### Т. В. Бочарова, А. Н. Власова, Г. О. Карапетян, Н. О. Тагильцева

# ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЬ<sup>3+</sup> ВО ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ Ва(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>

Работа посвящена проверке справедливости заключения о связи концентрации ионов активатора  $Tb^{3+}$  с перестройкой структуры стекла  $Ba(PO_3)_2 - MgCaSrBaAl_2F_{14}$ , сделанного на основе анализа поведения радиационных дефектов, с помощью изучения физико-химических свойств, отражающих изменение структуры стекла. Установленная корреляция между поведением радиационных дефектов, данными спектрально-люминесцентного анализа и характером изменения физико-химических свойств позволяет оценить критические концентрации активатора, при которых происходит перестройка структуры стекла. Предлагается модель структуры стекла состава 5  $Ba(PO_3)_2 \cdot 95 MgCaSrBaAl_2F_{14}$ , содержащего 0,1 мол. %  $TbF_3$ 

107

**Ключевые слова:** активатор, концентрационная зависимость, объем захвата, пространственное распределение, псевдобинарная система, редкоземельный элемент, собственный радиационный дефект, структура.

#### T. Bocharova, A. Vlasova, G. Karapetyan, N. Tagiltseva

## Tb<sup>3+</sup> IONS SPATIAL DISTRIBUTION IN FLUOROPHOSPHATE GLASSES OF Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub> COMPOSITION

The paper is devoted to verification of conclusion about the connection between  $Tb^{3+}$  ion concentration and  $Ba(PO_3)_2 - MgCaSrBaAl_2F_{14}$  glass structure reconstruction based on radiation defect behavior analysis using physical and chemical property investigation that reflects glass structure reconstruction. The correlation established between radiation defect behavior, photoluminescence data and physical and chemical property change character makes it possible to estimate a crucial doped ion concentration under which a glass structure reconstruction takes place. A glass structure model of composition 5  $Ba(PO_3)_2 \cdot 95 MgCaSrBaAl_2F_{14}$ doped with 0,1 mol. % TbF<sub>3</sub> is proposed.

**Key words:** capture volume, concentration dependence, doped ion, pseudobinary system, radiation defect, rare earth element, spatial distribution, structure.

Известно, что стеклообразным веществам присуще микронеоднородное строение. Наличие в многокомпонентных стеклах различных по составу микронеоднородностей приводит к избирательному вхождению в них примесных ионов активаторов. Явление избирательного вхождения ионов активаторов, связанное с неоднородным строением стекла, получило название «сегрегации активатора» [4]. Происходящая при этом ассоциация ионов активатора обусловливает изменение его спектроскопических характеристик в результате изменившегося (по сравнению со случайным распределением) взаимодействия между ионами активатора. Данное явление может быть рассмотрено также с точки зрения того, что ионы РЗЭ, формируя свое окружение, тем самым прогнозируют структуру стекла в целом, в этом случае пространственное распределение ионов активаторов не может быть определено корректно без применения прямых структурно-чувствительных методов.

В качестве объекта исследования была выбрана псевдобинарная система Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, допускающая изменение концентрации фторидного компонента во всем диапазоне составов. Данная система уже выбиралась в качестве модельной [6]. Авторы, исследуя систему с помощью спектроскопии ИК и КР, установили связь структурных перестроек с концентрацией Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

В качестве ионов, играющих роль зондов структуры, были выбраны ионы Tb<sup>3+</sup>. Ранее было показано [1], что, используя зависимость числа радиационных дефектов от концентрации активатора, можно охарактеризовать локальное окружение и, следовательно, пространственное распределение ионов активаторов. При этом оказывается важным, что в радиационных процессах данные ионы выступают в роли ловушек носителей противоположных знаков.

Было выделено два диапазона составов, содержание Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в которых находится в пределах (60–20) мол. % и (13–5) мол. %, отличающихся структурой стекла и окружением ионов РЗЭ для их концентраций 1–1,2 мол. %. Для стекол первого диапазона характерен смешанный каркас стекла с преобладани-

ем пирофосфатных групп и смешанным окружением ионов РЗЭ. Соответственно в качестве модельного был выбран состав, занимающий среднее положение: 40 Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·60 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>. Кроме того, особый интерес представляют стекла в диапазоне составов с содержанием Ba(PO<sub>3</sub>) от 4 до ~ 13 мол. %, для которых известно, что их структура в основном сформирована фторидными октаэдрами AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>. Составы исследованных стекол приведены в таблице.

Содержание компонентов, мол. %		Содержание активатора, мол. %
$Ba(PO_3)_2$	MgCaSrBaAl <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	TbF <sub>3</sub>
40	60	0-1,2*
5	95	0-1,2*

Составы исследуемых образцов

\* Концентрационный ряд по TbF<sub>3</sub>. Содержание TbF<sub>3</sub>, мол. %: 0; 0,001; 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,2.

