

УДК 538.958

О ВЛИЯНИИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

© 2024 г. Е. В. Мальчукова^{1,*}, В. С. Левицкий², Н. Г. Тюрнина³, З. Г. Тюрнина³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», Санкт-Петербург, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия

* E-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Представлены результаты анализа структурных и люминесцентных свойств Се, Gd содопированных алюмоборосиликатных стекол. Показано, что интенсивность люминесценции кислородно-дефицитных центров, увеличивается при одновременном присутствии ионов Се, Gd и нелинейно изменяется с их концентрацией. Это явление коррелирует с процессом нелинейного изменения полимеризации структуры исследуемого стекла и количеством высоко-симметричных положений ионов Gd³⁺. Эффект содопирования объясняется сосуществованием различных структурных позиций ионов-содопантов в матрице алюмоборосиликатного стекла и их взаимодействием с собственными дефектами стекломатрицы.

Ключевые слова: структура боросиликатного стекла, редкоземельный ион, кислородно-дефицитный центр, люминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

DOI: 10.31857/S0367676524070032, EDN: PCXLLC

ВВЕДЕНИЕ

В перспективе долгосрочного захоронения ядерных отходов изучение структурной эволюции упрощенного ядерного стекла при включении актинидных элементов имеет большое значение для лучшего понимания их влияния на изменения локального окружения элементов внутри стеклянной матрицы. Однако поскольку актиниды являются радиоактивными элементами, для прогнозирования поведения стекломатрицы при их внедрении в мировой практике используются их заменители — редкоземельные (РЗ) ионы, так как их электронная структура и химические свойства придают им схожее поведение с актинидами при введении в стекло. Большая работа по стеклообразующим системам, допированным РЗ-элементами, была представлена в [1]; основное внимание в ней уделялось радиационным эффектам в исходной стеклообразной системе и влиянию ионов РЗ-металлов (Sm, Gd, Eu, Ce и Nd) на структуру стеклянной матрицы. Так, было показано, что радиационно-индуцированные структурные изменения в алюмоборосиликатных (АБС)

стеклах, допированных РЗ-элементами, а именно, уплотнение и полимеризация матрицы стекла, образование молекулярного кислорода и появление радиационных дефектов, резко уменьшаются при содержании поливалентных РЗ ионов (Се, Sm и Eu) [1]. При этом четкого понимания механизма наблюдаемых явлений пока не представлено. В качестве гипотезы рассматривается преимущественный захват электронно-дырочной пары, индуцируемой облучением, на различных зарядовых состояниях РЗ ионов, а не ее участие в разрушении связей между образующими сетку стекла элементами. Чтобы проверить данное предположение, было проведено одновременное допирование двумя РЗ ионами, один из которых является поливалентным, а другой не меняет свое зарядовое состояние (Sm³⁺ и Gd³⁺). Было обнаружено, что структурные модификации в облученных содопированных АБС стеклах являются нелинейными функциями соотношения концентраций РЗ содопантов. Таким образом, сосуществование различных зарядовых состояний РЗ ионов в структуре стекла, по-видимому, не может

быть рассмотрено в качестве единственной причины уменьшения радиационных структурных нарушений АБС стекла. Возможно, существование различных типов собственных дефектов-предшественников, образующихся в структуре стекла в процессе синтеза [2], может быть рассмотрено в роли конкурирующего/дополняющего процесса при возникновении радиационных нарушений в АБС стекле. Например, известно, что вакансии атомов мостикового кислорода, так называемые кислородно-дефицитные центры (КДЦ), выступают в роли дефектов-предшественников радиационных E' (электронных) центров [3], определяя, таким образом, их концентрацию.

В данной статье представлены результаты анализа структурных и люминесцентных свойств боросиликатного стекла упрощенного состава (5-оксидная композиция) при одновременном включении ионов церия и гадолиния, рассматриваемых в качестве имитаторов малых актинидов плутония и юрия; влияние РЗ содопирования на процесс образования собственных дефектов стеклянной матрицы также исследован.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Алюмоборосиликатные стекла содопированные Се, Gd ионами были получены путем добавления сверх 100 % в исходную шихту 1 вес. % смеси $Gd_2O_3 + CeO_2$ в пропорциях (Gd_2O_3/CeO_2) 1:3, 1:1 и 3:1 (25:75, 50:50 и 75:25 %). Состав шихты, вес. %: 59.13SiO₂, 6.38Al₂O₃, 18.24B₂O₃, 12.82Na₂O, 3.5ZrO₂.

В качестве исходных реагентов использовали H₃BO₃, Na₂CO₃, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Gd₂O₃ и SiO₂. Все реагенты были марки «ч.д.а.». Для гомогенизации навеска перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 минут.

Стекла были синтезированы путем плавления смеси исходных компонентов в воздушной атмосфере муфельной печи ПМ-1800 в платиновых тиглях при температуре 1550 °С в течение 2 часов. Степень взаимодействия исходных реагентов в синтезированных образцах контролировалось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-ЗМ с использованием $Cu\ K\alpha$ -излучения. Измерения проводились в непрерывном режиме при углах дифракции 2θ от 10° до 70° со скоростью сканирования 2°/мин.

