

## Глава 8. МЕХАНИЗМЫ ПРОТЕКТОРНОГО ДЕЙСТВИЯ ЦЕРИЯ В РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ СТЕКЛАХ

Как уже отмечалось, ионизирующее излучение создает в матрице стекла собственные электронные и дырочные центры окраски. Последние доставляют наибольшую неприятность с точки зрения практического использования стекла в оптическом приборостроении специального назначения, поскольку прежде всего они обладают полосами поглощения в видимой области спектра. Предельно достижимая концентрация этих центров может существенно возрасти при попадании в стекло примесей  $\text{Fe}^{3+}$ .

Эффективность образования названных центров окраски может быть, однако, существенно понижена введением в стекло церия. В литературе его протекторное действие связывают с тем, что, будучи элементом переменной валентности, церий под действием излучения способен перезаряжаться, уменьшая с каждым актом перезарядки количество собственных центров окраски на единицу. Наибольший интерес с практической точки зрения представляет перезарядка  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^+$ , поскольку именно она препятствует накоплению собственных дырочных центров окраски. Относительно механизма перезарядки  $\text{Ce}^{3+}$ , а следовательно, и механизма его протекторного действия единая точка зрения отсутствует. Существует мнение, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  переходят в состояние  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , перехватывая несущие единичный положительный заряд дырки и понижая тем самым вероятность образования собственных дырочных центров окраски. Наряду с таким – дырочно-акцепторным – механизмом протекции может быть, однако, предложен и другой, а именно электронно-рекомбинационный, в соответствии с которым ионы  $\text{Ce}^{3+}$  при действии на стекло квантов фотонного излучения ионизируются до состояния  $(\text{Ce}^{3+})^+$ . Появляющиеся в результате такой ионизации электроны захватываются собственными дырочными центрами окраски, способствуя исчезновению последних в ходе рекомбинации.

При сопоставлении двух названных механизмов протекции следует иметь в виду, что, если возможность захвата дырок ионами  $\text{Ce}^{3+}$  экспериментально никак не доказана, то способность  $\text{Ce}^{3+}$  ионизоваться, по крайней мере, под действием УФ света, может быть, как мы видели, легко подтверждена на опыте. Это обстоятельство, а также то, что подвижность дырок в силикатном стекле значительно ниже подвижности электронов, казалось бы, свидетельствует о большей степени обоснованности электронно-рекомбинационного механизма подавления собственных дырочных центров окраски по сравнению с дырочно-акцепторным. Вместе с тем до некоторого времени не доставало прямых экспериментальных доказательств существования одного необходимого звена в цепи процессов, которые, как представлялось, должны составлять физическую

основу электронно-рекомбинационного механизма протекторного действия  $\text{Ce}^{3+}$ . Речь идет о радиационно-стимулированном переносе электронов от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к собственным дырочным центрам окраски. В настоящем разделе описываются эксперименты автора пособия, доказывающие реализацию такого переноса электрона в силикатных стеклах с церием. Поскольку церий и железо по отдельности оказывают противоположное влияние на образование дырочных центров окраски, представлялось целесообразным исследовать их совместное действие на радиационные процессы в стекле.

### **8.1. Методика изучения фотопереноса электрона от ионов церия к собственным дырочным центрам окраски в силикатных стеклах**

Объектами исследования были модельные натриевокальциево-силикатные стекла состава (мол. %)  $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ , сваренные в различных окислительно-восстановительных условиях, а также оптическое радиационно-стойкое стекло К108 и его бесцериевый аналог – стекло К8. В модельные стекла вводилось до 0.20 мол. %  $\text{CeO}_2$  и 0.02 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Восстановительные условия синтеза обеспечивались добавками крахмала в шихту, окислительные – пропусканием кислорода через расплав стекла. Для доказательства возможности радиационно-стимулированного переноса электрона от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к собственным дырочным центрам окраски в качестве действующего на стекло излучения был выбран УФ свет с энергией квантов 3.96 эВ из области fotocувствительности ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Для создания собственных дырочных центров окраски стекла предварительно облучались  $\gamma$ -квантами, при этом с практической точки зрения интерес представляли дырочные центры  $H_2^+$  и  $H_3^+$  с полосами поглощения при 2.8 и 2.0 эВ, поскольку только они поглощают свет в видимой области спектра. При подготовке стекол к изучению переноса электрона от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к названным собственным дырочным центрам окраски доза  $\gamma$ -облучения выбиралась такой, чтобы концентрация возникших центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  была заметно меньше предельно возможной (что допускало бы впоследствии еще и реализацию фотоионизации  $\text{Ce}^{3+}$ ), а интенсивность наведенного поглощения в полосах центров  $H_2^+$  и  $H_3^+$  была бы достаточной для их надежной регистрации как до, так и после воздействия УФ света на  $\gamma$ -облученное стекло.

