вводилось специально в количестве 0.005 мол. % Fe_2O_3 , а во втором стекле (кривая 2) оно находилось на уровне технологических микропримесей. Поглощение ионов Fe^{3+} в первом стекле описывается кривой 3. Несмотря на равную концентрацию ионов Ce^{3+} в этих двух стеклах при их облучении в полосу

поглощения Ce^{3+} при 3.96 эВ в первом стекле в пределе перезаряжается почти в два раза больше ионов Ce^{3+} , чем во втором. Это видно из рис. 7.10, на котором приведены кинетики накопления центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в названных стеклах. Поскольку концентрацию собственных электронных ловушек в них можно считать одинаковой (стекла синтезировались в одинаковых условиях и из одних и тех же реактивов), то причину указанных выше различий в предельных концентрациях перезаряженного церия следует, по-видимому, искать в различии концентраций примесных акцепторов электронов, т. е. ионов Fe^{3+} .

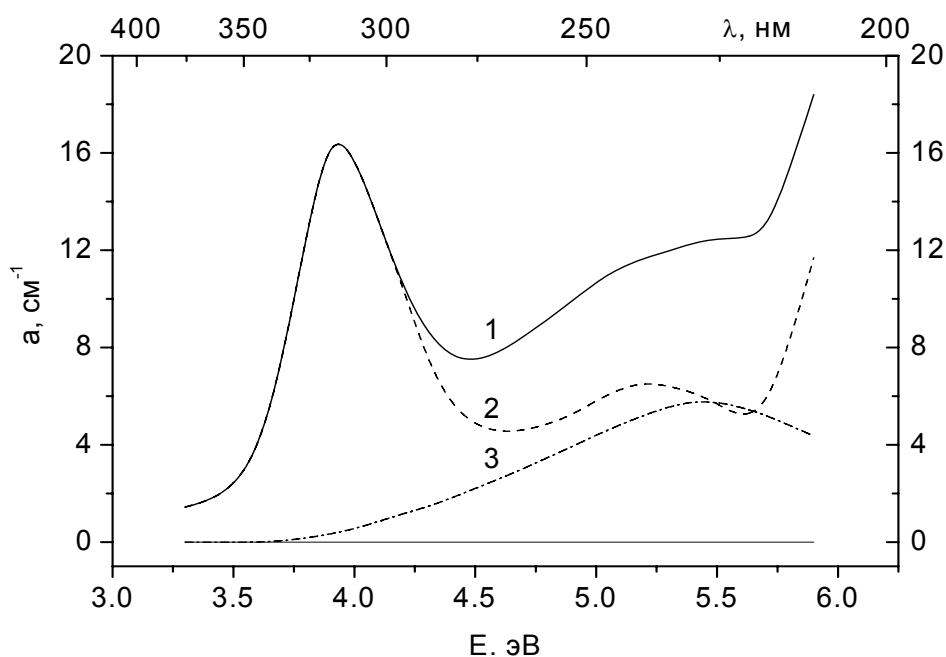


Рис. 7.9. Спектры поглощения стекол с 0.05 мол. % CeO_2 и содержанием железа на уровне 0.005 мол. Fe_2O_3 (1) или на уровне микропримесей (2).

Как было показано в исследованиях под руководством автора настоящего пособия, эффективность фотопереноса электрона между ионами добавок разного типа тем выше, чем меньше средние расстояния между примесными донорами и акцепторами электронов. Поскольку в нашем случае с ростом концентрации Fe^{3+} такое уменьшение как раз и имеет место, то, очевидно, это обстоятельство и приводит к увеличению числа пар $\text{Ce}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, в которых может реализоваться фотоперенос электрона от Ce^{3+} к Fe^{3+} . Последнее утверждение доказывается при сопоставлении спектров наведенного поглощения восстановленных церийсодержащих стекол с добавками железа и без них (рис. 7.11 и 7.12, кривые 1).

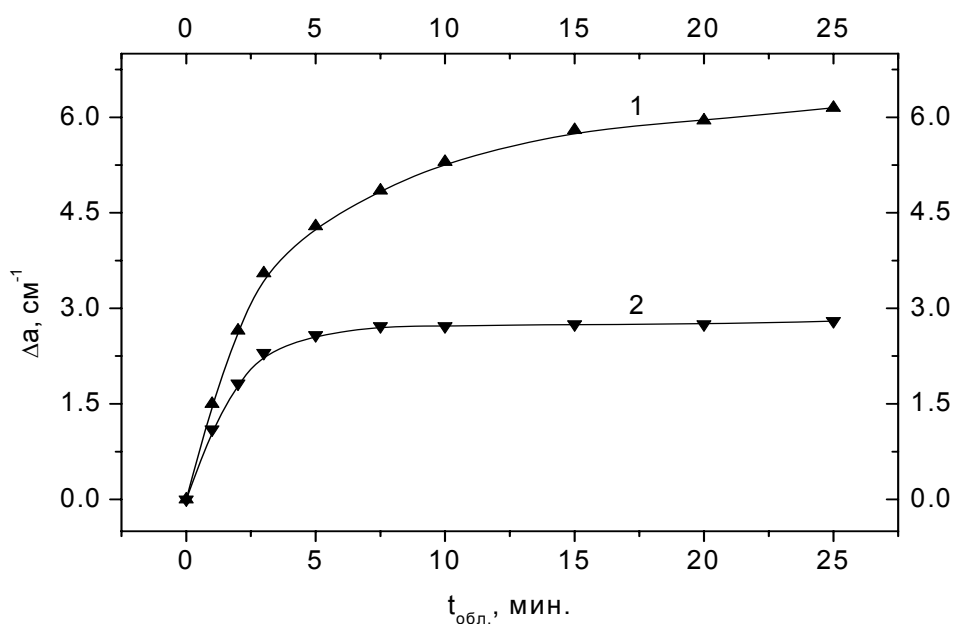


Рис. 7.10. Кинетика накопления примесных дырочных центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в стеклах с 0.05 мол. % CeO_2 и содержанием железа на уровне 0.005 мол. Fe_2O_3 (1) или на уровне микропримесей (2).