Химический состав синтезированных стекол был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа КУКУ-ЕМ8000 высокого разрешения с автоэмиссионным катодом Шоттки с EDX приставкой.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовался спектрометр LabRam HR800. Регистрация спектров КРС производится в геометрии обратного рассеяния света при использовании возбуждающего лазерного излучения с длиной волны $\lambda_{ex} = 532$ нм; фокусирование лазерного излучения и сбор рассеянного излучения осуществлялись через объектив с увеличением $\times 50$, используемая

мощность излучения 6 мВт на образец. Для возбуждения люминесценции использовалась длина волны $\lambda_{ex} = 244$ нм Ar⁺ лазера (244 нм). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на РЭ-1306 спектрометре в X-полосе (9.420 ГГц, 100 кГц). Для определения сигнала парамагнитного резонанса Gd³⁺ ионов использовалась микроволновая мощность 20 мВт. Полученные ЭПР-спектры нормировались на массу образца 100 г. Все измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные рентгенофазового анализа показали, что все синтезированные стекла являются рентгеноаморфными, без признаков кристаллизации. На рис. 1 представлена дифрактограмма АБС стекла, содопированного ионами Се и Gd в соотношении 1:3. Для других стекол, исследованных в данной работе, дифрактограммы аналогичны.

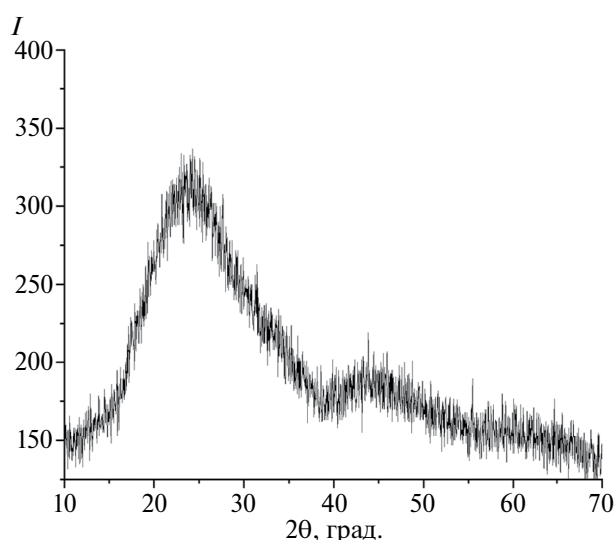


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного Се, Gd-содопированного АБС стекла (25Gd/75Ce).

Данные, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью аналитической приставки к сканирующему электронному микроскопу КУКУ-ЕМ8000, имеют небольшие расхождения составов по синтезу и по анализу. Указанные расхождения обусловлены особенностью используемого метода, не позволяющего напрямую определять легкие элементы, в частности, бор и натрий. На рис. 2 и в табл. 1 представлено распределение элементов в Се, Gd-содопированном АБС стекле (25Gd75Ce). Для других образцов исследуемой серии (50Gd50Ce и 75Gd25Ce) химический состав аналогичен, изменяется только соотношение оксидов гадолиния и церия.

