

© Зацепин А. Ф.*, Зацепин Д. А.***, Соломонов В. И.***, Гусева В. Б.*, Чолах С. О.*

ИМПУЛЬСНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДВУЩЕЛОЧНЫХ НАТРИЕВОКАЛИЕВЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

* Уральский государственный технический университет, Россия, 620002,
Екатеринбург

** Институт физики металлов УрО РАН, Россия, 620219, Екатеринбург

*** Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург

Методом импульсной катодолюминесценции исследуются щелочно-силикатные стекла переменного состава с эквимолекулярной заменой ионов натрия и калия: $22x\text{Na}_2\text{O} \cdot 22(1-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$. Обнаружено взаимодействие локализованных электронных состояний с двумя типами колебаний – поляризационными колебаниями кремнекислородной сетки с частотой $\nu_0 = 820 \text{ см}^{-1}$ и деформационными колебаниями подрешетки модификаторов. В областях с малой концентрацией одного из щелочных компонентов ($x < 0.1$) зафиксированы две частоты деформационных колебаний, одна из которых совпадает с частотой аналогичных колебаний в однощелочной системе, содержащей Na (530 см^{-1}), а вторая – однощелочной системе с K (520 см^{-1}). При больших значениях x (в интервале ~ 0.14 – 0.86) обнаружены деформационные колебания катионной подрешетки с частотой 420 см^{-1} , что может быть интерпретировано как люминесцентный аналог эффекта двух щелочей (полищелочного эффекта).

Введение. Широкое применение стеклообразных и аморфных материалов в таких наукоемких областях, как промышленная оптика, микроэлектроника, лазерная и волоконная техника, разработка радиационных технологий, требует детального знания свойств электронной подсистемы, определяющих комплекс электронно-оптических характеристик материала. Электронный спектр в свою очередь существенным образом зависит от атомной структуры вещества как вследствие статических эффектов, связанных со степенью неупорядоченности либо с наличием микро- и наноразмерных гетерогенных областей, так и благодаря динамическим процессам, обусловленным взаимодействием электронной подсистемы с колебаниями атомов решетки стекла [1, 2].

Известно, что в силикатных стеклах сложного состава, содержащих одновременно несколько типов ионов-модификаторов в кремнекислородном каркасе, возможно наблюдение «полищелочного» эффекта, состоящего в неаддитивных изменениях зависимостей «состав–свойство». Такой эффект наблюдается для целого ряда макроскопических свойств, преимущественно связанных с транспортными явлениями, – диффузией, ионной электропроводностью, газопроницаемостью и т. п. [3–9]. В этой связи представляет интерес исследование возможного существования подобных неаддитивных эффектов в электронных и оптических свойствах стекол.

Ранее в [10, 11] методом импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) был исследован ряд щелочно-силикатных стекол, содержащих в составе один тип щелочного катиона. В спектрах ИКЛ наблюдались две разновидности люминесцирующих L -центров (квазимолекулярных комплексов $O\equiv Si-O^{\cdot-} \dots Me^+$), обусловленных пространственно-неоднородным распределением щелочных модификаторов в стекломатрице. Кроме L_1 -центра, доминирующего в неупорядоченных щелочных силикатных матрицах, регистрируется полоса свечения L_2 -центра, обладающего более упорядоченной структурой ближайшего окружения [10–12]. Возникновение тонкой структуры ИКЛ-спектров L_1 -центра интерпретировано как проявление электронно-колебательных взаимодействий двух типов – вибронных ($\nu_0 = 820 \text{ см}^{-1}$) и электрон-фононных с частотами $\nu_1(\text{Li-стекло}) = 640 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1(\text{Na-стекло}) = 530 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1(\text{K-стекло}) = 520 \text{ см}^{-1}$ [10, 11]. Обнаруженная зависимость частот фононных мод, участвующих в формировании колебательной структуры спектров люминесценции однощелочных стекол, от вида катиона позволяет предположить, что в полищелочных системах люминесцентные свойства L -центров (локализованных электронных состояний) могут оказаться достаточно чувствительными к одновременному присутствию нескольких типов модификаторов и их концентрации.