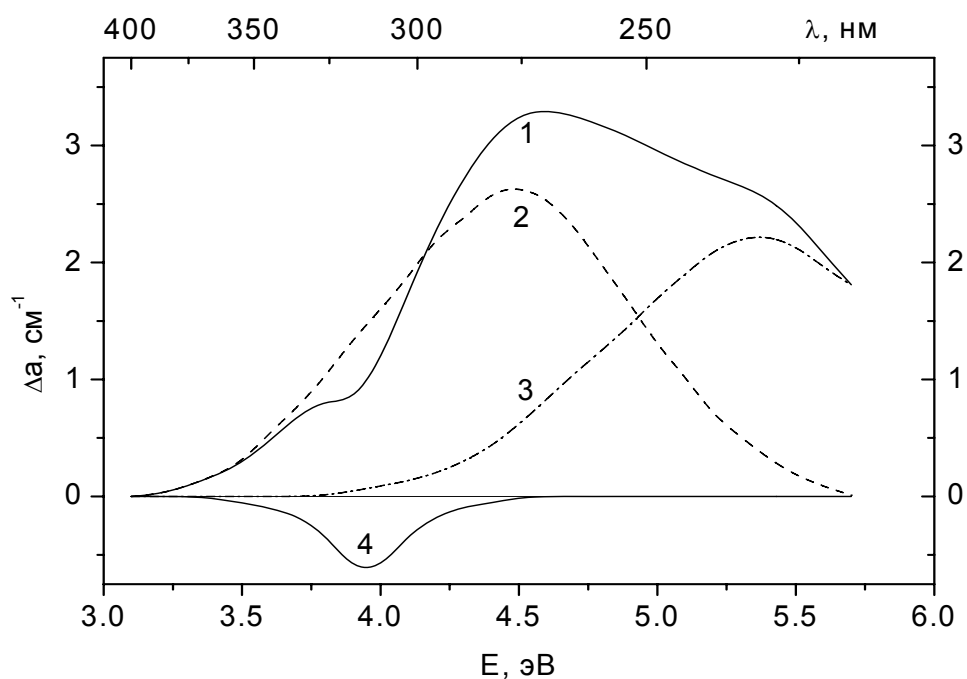


Рис. 7.11. Разложение спектра наведенного поглощения (1) восстановленного натриевокальциевосиликатного стекла с 0.05 мол. % CeO_2 без добавок железа на элементарные компоненты: полосы поглощения центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ (2) и E_4^- -центров (3), а также полосу просветления Ce^{3+} (4).

В номинально чистом стекле (рис. 7.11) спектр наведенного поглощения (кривая 1) формируется полосами поглощения центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ (кривая 2) с максимумом при 4.5 эВ и E_4^- -центров (кривая 3) с максимумом при ~5.4 эВ, а также полосой просветления Ce^{3+} при 3.96 эВ (кривая 4). При фотоионизации Ce^{3+} помимо E_4^- -центров в чистом стекле образуются и центры E_2^- с максимумом поглощения при 2.1 эВ, однако при 300 К они быстро распадаются. В стекле же с добавками железа в спектре наведенного поглощения (кривая 1), кроме названных полос, появляется полоса просветления Fe^{3+} (кривая 5 на рис. 7.12). Это просветление компенсирует наведенного поглощения в полосе поглощения центров E_4^- , из-за чего суммарное наведенное поглощение в области 5.4 эВ в стекле с железом (кривая 1 на рис. 7.12) становится пренебрежимо малым по сравнению с наведенным поглощением в области поглощения центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в отличие от стекла без железа (рис. 7.11), где величины $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ и $\Delta a(5.4 \text{ эВ})$ близки друг к другу.

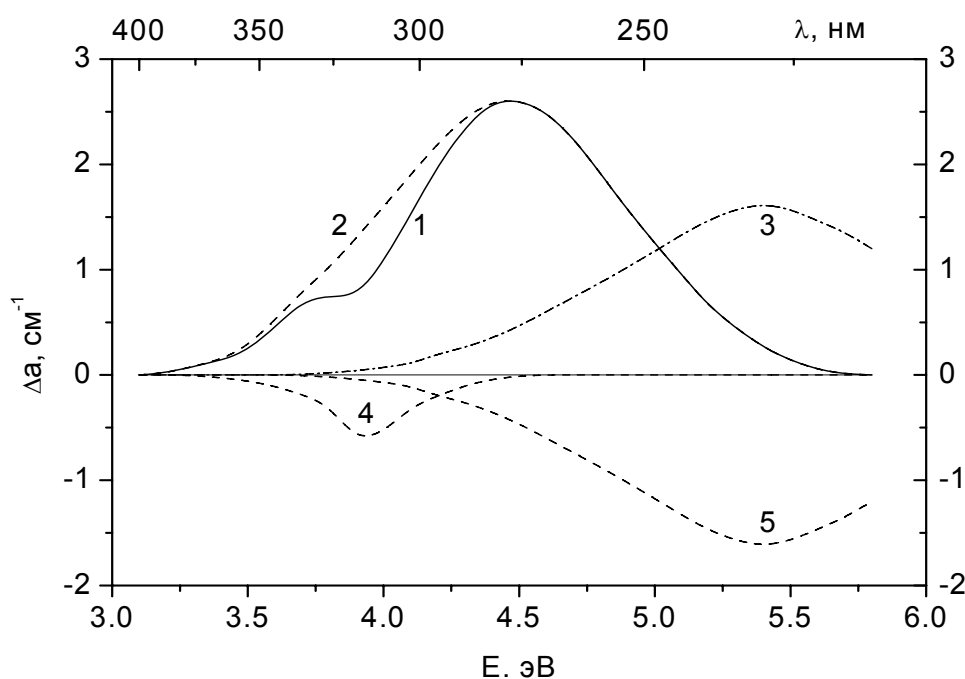


Рис. 7.12. Разложение спектра наведенного поглощения (1) восстановленного натриевокальциевосиликатного стекла с 0.05 мол. % CeO_2 с добавками железа на элементарные компоненты: полосы поглощения центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ (2) и E_4^- -центров (3), а также полосы просветления Ce^{3+} (4) и Fe^{3+} (5).

Влияние железа на эффективность фотоионизации Ce^{3+} проявляется более наглядно при переходе от восстановленного стекла с церием и

железом к окисленному. При сравнении исходных спектров поглощения таких стекол обращает на себя внимание то, что интенсивность поглощения в области 5.4 эВ в окисленном стекле (рис. 7.13, кривая 1) существенно выше, чем в стекле восстановленном (рис. 7.9, кривая 1). Поскольку концентрация железа в шихте обоих стекол была одинакова, то отмеченное различие в спектрах поглощения говорит о том, что в первом стекле концентрация ионов Fe^{3+} выше, чем во втором. Следствием этого является различие вида спектров наведенного поглощения в области поглощения E_4^- -центров и ионов Fe^{3+} , с одной стороны, и предельных уровней наведенного поглощения в области поглощения центров $(Ce^{3+})^+$, – с другой. При этом, поскольку в спектре наведенного поглощения окисленного стекла (рис. 7.13, кривая 2) отчетливо наблюдается просветление в области 5.4 эВ, то повышение предельной величины $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ с 6.2 (рис. 7.10, кривая 1) до 10.0 (рис. 7.14) см^{-1} при переходе от восстановленного стекла к окисленному естественно связать с тем, что при этом возрастает доля электронов, захватываемых ионами Fe^{3+} .