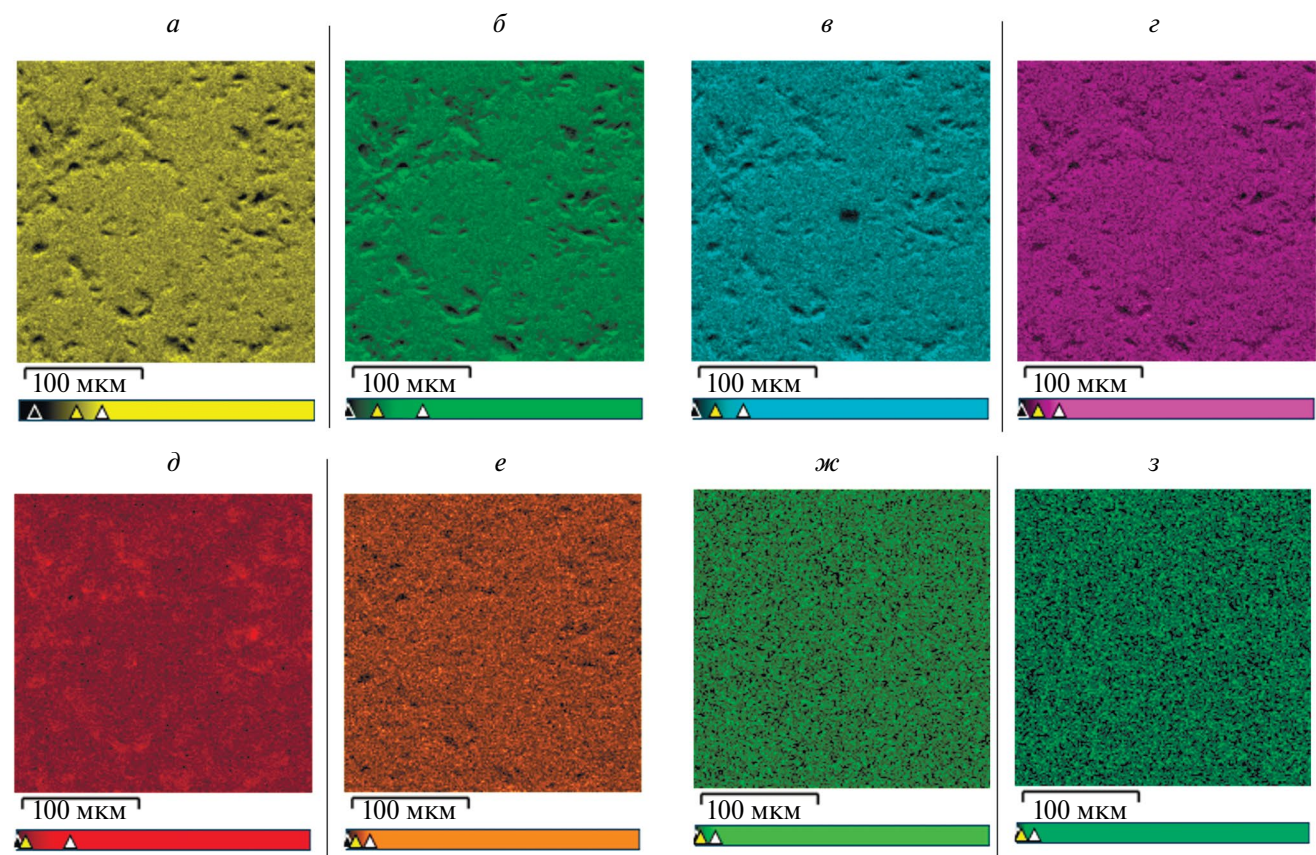


Рис. 2. Распределение элементов в Ce, Gd-содопированном АБС стекле (25Gd/75Ce) по данным сканирующей электронной микроскопии в режиме картирования: (а) Si Kα1, (б) O Kα1, (в) Na Kα1,2, (г) Al Kα1, (д) C Kα1,2, (е) Zr Lα1, (ж) Ce Lα1, (з) Gd Lα1.

Табл. 1. Химический состав синтезированного алюмоборосиликатного стекла содопированного Ce, Gd ($Gd_2O_3/CeO_2 = 1/3$)

Химический состав по данным EDX				Химический состав по синтезу	
Элемент	Вес. %	Оксид	Вес. %	Оксид	Вес. %
B	35.58	B ₂ O ₃	18.21*	B ₂ O ₃	18.21
Na	3.12	Na ₂ O	12.07	Na ₂ O	12.84
Al	1.82	Al ₂ O ₃	7.04	Al ₂ O ₃	6.37
Si	15.2	SiO ₂	58.81	SiO ₂	59.15
Zr	1	ZrO ₂	3.87	ZrO ₂	3.43
Ce	0.31	CeO ₂	0.61	CeO ₂	0.58
Gd	0.2	Gd ₂ O ₃	0.39	Gd ₂ O ₃	0.41

* Содержание оксида бора (B₂O₃) взято из расчетного содержания по синтезу.

Спектры КРС для исследуемого стекла были измерены в диапазоне от 200 до 1600 см⁻¹ (рис. 3а). Основными особенностями представленных спектров являются интенсивная полоса около 460 см⁻¹, доминирующая в Рамановском спектре, и приписываемая колебательной моде изгиба Si—O—Si связи [4, 5], также наблюдается сложная неоднородная полоса, расположенная на частоте от 900 до 1200 см⁻¹, и широкая полоса, зафиксированная на уровне около

1400 см⁻¹, приписываемая моде колебательной связи В—О [6]. Появление узкой полосы при 1450 см⁻¹ может указывать на присутствие неконтролируемой примеси ионов Eu³⁺ (переход ⁵D₀—7F₀). Полоса, расположенная на характерных частотах от 900 до 1200 см⁻¹, как правило, связана с валентными колебаниями симметричной связи Si—O, описываемой параметром Q_n (где Q = SiO_n, n — число мостиковых атомов кислорода) [7]. Полоса около 990 см⁻¹ может

