

## О ВЛИЯНИИ ИОНОВ МОДИФИКАТОРА НА РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, В. Г. ВАХРОМЕЕВ, И. А. НИКОЛАЕВ, С. П. ЗИНОВЬЕВА

Известно [1—3], что введение щелочного модификатора в стеклообразный  $V_2O_5$  оказывает существенное влияние на его радиационно-оптические свойства. Однако до настоящего времени нет единого мнения на природу этого явления.

Комплексное исследование зависимости спектров оптического поглощения, термолюминесценции и термодиффузионной концентрации эдс (ТДКэдс) облученных стекол от количества введенного модификатора в определенной степени поможет ответить на этот вопрос.

Для исследования в работе использовались стекла, сваренные в платиновом стакане на воздухе в электрической печи при  $t = 1100^\circ\text{C}$  из ортоборной кислоты и углекислого натрия марки «хч». Сваренное стекло освещалось в течение шести часов, а затем изготавливались образцы в виде круглых пластинок диаметром 6—7 мм и толщиной 0,7—1; 1 мм. Облучение проводилось электронами с энергией  $E = 1,2 \text{ МэВ}$  на ЭСГ-2,5 НИИ ЯФ при ТПИ. Образцы облучались на воздухе с принудительным охлаждением; перегрев составлял не более  $40^\circ\text{C}$ .

До облучения все стекла прозрачны, облученные приобретают окраску, светло-желтую у  $V_2O_5$ , постепенно переходящую в интенсивно коричневую у стекла с большим содержанием модификатора.

Спектры оптического поглощения облученного  $V_2O_5$  содержат две полосы 320 и 480  $\text{нм}$ .

Введение модификатора увеличивает оптическую плотность стекол и вызывает появление дополнительной полосы 550  $\text{нм}$  (рис. 1). Спектры термолюминесценции  $V_2O_5$  содержат один широкий пик с максимумом при  $130^\circ\text{C}$  (рис. 2а). Положение максимума пика не зависит от дозы облучения. Введение модификатора  $\text{Na}^+$  приводит к увеличению интегральной интенсивности свечения и появлению нового пика, который с увеличением содержания  $\text{Na}^+$  сдвигается в область более высоких температур.

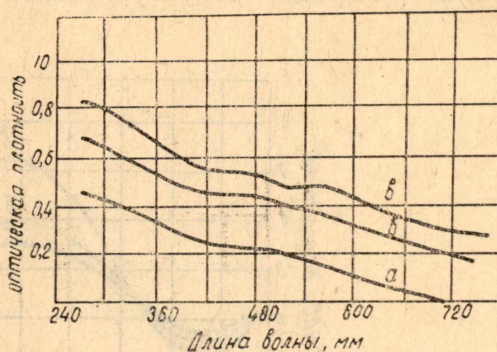


Рис. 1. Спектры оптического поглощения стекол: а)  $V_2O_5$ ; б) 7% вес.  $\text{Na}_2\text{O}$ ; в) 10% вес.  $\text{Na}_2\text{O}$ , облученных электронами дозой  $1,8 \cdot 10^7 \text{ рад}$

Кривые ТДКэдс борного ангидрида содержат два разнозначных пика — отрицательный в области 40—90°C и положительный в области 90—190°C. Введение модификатора вызывает возрастание ТДКэдс и появление второго отрицательного пика в области более высоких температур (190—270°C).

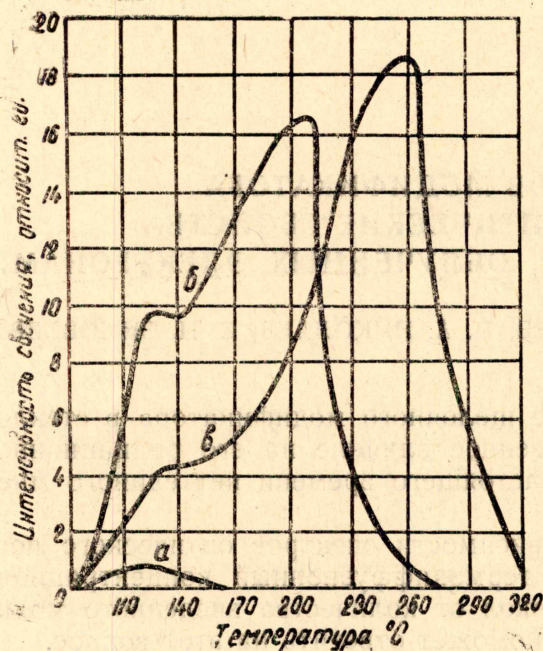
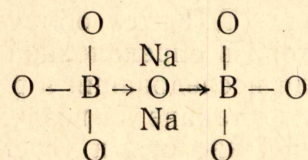


