

УДК 666.24

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ФОТОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ Ag^0 -ЦЕНТРОВ В ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Дмитрюк А. В., Перминов А. С., Саввина О. Ч.

Изучены спектроскопические свойства активированных серебром фосфатных стекол после воздействия ионизирующего излучения и показано, что изменения их спектроскопических свойств в основном определяются термической и фотохимической конверсией Ag^0 -центров. Высказано предположение о существовании электронной ловушки с максимумом поглощения в районе 330 нм. Приведены дополнительные доказательства в пользу модели центра радиофотолуминесценции, которым является молекулярный ион Ag_2^+ .

Одним из результатов исследований радиационных процессов в конденсированных средах, активированных серебром, является доказательство существования электронного центра Ag^0 , образующегося в результате захвата электрона катионом Ag^+ . Многочисленными экспериментами с использованием метода ЭПР показано, что центр Ag^0 термически и фотохимически нестабилен вследствие конверсии квазиатомарного серебра в другие зарядовые состояния [1-3].

Используя представления о механизме термической конверсии центра Ag^0 , предложенные в [4], авторами [5] высказано предположение, что центр оранжевой люминесценции, возникающий при облучении фосфатных стекол, активированных серебром, есть молекулярный ион Ag_2^+ , образующийся в результате термически активированной реакции



Этот вывод приводит к пересмотру существующих теорий радиофотолуминесценции [6, 7] и требует поэтому всестороннего исследования конверсии Ag^0 -центров спектроскопическими методами.

Целью данной работы является доказательство того, что изменение спектроскопических свойств активированных серебром фосфатных стекол после воздействия ионизирующего излучения в основном определяется термической и фотохимической конверсией Ag^0 -центров.

Объектом исследования служили литиево-алюмофосфатные стекла, активированные серебром. Препаративная часть работы описана в [5]. В этой работе показано, что скорость протекания реакции $Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$ при комнатной температуре можно существенно уменьшить, понизив концентрацию активатора. Полная стабилизация центра Ag^0 достигалась охлаждением образцов до температуры жидкого азота, поэтому нами использовались стекла, содержащие 0.05 мол% Ag_2O по синтезу, а генерация Ag^0 -центров осуществлялась облучением образцов γ -излучением изотопа Co^{60} при температуре жидкого азота. Мощность экспозиционной дозы составляла 25.8 мА/кГ, а поглощенная доза — $4 \cdot 10^3$ Гр. Для предотвращения термической конверсии облучение образцов и измерение спектров наведенного оптического поглощения производились в специально сконструированном оптическом криостате с окнами из радиационно устойчивого кварцевого стекла. Регистрация спектров наведенного поглощения осуществлялась на спектрофотометре СФ-20. Незначительные отклонения толщины образцов и погрешность задания дозы учитывались нор-

мировкой спектров на величину максимума поглощения центров Ag^0 (для активированных образцов) и центров PO_4^{2-} (для неактивированных образцов). Фотообесцвечивание проводилось излучением лампы ДКсШ-150, пропущенным через стеклянный светофильтр для выделения длины волны 365 нм. Нагрев образцов до 300 К производился в криостате со скоростью около 5 °С/мин.

Под действием ионизирующего излучения в неактивированных фосфатных стеклах образуются два парамагнитных центра — ион-радикалы PO_4^{2-} и PO_3^{2-} , детально изученные методом ЭПР [7-9]. Первый из них является дырочным центром, максимум полосы поглощения которого находится на длине волны 520 нм [9] (рис. 1). Второй центр является электронным, полоса оптического поглощения которого пока не обнаружена. При прогреве образцов от 80 К до комнатной температуры наблюдается уменьшение интенсивности полос до-