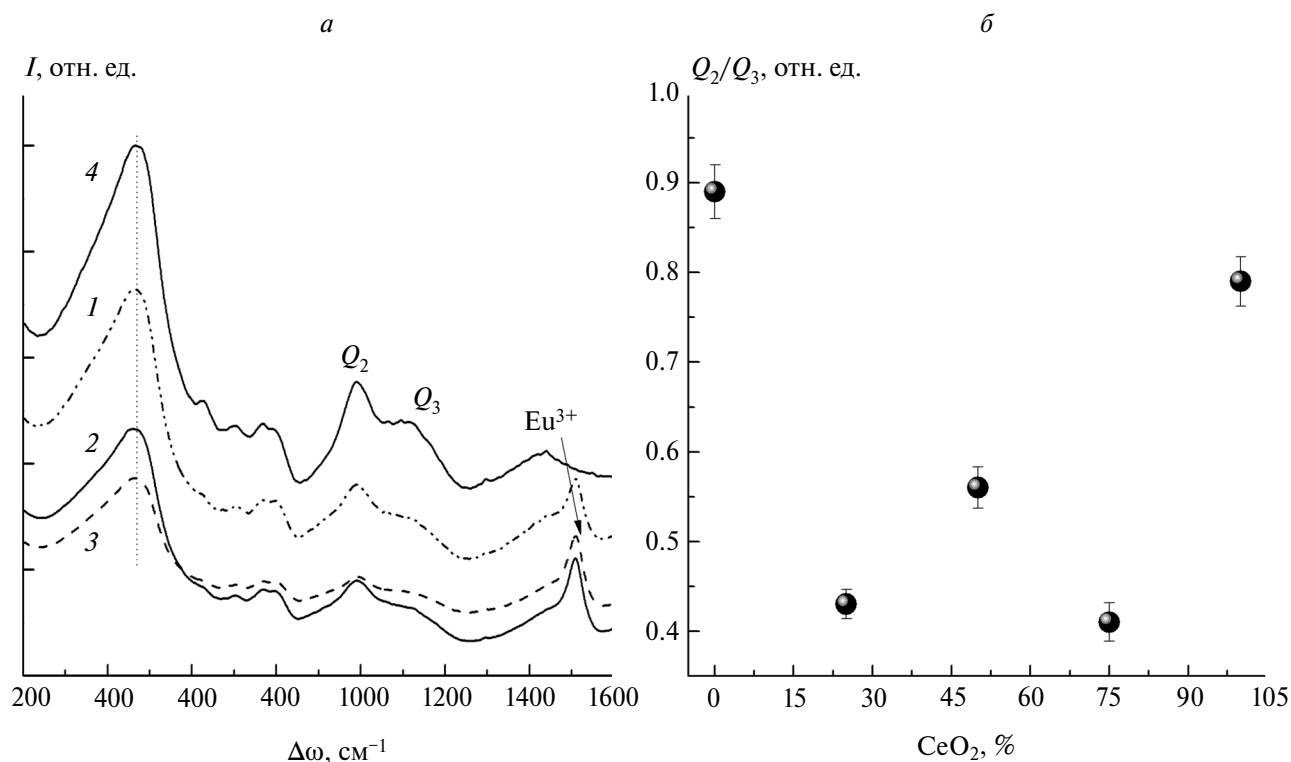


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния АБС стекол, содопированных Се, Gd-ионами: (а) 1 — 25Gd/75Ce, 2 — 50Ce/50Gd, 3 — 5Gd/25Ce, и недопированного (4) при возбуждении с $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм (Nd-YAG-лазер). (б) Изменение области полос Q_n с соотношением концентраций ($\text{CeO}_2/\text{CeO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3$), являющееся характеристикой степени полимеризации силикатной стеки стекла.

быть отнесена к колебательно-валентной моде связи Si—O в структурной единице с двумя немостиковыми атомами кислорода (Q_2), а полоса, расположенная между 1050 и 1120 cm^{-1} , относится к моде колебательного растяжения Si—O в структурной единице с одним немостиковым кислородом (Q_3). Принимая во внимание эти данные, мы разложили полученные спектры комбинационного рассеяния на полосы Гаусса с центрами 960 cm^{-1} (Q_2) и 1060 cm^{-1} (Q_3). На рис. 3б показано изменение отношения (Q_3/Q_2), с помощью которого можно анализировать модификации локального окружения кремния при введении ионов РЗЭ в структуру АБС стекла, т. е. изменение числа мостиковых кислорода, и, тем самым, оценить степень полимеризации силикатной сетки. Согласно этим результатам, полимеризация силикатной сетки изменяется с введением содопантов нелинейно.

На рис. 4а представлены спектры ЭПР, полученные для Се, Gd-содопированных АБС стекол. Редкоземельный ион гадолиния Gd^{3+} с $4f_7$ -конфигурацией в основном $^8S_{7/2}$ состоянии является парамагнитным и обладает электронным спином $S = 7/2$ с нулевым орбитальным моментом $L = 0$. Ионы Gd^{3+} , когда они присутствуют в низких концентрациях в стеклообразных матрицах, обычно демонстрируют спектр первой производной ЭПР X-диапазона (так

называемый U-спектр [8,9]), характеризующийся тремя особенностями при 1173, 2460 и 3450 Гс ($g \sim 6.0$, 2.8 и 2 соответственно). Как видно из рис. 4а, резонансы U-спектра накладываются на размытую резонансную линию (шириной около 6000 Гс) с $g \sim 2$. Ее относят к кластерным образованиям Gd^{3+} ионов, а узкие линии — к изолированным ионам, локализованным в позициях, подверженных влиянию слабого поля окружающих лигандов (низкосимметричное окружение). Также довольно часто наблюдаются спектры ЭПР X-диапазона с выраженным резонансом при 1535 Гс ($g \sim 4.6$) для изолированных ионов Gd^{3+} в неупорядоченных материалах [8—11]. Появление этого резонанса связано с отдельным типом кристаллического поля, отождествляемого с сильным влиянием ближайшего окружения (высокосимметричное окружение) [9]. Обнаруженный сигнал ЭПР, интенсивность которого уменьшается с Се/Gd концентрационным соотношением при $g \sim 2.3$, связывается с присутствием неустоенной примеси.

Несмотря на то, что положение и форма основных полос в спектрах ЭПР монодопированных ионами Gd [4] и Се, Gd-содопированных АБС стекол не различаются, зависимость соотношения между интенсивностями полос ЭПР, приписываемых различным окружениям Gd^{3+} ионов, от концентрации