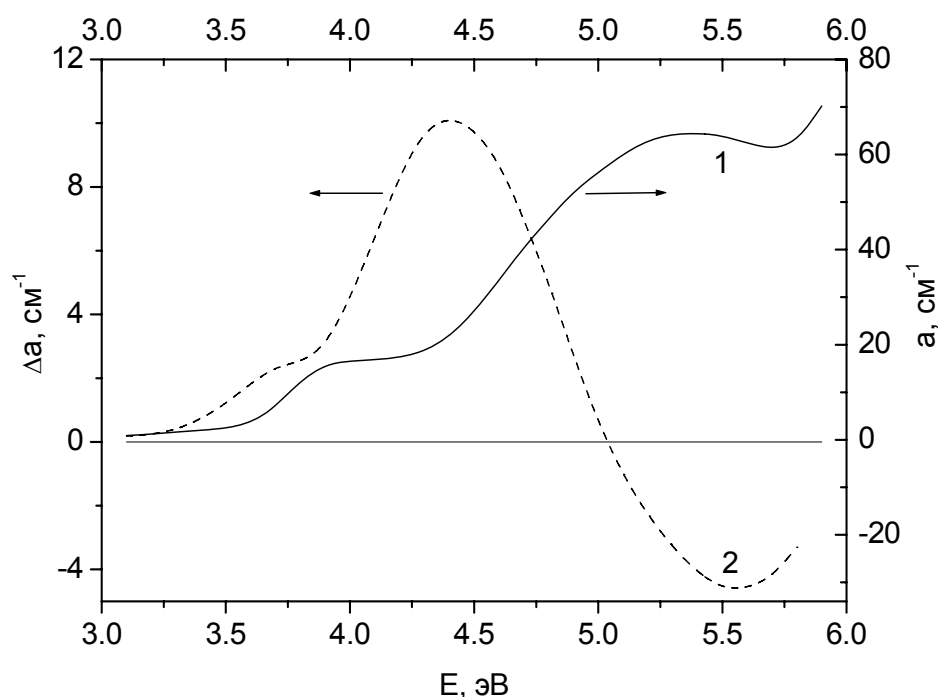


Рис. 7.13. Спектры исходного (1) и наведенного (2) поглощения в окисленном натриевокальциевосиликатном стекле с 0.05 мол. % CeO_2 и 0.005 мол. % Fe_2O_3 .

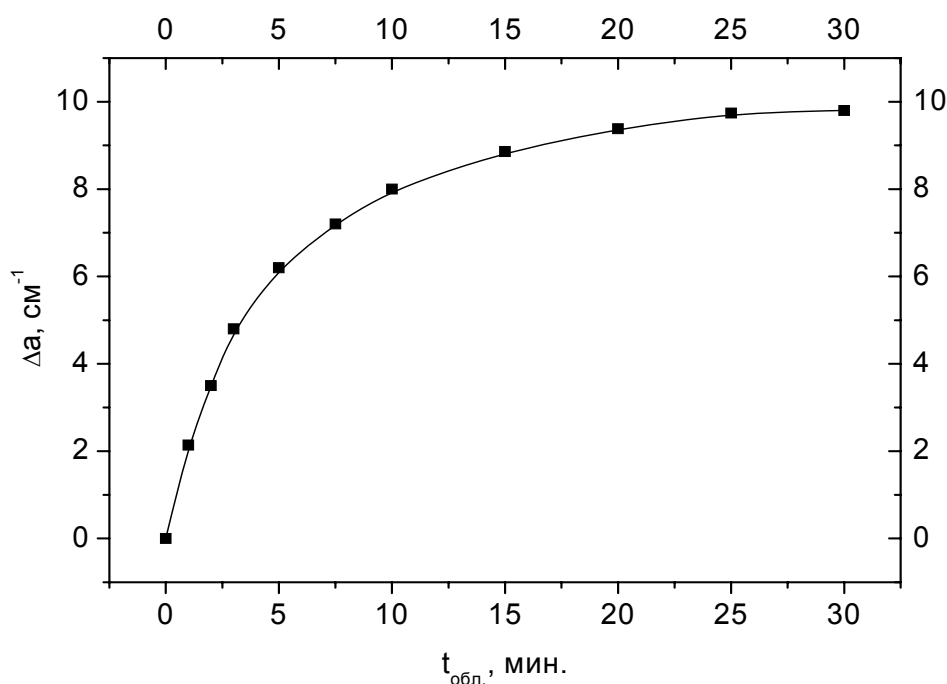


Рис. 7.14. Кинетика накопления примесных дырочных центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в окисленном натриевокальциевосиликатном стекле с 0.05 мол. % CeO_2 и 0.005 мол. % Fe_2O_3 .

При сопоставлении приведенных величин $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ для восстановленного и окисленного стекол следует иметь в виду то, что их соотношение не передает соотношения предельных концентраций центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в названных стеклах. В самом деле, если в восстановленном стекле измеряемая величина $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ равна амплитуде полосы поглощения центров $(\text{Ce}^{3+})^+$, поскольку просветление железа полностью компенсируется поглощением E_4^- -центров (рис. 7.12), то в окисленном стекле она меньше амплитуды полосы центров $(\text{Ce}^{3+})^+$. Последнее обусловлено тем, что во-первых, в окисленном стекле существенно выше роль просветления железа в формировании спектра наведенного поглощения, а во-вторых, спектр этого просветления простирается практически до 3.75 эВ. Иными словами, в окисленном стекле предельная концентрация образующихся примесных дырочных центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ превышает таковую для восстановленного стекла более чем в $10.0/6.2 = 1.62$ раза. При этом следует иметь в виду еще и то, что больший эффект в окисленном стекле обеспечивается меньшим исходным количеством Ce^{3+} . Действительно, расчет относительных концентраций церия в разных валентных формах, проведенный по методике, описанной в предыдущем разделе, показывает, что в окисленном стекле только 57% церия находится

в форме Ce^{3+} , тогда как в восстановленном стекле их доля в суммарной концентрации церия достигает почти 95%.

Чтобы установить связь между предельной концентрацией центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ и исходным содержанием Ce^{3+} , были проведены эксперименты по УФ облучению стекол, в которых концентрация Fe^{3+} была одинаковой (кривая 3 рис. 7.15, а содержание Ce^{3+} различалось в 2 раза (кривые 2 и 1 рис. 7.15)). Как видно из рис. 7.16, в стекле с большей (0.10 мол. % CeO_2) концентрацией Ce^{3+} (кривая 1) значение $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ примерно в два раза превосходит таковое для стекла с меньшим (0.05 мол. % CeO_2) содержанием церия (кривая 2). Иными словами, повышение концентрации Ce^{3+} в стекле с железом приводит к практически пропорциональному росту величины $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$. Кроме того, следует отметить, что качественно такой же результат наблюдается и в стеклах без железа, однако величина $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ в них значительно ниже, чем в стеклах с добавками железа.