Цель данной работы состояла в установлении возможности проявления аналога «двушелочного» эффекта в спектрально-люминесцентных характеристиках силикатных стекол, содержащих в составе катионы-модификаторы двух типов, посредством регистрации и изучения колебательной структуры спектров импульсной катодолюминесценции.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследований использовались модельные силикатные стекла переменного состава с эквимолекулярной заменой ионов натрия и калия: $22x\text{Na}_2\text{O} \cdot 22(1-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ ($x = 0.00, 0.05, 0.09, 0.14, 0.20, 0.27, 0.41, 0.50, 0.59, 0.73, 0.80, 0.86, 0.91, 0.95, 1.00$). Исследованные образцы представляли собой оптически прозрачные пластины толщиной 2–4 мм, изготовленные плавлением соответствующих реактивов в корундовых тиглях при температуре 1450 °С с последующей закалкой и отжигом при 400 °С на протяжении 2 ч. Буферная добавка 3 мол. % СаО вводилась для повышения химической стойкости стекол и не влияла на их спектрально-люминесцентные свойства [13, 14]. Основная примесь – оксид железа ($\approx 10^{-2} - 10^{-4}$ мас. %).

Для исследования методом ИКЛ образцы возбуждались электронным пучком (энергия электронов 180 кэВ, плотность тока 700 А/см², длительность импульса 2 нс) от малогабаритного ускорителя РАДАН-220 [15, 16]. Спектр люминесценции шириной 150 нм на выходе дифракционного полихроматора регистрировался 512-элементной ПЗС-линейкой, адаптированной с компьютером. Абсолютная погрешность измерения длин волн составляла 0.4 нм. Ширина аппаратной функции в спектральной области 25 000–28 000 см⁻¹ составляла 60 см⁻¹. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась в диапазоне 350–650 нм. Регистрировался интегральный по времени спектр люминесценции

$$I(\lambda) = \int_0^{t_{\phi}} I(\lambda, t) \cdot dt, \quad (1)$$

где нижний предел интегрирования соответствовал начальному моменту облучения образца электронным пучком, верхний – экспозиции фотоприемника (t_{ϕ}). Регистрация спектра проводилась в двух режимах: $t_{\phi} = 200$ мс (I); $t_{\phi} = 1 \div 20\ 000$ мкс (II) .

В первом режиме регистрировался интегральный спектр всего импульса излучения, а спектральная информация усреднялась по 16 импульсам излучения. Во втором режиме регистрировался спектр ближнего послесвечения единичных импульсов излучения. В обоих случаях синхронизация запуска ускорителя осуществлялась по импульсу запуска фотоприемника.

При прохождении электронного пучка сквозь воздух наблюдался линейчатый спектр излучения атмосферных газов преимущественно в области 400–550 нм. Интенсивность наиболее сильных линий была более чем на два порядка меньше интенсивности люминесценции стекол. Перед измерениями спектр свечения атмосферных газов записывался как фон и затем автоматически вычитался из измеренного спектра люминесценции стекол.

За один импульс электронного пучка температура всего облучаемого образца повышалась на 0.05 °С, а его непосредственно облучаемой зоны не более чем на $(1-10)$ °С. Поэтому испарение атомов (ионов) образца не имело места, что подтверждалось отсутствием в спектре свечения линий атомов и ионов, входящих в состав стекол.

Результаты эксперимента. На рис. 1 представлены примеры спектров модельных щелочно-силикатных стекол переменного состава с эквимолекулярной заменой ионов натрия и калия. Спектры, полученные в режиме I (интегральные по всему времени излучения спектры ИКЛ), как и в [1, 2], содержат две широкие перекрывающиеся полосы с максимумами при 345–357 нм (3.5 эВ) и 402 нм (3.1 эВ), энергетическое положение которых соответствует области свечения L -центров, обусловленного электронными переходами в собственных локализованных состояниях стекла. Согласно данным [2], полоса 3.5 эВ со-

ответствует L_1 -центрам, существующим в неупорядоченных щелочно-силикатных матрицах. Спектральные характеристики полосы 3.1 эВ совпадают с фотолюминесцентными параметрами L_2 -центра, представляющего собой разновидность L -центров с более упорядоченной структурой ближайшего окружения [2, 12]. Природа третьей полосы, наблюдаемой в области 500 нм (2.5 эВ), неизвестна и нуждается в отдельном обсуждении. Значительная ширина люминесцентных полос может быть обусловлена локальной неоднородностью структуры материала, приводящей к отличиям в люминесцентных характеристиках центров.