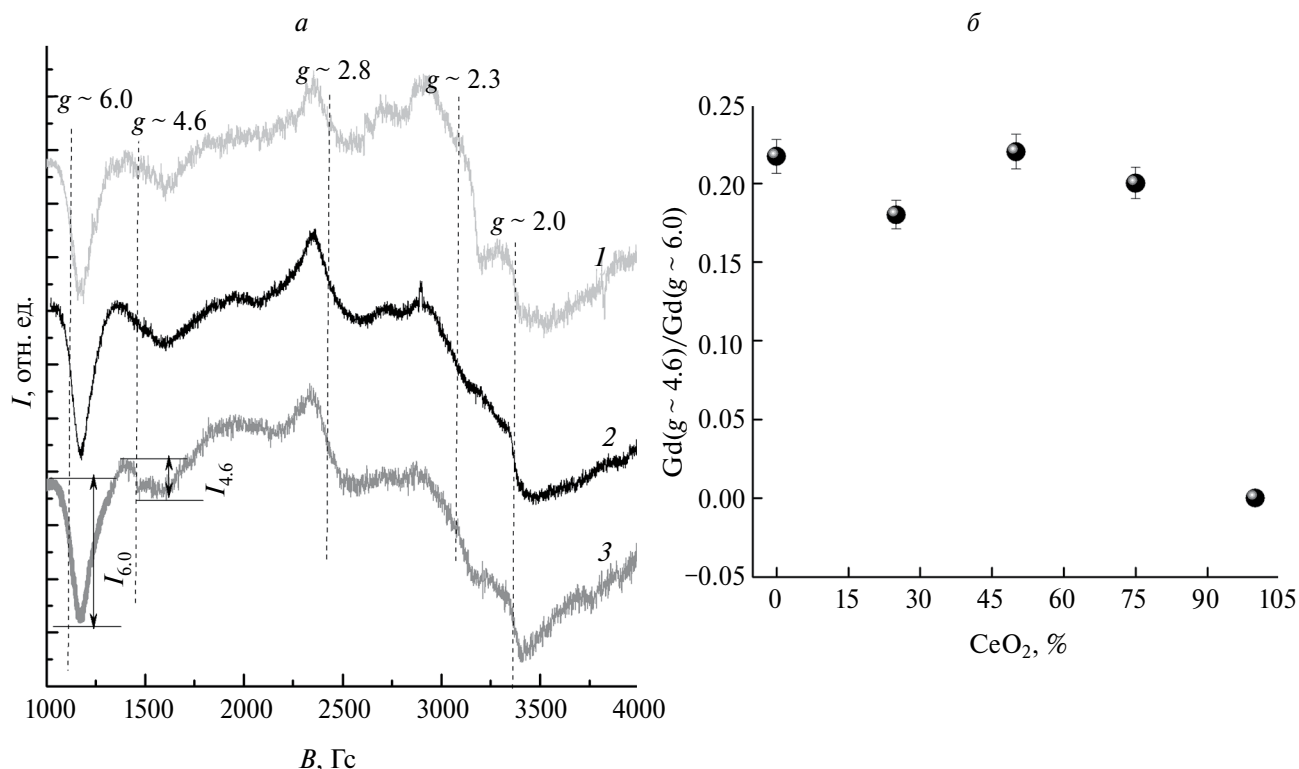


Рис. 4. Спектры ЭПР содопированных АБС стекол (1 — 25Gd/75Ce, 2 — 50Ce/50Gd, 3 — 75Gd/25Ce) в зависимости от соотношения РЗ содопантов (а). Соотношение высокосимметричных Gd^{3+} -положений в АБС стекле как функция соотношения концентраций содопантов ($CeO_2/CeO_2 + Gd_2O_3$) (б).

содопантов, проявляет отличное от монодопированных стекол поведение [4, 5]. На рис. 4б приведено отношение интенсивностей сигналов ЭПР, приписываемых ионам Gd^{3+} , находящимся в сильном и слабом кристаллическом полях (высокосимметричное и низкосимметричное окружения; координационное число меньше и больше шести соответственно). Существуют три способа определения относительного содержания парамагнитных центров в материалах согласно [12], но при одинаковой ширине линий достаточно сравнения амплитуд. Амплитуда ЭПР линии (I_{max}) соответствует по шкале амплитуды сигнала расстоянию между экстремумами на кривой линии (рис. 4а). Как видно из рис. 4б, с увеличением пропорции церия в концентрационном соотношении Ce/Gd относительная интенсивность сигнала ЭПР ($I(g \sim 4.6)/I(g \sim 6.0)$), соответствующего высокосимметричным положениям ионов гадолиния, находящихся под влиянием сильного кристаллического поля, изменяется нелинейным образом.

Структурная эволюция стекла, содопированного ионами Gd и Ce, наблюдаемая при анализе спектров КР и ЭПР, согласуется с люминесцентными данными по интенсивности излучения дефектов-предшественников в АБС стекле (рис. 5а). Как видно из рис. 5а, возбуждение Ag^+ лазером с длиной волны 244 нм приводит к появлению интенсивных полос люминесценции

в коротковолновой — 337 нм — и видимой — 500 нм — областях спектра. Наблюдаемая люминесценция приписывается собственным дефектам боросиликатной матрицы, связанным с ионами кремния в кремнийсодержащих стеклах [13]. Так, в недопированных АБС стеклах методом время-разрешенной люминесценции (лазерное возбуждение с $\lambda_{ex} = 266$ нм Nd: YAG) был обнаружен ансамбль дефектов-предшественников исследуемой стекломатрицы (вставка к рис. 5а). Кроме того, отчетливо наблюдается излучение, связанное с переходами в ионах-содопантах — Gd^{3+} , Ce^{3+} и в ионе Eu^{2+} . Стоит отметить, что во время синтеза ионы трехвалентного европия восстанавливаются до своего двухзарядного состояния. Это подтверждается присутствием широкой полосы люминесценции в области 405 нм при возбуждении Eu-монодопированного АБС-стекла (Ag^+ -лазер, $\lambda_{ex} = 244$ нм) (рис. 5б). Относительная интенсивность люминесценции КДЦ при 337 нм ($I_{КДЦ}/I_{КДЦ} + I_{РЗ}$) анализировалась с учетом влияния соседних полос, обладающих собственным вкладом в результирующую интенсивность спектра в рассматриваемой области (рис. 5в). Погрешность параметра $I_{КДЦ}/I_{КДЦ} + I_{РЗ}$ оценивали, записывая несколько точек на одном и том же образце, учитывая среднее значение и стандартное отклонение. Как видно, изменение этого параметра в зависимости от пропорций ионов Ce и Gd в соотношении Ce/Gd имеет нелинейный характер (рис. 5в).