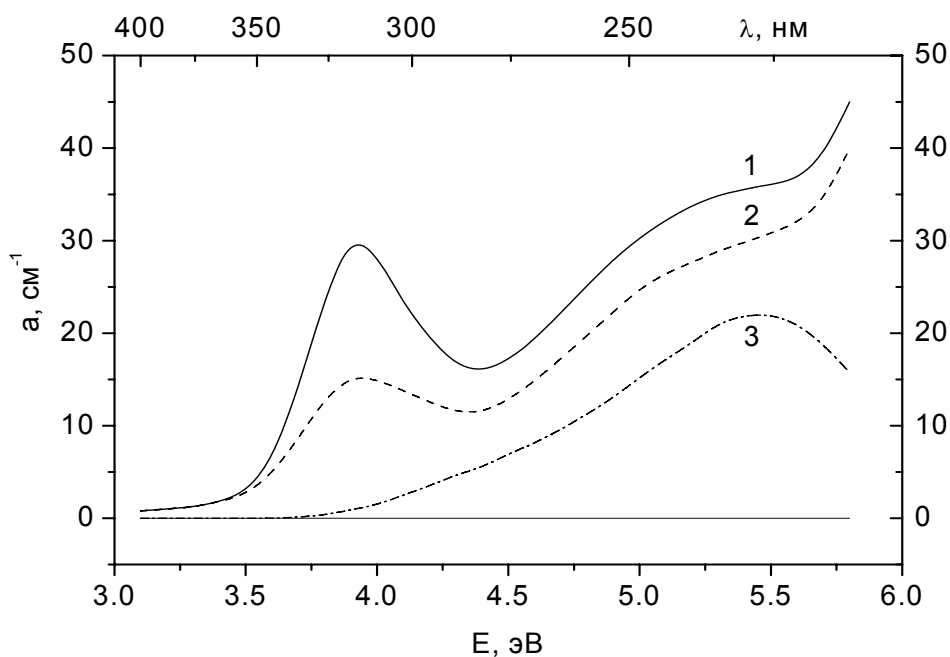


Рис. 7.15. Спектры поглощения в натриевокальциевосиликатных стеклах с 0.10 (1) и 0.05 (2) мол. % CeO_2 и с равной концентрацией ионов Fe^{3+} (3).

Таким образом, можно констатировать, что в диапазоне концентраций CeO_2 от 0 до 0.20 мол. % в чистых стеклах и от 0 до 0.10 мол. % в стеклах с добавками железа предельная концентрация центров $(\text{Ce}^{3+})^+$, создаваемых за счет фотоионизации Ce^{3+} , пропорциональна исходной концентрации ионов Ce^{3+} в стекле. Такой эффект имеет место, по-видимому, потому, что с ростом содержания Ce^{3+} в радиусе действия все большего числа электронных акцепторов, причем не только

примесных, но и собственных, появляются доноры электронов (ионы Ce^{3+}), вследствие чего во все увеличивающемся числе сочетаний “донор – акцептор” становится возможной реализация фотопереноса электрона, что и способствует накоплению центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ до все более высокого уровня.

Сводя воедино весь изложенный в настоящем разделе материал, мы приходим к выводу, что эффективность накопления примесных дырочных центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в модельных церийсодержащих стеклах в условиях их облучения УФ светом в полосу поглощения ионов Ce^{3+} тем выше, чем выше концентрация доноров электронов (ионов Ce^{3+}) и/или их наиболее распространенных примесных акцепторов (ионов Fe^{3+}).

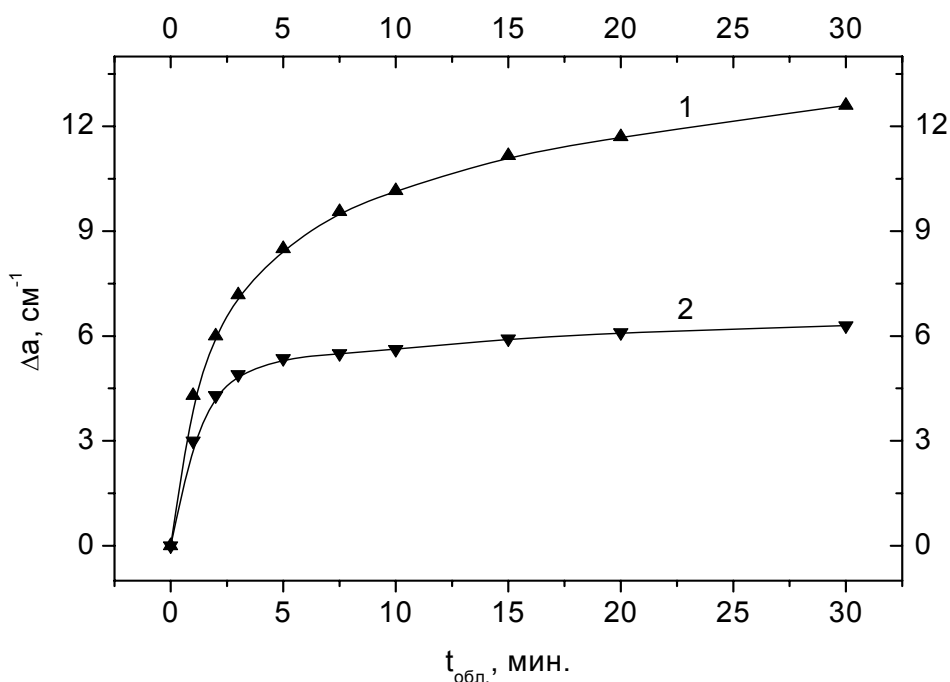


Рис. 7.16. Кинетика накопления примесных дырочных центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в натриевокальциевосиликатных стеклах с 0.10 (1) и 0.05 (2) мол. % CeO_2 и с равной концентрацией ионов Fe^{3+} .

7.5. Изучение кинетики накопления центров окраски в стекле К108 при УФ и γ -облучении

С учетом факторов, влияние которых на закономерности фотохимических процессов было установлено при исследовании модельных стекол, можно проанализировать результаты экспериментов по УФ облучению промышленного радиационно-стойкого стекла К108. Исходный спектр поглощения этого стекла и его разложение на составляющие компоненты изображен на рис. 7.17.

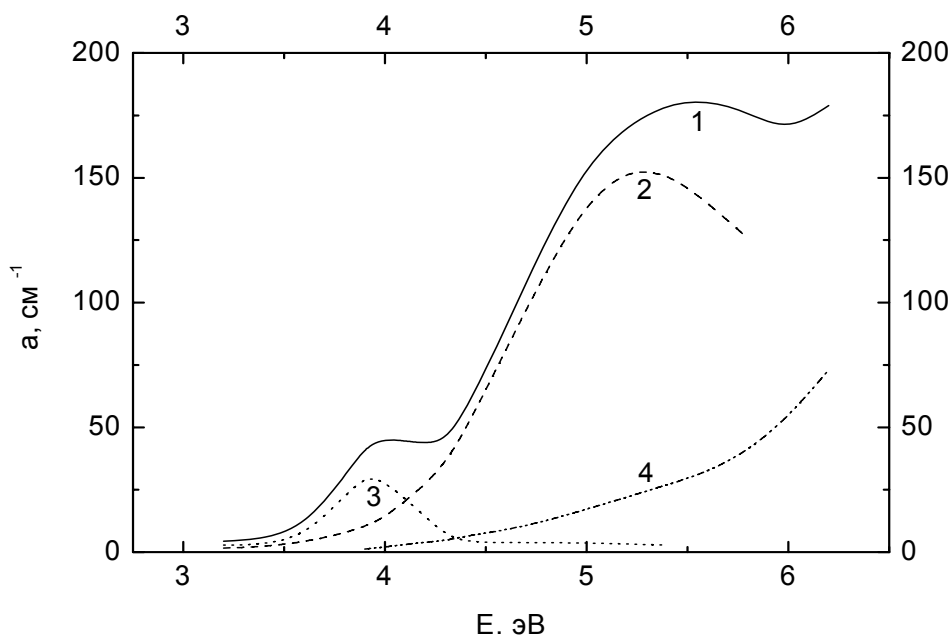


Рис. 7.17. Спектр поглощения стекла К108 (1) и его разложение на составляющие компоненты – полосы поглощения ионов Ce^{4+} (2), Ce^{3+} (3) и Fe^{3+} (4).