Для того чтобы установить, может ли электрон под действием излучения переноситься от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к собственным дырочным центрам окраски, анализировались спектры наведенного поглощения облученных стекол. При этом было понятно, что возможны два случая. Так, если упомянутый перенос электрона возможен, то после оптического возбуждения  $\gamma$ -облученного стекла в его спектре наведенного поглощения должно одновременно обнаруживаться увеличение интенсивности поглощения центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  и уменьшение интенсивности полос

поглощения центров  $H_2^+$  и  $H_3^+$ , вызванное рекомбинацией последних с электронами, оторванными квантами УФ света от ионов  $Ce^{3+}$ . Если же – напротив – перенос электрона от  $Ce^{3+}$  к собственным дырочным центрам окраски не реализуется, то по мере накопления центров  $(Ce^{3+})^+$  при фотоионизации  $Ce^{3+}$  будет регистрироваться прирост наведенного поглощения в полосе электронных  $E_4^-$ -центров, а в случае стекол с примесями или добавками  $Fe^{3+}$  – еще и просветление в этой же области спектра, вызванное их фотостимулированным восстановлением.

## 8.2. Стимулированный излучением перенос электронов от ионов $Ce^{3+}$ к собственным дырочным центрам в стекле K108

Спектр наведенного поглощения стекла K108 после  $\gamma$ -облучения дозой  $3 \cdot 10^6$  Р представлен на рисунке 8.1 кривой 1. В области от 4.6 до 3.3 эВ этот спектр определяется в основном полосой поглощения центров  $(Ce^{3+})^+$  с максимумом при 4.5 эВ, а в спектральном диапазоне от 3.3 до 1.8 эВ – собственными дырочными ЦО  $H_2^+$  и  $H_3^+$ . При воздействии на  $\gamma$ -облученное стекло света с энергией квантов 3.96 эВ по мере увеличения экспозиции (рис. 8.1, кривые 2 и 3) наблюдается, с одной стороны, возрастание интенсивности полосы поглощения при 4.5 эВ, а с другой стороны, – уменьшение интенсивности полос поглощения  $H_j^+$ -центров, причем, как видно из рис. 8.1, кривые 1 и 3, интенсивность наведенного поглощения в видимой области спектра понизилась почти в 2 раза. Такая фотостимулированная эволюция спектра наведенного поглощения  $\gamma$ -облученного стекла со всей очевидностью доказывает реализуемость стимулированного излучением переноса электрона от ионов  $Ce^{3+}$  к  $H_j^+$ -центрам и свидетельствует о достаточно высокой эффективности этого процесса. Понятно, что последняя констатация носит лишь качественный характер. Для количественной же оценки эффективности переноса электрона от ионов  $Ce^{3+}$  к  $H_j^+$ -центрам необходимо учитывать все возможные каналы переноса электрона от ионов  $Ce^{3+}$ . Рассмотрим их более детально.

Во-первых, в стекле K108 электроны, поставляемые ионами  $Ce^{3+}$  в матрицу, эффективно захватываются технологическими примесями  $Fe^{3+}$ . Во-вторых, они захватываются собственными ловушками матрицы стекла. В ходе этих процессов образуются примесные  $[(Fe^{3+})^-]$  и собственные (в основном  $E_4^-$ ) электронные центры окраски. В-третьих, сравнительно большое содержание  $Fe^{3+}$  в исследуемом стекле, а также достаточно высокая стабильность названных электронных центров окраски при комнатной температуре довольно скоро приводят к достижению такого уровня концентрации примесных дырочных центров  $(Ce^{3+})^+$ , при котором становится эффективным перенос электрона еще и в системе  $Ce^{3+} \rightarrow (Ce^{3+})^+$ . И наконец, в-четвертых, акцепторами электронов могут быть и ионы  $Ce^{4+}$ . Однако доля электронов, расходуемых в конечном счете на

их радиационное восстановление, по-видимому, не может быть большой, поскольку центры  $(\text{Ce}^{4+})^-$  не отличаются высокой устойчивостью к излучению.