Спектры люминесценции, измеренные в режиме П в двухщелочных системах, также обнаруживают ряд закономерностей, которые аналогичны таковым в монощелочных стеклах. Так, тонкая структура (как и в монощелочных стеклах) проявляется в диапазоне 340–400 нм (рис. 1). Быстрое затухание отдельных линий и перераспределение интенсивностей в спектре тонкой структуры, скорее всего, обусловлено релаксационным взаимодействием электронной подсистемы с колебаниями решетки. Анализ спектров, проводимый с привлечением данных о временной релаксации сигналов (рис. 2), позволил выделить в смешанно-щелочных стеклах уже известную группу линий с $\nu_0 = 820\text{см}^{-1}$ (рис. 3). Вместе с тем в смешанных системах существуют и некоторые специфические особенности. В частности, группы линий с частотами ν_1 , присущими монощелочным системам, регистрируются в спектрах исследуемых образцов лишь при малых степенях замещения одного из щелочных модификаторов Na_2O или K_2O ($x = 0.05\text{--}0.09$) (рис. 4). Для больших степеней замещения (при варьировании x в пределах 0.14–0.86) эти группы линий практически исчезают, но проявляется новая серия линий с $\nu_2 = 420\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, 4). Трансформация колебательных мод и изменение частот колебаний наиболее выражены в окрестности $x = 0.50$, т.е. именно при таком значении параметра замещения, когда в макро-

скопических свойствах щелочно-силикатных стекол вследствие двушелочного эффекта наблюдается экстремум [3–9, 17].

Обсуждение результатов. Результаты, полученные при изучении спектров ИКЛ двушелочных стекол, как и в случае одношелочных стекол, указывают на существование в их структуре L -центров двух типов с различной степенью локального упорядочения [12]. Для одиночного электронного импульса возбуждения тонкую структуру L_1 -центра в режиме ближнего послесвечения по аналогии с [10] можно отнести к взаимодействию излучательного электронного перехода с локализованными колебаниями немостикового кислорода ($\nu_0 = 820 \text{ см}^{-1}$). Частотные интервалы $\nu_1 = 520 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_1 = 530 \text{ см}^{-1}$), $\nu_2 = 420 \text{ см}^{-1}$ следует интерпретировать как проявление электрон-фононного взаимодействия с участием деформационными колебаний подрешетки модификаторов [11].

Одновременное наблюдение в области малых концентраций одного из двух щелочных оксидов ($x = 0.05\text{--}0.09$) колебательных частот $\nu_1 = 530 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_1 = 520 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4), совпадающих с частотами фононных мод для L_1 -центров в одношелочных стеклах, указывает на сосуществование в двушелочных системах двух типов изолированных центров люминесценции: $L_1(\text{Na})$ и $L_1(\text{K})$, которые не испытывают заметного влияния катионов различных типов. В рамках подобных представлений соответствующая полоса интегрального спектра является «суперпозицией» свечения разнотипных дискретных одношелочных $L_1(\text{Me}^+)$ -центров ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$), а индивидуальность колебательных частот в тонкой структуре ИКЛ-спектров обусловлена особенностями электронно-колебательных взаимодействий конкретного одношелочного центра. Следует отметить, что указанный «эффект малых добавок» может иметь место не только в тонкой структуре ИКЛ-спектров, но и в концентрационных зависимостях времен жизни возбужденных состояний L -центров [18].

При больших степенях замещения $x = 0.14-0.86$ вследствие высоких концентраций обоих разнотипных щелочных оксидов в аморфной матрице возможна реализация сильного ион-ионного ($\text{Na}^+ \dots \text{K}^+$) взаимодействия, приводящего к неаддитивному изменению ряда физических свойств стекла, в том числе колебательного и электронного спектров. Действительно, при соизмеримых концентрациях разных щелочных катионов вместо двух «изолированных» колебаний с частотами $\nu_1(\text{Na})$ и $\nu_1(\text{K})$ тонкая структура спектра люминесценции содержит новую частоту $\nu_2(\text{Na, K})$ (рис. 3, 4). Данная частота ν_2 не совпадает ни с одной из частот ν_1 «однощелочных» фононных мод и не может быть получена простым суммированием этих частот. Анализ показывает, что в этом случае не выполняются законы сохранения энергии и импульса и, следовательно, нельзя говорить об одновременном взаимодействии двух нормальных мод, соответствующих колебаниям катионов определенного типа.