Спектр наведенного поглощения стекла К108 по своей форме близок к аналогичному спектру окисленного модельного стекла с церием и железом (рис. 7.13, кривая 2), различия сравниваемых спектров носят количественный характер и обусловлены тем, что в стекле К108 по сравнению с модельным стеклом выше концентрация как церия, так и железа. Для оценки поглощения примесей Fe^{3+} в стекле К108 измерялся спектр поглощения стекла К8 – оптического аналога стекла К108. При этом считалось, что содержание ионов Fe^{3+} в стеклах К8 и К108 одинаково, поскольку они варятся в одинаковых условиях и из реактивов одинаковой квалификации чистоты. Оказалось, что примесное поглощение в стекле К8 характеризуется величиной $\Delta a(5.4 \text{ эВ}) \approx 30 \text{ см}^{-1}$. Поскольку для этого стекла регистрировался интенсивный сигнал ЭПР с $g \approx 4.27$, то названное выше примесное поглощение было приписано микропримесям Fe^{3+} .

Кинетика накопления центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в стекле К108 при его облучении УФ светом описывается кривой 1 на рис. 7.18. Видно, что показатель наведенного поглощения в полосе этих центров в пределе достигает 25 см^{-1} , что по крайней мере в 2 раза выше тех значений $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$, которые наблюдались в случае модельных стекол. Поскольку наведенное поглощение в области максимума поглощения E_4^- -центров и ионов Fe^{3+} в случае УФ облучения стекла К108 отрицательно на протяжении всего эксперимента (кривая 3 рис. 7.18), то можно считать, что в стекле имеется достаточно высокая концентрация примесей Fe^{3+} ,

которые и восстанавливаются при фотоокислении церия. Именно это обстоятельство и обуславливает повышение уровня предельной концентрации $(\text{Ce}^{3+})^+$ при переходе от модельных стекол с церием и железом к промышленному стеклу К108. С другой стороны, повышению названного уровня способствует и то, что в стекле К108 выше, чем в упомянутых модельных стеклах, и концентрация CeO_2 (0.19 мол. %).

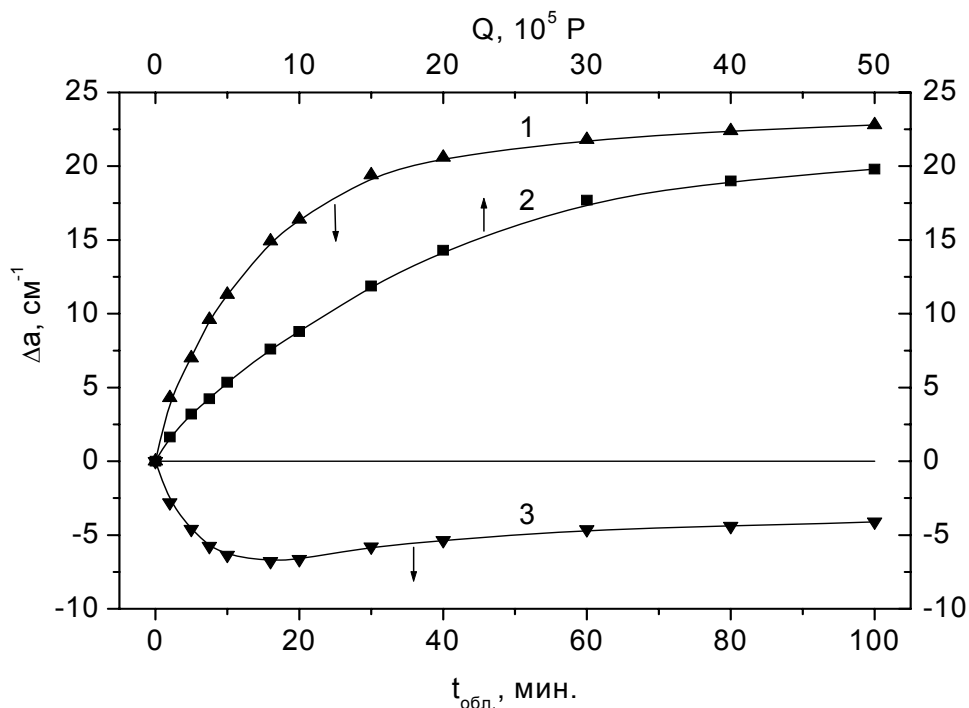


Рис. 7.18. Зависимость показателей наведенного поглощения в области 4.5 (1 и 2) и 5.4 (3) эВ от длительности УФ (1 и 3) или дозы γ -облучения (2) стекла К108.

Как видно из рис. 7.18, кривые 1 и 3, наиболее эффективно восстановление железа реализуется на начальных стадиях облучения, когда по мере нарастания показателя наведенного поглощения в полосе центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ (кривая 1) увеличивается величина просветления $\Delta a(5.4 \text{ эВ})$ в области 5.4 эВ (кривая 3). Перезарядка Fe^{3+} на этих стадиях фотоионизации Ce^{3+} подтверждается не только появлением просветления в области 5.4 эВ, но и методом ЭПР (кривая 2 на рис. 7.19): с ростом экспозиции увеличивается доля перезаряженного железа $P(\text{Fe}^{3+})$.

На некоторой стадии облучения, когда $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ приближается к 15 см^{-1} , снижение $\Delta a(5.4 \text{ эВ})$ замедляется, затем прекращается, и на последующих стадиях облучения наблюдается уже рост величины $\Delta a(5.4 \text{ эВ})$. Поскольку с этого момента перестает увеличиваться и степень перезарядки железа (кривая 2 на рис. 7.19), то можно полагать, что, когда $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ достигает по величине 15 см^{-1} , перезарядка железа завершается,

и на последующих стадиях УФ облучения электроны, отрываемые квантами УФ света от ионов Ce^{3+} , расходуются уже только на образование E_4^- -центров, хотя в стекле остается еще достаточно много непerezаряженных ионов Fe^{3+} (как следует из рис. 7.19, кривая 2, в пределе при УФ облучении стекла К108 Perezаряжается не более 12% ионов Fe^{3+} , имеющих в стекле). Такой результат объясняется тем, что при $E_g = 3.96$ эВ энергия электрона ΔE в зоне проводимости, приобретаемая им в результате фотоионизации Ce^{3+} , очень низка, она не превышает 0.06 эВ. Из-за малости энергии длина пробега электрона оказывается меньше среднего расстояния между ионами Ce^{3+} и Fe^{3+} , что и не позволяет добиться полной Perezарядки Fe^{3+} .