Рис. 2. Термовысвечивание стекол: а)  $B_2O_3$ ; б) 7% вес.  $Na_2O$ ; в) 10% вес.  $Na_2O$ , облученных электронами дозой  $1,8 \cdot 10^7$  рад

### Обсуждение

Известно [4], что чистый стеклообразный  $B_2O_3$  представляет собой цепочно-слоистую структуру, состоящую из циклов  $3B_2O_3$ . Введение в него щелочного окисла вызывает переход бора из 3-координационного окружения, характерного для чистого  $B_2O_3$ , смешанное 3- и 4-координационное окружение, характерное для щелочноборатных стекол. Переход  $B^{III+} \rightarrow B^{IV+}$  осуществляется, по-видимому, путем образования новых мостиковых связей в каркасе стекла по следующей схеме [5]:



Происходящий при введении в стеклообразный  $B_2O_3$  щелочного модификатора процесс структурной перестройки стекла вызывает уменьше-

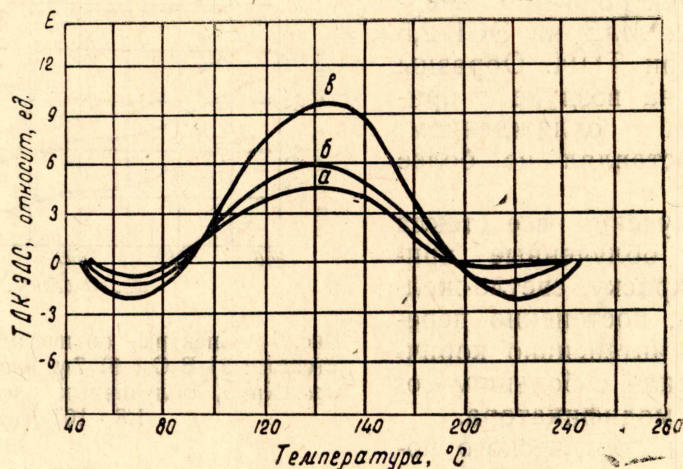


Рис. 3. Спектры ТДКэдс: а)  $B_2O_3$ ; б) 3% вес.  $Na_2O$ ; в) 7% вес.  $Na_2O$ , облученных электронами дозой  $1,8 \cdot 10^7$  рад

ние его радиационно-оптической устойчивости. Это находит свое отражение в усилении интенсивности свечения термолюминесценции и росте полюс оптического поглощения (рис. 1 и 2). Сравнение кривых термолюми-

несценции, ТДКэдс и спектров оптического поглощения дает основание предполагать, что в облученном стекловидном  $B_2O_3$  образуются два типа центров окраски — электронный и дырочный. Возможен следующий механизм образования центров окраски. Под действием облучения происходит разрыв ковалентных связей в стекле и появление свободных электронов, которые захватываются ловушками. Образовавшиеся при этом дырки локализируются на кислороде, так как расчет показал [6], что сродство к электрону всех ионов, входящих в состав стекла, в несколько раз больше сродства к электрону кислорода, поэтому в конечном счете дырка всегда локализуется на нем. Известно [7], что ни один из электронных центров не может быть связан с локализацией электрона на ионе модификатора вследствие большой подвижности последнего в рыхлой структуре стекла, а может быть связан с решеткообразователем, т. е. бором. Возможно, что наблюдаемый нами электронный центр представляет собой электрон, локализованный на атоме бора, находящемся до облучения в тройной координации.

Появление новой полосы оптического поглощения, второго пика термолюминесценции в стеклах, содержащих  $Na_2O$ , указывает на новый центр. Отрицательный знак ТДКэдс в этой области позволяет идентифицировать его как электронный. Принимая во внимание приведенные выше рассуждения и факт появления бора в тетраэдрической координации при введении  $Na_2O$ , можно предположить, что он связан с электроном, локализовавшимся на атоме бора, который находился до образования центра окраски в тетраэдрической координации. Введение модификатора, очевидно, приводит к заполнению более глубоких ловушек, о чем свидетельствует сдвиг второго пика термолюминесценции в сторону более высоких температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yokota R. Phys. Rev., 95, 1145, 1954.
2. Z. Spurny, Y. Novotny, J. Phys. Chem. Glass, 26, 1107, 1965; 27, 1031, 1966.
3. P. W. Levy, J. Am. Cer. Soc., 43, 389, 1960.
4. В. В. Тарасов. Стеклообразное состояние. «Наука», М.—Л., 1959.
5. А. В. Гладков, В. В. Тарасов. Стеклообразное состояние. «Наука». М.—Л., 1959, стр. 317.
6. Г. О. Карапетян, Р. М. Юдин. ФТТ, 6, 1861, 1584, 1964.
7. Г. О. Карапетян. ФТТ, 4, 10, 2648, 1962.