

---

---

## СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Nd}^{3+}$ -ДОПИРОВАННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

© 2022 г. Е. В. Мальчукова<sup>1, \*</sup>, Н. Г. Тюрнина<sup>2</sup>, Е. И. Теруков<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199155 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”  
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

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

Поступила в редакцию 26.07.21 г.

После доработки 05.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Исследована взаимосвязь между оптическими свойствами и структурными изменениями алюмоборосиликатного (АБС) стекла, допированного ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Проведен анализ спектров люминесценции и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в зависимости от концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и дозы облучения. Обнаружены вариации формы полосы излучения, соответствующей переходу  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  и соотношения его штарковских компонент как при увеличении концентрации допанта, так и при увеличении дозы облучения. Анализ спектров ЭПР в области радиационных дефектов боросиликатной матрицы ( $g \sim 2$ ), измеренных при температуре гелия, выявил модификации сигнала парамагнитной активности, приписываемой этим дефектам. Обнаружено отсутствие структуры полосы ЭПР, за которую ответственны бор–кислород–дырочные центры (ВОНС) боросиликатного стекла. Также наблюдалась зависимость формы и положения этого сигнала от концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Полученные результаты согласуются с наличием различных локальных окружений иона  $\text{Nd}^{3+}$  в структуре многокомпонентного боросиликатного стекла.

**Ключевые слова:** алюмоборосиликатное стекло, редкоземельные элементы, оксид неодима, спектры люминесценции, электронный парамагнитный резонанс

**DOI:** 10.31857/S0132665121060226

### ВВЕДЕНИЕ

Стекла, допированные редкоземельными (РЗ) элементами, представляют особый интерес во многих технических областях: оптоволоконная связь (волоконные световоды и оптические усилители), удаленные химические датчики и твердотельные лазеры для медицинских приложений [1–4]. Известно, что на спектроскопическое поведение РЗ ионов сильно влияет их локальное окружение и распределение в матрице стекла [5]. Взаимосвязь между структурой основной матрицы и свойствами допирующихся ионов важна для различных технических применений. Ионы РЗ элементов используются в качестве примесей в стеклах в основном по двум причинам. Во-первых, их четко определенные и легко детектируемые энергетические уровни могут служить в качестве структурных зондов для окружающей среды, в которой находится РЗ допант, и, во-вторых, модификации структуры уровней энергии РЗ ионов (а значит, и их по-

площательной и излучательной способности), связанные со стекломатрицей, могут привести к интересным приложениям. Электронные спектры РЗ ионов изучались ранее, величины оптических зон запрещенных энергий для различных стекол были оценены в [6]. Спектроскопическое поведение иона  $\text{Nd}^{3+}$  в оксидных стеклах, а именно в натрий-боросиликатных [7] и алюмоборосиликатных [8] матрицах, изучено детально. Установление связи между оптическими характеристиками иона  $\text{Nd}^{3+}$ , как допирующей примеси, с изменениями в структуре алюмоборосиликатного стекла может быть интересно в связи с применением данных матриц как в качестве материалов для оптоэлектроники и LED-технологий, так и в качестве матриц для иммобилизации ядерных отходов [9–11].

Таким образом, цель данного исследования — комплексный анализ оптических и структурных характеристик 5-и компонентного алюмоборосиликатного стекла, с различным содержанием оксида неодима, подвергнутого ионизирующему облучению ( $\beta$ -радиация).