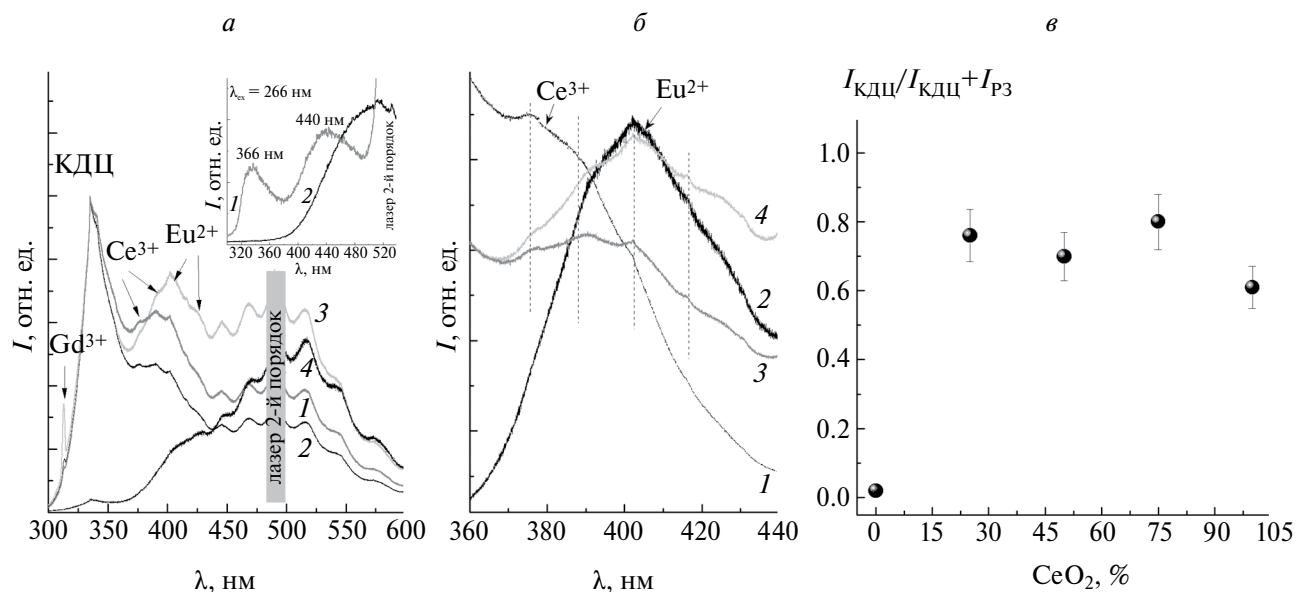


Рис. 5. Спектры люминесценции содопированных (1 — 25Gd/75Ce, 2 — 50Ce/50Gd, 3 — 75Gd/25Ce) и недопированного (4) АБС стекла при возбуждении с $\lambda_{ex} = 244$ нм (Ag^+ -лазер) (а); на вставке — спектры люминесценции с временным разрешением: 1 — $d = 100$ нс, $G = 50$ нс, 2 — $d = 150$ нс, $G = 9$ мс, возбуждение $\lambda_{ex} = 266$ нм (Nd: YAG-лазер). Спектры люминесценции Ce- (1) и Eu-монопированных (2) и содопированных (3 — 25Gd/75Ce и 4 — 75Gd/25Ce) АБС-стекла при возбуждении с $\lambda_{ex} = 244$ нм (Ag^+ -лазер) (б). Интенсивность люминесценции КДЦ в АБС-стекле как функция соотношения концентраций содопантов ($CeO_2/CeO_2 + Gd_2O_3$) (в).

ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что в АБС-стеклах, допированных РЗ-ионами, на радиационные структурные изменения, оказывает влияние природа (моно- или поливалентный РЗ-ион) и концентрация примеси РЗ-элемента [1, 4, 5]. Было установлено, что уменьшение некоторых структурных изменений под действием ионизирующего излучения, а именно уплотнения и полимеризации стеклообразующей сетки, миграции натрия, а также образования точечных дефектов, может быть связано с относительной стабильностью различных окислительно-восстановительных состояний РЗ-иона. Поэтому, если восстановительные процессы незначительны или отсутствуют (как для ионов Gd^{3+} и Nd^{3+}), изменения в структуре в зависимости от концентрации РЗ-элемента стекла почти постоянны, как и количество образующихся радиационных дефектов; хотя и происходит их уменьшение с увеличением количества РЗ-ионов, но не столь значительно и быстро, как в случае легкой смены зарядового состояния РЗ-иона (как для ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} и Ce^{4+}) [1].

Из анализа спектров КР (рис. 3а) можно получить следующие сведения. Во-первых, интенсивная полоса при 460 см^{-1} , соответствующая Si-O-Si колебательной моде изгиба [4], не претерпевает никаких изменений при изменении концентрационного соотношения Ce/Gd. Это означает отсутствие влияния содопирования на средний угол Si-O-Si в исследуемых стеклах, а значит, и на уплотнение АБС матрицы при изменении соотношения содопантов. Во-вторых,

заметно, что форма полосы около 1400 см^{-1} , приписываемой колебательным модам растяжения В-О связи, меняется в зависимости от соотношения Ce, Gd-содопантов. Известно [14], что в недопированном АБС стекле по экспериментальным данным ядерного магнитного резонанса, ионы бора находятся в окружении трех или четырех кислорода (трех- или четырех-координированный). Несмотря на то, что эта полоса и претерпевает изменения (рис. 3а), сделать вывод о модификациях структуры окружения бора невозможно из-за появления в этой области люминесценции ионов Eu^{3+} (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), которые присутствуют в качестве неконтролируемой примеси. При этом проведенные исследования методом элементного анализа спектров (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) с точностью до 0.02 вес. %, не зафиксировали никаких посторонних элементов в составе исследуемой композиции АБС-стекла, кроме указанных для синтеза. Поэтому можно заключить, что количество европия в исследуемых стеклах не превышает сотые доли вес. %.