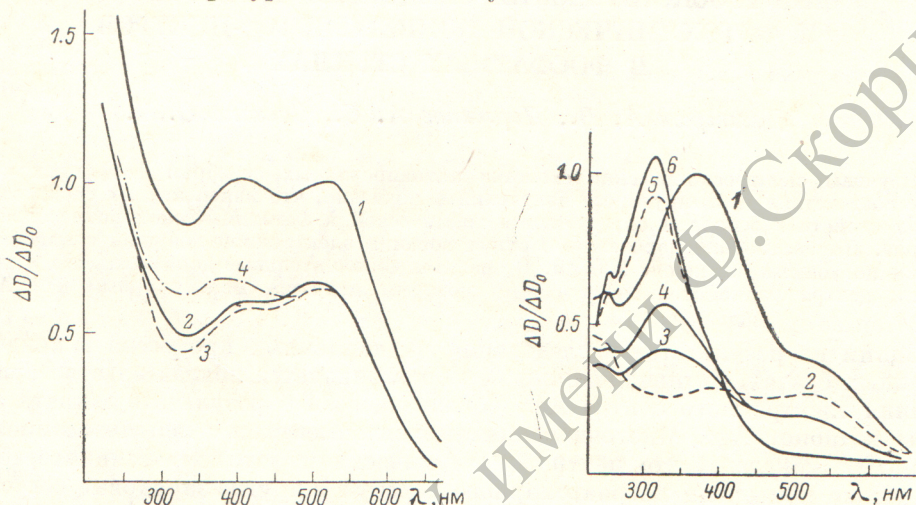


Рис. 1. Спектры наведенного поглощения неактивированного (1, 2, 3) и активированного (4) стекол, облученных до дозы $4 \cdot 10^3$ Гр.

Облучение и регистрация спектров при 80 К. 1 — после облучения, 2 и 4 — фотообесцвечивание при 80 К в течение 30 мин, 3 — прогрев до 300 К. Толщина образцов — 0,5 мм.

Рис. 2. Спектры наведенного оптического поглощения активированных стекол, облученных до дозы $4 \cdot 10^3$ Гр при 80 К.

1 — измерение при 80 К, 2 — (1) после фотообесцвечивания при 80 К в течение 30 мин, 3 — (2) после прогрева до 300 К, 4 — (1) после прогрева до 300 К, 5 — (3) после длительного хранения при 300 К (или двух часов прогрева при 400 К), 6 — (4) после длительного хранения при 300 К (или двух часов прогрева при 400 К). Толщина образцов — 0,5 мм.

полнительного поглощения (ПДП) и незначительная трансформация спектра за счет большего термообесцвечивания ПДП с максимумом на длине волны 410 нм (рис. 1). К таким же изменениям в спектре приводит и фотообесцвечивание при 80 К.

Введение в стекло активатора существенно меняет спектр наведенного поглощения. Как следует из рис. 2, даже при малых концентрациях серебра — 0,05 мол% — наведенное гамма-излучением поглощение обусловлено в основном «серебряными» центрами. При 80 К наибольший вклад в спектр наведенного поглощения дает полоса с максимумом 370 нм, которая принадлежит центру Ag^0 [5]. Наряду с ней в исследованных стеклах наблюдается поглощение центров PO_4^{2-} .

При воздействии УФ излучения с длиной волны 365 нм происходит фотообесцвечивание радиационных центров окраски (РЦО), причем фотохимическая активность полосы поглощения Ag^0 -центра 370 нм значительно превосходит остальные, вследствие чего фотообесцвечивание РЦО в активированных серебром стеклах носит селективный характер. При 80 К фотообесцвечивание РЦО активированных стекол в течение 5 мин приводит к полному разрушению центров Ag^0 (рис. 2), так как при дальнейшем воздействии УФ излучения в течение 10, 15 и 30 мин соответственно форма спектра наведенного поглощения не меняется и незначительно отличается от спектра РЦО неактивированной

фосфатной матрицы. Экспериментально было получено совпадение кинетик фотообесцвечивания центров PO_4^{2-} для активированных и неактивированных стекол, и поэтому мы пришли к выводу, что электроны, появившиеся в результате фотоионизации центров Ag^0 , не рекомбинируют с дырочными центрами PO_4^{2-} , а локализуются на электронных ловушках.