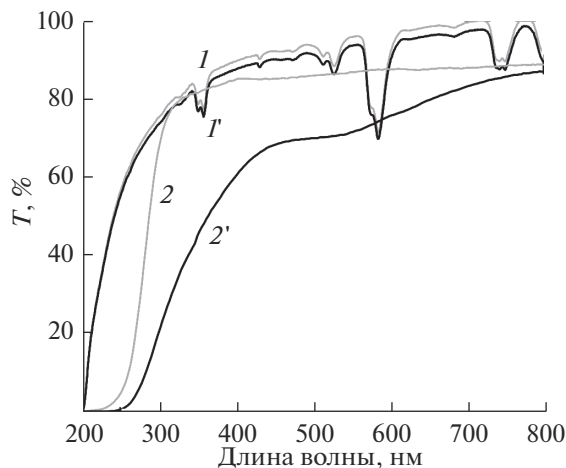
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный состав стекломатрицы (мол. %):  $59.77\text{SiO}_2$ ,  $4.00\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $22.41\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $12.12\text{Na}_2\text{O}$ ,  $1.70\text{ZrO}_2$  был допирован оксидом неодима ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) в следующих количествах: 0.1, 0.2, 0.6 и 1.0 (мол. %). Стекла были получены путем плавления смеси порошков при температуре  $1500^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере печи. Методика синтеза подробно изложен в работах [9–11]. Смесь сначала нагревали при  $750^\circ\text{C}$  в течение 10 ч на воздухе, плавил при  $1500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. И отливали на медную пластину. Перед резкой стекло отжигали при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 1–2 ч для удаления внутренних напряжений. Каждый образец был отполирован до толщины  $0.56 \pm 0.05$  мм на ручном шлифовальном круге, в качестве абразива использовался карбид кремния, имеющий средний размер зерна 10 мкм (1000 зернистости). Облучение стекол проводилось электронами с энергией 2.5 МэВ (14 мкА), генерируемыми ускорителем Ван де Граафа (LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France). Температура образца во время облучения поддерживалась около  $50^\circ\text{C}$  с помощью охлаждения держателя образца водой. Используемая толщина позволяет получать однородное облучение по всему объему стекла. Доза облучения составляла до  $4 \times 10^9$  Гр. Спектры оптического пропускания измеряли на спектрофотометре Agilent Varian Cary 5000 с шагом 1 нм в диапазоне от 200 до 1500 нм. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на EMX Bruker спектрометре при комнатной температуре (X полоса ( $\nu \approx 9.420$  ГГц)). Для определения сигнала парамагнитного резонанса РЗ ионов использовалась микроволновая мощность 20 мВт. Для измерения сигнала радиационных дефектов мощность составляла 1 мВт (чтобы избежать насыщения детектируемого сигнала). Все полученные ЭПР спектры нормировались на массу образца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

#### *Оптические свойства необлученных и облученных $\text{Nd}^{3+}$ -допированных алюмоборосиликатных стекол*

На рис. 1 показаны спектры пропускания необлученного и облученного алюмоборосиликатного стекла, содержащего 1 мол. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Для сравнения также представлено пропускание недопированных необлученного и облученного ( $10^9$  Гр) образцов стекла. Из представленных спектров видно, что введение ионов  $\text{Nd}^{3+}$  сдвигает спектр пропускания алюмоборосиликатного стекла в коротковолновую область (рис. 1, кривая 1), увеличивая тем самым оптическую ширину зоны запрещенных энергий данной матрицы (рис. 1, кривая 2). Действие высокой дозы облучения не оказывает заметного



**Рис. 1.** Спектры пропускания необлученного (*1*) и облученного (*1'*) алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами Nd<sup>3+</sup>; спектры пропускания необлученного недопированного (*2*) и облученного недопированного (*2'*) алюмоборосиликатного стекла.