Возникновение тонкой структуры L_1 -центра в однощелочных стеклах ранее было интерпретировано как взаимодействие решеточных фононов с электронным переходом между s -орбиталями щелочного иона и $2p$ -состояниями немостикового кислорода [10, 11]. Исходя из традиционной модели L_1 -центра, включающей лишь один щелочной ион ($\text{O} \equiv \text{Si} - \text{O}^- \dots \text{Me}^+$), наиболее логичным было бы ожидать при значительных концентрациях второго щелочного оксида сохранения спектральной картины, характерной для «эффекта малых добавок» (рис. 4). Наблюдаемое исчезновение в тонкой структуре двух изолированных мод с одновременным возникновением новой «смешанной» моды (рис. 3, 4), может быть объяснено на основе расширенной модели L -центра [12].

Согласно [12], L -центры представляют собой кластерные группировки, состоящие из нескольких щелочных катионов-модификаторов, расположенных вблизи группы $\text{O} \equiv \text{Si} - \text{O}^- \dots \text{Me}^+$, т. е. соответствующий фрагмент может быть обозначен как $\text{O} \equiv \text{Si} - \text{O}^- \dots n\text{Me}^+$, где $n > 1$. Для двущелочных стекол при $x = 0.14-0.86$ в ближнем окру-

жении немостикового кислорода с большой вероятностью должны находиться катионы разных сортов. В этом случае L -центр может быть представлен условной формулой $O\equiv Si-O^{\cdot-} \dots (nMe_1^+/mMe_2^+)$. Соответствующие таким центрам линии тонкой структуры ИКЛ-спектров в двушелочных стеклах будут обусловлены электронным переходом между $2p$ -состояниями немостикового атома кислорода и электронным состоянием, образованным при смешивании s -орбиталей разнотипных щелочных катионов.

Наличие в тонкой структуре спектров люминесценции стекол с $x = 0.14-0.86$ единственной фононной моды, частота которой не совпадает с частотами колебаний в однощелочных системах, свидетельствует об отсутствии взаимодействия излучательного электронного перехода с исходными «однощелочными» модами, а также об отсутствии смешивания исходных мод, пропорционального степени замещения щелочных катионов. Неаддитивный характер взаимодействия электронных переходов L_1 -центра с колебаниями модификаторов в указанной области может рассматриваться как проявление люминесцентного эффекта, аналогичного «традиционному» эффекту двух щелочей и обусловленного неаддитивными изменениями макроскопических свойств и структуры стекол в присутствии значительного количества второго щелочного оксида [3–9, 17].

Таким образом, расширенная модель полищелочного L_1 -центра позволяет непротиворечиво объяснить возникновение «смешанных» колебательных мод в спектрах импульсной катодолюминесценции и их проявление в электронно-колебательных взаимодействиях с участием электронных состояний хвостов энергетических зон.

Заключение. При исследовании колебательной структуры спектров импульсной катодолюминесценции в щелочно-силикатных стеклах переменного состава $22xNa_2O \cdot 22(1-x)K_2O \cdot 3CaO \cdot 75SiO_2$ обнаружен люминесцентный аналог эффекта двух щелочей, имеющий место при больших значениях x ($\sim 0.14-0.86$) и проявляющийся в обра-

зовании «смешанных» колебательных мод. Основные закономерности данного эффекта могут быть объяснены в рамках модифицированной модели L -центра ($O\equiv Si-O^-\dots(nMe_1^+/mMe_2^+)$), учитывающей взаимодействие немостикового атома кислорода с несколькими ближайшими катионами-модификаторами. В областях малых концентраций второго щелочного оксида реализуется «эффект малых добавок», заключающийся в сохранении «индивидуальности» колебательных мод, характерных для однощелочных стекол.

Полученные результаты демонстрируют на примере люминесцирующих L -центров существенное влияние состава и атомной структуры щелочно-силикатных стекол на свойства электронной подсистемы. Совокупность полученных данных дает основание полагать, что при разработке прецизионных стеклообразных сред тонкая структура спектров импульсной катодолюминесценции может быть использована для оценки качества оптических материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобразования-CRDF (Annex BF4M05, EK-005-X2[REC-005], BRHE 2004 post-doctoral fellowship award Y2-EP-05-11), а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-02-16448).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. *Mott N. F., Davis E. A.* Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford: Clarendon Press, 1979.
2. *Вайнштейн И. А., Зацепин А.Ф., Кортюв В. С.* Особенности проявления правила Урбаха в стеклообразных материалах // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 1. С. 85–89.
3. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970.