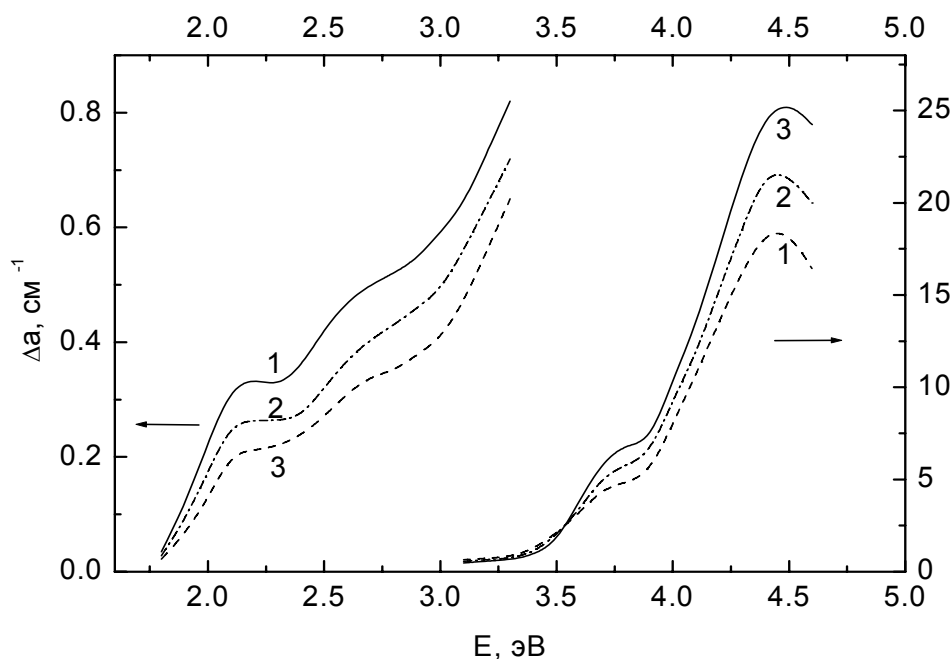


Рис. 8.1. Спектры наведенного поглощения стекла K108 после  $\gamma$ -облучения дозой  $3 \cdot 10^6$  Р (1) и дополнительного облучения УФ светом ( $E = 3.96$  эВ) в течение 10 (2) и 30 (3) минут.

Таким образом, с учетом данных, изложенных в настоящем разделе, можно констатировать, что в стекле с церием возможен перенос электрона по следующим каналам:



где символом  $E_k$  в (8.1) обозначены электронные ловушки – предшественники собственных электронных ЦО  $E_i^-$  ( $i = 1, 2, 4$ ).

Как показало изучение кинетики перезарядки  $\text{Ce}^{3+}$ , даже в том случае, когда мы имеем дело только с первыми двумя фотохимическими реакциями (8.1 и 8.2), отношение эффективности накопления центров  $E_4^-$ , с одной стороны, и центров  $(\text{Fe}^{3+})^-$  – с другой, со временем облучения не остается одинаковым, а сильно меняется: на одних стадиях облучения более эффективно протекает процесс фотовосстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до  $(\text{Fe}^{3+})^-$ , а на других – образование  $E_4^-$ -центров. По этой причине становится

понятным, что корректное количественное описание сразу пяти фотохимических процессов (8.1 - 8.5) представляет собой весьма сложную задачу, что не позволяет количественно оценить эффективность переноса электрона от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $H_j^+$ -центрам. Следует лишь указать, что процесс рекомбинационного уничтожения  $H_j^+$ -центров электронами, отрываемыми от ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , имеет естественное ограничение, связанное с достижением уже упоминавшейся предельной концентрации центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , при которой преобладающим становится межцериевый перенос электронов (реакция 8.5).