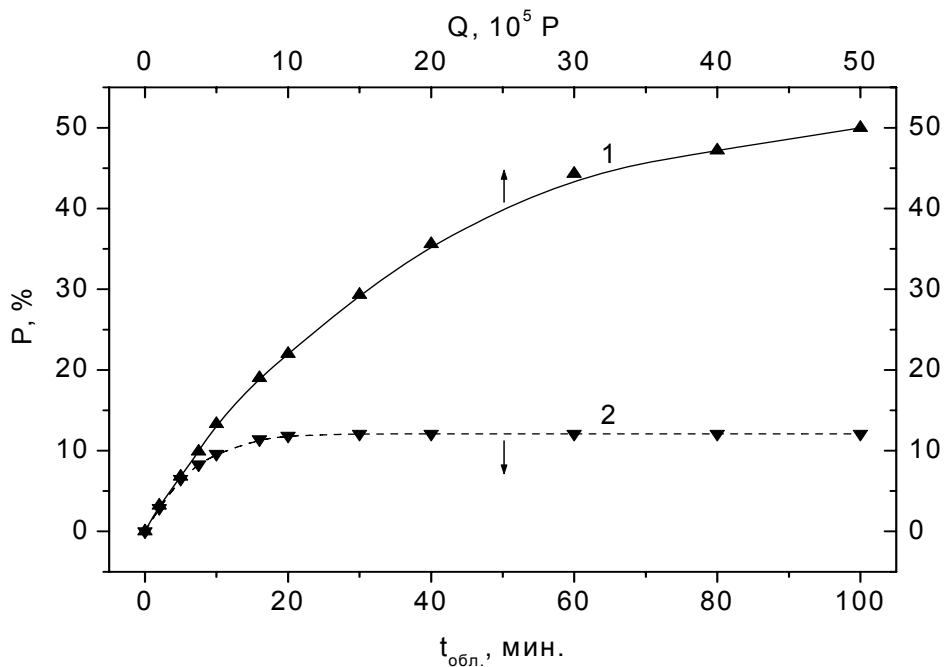
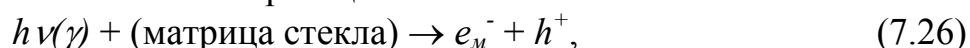


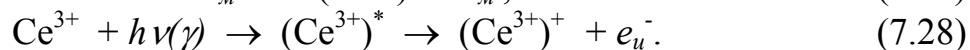
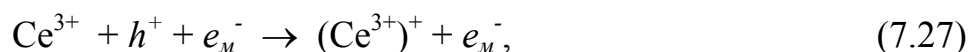
Рис. 7.19. Зависимость степени Perezарядки ионов Fe^{3+} от дозы γ -облучения (1) или от длительности УФ облучения (2).

То, что причина низкой степени Perezарядки железа при фотоионизации Ce^{3+} светом с энергией квантов 3.96 эВ заключена в малости энергии электрона $\Delta E = E_g - E_c$ в зоне проводимости, подтверждается экспериментами по облучению стекол с церием и железом светом с энергией квантов, превышающей 3.96 эВ. Оказалось, что на начальных стадиях облучения по мере увеличения ΔE величина отношения $\Delta a(5.4 \text{ эВ})/\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ для одного и того же стекла становится все больше, а зависимость $\Delta a(5.4 \text{ эВ}) = f[\Delta a(4.5 \text{ эВ})]$ достигает экстремума при все более высоких значениях $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$. Представляется, что эти результаты убедительно говорят о том, что при увеличении ΔE вероятность захвата

электронов ионами Fe^{3+} возрастает, приводя к росту предельной степени перезарядки Fe^{3+} . Следует, правда, отметить, что в отличие от модельных стекол для стекла К108 так и не удалось добиться полной перезарядки железа даже при $\Delta E \approx 0.7$ эВ. Поскольку, однако, при всех величинах $\Delta E > 0.06$ эВ накопление центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в этом стекле достигало уровней насыщения, то изложенные выше результаты указывают на то, что дальнейшую фотоперезарядку Ce^{3+} в стекле К108 лимитирует вовсе не концентрация электронных акцепторов, которые существовали в стекле еще до облучения (ионы железа, предшественники собственных электронных ЦО), а скорее всего создаваемые при облучении центры $(\text{Ce}^{3+})^+$, которые по достижении определенной концентрации начинают перехватывать вновь создаваемые электроны и тем самым препятствуют дальнейшему накоплению центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ за счет фотоионизации Ce^{3+} . В пользу такого предположения свидетельствует еще одно обстоятельство, суть которого может быть понята из сравнения результатов облучения модельного окисленного стекла с церием и железом (рис. 7.14) и стекла К108 (рис. 7.18, кривая 1). Распределение церия по валентным формам в этих стеклах примерно одинаково (53% ионов церия в модельном стекле присутствует в виде Ce^{3+} и 43% - в виде Ce^{4+} , а для стекла К108 52% и 48%, соответственно), при этом абсолютная концентрация Ce^{3+} в К108 примерно в 3.5 раза выше, чем в модельном стекле. А выше уже отмечалось, что предельная концентрация центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ пропорциональна исходной концентрации Ce^{3+} . С учетом соотношений концентраций Ce^{3+} в этих двух стеклах можно, казалось бы, ожидать, что величина $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ для стекла К108 будет достигать в пределе 35 см^{-1} , поскольку для модельного стекла оно равно 10 см^{-1} (рис. 7.14). В действительности же ни в одном эксперименте по УФ облучению стекла К108 величина показателя наведенного поглощения в полосе центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ не превысила 25 см^{-1} . По этой причине можно считать, что фотоперенос электрона в системе $\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{e^-} (\text{Ce}^{3+})^+$ становится доминирующим, когда отвечающая указанному предельному значению $\Delta a(4.5 \text{ эВ}) = 25 \text{ см}^{-1}$ концентрация центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ достигает $5.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Многие закономерности образования центров окраски в стеклах с церием, выявленные при облучении стекла УФ светом, обнаруживаются и в случае воздействия на такие стекла γ -излучения, при этом, исходя из качественного подобия спектров наведенного поглощения при облучении стекла УФ светом и γ -квантами, можно говорить о том, что γ -кванты создают в стекле те же центры $(\text{Ce}^{3+})^+$, что и кванты УФ света. Такие примесные центры окраски могут быть образованы по двум принципиально различающимся механизмам, описываемым следующими радиационно-химическими реакциями:





В рамках первого – дырочно-акцепторного – механизма предполагается (реакция 7.27), что ионы Ce^{3+} захватывают дырки (h^+), которые наряду с электронами (e_m^-) образуются в матрице стекла при ее взаимодействии с γ -квантами ($h\nu(\gamma)$ в реакции 7.26. Именно этот механизм лежит в основе традиционного объяснения протекторного действия церия, проявляющегося в понижении интенсивности поглощения собственных дырочных центров окраски в церийсодержащих стеклах по сравнению со стеклом без церия. Однако может быть предложен и второй – электронно-рекомбинационный – механизм (реакция 7.28), в соответствии с которым ионы Ce^{3+} при облучении стекла γ -квантами переходят в возбужденное состояние $(\text{Ce}^{3+})^*$ и затем ионизируются, рождая центры $(\text{Ce}^{3+})^+$. Появляющиеся в результате такой ионизации электроны (e_u^- в реакции 7.28) захватываются либо предшественниками собственных электронных центров окраски, либо ионами Fe^{3+} , либо собственными дырочными центрами окраски. Понятно, что в последнем случае концентрация собственных дырочных центров окраски будет снижаться по сравнению с бесцериевым стеклом. Иными словами, электронно-рекомбинационный механизм, так же как и дырочно-акцепторный, может объяснить протекторное действие церия при воздействии на стекло γ -излучения. При этом, если возможность захвата дырок ионами Ce^{3+} экспериментально никак не доказана, то в пользу способности Ce^{3+} ионизоваться существуют, как было только что показано, экспериментальные свидетельства. И все же для внесения ясности в вопрос о механизме протекторного действия церия требуются дополнительные исследования (речь об этом пойдет в главе 8).