Цель работы состояла в проверке справедливости заключения о связи концентрации активатора с перестройкой структуры стекла, сделанного на основе анализа поведения радиационных дефектов, с помощью изучения физикохимических свойств, отражающих изменение структуры стекла.

Для исследования пространственного распределения традиционно используются спектрально-кинетические методы. Однако в силу того, что исследуемые концентрации ионов активаторов малы, перспективным оказался косвенный метод: анализ поведения радиационных дефектов с помощью оптической и ЭПР спектроскопии. Для описания процессов, протекающих в активированных стеклах под воздействием γ-излучения, используется модель объема захвата [1, 8]:

$$\frac{n}{n_0} = \exp(-VC_3) , \qquad (1)$$

где  $n, n_o$  — концентрации собственных центров захвата, образующихся в активированных и неактивированном стеклах соответственно;  $C_3$  — концентрация ионов активатора, являющихся ловушками, однотипными с указанными выше собственными центрами захвата; V — объем захвата, который следует связать с центром заряда свободного носителя, в том числе захваченного на предшественнике радиационного дефекта.

В случае статистического распределения ионов активаторов есть возможность применить модель объема захвата, таким образом оценивая радиус взаимодействия. Возникающие экстремумы в концентрационных (по активатору) зависимостях числа радиационных дефектов можно связать со сменой локального окружения ионов активаторов.

Концентрационные зависимости физико-химических свойств весьма полезны при анализе не только изменения химического состава, но и структуры стекла. Изменение плотности стекла всегда сопровождается изменением его показателя преломления. Обычно при изменении плотности увеличивается и показатель преломления (это не всегда верно, например, в ряду метафосфатов РЗЭ характер изменения плотности и характер изменения показателя преломления противоположны [5]). При этом удельная рефракция является тем коэффициентом пропорциональности, который связывает плотность и некоторую функцию показателя преломления.

Важнейшей характеристикой является молекулярная рефракция, носящая характер аддитивной константы. Отклонение характера зависимости «состав — свойство» от линейной можно рассматривать как свидетельство наличия структурных перестроек матрицы стекла.

Остановимся на обсуждении структуры стекла состава 40 Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ×  $\times$  60 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>.

На рис. 1 приведены спектры наведенного оптического поглощения, полученные путем вычитания из спектров активированных стекол спектра неактивированного стекла (рис. 1,  $\delta$ ), стекол состава 40 Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×60 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, содержащих различные концентрации TbF<sub>3</sub>[2].



Рис. 1. Спектры наведенного оптического поглощения стекол состава 40 Ва(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×60 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, активированных TbF<sub>3</sub>. Концентрация TbF<sub>3</sub>, мол. %: I - 1,0; 2 - 0,5; 3 - 0,2; 4 - 0,1; 5 - 0,05; 6 - 0,02; 7 - 0,01; 8 - 0,005; 9 - 0,002;I0 - 0,001 (*a*). Спектр наведенного поглощения неактивированного стекла этого же состава (б). Зависимость относительной концентрации электронных центров PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (*n*/N) от содержания TbF<sub>3</sub> в координатах  $\ln \frac{n}{N} = f(C_3)$ . За единицу принята максимальная концентрация центров PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (N) в стекле указанного состава, активированного тербием (*в*). Доза облучения — 2·10<sup>6</sup> Р. Толщина образца — 1 мм [2]

Как показано в работе [2], спектры могут быть разделены на три группы в соответствии с тремя концентрационными диапазонами тербия. В диапазоне малых концентраций TbF<sub>3</sub> [(0,001–0,005) мол. %] наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом 20 000 см<sup>-1</sup> в области отрицательных значений оптической плотности. Данная широкая полоса является суперпозицией полосы с максимумом 18 800 см<sup>-1</sup>, обусловленной дырочными центрами PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, и полосы, приблизительное положение максимума которой соответствует 25 000 см<sup>-1</sup>. В

данном случае резко падает число дырочных центров окраски  $PO_4^{2^-}$ . Диапазон промежуточных концентраций (0,01–0,1) мол. % TbF<sub>3</sub> характеризуется полным исчезновечем наведенного поглощения в области 25 000 см<sup>-1</sup> и формированием полосы с максимумом в области 27 000 см<sup>-1</sup>, приписываемой электронным центрам  $PO_3^{2^-}$  [3]. Наконец, в спектрах образцов, содержащих от 0,2 до 1,0 мол. % TbF<sub>3</sub>, наблюдается полное подавление дырочных центров  $PO_4^{2^-}$  и насыщение концентрации электронных центров  $PO_3^{2^-}$ .