Как установлено в предыдущей главе, этой концентрации соответствует десятичный показатель поглощения в максимуме полосы центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ , близкий к  $25 \text{ см}^{-1}$ . Нетрудно видеть, что интенсивность полосы при 4.5 эВ, представленной на рис. 8.1 кривой 3, как раз отвечает этой величине. По этой причине при экспозициях УФ облучения, превышающих 30 минут, никаких изменений спектра наведенного поглощения больше не обнаруживается, а следовательно, и никакого дальнейшего уменьшения интенсивности поглощения собственных дырочных центров окраски в видимой области спектра ожидать не приходится. По-видимому, для повышения эффективности рекомбинационного подавления  $H_j^+$ -центров желательно добиваться снижения суммарной концентрации электронных акцепторов. При этом проще и естественнее всего понизить концентрацию микропримесей  $\text{Fe}^{3+}$  – использованием ли особо чистых реактивов и тиглей, недопущением ли их загрязнения в процессе подготовки к варке, обеспечением ли должной атмосферы варочных печей, созданием ли восстановительных условий синтеза. Понижение концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ , очевидно, приведет сразу к двойному эффекту. Во-первых, в стекле под действием  $\gamma$ -излучения будет меньше наводиться собственных дырочных центров окраски, а во-вторых, будет резко уменьшена вероятность выхода концентрации центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$  на упоминавшийся предельный уровень, а тем самым будет обеспечено и поддержание необходимого протекторного потенциала ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , т. е. их способности подавлять  $H_j^+$ -центры.

### **8.3. Сопоставление дырочно-акцепторного и электронно-рекомбинационного механизмов протекторного действия церия в стекле K108**

Рассмотрим теперь влияние концентрации электронных акцепторов на эффективность электронно-рекомбинационного механизма протекторного действия церия. Поскольку накопление собственных ( $H_j^+$ ) или примесных  $[(\text{Ce}^{3+})^+]$  дырочных центров окраски в силикатном стекле связано в основном с захватом электронов примесями  $\text{Fe}^{3+}$  и предшественниками  $E_4^-$ -центров, то возникает вопрос: что будет в результате  $\gamma$ -облучения стекла, если его предварительно облучить УФ

светом, ионизирующим ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ? Поскольку электроны, поставляемые ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , будут при этом расходоваться преимущественно на фотовосстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и образование  $E_4^-$ -центров, то понятно, что общая концентрация незаполненных электронных акцепторов в стекле воздействием УФ света может быть заметно понижена. Понизится ли при этих условиях эффективность окрашивания стекла под действием  $\gamma$ -квантов по сравнению со стеклом, не подвергнутым предварительному УФ облучению? Для ответа на этот вопрос был поставлен эксперимент со стеклом К108, результаты которого отражены на рис. 8.2.