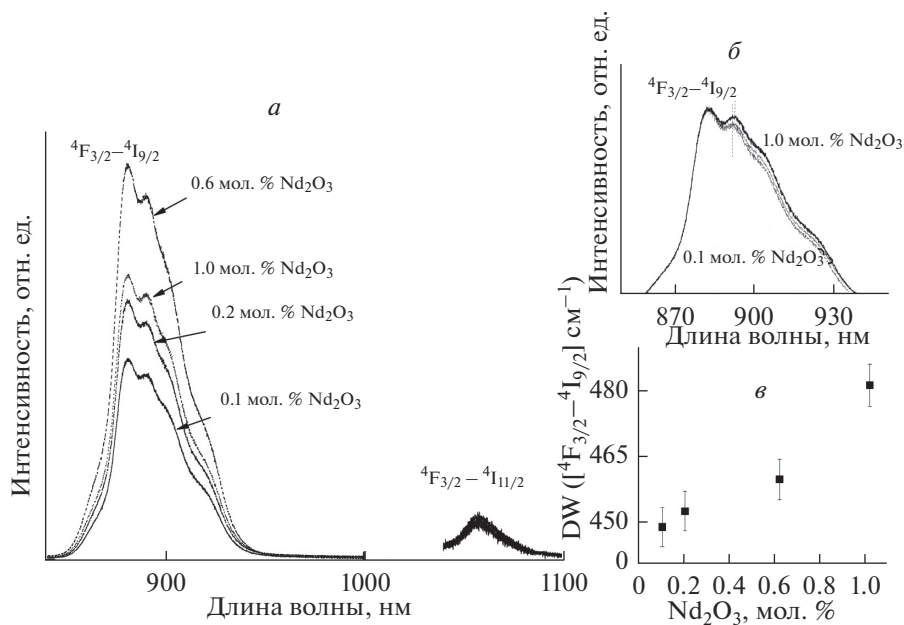
влияния на ультрафиолетовую границу пропускания (рис. 1, кривая *1'*) в отличие от недопированного облученного стекла (рис. 1, кривая *2'*).

На рис. 2а представлены спектры люминесценции алюмоборосиликатных стекол, допированных различными концентрациями оксида неодима. Интенсивная полоса при 890 нм и широкая слабая по интенсивности полоса при 1050 нм, приписываемые переходам  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  в ионе Nd<sup>3+</sup>, идентифицированы на этих спектрах. Полоса излучения, соответствующая переходу  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , имеет выраженную структуру (рис. 2а, б).

Как видно на рис. 2а, интенсивность перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1050 нм), который обычно рассматривается в качестве потенциального лазерного перехода из-за большого поперечного сечения излучения, крайне мала. Интенсивность перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (885 нм) в исследуемом стекле на порядки превосходит таковую для “лазерного”. Выход люминесценции иона Nd<sup>3+</sup> в АБС стекле зависит от концентрации Nd<sup>3+</sup> (рис. 2а). Кроме того, наблюдается увеличение ширины полосы излучения, соответствующей переходу  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , (рис. 2с), что может означать изменения в локальном окружении иона Nd<sup>3+</sup>, сопровождающиеся вариацией Nd–О связи.

На рис. 3 представлен спектр люминесценции облученного Nd<sup>3+</sup>-допированного алюмоборосиликатного стекла. Как видно на рис. 3, ширина и форма линии излучения, приписываемой переходу  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , меняется под действием облучения. Действительно, ширина полосы люминесценции значительно возрастает для доз радиации выше 10<sup>7</sup> Гр (рис. 3б).

Мы оценили отношение Штарковских компонент  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  перехода (885 нм) в зависимости от дозы облучения (рис. 3с). Как обнаружено, увеличение дозы радиации приводит к росту данного отношения. Подобная тенденция наблюдается для всех исследованных концентраций Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Были также сделаны оценки Штарковского расщепления указанных компонент и их изменения с увеличением дозы облучения (рис. 4).