При повышении температуры от 80 до 300 К электроны термализуются и, как будет показано ниже, по-видимому, снова захватываются катионами Ag^+ . Сравнивая спектры наведенного оптического поглощения неактивированных и активированных стекол после получасовой засветки УФ излучением (рис. 1), можно предположить, что полоса поглощения упомянутых электронных центров захвата находится в области 330 нм. Полученные результаты позволяют заключить, что основным эффектом, определяющим изменение спектров наведенного оптического поглощения при фотообесцвечивании РЦО в стеклах, активированных серебром, при 80 К является фотоионизация Ag^0 -центров.

Прогрев активированных стекол от 80 до 300 К приводит к кардинальной перестройке спектров наведенного поглощения и сопровождается интенсивной голубой термолюминесценцией, которая не наблюдается в неактивированных стек-

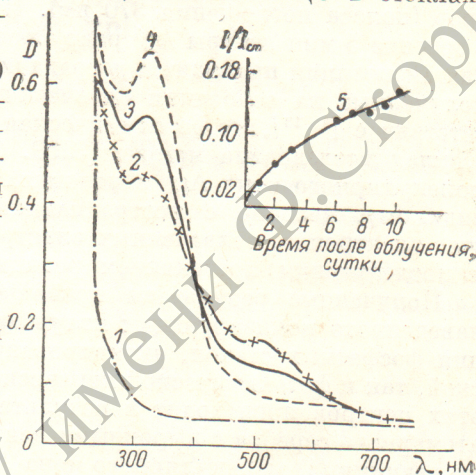


Рис. 3. Спектры оптического поглощения активированных стекол, облученных при комнатной температуре до дозы $3 \cdot 10^3$ Гр.

1 — необлученное стекло, 2 — непосредственно после облучения, 3 — через 8 дней после облучения, 4 — через 17 дней после облучения, 5 — кинетика «созревания» радиофотолюминесценции. Толщина образцов — 1 мм.

лах. Последний результат объясняется, по-нашему мнению, рекомбинацией дырочного центра PO_4^{2-} с электронным центром Ag^0 и образованием катиона Ag^+ в возбужденном состоянии. Максимум спектра фотолюминесценции Ag^+ в фосфатных стеклах расположен в синей области спектра [10]. Предложенная схема термолюминесценции основана на том, что при использованных условиях эксперимента реализуются следующие парамагнитные центры: Ag^0 , PO_4^{2-} , PO_3^- [5], причем изменения концентраций центров Ag^0 и PO_4^{2-} во времени коррелируют [11].

Рекомбинация Ag^0 -центров является не единственным каналом их «гибели», так как термическая конверсия центра Ag^0 приводит также к образованию молекулярного иона Ag_2^+ [4, 5], максимум спектра поглощения которого находится на длине волны 315 нм [12] (рис. 2). Дальнейший рост полосы поглощения молекулярного иона при комнатной температуре связан с протеканием реакции (1), которая завершается при прогреве образцов в течение двух часов при 400 К.

Как видно из рис. 2, полоса поглощения молекулярного иона Ag_2^+ после стабилизации радиационных центров окраски превалирует над остальными полосами дополнительного поглощения. Отсюда следует вывод, что спектры наведенного ионизирующим излучением поглощения в фосфатных стеклах, активированных серебром, в основном определяются термической конверсией Ag^0 -центров.

Необходимо отметить, что в данной работе, как и в [5], наблюдалась корреляция между интенсивностями полосы поглощения молекулярного иона Ag_2^+ и радиофотолюминесценции, возбуждаемой светом с длиной волны 365 нм (рис. 3). Точное сопоставление интенсивности радиофотолюминесценции и величины максимума оптического поглощения центра Ag_2^+ затруднено, так как в указанной спектральной области расположены широкие полосы поглощения центров Ag^0 (370 нм), Ag_2^+ (280 нм) [12] и предполагаемой электронной ловушки (330 нм).