В то же время, широкая полоса вблизи 1000 см^{-1} является чувствительной к изменению соотношения Ce/Gd, а из рис. 3а видно, что эта полоса неоднородна, что связано с влиянием комплексов $Si-O_n$, где кремний связан с разным количеством (n) мостикового кислорода. Разложение этой полосы, выделение и обоснование отдельных вкладов колебаний $Si-O_n$ (где $n = 1-4$) основано на многочисленных экспериментальных данных по спектрам КР щелочно-земельных, щелочно-силикатных и алюмосиликатных

составов и расплавов [15–18]. Поэтому отношение Q_3/Q_2 является характеристикой степени полимеризации АБС-стекла. На рис. 3б показано изменение этого параметра с концентрационным соотношением Ce/Gd .

Монодопированные (Gd и Ce) и дважды содопированные (Gd, Ce) АБС-стекла демонстрируют совершенно разное поведение, о чем свидетельствуют данные как спектроскопии ЭПР и КР, так и измерения люминесценции. Можно было бы предположить, что смешивание этих примесей в матрице должно демонстрировать линейную монотонно убывающую зависимость (от Gd к Ce) структурных изменений от концентрационного соотношения РЗ-ионов. И действительно, хотя вид спектров КР для содопированных стекол мало отличается от недопированного АБС-стекла (рис. 3а) и монодопированных [4, 5], как видно из рис. 3б, изменение полимеризации Ce, Gd-содированного АБС-стекла изменяется нелинейно в зависимости от пропорции концентраций Ce- и Gd-ионов, внедренных в матрицу. В то же время для монодопированных стекол мы наблюдали либо убывающую, либо возрастающую [19] зависимость от концентрации РЗ-элементов.

Интересно отметить, что такой же нелинейной зависимости подчиняется найденное соотношение ионов Gd^{3+} , занимающих высоко-симметричные положения в АБС-стекломатрице (рис. 4б), как было получено из анализа спектров ЭПР (рис. 4а). Но в случае монодопирования (т. е. без смешивания с ионами Ce) та же зависимость имеет отчетливый монотонно-убывающий характер в зависимости от РЗ-концентрации [5]. По-видимому, такое поведение может быть связано с каким-то эффектом РЗ-содопирования, как ранее было предложено для Sm-, Gd- и Sm-, Eu-содопированных АБС-стекол [20, 21]. В качестве одного из объяснения наблюдаемой особенности предлагается рассмотрение присутствия как многообразия зарядовых состояний РЗ-ионов, так и их позиций в структуре исследуемой АБС-матрицы [22, 23].

Анализ спектров люминесценции содопированных АБС-стекол обнаружил интенсивное излучение в области 330 и 500 нм, что связывается с излучением собственных дефектов АБС-матрицы (рис. 5а, вставка к рис. 5а). Недопированное АБС-стекло обладает высоким коэффициентом пропускания ультрафиолета (энергия запрещенной зоны около 5 эВ [19]). Обнаружены лишь небольшие потери на пропускание в УФ-области спектра при 230–240 нм (спектры не показаны, см. [2]), по-видимому, связанные с КДЦ, сформированными на основе кремния [13]. Поэтому, использованное лазерное возбуждение с длинами волн 244 и 266 нм является резонансным как с поглощением дефектов АБС-матрицы (рис. 5а и вставка к рис. 5а), так и с поглощением РЗ-ионов (Gd^{3+} : переход $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$; Ce^{3+} : $^2F_J \rightarrow 5d$ и Eu^{2+} : $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$) [1, 19]. Однако энергии этого возбуждения

недостаточно для возникновения переходов зона-зона [19]. Известно [24], получение аморфного SiO_2 можно рассматривать как следствие перколяционного перехода в системе дефектов сетки (предположительно, дефектных молекул SiO). Кроме того, в литературе отмечается, что кислородно-дефицитные центры (КДЦ, «кислородные вакансии») являются естественным типом собственных дефектов в нестехиометрическом диоксиде кремния [3]. По наличию этих типов дефектов в кремнеземе определяют оптические и люминесцентные свойства. Преобладающим мнением по-прежнему является считать вакансии мостиковых атомов кислорода предшественниками радиационных E' -центров [3]. Согласно [13], обладая поглощением при 240 нм, эти центры излучают при 330 и 390 нм. Кроме того, известно, что КДЦ, например, в кварцевых стеклах представляют собой ансамбль дефектов одного и того же типа, различающихся по структуре локального окружения, т. е. по силе и симметрии локального кристаллического поля. Это подтверждается нашими недавними исследованиями [2], которые с помощью анализа временно-разрешенных спектров люминесценции АБС-стекол обнаружили многообразие КДЦ, различающихся интенсивностью и длиной волны излучения. В данном исследовании мы видим (рис. 5а), что излучение в УФ-области представлено широкой структурированной полосой, что подтверждает гипотезу о многообразии КДЦ в стеклах. При оценке интенсивности этой полосы от концентрационных соотношений РЗ-содопантов мы получили нелинейную зависимость (рис. 5б). Следует отметить, что структурная эволюция и излучение содопированных АБС-стекол вполне коррелируют между собой: увеличение полимеризации силикатной подструктуры означает наличие сильных связей с кислородом, а значит, уменьшение кислородных вакансий и увеличение количества РЗ-ионов, подверженных влиянию сильного кристаллического поля. Однако это заключение не объясняет нелинейное поведение и структурных, и оптических характеристик АБС-стекла при РЗ-содопировании. Возможно, измерения спектров люминесценции с временным разрешением в сочетании с измерениями ЭПР на образцах стекол, допированных и содопированными РЗ-элементами и определение роли дефектов-предшественников в эффекте РЗ-содопирования позволят выдвинуть гипотезу, объясняющую нелинейных характер эволюции модельного стекла для захоронения ВАО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши результаты по исследованию структурных и оптических свойств алюмоборосиликатных стекол, содопированных ионами церия и гадолиния показали, что в исследуемых стеклах процесс изменения полимеризации основной структурной сетки происходит по нелинейному закону. Так, зависимость соотношения Q_n -параметров (Q_3/Q_2), характеризующего