4. *Закус Ю. Р.* Обобщенная модель эффекта двух щелочей и его аналогов // Физ. и хим. стекла. 1984. Т. 10. № 6. С. 676–682.
5. *Bunde A., Ingram M. D., Maas P., Ngai K. L.* Diffusion with memory: A model for mixed alkali effects in vitreous ionic conductors // J. Phys. A: Math. Gen. 1991. N 24. P. 881–886.
6. *Gan Fuxi.* Optical and spectroscopic properties of glass. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
7. *Maas P., Bunde A., Ingram M. D.* Ion transport anomalies in glasses // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 20. P. 3064–3067.
8. *Werner Vogel.* Classical theories of glass structures // Glass chemistry. Berlin: Springer-Verlag, Heidelberg, 1994.
9. *Day D. E.* Mixed alkali glasses – their properties and uses // J. Non-Crystalline Solids. 1976. V. 21. P. 343–349.
10. *Зацепин Д. А., Зацепин А. Ф., Соломонов В. И., Чолах С. О.* Импульсная катодолюминесценция и колебательная структура локализованных электронных состояний в щелочно-силикатных стеклах // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 5. С. 544–552.
11. *Zatsepin D. A., Zatsepin A. F., Solomonov V. I., Cholakh S. O.* Vibrational structure of electronic states in alkali-silicate glasses // Phys. Status. Solidi (C). 2004. V. 1. N 11. P. 2912–2915.
12. *Trukhin A. N.* Localized states in wide-gap glasses. Comparison with relevant crystals // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 189. P. 1–15.
13. *Трухин А. Н., Толстой М. Н., Глебов Л. Б., Савельев В. Л.* Локализованные электронные возбуждения в чистых натриевосиликатных стеклах // Физика и химия стеклообразующих систем. Рига: ЛГУ им. Стучки, 1980.
14. *Lokota R.* Colour centers in alkali silicate glasses containing alkaline earth ions // Phys. Rev. 1956. V. 1. N 2. P. 520–525.

15. Загулов Ф. Я., Котов А. С., Шпак И. Г. и др. Приборы и техника эксперимента. 1989. № 2. P. 146–149.
16. Mesyats G. A., Shpak V. G., Yalandin M. I., Shunailov S. A. Compact RADAN electron accelerators for testing new radiation technologies and sterilization // Radiat. Phys.Chem. 1992. V. 46. N 4. P. 489–492.
17. Maas P. Towards a theory for the mixed alkali effect in glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1999. V. 255. N 1. P. 35–42.
18. Zatsepin D. A., Michailov S. G., Solomonov V. I., Shchapova J. V. Pulsed cathode luminescence of glasses // Proc. XVII International Congress on Glass. China. 1995. V. 3. P. 585–589.

Подписи к рисункам

Зацепин, ФХС, 277

Рис. 1. ИКЛ-спектры натриевокалиевых стекол в импульсно-периодическом режиме регистрации при содержании щелочных катионов x : 0.41 (*a*) и 0.59 (*б*).

Для сравнения показана тонкая структура спектра в моноимпульсном режиме.

Рис. 2. Эволюция тонкой структуры ИКЛ-спектров натриевокалиевых стекол состава $22x\text{Na}_2\text{O}\cdot 22(1-x)\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 75\text{SiO}_2$ при $x = 0.2$ после окончания электронного импульса.

Временной шаг – 1 мкс. Моноимпульсный режим облучения. Цифры у кривых – время релаксации сигналов (мкс).

Рис. 3. Тонкая структура ИКЛ-спектров натриевокалиевых стекол состава $22x\text{Na}_2\text{O}\cdot 22(1-x)\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 75\text{SiO}_2$ в моноимпульсном режиме регистрации при x : 0.2 (*a*) и 0.8 (*б*).

Время после окончания электронного импульса 2 мкс.

Рис. 4. Зависимость частотных интервалов ν_0 , ν_1 и ν_2 , наблюдаемых в тонкой структуре спектров импульсной катодолюминесценции натриевокалиевых стекол, от содержания щелочных оксидов (x).