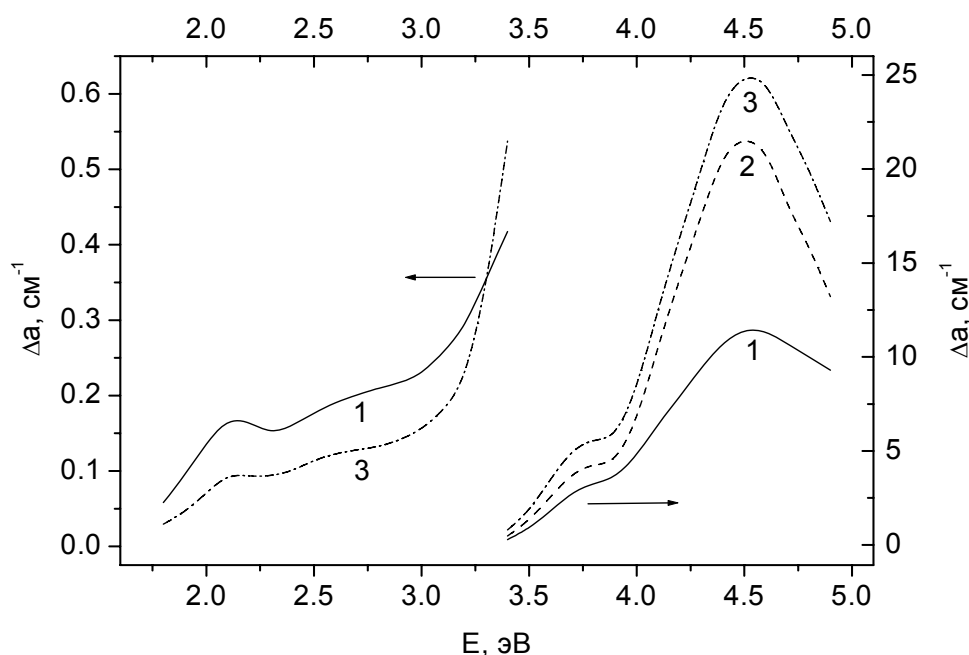


Рис. 8.2. Спектры наведенного поглощения образцов стекла К108, измеренные сразу после облучения  $\gamma$ -квантами (1), УФ светом с энергией квантов 3.96 эВ в течение 45 минут с каждой стороны (2) и после этого  $\gamma$ -квантами (3). Доза  $\gamma$ -облучения –  $1 \cdot 10^6$  Р.

Кривая 1 демонстрирует спектр наведенного поглощения образца стекла после его облучения  $\gamma$ -квантами дозой  $1 \cdot 10^6$  Р. Другой такой же образец сначала был облучен УФ светом с энергией квантов, равной 3.96 эВ, спектр наведенного поглощения для этого случая представлен кривой 2. Продолжительность облучения выбиралась так, чтобы обеспечить близкую к предельной степень перезарядки  $\text{Fe}^{3+}$  и в максимальной степени заполнить электронами ловушки – предшественницы  $E_4^-$ -центров. Свидетельством выполнения этих условий была близость к  $25 \text{ cm}^{-1}$  величины показателя наведенного поглощения  $\Delta a(4.5 \text{ эВ})$  в максимуме полосы центров  $(\text{Ce}^{3+})^+$ . Как видно из рис. 8.2, кривая 2, после УФ облучения  $\Delta a(4.5 \text{ эВ}) = 22 \text{ cm}^{-1}$  (что можно считать близким к предельной

величине  $\Delta\alpha(4.5 \text{ эВ})$ ). Затем облученный УФ светом образец подвергся воздействию  $\gamma$ -излучения. При сопоставлении результатов выясняется, что при одной и той же дозе  $\gamma$ -облучения интенсивность наведенного поглощения в видимой области спектра для предварительно облученного УФ светом образца (кривая 3) раза в 1.5 ниже, чем для образца, сразу облученного  $\gamma$ -квантами (кривая 1). Иными словами, получается, что эффективность протекторного действия не является характеристикой только самих ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а есть функция еще и концентрации глубоких электронных ловушек, имеющих в стекле до его облучения и являющихся предшественницами стабильных при заданной температуре электронных центров окраски. Но если это так, то данное предположение входит в противоречие с одним из основных представлений традиционного дырочно-акцепторного механизма протекторного действия церия. Попытаемся пояснить это утверждение. Американским физиком Й. Строудом при изучении радиационного окрашивания стекол, близких по составу к исследуемым нами, было установлено, что в широком диапазоне концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  хорошо выполняется соотношение:

$$n = n_0 * \exp(-VC), \quad (8.6)$$

где  $n$  и  $n_0$  - концентрация собственных дырочных ЦО, образующихся при одной и той же дозе облучения в стеклах с церием и без церия соответственно;  $C$  - абсолютная концентрация ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а  $V$  - это объем вокруг ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , появляясь в котором, дырки захватываются не собственными ловушками, а ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Легко видеть, что в полулогарифмическом масштабе зависимость (8.6) представляется в виде прямой, по наклону которой может быть вычислена величина объема захвата дырок:

$$V = \frac{1}{C_j - C_k} * \ln \frac{n_k}{n_j}, \quad (8.7)$$

где  $n_k$  и  $n_j$  - концентрация собственных дырочных центров окраски в стеклах с концентрациями  $\text{Ce}^{3+}$ , равными  $C_k$  и  $C_j$  соответственно. Тогда, если верно высказанное выше утверждение о том, что величина эффективности протекторного действия церия зависит от начальной концентрации глубоких электронных ловушек, то представляется, что и величина  $V$  должна быть различной в стеклах с существенно различающимися концентрациями предшественников стабильных при комнатной температуре электронных центров окраски. Для проверки этого предположения автором пособия были синтезированы и подвергнуты  $\gamma$ -облучению стекла двух отличающихся друг от друга концентрационных рядов. При этом стекла первого ряда содержали только церий, а во все стекла второго ряда помимо церия было добавлено железо - поставщик ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Концентрация железа (0.004 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) выбиралась так,

чтобы суммарное количество электронных ловушек в сравниваемых рядах цериевых стекол различалось примерно вдвое.