Зависимость интенсивности полосы наведенного поглощения при 4.5 эВ от экспозиционной дозы описывается кривой 2 рис. 7.18. Из этого рисунка видно, что в исследованном диапазоне доз величина $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ хоть и приближается к предельному значению, достигаемому при фотоионизации Ce^{3+} (кривая 1), но не превосходит его даже при дозах, превышающих 10^6 Р . На наш взгляд, такое соотношение предельных значений $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$ в случае УФ- и γ -облучения может служить дополнительным свидетельством в пользу электронно-рекомбинационного механизма протекции. В самом деле, выше уже высказывалось предположение, что при УФ облучении накопление центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ в стекле К108 лимитируется развитием процесса переноса электрона от Ce^{3+} к $(\text{Ce}^{3+})^+$. Понятно, что такой перенос должен реализоваться вне зависимости от способа перевода Ce^{3+} в возбужденное состояние. В отличие от этого, если бы центры $(\text{Ce}^{3+})^+$ образовывались по дырочно-акцепторному механизму, то трудно было бы объяснить, почему

предельная концентрация центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ при γ -облучении стекла не может быть выше, чем при УФ облучении.

Отличительной особенностью воздействия на стекло γ -квантов является более высокая степень перезарядки железа (рис. 7.19, кривая 1). Из сравнения этой кривой с кривой 2 вытекает, что при γ -облучении стекла К108 в нем в пределе перезарядается примерно в 3 раза больше железа, чем при УФ облучении. Одна из причин такого различия может заключаться в том, что γ -кванты ионизуют не только ионы Ce^{3+} , но и прежде всего ионы кислорода. О том, что такая ионизация имеет место, свидетельствует наличие в спектре наведенного поглощения γ -облученного стекла полос поглощения собственных дырочных центров окраски в видимой области спектра (см. рис. 8.1 и 8.2). Если измерения осуществлять на тонких (до 100 мкм) стеклах, то и методом абсорбционной спектроскопии – по просветлению в области поглощения ионов Fe^{3+} – удастся показать, что степень перезарядки железа при γ -облучении значительно выше, чем в случае воздействия на стекло света ближнего УФ диапазона. Поскольку, как уже отмечалось, степень перезарядки железа увеличивается с ростом энергии электронов ΔE в зоне проводимости, то можно, по-видимому, считать, что поток электронов, создаваемых в стекле под действием γ -квантов, обладает в среднем более высокой энергией, чем электроны e_u^- , получаемые при фотоионизации Ce^{3+} УФ светом с энергиями квантов из исследованного диапазона. Такую разницу в энергиях электронов, на наш взгляд, могут обеспечить только электроны e_m^- , отрываемые от центров ионизации матрицы, т. е. от ионов кислорода. Будучи захваченными ионами Fe^{3+} , эти электроны в стекле с церием, так же как и в стекле без церия, способствуют накоплению собственных дырочных центров окраски до гораздо более высокого уровня, чем в стеклах без железа. Эксперименты по γ -облучению стекол с постоянной концентрацией церия и варьируемой концентрацией железа показали, что, как и при УФ облучении, предельно достижимая интенсивность полосы поглощения центров $(\text{Ce}^{3+})^+$ тем выше, чем выше содержание примесей Fe^{3+} .

7.6. Количественный аспект образования радиационных центров окраски в стеклах К8 и К108

Полученные значения $\sigma_{\text{Ce}^{3+}}$ и $\sigma_{\text{Ce}^{4+}}$ были использованы для определения концентрации ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} в промышленном стекле К108. Для этого было проведено разложение спектра поглощения этого стекла (рис. 7.17), который по своему виду напоминает спектр модельного окисленного стекла, на составляющие компоненты: полосы поглощения ионов Ce^{3+} , Ce^{4+} и Fe^{3+} . Для моделирования спектров Fe^{3+} в стекле К108

был измерен спектр поглощения стекла К8 в предположении, что концентрации Fe^{3+} в стеклах К8 и К108 близки.

По интенсивностям полос Ce^{3+} и Ce^{4+} (31 и 154 см^{-1} , соответственно) и полученным нами значениям $\sigma_{\text{Ce}^{3+}}$ и $\sigma_{\text{Ce}^{4+}}$ были найдены абсолютные концентрации Ce^{3+} и Ce^{4+} в стекле К108 (табл. 7.4). Как видно из таблицы, сумма $n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}} = 48.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ несколько превышает значение $N = 44.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Это различие может быть связано, во-первых, с тем, что в стекле К108 доля ионов Fe^{3+} в суммарном поглощении железа из-за окисляющего действия церия выше, чем в стекле К8. По-видимому, если бы эту разницу концентраций Fe^{3+} в стеклах К8 и К108 можно было учесть, мы получили бы такое же соответствие величин $(n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}})$ и N для стекла К108, как и для модельных стекол (стекол 1 – 5). Установить концентрацию Fe^{3+} в стекле К108 с помощью анализа спектра наведенного поглощения после γ -облучения, как это было сделано для стекла 5, не удастся, поскольку концентрация Fe^{3+} в промышленном стекле столь велика, что при его γ -облучении перезаряжается, по данным ЭПР спектроскопии, только часть примесей Fe^{3+} . Во-вторых, полученная нами разница между значениями $(n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}})$ и N для боросиликатного стекла К108 может быть обусловлена тем, что для него были использованы значения σ , полученные для чисто силикатного стекла. В принципе из-за различия в составах у модельного и промышленного стекол можно ожидать различия в значениях σ и для ионов Ce^{3+} , и для ионов Ce^{4+} , поскольку $5d$ -состояния (Ce^{3+}) и состояния переноса заряда (Ce^{4+}) очень чувствительны к составу активированной матрицы.

Если, однако, совпадение величин $(n_{\text{Ce}^{3+}} + n_{\text{Ce}^{4+}})$ и N с точностью до 10 % признать приемлемым, тогда значениями σ для ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} , полученными в настоящей работе для натриевокальциевосиликатного стекла, можно пользоваться для анализа спектров исходного и наведенного поглощения не только модельных церийсодержащих стекол, но и промышленных радиационно-стойких стекол, близких по составу к стеклу К108. В качестве дополнительного аргумента, обосновывающего подобное допущение, можно привести совпадение таких параметров, как E_{max} и σ для ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} в модельном натриевокальциевосиликатном стекле, с одной стороны, и в промышленном стекле К108, – с другой.