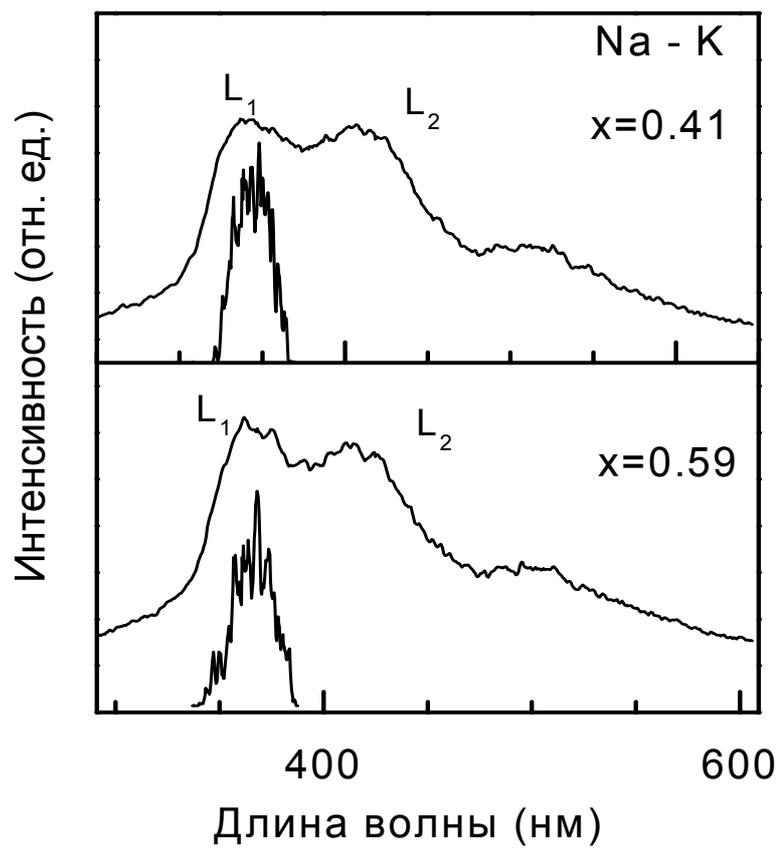


Рис. 1.

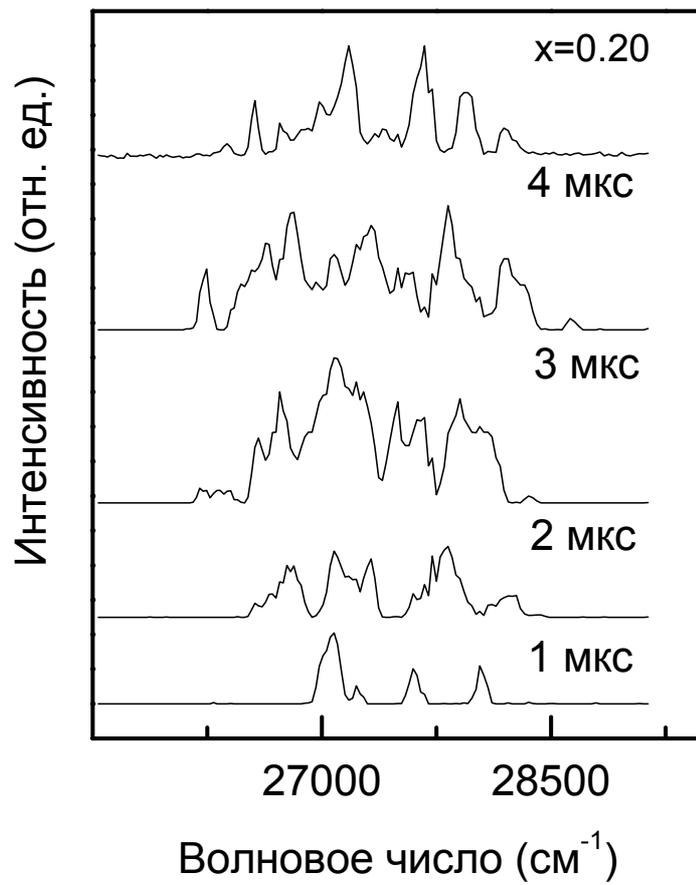


Рис.2.