Результаты сравнительных исследований стекол двух рядов сводятся к следующему. По спектрам исходного поглощения и по величине сечения поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  были определены их абсолютные концентрации в каждом стекле, а по спектрам наведенного поглощения - величины показателей наведенного поглощения  $\Delta a$  в полосах  $\text{H}_3^+$ - и  $\text{H}_2^+$ -центров. Поскольку они пропорциональны концентрациям центров окраски, то вместо величин  $n$  для графических построений и вычислений величины  $V$  использовались соответствующие им значения  $\Delta a(2.0 \text{ эВ})$  и  $\Delta a(2.8 \text{ эВ})$ . При этом, несмотря на то, что для каждого стекла  $\Delta a(2.8 \text{ эВ})$  всегда больше, чем  $\Delta a(2.0 \text{ эВ})$ , для удобства сопоставления и анализа получаемых кривых  $\ln \Delta a = f(C)$  в пределах каждого ряда стекол величины  $\Delta a(2.0 \text{ эВ})$  домножались на величину отношения  $\Delta a(2.8 \text{ эВ})/\Delta a(2.0 \text{ эВ})$  при  $C = 0$ . Результаты эксперимента представлены на рис. 8.3 для экспозиционной дозы  $1 \cdot 10^6 \text{ Р}$ , однако качественно аналогичный результат наблюдается и для других доз.

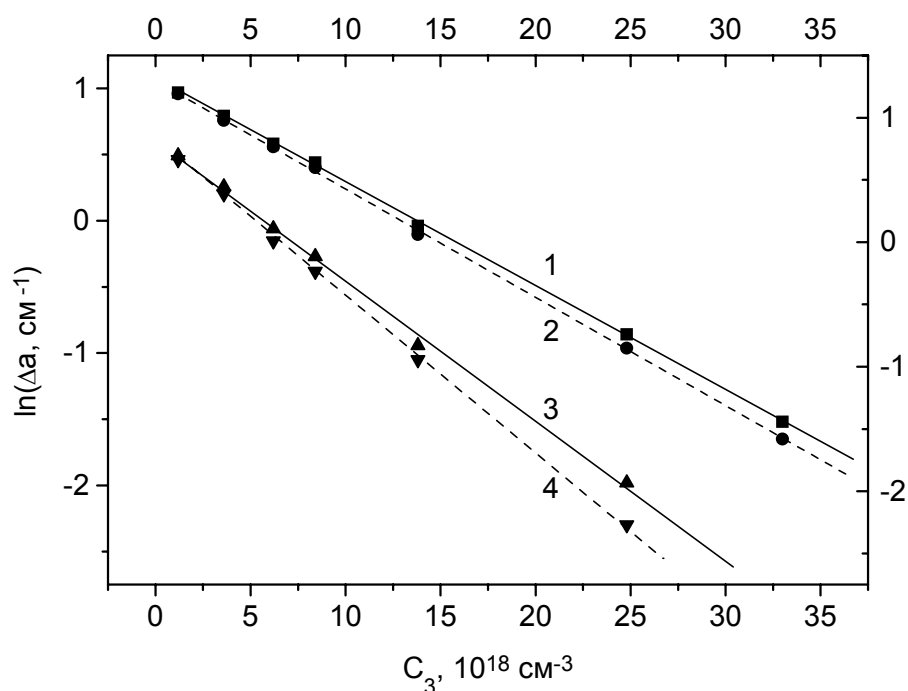


Рис. 8.3. Зависимость натурального логарифма коэффициента наведенного поглощения в максимумах полос центров  $\text{H}_2^+$  (1 и 3) и  $\text{H}_3^+$  (2 и 4) от концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в натриевокальциевосиликатном стекле без (3 и 4) и с добавками (1 и 2) 0.004 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Как видно из рис. 8.3, экспериментальные точки в полулогарифмическом масштабе укладываются на 4 прямых. При этом обращают на себя внимание два немаловажных обстоятельства. Во-



первых, углы наклона кривых, а следовательно, и величины  $V$  для стекол с железом ( $V_{жс}$ ) отличаются от таковых для чистых стекол ( $V_c$ ) как для  $H_2^+$ -, так и для  $H_3^+$ -центров. Во-вторых, для каждого ряда стекол изменяются и углы наклона кривых  $\ln \Delta a = f(C)$  при переходе от полосы 2.8 эВ (кривые 1 и 3) к полосе 2.0 эВ (кривые 2 и 4).