Теперь обратимся к количественным характеристикам перезарядки церия в радиационно-стойком стекле. Как показывают эксперименты, при дозе γ -облучения, равной $5 \cdot 10^6 \text{ Р}$, перезаряжается ~20% имеющихся в стекле ионов Ce^{3+} . Если учесть, что исходно стекло К108 содержит $24.8 \cdot 10^{18}$ ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{см}^3$, то получается, что воздействие γ -излучения с названной дозой приводит к перезарядке $\sim 5 \cdot 10^{18}$ ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{см}^3$. При дальнейшем увеличении экспозиционной дозы величина степени

перезарядки церия, $P(\text{Ce}^{3+})$, может быть в незначительных пределах повышена, но она всегда остается меньше предельной степени перезарядки, достигаемой за счет фотоионизации Ce^{3+} . Эта предельная степень, как уже отмечалось в предыдущем разделе, близка к 25%.

Интересно отметить, что в стекле, рассчитанном на эксплуатацию при радиационных нагрузках до $1 \cdot 10^5$ Р, указанной дозе соответствует степень перезарядки церия, не превышающая 2%. Это означает, что при этом перезарядается около $0.5 \cdot 10^{18}$ ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{см}^3$ и что именно на такую величину сокращается количество собственных дырочных ЦО в стекле К108 по сравнению со стеклом К8. А поскольку при упомянутой дозе облучения интенсивность поглощения собственных дырочных центров окраски в видимой области спектра в стекле К108 примерно в 13 – 14 раз меньше, чем в стекле К8, то можно считать, что перезарядка $0.5 \cdot 10^{18}$ ионов $\text{Ce}^{3+}/\text{см}^3$ обеспечила снижение в те же 13 – 14 раз и концентрации собственных дырочных центров окраски в стекле К108. Используя эти данные, легко получить, что при дозе $1 \cdot 10^5$ Р в стекле К8 образуется $0.54 \cdot 10^{18}$ собственных дырочных центров окраски в 1 см^3 , а в стекле К108 – только $0.04 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Однако полные концентрации дырочных центров окраски (собственных и примесных) в обоих стеклах одинаковы и равны $0.54 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Понятно, что этой же величине в сравниваемых стеклах равны и концентрации электронных центров окраски. Тогда при дозе $1 \cdot 10^5$ Р в стеклах К8 и К108 суммарная концентрация центров окраски разного типа достигает $1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Зная эту величину, можно попытаться оценить радиационный выход ЦО, $\eta(\gamma)$, в пересчете на один поглощенный γ -квант. Для определения количества поглощенных γ -квантов надо знать натуральный линейный коэффициент ослабления γ -излучения, μ , а также соотношение между дозой и потоком γ -квантов, создающих ее. Величину μ можно найти на основе данных по массовым коэффициентам поглощения γ -излучения атомами, по составу стекла и его плотности (речь об этом пойдет в главе 9). Расчеты, выполненные для стекол К8 и К108 для случая γ -квантов C_0^{60} ($E \approx 1.25$ МэВ) дают близкие друг к другу значения $\mu \approx 0.140 \text{ см}^{-1}$. Тогда для случая тонкого образца ($\mu l < 0.15$) поглощенная доза, $Q_{\text{погл}}$, может быть определена по формуле:

$$Q_{\text{погл}} = Q_{\text{эксн}} [1 - \exp(-\mu l)], \quad (7.29)$$

где $Q_{\text{эксн}}$ – экспозиционная доза, а l – толщина в см. Для $Q_{\text{эксн}} = 1 \cdot 10^5$ Р, $\mu = 0.140 \text{ см}^{-1}$ и $l = 1$ см получаем $Q_{\text{погл}} = 0.13 \cdot 10^5$ Р. Далее, используя соотношение

$$W = \mu_e * F * E \quad (7.30)$$

между мощностью дозы W , коэффициентом поглощения излучения сухим воздухом μ_e , плотностью потока γ -квантов F , и их энергией E , находим, что в случае C_0^{60} мощность дозы в 1 Р/с обеспечивается плотностью

потока, равной $1.63 \cdot 10^9$ γ -квантов/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$. Таким образом, можно считать, что при дозе $1 \cdot 10^5$ Р стекло К108 толщиной 1 см поглощает $21 \cdot 10^{12}$ γ -квантов. Тогда квантовый радиационный выход (число образовавшихся центров окраски на один поглощенный γ -квант) $\eta(\gamma) = 5.2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Повышая дозу облучения, можно обеспечить выход кривой кинетики накопления центров окраски на уровень насыщения, который наблюдается при дозе $\sim 5 \cdot 10^6$ Р и которому будет соответствовать предельная концентрация центров, примерно на порядок превышающая приведенную выше оценку для дозы $1 \cdot 10^5$ Р и достигающая $1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При этом $\eta(\gamma) = 1.06 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$, что почти в 5 раз меньше, чем выход при дозе $1 \cdot 10^5$ Р. Падение вычисляемой величины $\eta(\gamma)$ с ростом дозы, по-видимому, означает, что в ходе облучения все меньшая и меньшая доля энергии первичного возбуждения тратится на накопление центров окраски, а все возрастающая ее часть расходуется на перенос новых порций электронов, возникающих в матрице стекла при ионизации Ce^{3+} или атомов кислорода, к собственным и примесным дырочным центрам окраски. Иными словами, если считать, что при дозе $1 \cdot 10^5$ Р почти вся энергия поглощенных γ -квантов тратится на образование и накопление центров окраски, то в случае дозы $5 \cdot 10^6$ Р мы вынуждены признать, что на это расходуется только 20% от суммарной энергии γ -квантов, а 80% обеспечивают упомянутый перенос электронов к дырочным центрам собственного и примесного типа.

В радиационной химии эффективность процессов создания центров окраски часто характеризуется величиной $G(100 \text{ эВ})$, равной числу атомов, молекул или химических связей, испытавших изменения при поглощении 100 эВ энергии первичного излучения. Для многих химических реакций, протекающих под действием излучения, $G(100 \text{ эВ}) \approx 3$. Для исследуемых нами стекол К8 и К108 эта величина, вычисленная для начального этапа облучения, когда имеет место в основном накопление центров окраски, равна 2.1. Иными словами, создание одной электронно-дырочной пары в названных стеклах требует ~ 50 эВ поглощенной энергии, а не ~ 34 эВ, как, например, в случае воздуха, где, как и в стекле, ионизируется преимущественно кислород. Причины такого различия в величинах $G(100 \text{ эВ})$ могут заключаться либо в наличии в стекле упоминавшихся каналов переноса вновь создаваемых электронов к уже имеющимся собственным или примесным дырочным центрам окраски, либо в затрудненности транспорта носителей зарядов по объему стекла, вызванной неупорядоченностью его структуры. Для получения более адекватного объяснения различия $G(100 \text{ эВ})$ для стекла и воздуха требуются, очевидно, дополнительные исследования.