На рис. 1, *в* [2] представлена зависимость относительной концентрации вновь образуемых центров  $PO_3^{2^-}$  от количества введенного тербия в полулогарифмическом масштабе. Представленная зависимость может быть аппроксимирована прямой в области концентраций до 0,05 мол. % TbF<sub>3</sub>. С дальнейшим ростом концентрации тербия наблюдается отклонение экспериментальной зависимости от линейной. Видно, что критическая концентрация, соответствующая смене характера локального окружения активатора при переходе от кислородного к смешанному, не превышает 0,1 мол. % TbF<sub>3</sub>.

Анализ изменения плотности (рис. 2, *a*) дает две особые точки (минимальные значения) 0,02 и 0,1 мол. % TbF<sub>3</sub>. Устойчивый рост плотности наблюдается при содержании тербия свыше 0,1 мол. %. Интересно, что при содержании TbF<sub>3</sub> до 0,02 мол. % показатель преломления падает (рис. 2,  $\delta$ ), а свыше данной концентрации — начинает расти. В то же время из рис. 3, *a* видно, что на зависимости рефракции от концентрации тербия присутствуют максимумы в областях 0,1 мол. % и 0,02 мол. %. В целом наблюдается антибатное изменение плотности и показателя преломления в диапазоне 0–0,1 мол. %, а также молекулярной рефракции (см. рис. 3,  $\delta$ ) и показателя преломления практически во всем концентрационном диапазоне.



*Рис.* 2. Зависимости плотности и показателя преломления от концентрации вводимого TbF<sub>3</sub>

Из анализа спектров наведенного поглощения следует, что до концентрации 0,01 мол. % ионы тербия находятся в окружении фосфатов и эффективно подавляют образование собственных дырочных центров; для концентрации активатора свыше 0,1 мол. % в состав его окружения входит фтор.

Ранее [7] при анализе спектров люминесценции стекол данного состава, активированных европием, было установлено, что европий имеет кислородное



*Рис.* 3. Зависимости: *а* — удельной и *б* — молярной рефракции от концентрации вводимого активатора TbF<sub>3</sub>

окружение при концентрации до 0,1 мол. %, свыше данной концентрации его окружение является смешанным.

Таким образом, при этой концентрации все фосфатные тетраэдры оказываются израсходованными на построение окружения ионов РЗЭ. Свыше данной концентрации окружение ионов РЗЭ является смешанным, т. е. ионы находятся в окружении как атомов кислорода, так и атомов фтора. Следовательно, можно заключить, что, формируя на стадии расплава свое окружение, ионы РЗЭ участвуют в построении структуры стекла. Таким образом, условно можно разделить исследуемые составы на два диапазона, отличающиеся структурой. Это обстоятельство и объясняет принципиально разные по характеру изменения физикохимические свойства.

Перейдем к обсуждению распределения ионов РЗЭ в стеклах состава 5  $Ba(PO_3)_2 \cdot 95 MgCaSrBaAl_2F_{14}$ , активированных TbF<sub>3</sub>.

Концентрационные (по активатору) зависимости интенсивности наведенного оптического и ЭПР поглощения для фторофосфатных стекол 5 Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·95 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub> позволили оценить ту концентрацию активатора, при которой происходит изменение характера локального окружения ионов РЗЭ, а именно (0,005–0,01) мол. % [2]. При превышении 0,01 мол. % TbF<sub>3</sub> замедляется снижение концентрации дырочных центров  $PO_4^{2-}$  с ростом концентрации активатора.

Изучение кинетики распада парамагнитных центров (ПМЦ) в зависимости от концентрации тербия позволило выявить две особые точки [2]. При содержании TbF<sub>3</sub> в диапазоне (0,001–0,01) мол. % распад центров, предположительно  $PO_4^{2-}$ , протекает интенсивно с постепенно снижающейся скоростью, что свидетельствует о кислородном окружении ионов тербия. Однако при превышении концентрации 0,01 мол. % TbF<sub>3</sub> скорость распада центров вновь увеличивается и продолжает расти вплоть до концентрации 0,1 мол. %. Можно предполагать, что при данных концентрациях часть ионов Tb<sup>3+</sup> располагается вблизи фторидных группировок, в этом случае включается механизм рекомбинации электронных центров фторидной матрицы и центров Tb<sup>(3+)+</sup>.

На рис. 4 представлены зависимости изменения плотности и показателя преломления от концентрации вводимого тербия для обсуждаемого состава.