Вычисления величины  $V$  дали следующие результаты:

$$V_c(2.0 \text{ эВ}) = 11.6 * 10^4 \text{ А}^3; \quad V_{жс}(2.0 \text{ эВ}) = 8.4 * 10^4 \text{ А}^3;$$

$$V_c(2.8 \text{ эВ}) = 9.7 * 10^4 \text{ А}^3; \quad V_{жс}(2.8 \text{ эВ}) = 7.4 * 10^4 \text{ А}^3;$$

Из этих данных следует, что величины  $V_c$  для обеих полос поглощения дырочных центров окраски превосходят соответствующие значения  $V_{жс}$  примерно на 35 %, а величины  $V(2.0 \text{ эВ})$  больше, чем  $V(2.8 \text{ эВ})$ , приблизительно на 16% как для чистых стекол, так и для стекол с железом.

Проанализируем полученные соотношения по отдельности. Итак,  $V_c > V_{жс}$ . Если строго придерживаться положений дырочно-акцепторного механизма протекторного действия церия, то мы вынуждены будем признать, что вероятность захвата дырок ионами  $Ce^{3+}$  уменьшается от введения в стекло небольших по сравнению с концентрацией  $Ce^{3+}$  количеств ионов  $Fe^{3+}$ . Но этого не может быть, поскольку железо в этой валентной форме может взаимодействовать только с электронами, но никак не с дырками, хотя и способствует накоплению существенно больших количеств собственных дырочных центров окраски в стеклах с  $Fe^{3+}$  по сравнению с чистыми стеклами. В процессах же с участием дырок могут участвовать лишь ионы  $Fe^{2+}$ , которые наряду с ионами  $Fe^{3+}$ , конечно, могут быть в стекле и которые, конкурируя с ионами  $Ce^{3+}$  за захват дырок, в принципе могли бы изменить величину  $V(Ce^{3+})$ . Однако такая конкуренция могла бы быть ощутимой только при сопоставимых концентрациях  $Ce^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , тогда как в нашем случае концентрация  $Ce^{3+}$  более чем на порядок превосходит даже суммарную концентрацию вводимого железа, не говоря уже о концентрации ионов  $Fe^{2+}$ . Более того, анализ спектров НП и исследование сигналов ЭПР от трехзарядного железа указывают на то, что в исследуемых цериевых стеклах с железом в ходе облучения протекает преимущественно процесс восстановления железа  $[Fe^{3+} \rightarrow (Fe^{3+})^-]$ , а не его окисления  $[Fe^{2+} \rightarrow (Fe^{2+})^+]$ . Таким образом, нельзя, по-видимому, считать, что, во-первых, величины  $\exp(-V \cdot C)$  пропорциональны вероятности того, что дырка избежит захвата ионами  $Ce^{3+}$  и создаст собственный дырочный центр окраски, и что, во-вторых, по физическому смыслу  $V$  – это объем захвата дырок ионами  $Ce^{3+}$ . Скорее всего следует признать, что величина  $V$  имеет другой смысл. В частности, не исключено, что  $\exp(-V \cdot C)$  есть вероятность того, что при концентрации  $Ce^{3+}$ , равной  $C$ , в окрестности  $H_j^+$ -центра объемом  $V$  не окажется ни одного иона  $Ce^{3+}$ , способного под действием излучения поставить в матрицу стекла электрон для рекомбинационного уничтожения этого центра. В рамках таких представлений, введение ионов  $Fe^{3+}$  в стекло с церием просто

добавляет еще один – причем очень эффективный – канал радиационно-стимулированного переноса электрона [реакция (8.2)] и тем самым уменьшает вероятность рекомбинационного подавления возникающих  $H_j^+$ -центров.