При прогреве стекол, подвергавшихся фотообесцвечиванию, можно было рассчитывать на отсутствие полос поглощения молекулярного иона Ag_2^+ , так как центры Ag^0 , идущие на его образование в соответствии с реакцией (1), разрушены. Однако в фотообесцвеченных при 80 К стеклах после прогрева до комнатной температуры также наблюдается полоса поглощения Ag_2^+ , интенсивность которой приблизительно в 2 раза меньше по сравнению с образцами, не подвергавшимися воздействию УФ излучения. Ту же величину дает и отношение интенсивностей радиофотолюминесценции сразу после прогрева образцов. Полученный результат является дополнительным подтверждением того, что центр оранжевой радиофотолюминесценции в фосфатных стеклах, активированных серебром, есть молекулярный ион Ag_2^+ . Заметим, что фотохимическая устойчивость центров Ag_2^+ в фосфатных стеклах, определяемая по изменению интенсивности полосы поглощения 315 нм, существенно выше, чем у Ag^0 -центров (полоса поглощения 370 нм). При экспозиции ультрафиолетовым светом в течение 5 мин центры Ag^0 разрушаются полностью, в то время как 30-минутная экспозиция приводит к деградации не более 9 % центров Ag_2^+ . Эти данные, полученные на основании оптических измерений находятся в хорошем соответствии с [5, 13], где фотохимическая конверсия центров Ag^0 , Ag_2^+ в фосфатных стеклах исследована методом ЭПР. Образование при комнатной температуре молекулярного иона Ag_2^+ в условиях полной фотоионизации центров Ag^0 , по видимому, связано с пострadiационным восстановлением катионов Ag^+ за счет электронов, захваченных электронными ловушками стеклянной матрицы, и последующим протеканием реакции (1).

Полученные результаты приводят к выводу, что изменения в спектрах наведенного ионизирующим излучением поглощения и радиофотолюминесценции фосфатных стекол, активированных серебром, обусловлены как термической, так и фотохимической конверсией центров Ag^0 . Уменьшение концентрации этих центров происходит в результате двух процессов: рекомбинации квазиатомарного серебра с дырочными центрами фосфатной матрицы и образованием по реакции (1) молекулярного иона Ag_2^+ , который является центром оранжевой радиофотолюминесценции.

Литература

- [1] Трухин М. И. — Препринт ЛИЯФ № 774. Л., 1982.
- [2] Трухин М. И. — Препринт ЛИЯФ № 784. Л., 1982.
- [3] Трухин М. И. — Препринт ЛИЯФ № 832. Л., 1983.
- [4] Житников Р. А., Черегуд Д. П. — ФТТ, 1975, т. 17, в. 6, с. 1655—1661.
- [5] Вильчинская Н. Н., Дмитриук А. В., Игнатъев Е. Г., Петровский Г. Т., Саввина О. Ч. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 3, с. 825—830.
- [6] Веcker К. — Atomic Energy Review, 1967, v. 5, N 1, p. 43—95.
- [7] Yokota R., Imagawa H. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 23, N 5, p. 1038—1048.
- [8] Rishay A. — Non-Cryst. Sol., 1970, v. 3, p. 54—114.
- [9] Вильчинская Н. Н., Дмитриук А. В., Игнатъев Е. Г., Карапетян Г. О., Петровский Г. Т. — ДАН СССР, 1984, т. 274, № 5, с. 1117—1119.
- [10] Бондаренко Е. Г., Кабанов В. О., Януш О. В. — Физика и химия стекла, 1984, т. 10, № 1, с. 16—23.
- [11] Дмитриук А. В., Карапетян Г. О., Ящуржинская О. А. — Всесоюз. конф. по магнитному резонансу в конденсированных средах: Тез. докл. Казань, 1984, с. 160.
- [12] Feldmann T., Treinin A. — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 8, p. 2754—2758.
- [13] Житников Р. А., Мельников Н. Н. — ФТТ, 1968, т. 10, № 1, с. 107—119.

Поступило в Редакцию 18 июня 1985 г.