*Рис.* 4. Зависимость плотности и показателя преломления от количества вводимого активатора (TbF<sub>3</sub>)

Из анализа физико-химических свойств следует, что изменение плотности имеет три участка, на которых происходит ее увеличение с последующим быстрым снижением, экстремумы изменения плотности соответствуют концентрациям TbF<sub>3</sub> 0,01, 0,1 и 0,2 мол. %. Видно, что изменение плотности происходит антибатно изменению показателя преломления и молекулярной рефракции (см. рис. 5) в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,2 мол. %. Можно отметить два минимума на концентрационной зависимости рефракции — 0,01 мол. % и 0,1 мол. %. Указанным концентрациям отвечают наиболее плотные структуры (из них стекло, содержащее 0,01 мол. %, имеет более плотную структуру), т. е. при введении малых добавок РЗЭ (менее 0,01 мол. %) ионы попадают в окружение пиро- и ортофосфатных группировок. Когда количество ионов превышает критическую концентрацию, они «удаляются» друг от друга и распределяются в стекла может быть представлена в виде цепей, составленных из октаэдров AIF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, соединенных пирофосфатными мостиками.



*Рис.* 5. Зависимости молекулярной рефракции от концентрации вводимого TbF<sub>3</sub> стекол состава 5Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·95MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>

Остается нерешенной проблема: как распределены фосфатные тетраэдры? В том случае, если они объединяются в фосфатные кластеры, возникает вопрос, как эти кластеры распределены в матрице стекла. Оценка размеров неоднородностей, образующихся в стекле состава 5  $Ba(PO_3)_2$ .95 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, при введении малых добавок ионов активаторов из чисто формальных соображений позволила схематически изобразить структуру стекла следующим образом (см. рис. 6). Данные атомно-силовой микроскопии (ACM) свидетельствуют о том, что размер микронеоднородностей, предположительно фосфатных кластеров, составляет порядка 200 Å (рис. 7).



Рис. 6. Предполагаемая схема формирования фосфатных областей



*Рис.* 7. Фотография поверхности образца состава 5  $Ba(PO_3)_2$ ·95 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>, содержащего 0,1 мол. % TbF<sub>3</sub> по данным ACM

Вторая критическая концентрация соответствует 0,1 мол. % TbF<sub>3</sub>, но сделать какое-либо заключение о структурных перестройках в данной области концентраций не представляется возможным.

Заключение. Корреляция между поведением радиационных дефектов, данными спектрально-люминесцентного анализа и характером изменения физико-химических свойств позволяет утверждать следующее:

• для стекла состава 40 Ва(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·60 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub> существует три концентрационных диапазона изменения содержания ионов Tb<sup>3+</sup> (разделенных

концентрациями 0,01 и 0,1 мол. %), соответствующих составам стекол, существенно отличающихся структурой матрицы. В стеклах, содержащих до 0,1 мол. %, окружение ионов  $\text{Tb}^{3+}$  содержит фосфатные тетраэдры;

• для стекла состава 5 Ва(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·95 MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub> критическими концентрациями являются 0,005–0,01; 0,1 и 0,2 мол. %. Окружение ионов тербия в стеклах, содержащих до 0,005 мол. % активатора, является фосфатным;

• анализ поведения радиационных дефектов является инструментом оценки характера локального окружения активатора для случаев его малых концентраций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бочарова Т. В.* Модель объема захвата свободных носителей во фторофосфатных стеклах, активированных тербием // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 160–173.

2. Бочарова Т. В., Карапетян Г. О., Шелехин Ю. Л. Парамагнитные центры в γ-облученных активированных фосфатных стеклах // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. № 2. С. 233–237.

3. Бочарова Т. В., Власова А. Н., Карапетян Г. О., Курявый В. Г., Миронов А. М., Тагильцева Н. О. Локальное окружение ионов Tb<sup>3+</sup> во фторофосфатных стеклах системы Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — MgCaSrBaAl<sub>2</sub>F<sub>14</sub>// Физика и химия стекла. 2008. Т. 32. № 6 (в печати).

4. Дмитрюк А. В., Карапетян Г. О., Максимов Л. В. Сегрегация активатора и ее спектроскопические следствия // Журнал прикладной спектроскопии. 1975. Т. 22. № 1. С. 153–182.

5. Левенберг В. А., Лунтер С. Г. Свойства стеклообразных метафосфатов редкоземельных элементов // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 6. С. 740–742.

6. Халилев В. Д., Карапетян К. Г., Богданов В. Л., Носырева Е. Б., Януш В. Л. Строение и свойства фторофосфатных стекол на основе усовита // Физика и химия стекла. 1996. Т. 16. № 4. С. 529–533.

7. *Bocharova T., Karapetyan G., Mironov A., Tagil'tseva N.* Spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup> in fluorophosphate glasses // Phosphorus Research Bulletin. 2002. V. 13. P. 87–90.

8. *Stroud J. S.* Color center kinetics in a cerium containing glass // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 7. P. 2442–2450.