степень полимеризации стеклянной матрицы от Ce/Gd концентрационного соотношения является нелинейной (Q_n соответствует тетраэдру кремния, связанному с n мостиковыми кислородами — SiO_n). Нелинейная же зависимость от концентрации содопантов наблюдается и для количества высоко-симметричных положений Gd^{3+} ($g \sim 4.6$) в матрице АБС-стекла, и для количества собственных дефектов (КДЦ). Таким образом, наблюдаемая корреляция между структурными и люминесцентными особенностями показывает, что влияние РЗ-элементов на эволюцию структуры модельного стекла для захоронения ВАО значительно сложнее, чем зависимость только от окислительно-восстановительного состояния РЗ-иона. Мы предположительно связываем модификации структуры АБС-стекол со взаимодействием различных положений ионов РЗ-элементов с различными дефектами-предшественниками АБС-стекломатрицы.

Работа частично выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (субсидия Минобрнауки России № 0081-2022-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальчукова Е.В. Структурная эволюция допированных оксидных стекол под действием ионизирующей радиации. Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2016. 276 с.
2. Мальчукова Е.В., Теруков Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 956; Malchukova E.V., Terukov E.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 797.
3. Hosono H., Abe Y., Kinser D.L. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. No. 18. P. 11445.
4. Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D., Petite G. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. No. 4. P. 297.
5. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. No. 30. P. 3592.
6. Meera B.N., Sood A.K., Chandrabhas N., Ramakrishna J. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 126. No. 3. P. 224.
7. McMillan P. // Amer. Mineral. 1984. V. 69. No. 7-8. P. 622.
8. Iton L.E., Turkevich J. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. No. 5. P. 435.
9. Simon S., Ardelean I., Filip S. et al. // Solid State Commun. 2000. V. 116. No. 2. P. 83.
10. Kliava J., Edelman I., Potseluyko A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272—276. Art. No. E1647.
11. Brodbeck C.M., Iton L.E. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. No. 9. P. 4285.
12. Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Мусеева Л.В. и др. // Неорг. матер. 2018. Т. 54. № 7. С. 753; Brekhovskikh M.N., Solodovnikov S.P., Moiseeva L.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. No. 7. P. 713.
13. Amossov A.V., Rybaltovsky A.O. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 179. P. 226.
14. Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J., Turner G.L. // Phys. Chem. Glass. 1990. V. 31. No. 1. P. 30.
15. Mysen B.O., Frantz J.D. // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. No. 3. P. 393.
16. Mysen B.O., Frantz J.D. // Contrib. Mineral. Petrol. 1994. V. 117. No. 1. P. 1.
17. Неволлина Л.А., Королева О.Н., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г. // Физ. и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 29; Nevolina L.A., Koroleva O.N., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G. // Glass. Phys. Chem. 2021. V. 47. No. 1. P. 24.
18. Neuville D.R. // Chem. Geol. 2006. V. 229. No. 1-3. P. 28.
19. Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Буазо Б., Теруков Е.И. // Физ. и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 430; Malchukova E.V., Nepomnyashchikh A.I., Boizot B., Terukov E.I. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. No. 4. P. 356.
20. Мальчукова Е.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Теруков Е.И. // Физ. и химия стекла. Т. 48. № 5. С. 527; Mal'chukova E.V., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Terukov E.I. // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. No. 5. P. 363.
21. Malchukova E. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 152. Art. No. 111847.
22. Мальчукова Е.В., Буазо Б., Теруков Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 938; Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 770.
23. Мальчукова Е.В., Буазо Б., Трапезникова И.Н. и др. // Изв. РАН Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 334; Malchukova E.V., Boizot B., Trapeznikova I.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 277.
24. Ожован М.И. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 12. С. 769; Ojovan M.I. // JETP Lett. 2004. V. 79. No. 12. P. 632.

About the precursors defects influence on structural and optical properties of borosilicate glass containing rare-earth ions

E. V. Malchukova^{1, *}, V. S. Levitskiy², N. G. Tyurnina³, Z. G. Tyurnina³

¹*Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russia*

²*“R&D Center for Thin Film Technologies in Energetics” LLC, Saint Petersburg, 194021, Russia*

³*I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199034, Russia*

**e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru*

The results of an analysis of the structural and luminescent properties of Ce, Gd codoped aluminoborosilicate glasses are presented. It is shown that the luminescence intensity of oxygen-deficient centers increases with the simultaneous embedding of Ce, Gd ions and changes non-linearly with their concentration. This phenomenon correlates with the process of non-linear change of the glass polymerization and the number of highly symmetrical positions of Gd³⁺-ions. The codoping effect is explained by the coexistence of different structural positions of codopant ions in the aluminoborosilicate glass matrix and their interaction with intrinsic defects of the glass matrix.

Keywords: borosilicate glass structure, rare-earth ion, oxygen-deficient center, luminescence, Raman spectroscopy, electron paramagnetic resonance spectroscopy