А теперь попробуем понять, что означает соотношение  $V(2.0 \text{ эВ}) > V(2.8 \text{ эВ})$ . По-видимому, можно предположить только один ответ: полосы наведенного поглощения при 2.0 и 2.8 эВ обусловлены разными типами собственных дырочных центров окраски, а не различными электронными переходами в одном типе центров. А если это так, то различие эффективностей подавления разных типов собственных дырочных центров окраски в стекле с церием представляется скорее естественным, чем неожиданным. Ответственными же за возникновение собственных дырочных центров окраски разного типа могут быть, например, атомы немостикового кислорода в различных структурных позициях. Вывод о различной природе центров окраски с полосами поглощения при 2.0 и 2.8 эВ, сделанный на основе изучения протекторных свойств церия, согласуется с литературными данными о том, что в силикатных стеклах центры с полосой поглощения при 2.8 эВ по своей природе отличаются от других дырочных центров окраски. Основания для такого вывода были получены при изучении анизотропии поглощения дырочных центров окраски.

Как отмечалось в главе 7, при дозе  $1 \cdot 10^5 \text{ Р}$  степень перезарядки церия в стекле К108 близка к 2%. Это означает, что требуемые эксплуатационные свойства при этой дозе обеспечивает перезарядка лишь 1 из каждых 50 ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , имеющих в стекле, остальным же 49 отводится на первый взгляд пассивная роль. На самом же деле это, конечно, не так, и протекторное действие оказывают все ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , как об этом свидетельствует рис. 8.3, на котором по оси абсцисс отложена полная концентрация  $\text{Ce}^{3+}$ . По-видимому, для снятия этого кажущегося противоречия мы должны признать, что сфера протекторного действия у каждого иона  $\text{Ce}^{3+}$  ограничена. По этой причине радиационно-стимулированный перенос электронов от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к тому или иному  $H_j^+$ -центру будет эффективно реализоваться только для таких пар ( $\text{Ce}^{3+} - H_j^+$ ), в которых расстояние  $R(\text{Ce}^{3+}, H_j^+)$  от иона  $\text{Ce}^{3+}$  до  $H_j^+$ -центра меньше или равно предельным расстояниям переноса электрона  $R_{lim}(\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{e} H_j^+)$ . Для оценки же этих величин примем их равными радиусам шаров, объемы которых равны полученным значениям  $V$ . Тогда для чистых стекол в случае  $H_2^+$ -центров мы получим  $R_{lim}(\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{e} H_2^+)_ч = 2.85 \text{ нм}$ , а для стекла с железом  $R_{lim}(\text{Ce}^{3+} \xrightarrow{e} H_2^+)_{жс} = 2.60 \text{ нм}$ . Иными словами, можно считать, что электроны, отрывающиеся под действием излучения от ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , будут переноситься к  $H_2^+$ -центрам и уничтожать их в ходе рекомбинации, если эти центры удалены от возбуждаемых ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на расстояния, не превышающие 2.85 нм в чистых стеклах и 2.6 нм в стеклах

с 0.004 мол.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В случае же H<sub>3</sub><sup>+</sup>-центров аналогичные оценки дают  $R_{lim}(Ce^{3+} \xrightarrow{e^-} H_3^+)_ч = 3.02$  нм и  $R_{lim}(Ce^{3+} \xrightarrow{e^-} H_3^+)_{жс} = 2.72$  нм. При увеличении концентрации добавок железа протекторный потенциал церия будет сохраняться на одном уровне только, по-видимому, для пар (Ce<sup>3+</sup> – H<sub>*j*</sub><sup>+</sup>) со все меньшими и меньшими межцентровыми расстояниями  $R(Ce^{3+}, H_j^+)$ . В парах же, в которых эти расстояния в случае H<sub>2</sub><sup>+</sup>- и H<sub>3</sub><sup>+</sup>-центров равны соответственно 2.60 и 2.72 нм, перенос электрона в стеклах с увеличенной концентрацией железа будет осуществляться уже с меньшей эффективностью, чем в стеклах с 0.004 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Причина этого – повышение вероятности переноса электрона в системе Ce<sup>3+</sup> – Fe<sup>3+</sup>, которое вызвано уменьшением средних расстояний  $R(Ce^{3+}, H_j^+)$  между ионами Ce<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>.