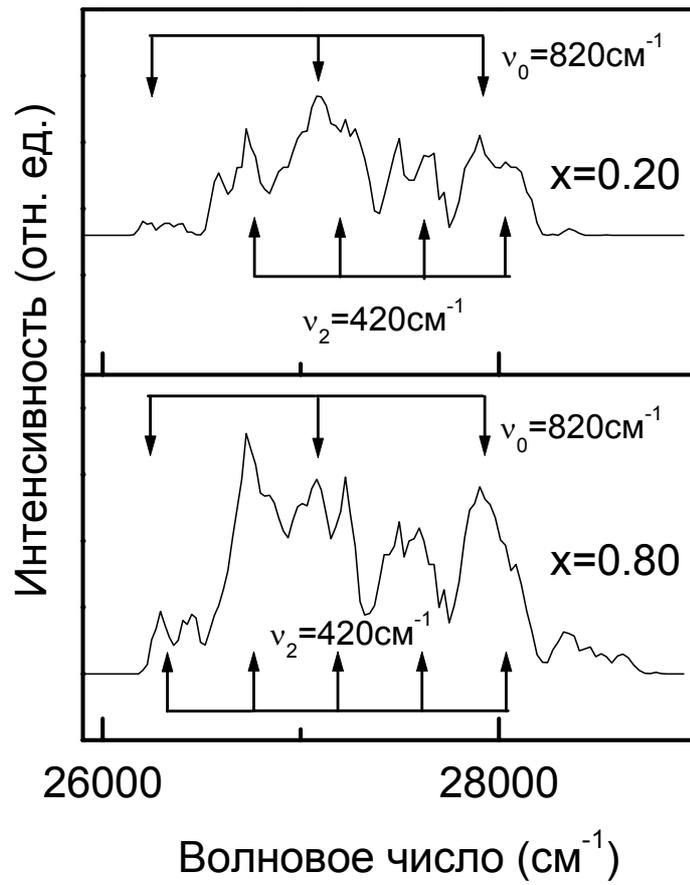


Рис.3.

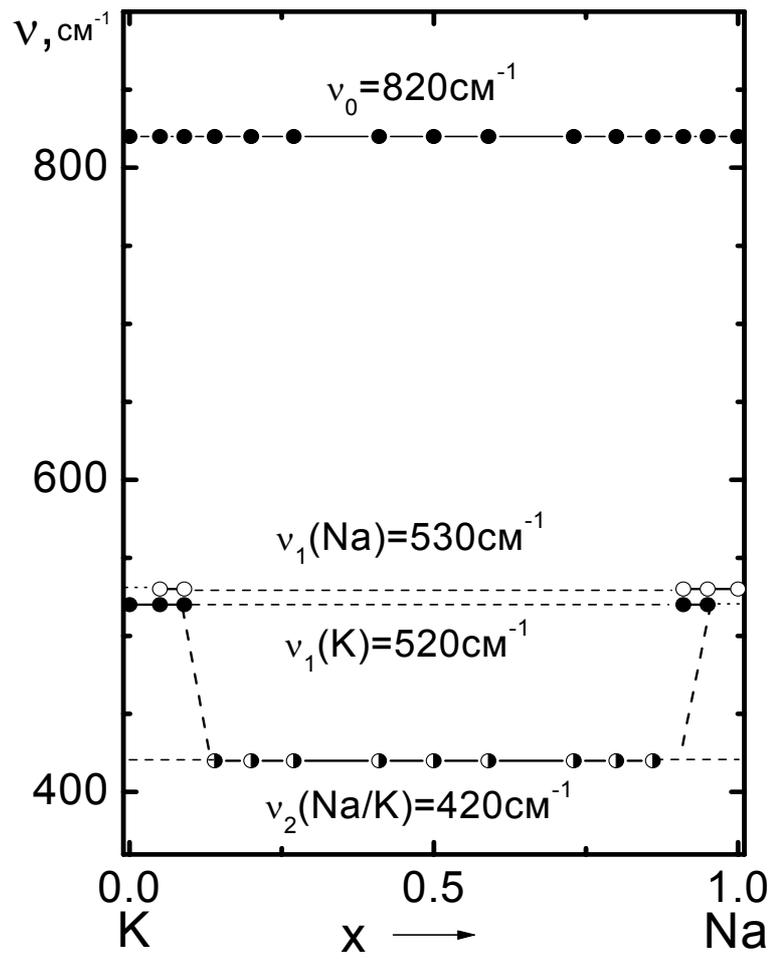


Рис. 4.