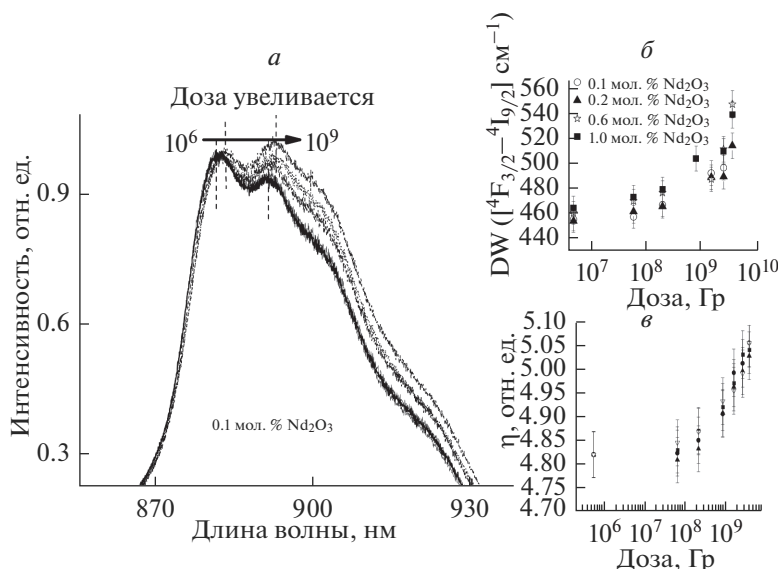
**Рис. 2.** Спектры люминесценции АБС стекла, допированного ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , для различных концентраций  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (а); полоса излучения, соответствующая  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  переходу иона  $\text{Nd}^{3+}$  в зависимости от  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  концентрации (б); ширина полосы излучения, соответствующая переходу  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , как функция  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  концентрации (в).

Разложение спектра люминесценции ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) было проведено с помощью функции Гаусса.

Результаты моделирования представлены на вставке к рис. 4. Каждый спектр был аппроксимирован в диапазоне 850–950 нм с учетом расщепления  ${}^4I_{9/2}$  уровня под действием поля окружающих лигандов на 5 компонент без какого-либо ограничения по интенсивности, положения максимума или ширины пиков. Как показано на вставке к рис. 4, для невысоких доз облучения штарковское расщепление ( $\Delta I_2$ ) флуктуирует около средней величины, анонсируя только небольшие изменения в окружении иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Однако увеличение значения ( $\Delta I_2$ ) становится значительнее для высоких доз радиации (более  $10^8$  Гр). Сравнение формы полосы люминесценции, соответствующей переходу  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  для различных концентраций  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и доз облучения продемонстрировало увеличение ширины полосы излучения, а также бóльшую величину Штарковского расщепления (рис. 3б, 4),

#### *Изменения в структуре $\text{Nd}^{3+}$ -допированного АБС стекла под действием облучения*

Изменения в структуре исследуемой матрицы также могут быть установлены с помощью анализа спектров ЭПР. Согласно [12], кроме нескольких РЗ элементов таких, как ионы  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , которые проявляют парамагнитную активность при комнатной температуре, ион  $\text{Nd}^{3+}$ , являясь парамагнитным ( $S = 3/2$ ), может быть обнаружен



**Рис. 3.** Спектры излучения облученного 1.02 мол. % Nd<sup>3+</sup>-допированного алюмоборосиликатного стекла в зависимости от дозы облучения (а); зависимость ширины полосы люминесценции (<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>) от дозы облучения (б); эволюция соотношения Штарковских компонент (η) перехода <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> с дозой облучения (для всех концентраций Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (в).

только при низких температурах. Наши измерения проводились при гелиевой температуре ( $T = 4.2$  К); спектры ЭПР необлученного и подвергнутого облучению Nd<sup>3+</sup>-допированного АБС стекла представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5а, спектр ЭПР Nd<sup>3+</sup>-допированного алюмоборосиликатного стекла представлен широкой асимметричной линией при  $g \sim 3.0$  (2000 Гаусс), перекрывающейся с узкой линией при  $g \sim 4.3$  (1550 Гаусс), приписываемой неконтролируемой примеси железа (Fe<sup>3+</sup>). Полученный спектр подобен резонансу, полученному для фосфатных и боратных стекол, допированных ионами Nd<sup>3+</sup> [13]. Заметно, что при увеличении концентрации неодима, наблюдается увеличение интенсивности сигнала при 2000 Гаусс. Воздействие ионизирующей радиации ( $\sim 10^9$  Гр) не изменяет ни форму, ни интенсивность данного сигнала во всем исследуемом диапазоне концентраций Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако появляется новый сигнал ЭПР в районе  $g \sim 2$  ( $\sim 3500$  Гаусс) (рис. 5б).

Изменение условий регистрации спектра ЭПР в этой области ( $P = 1$  мВт) позволяет получить спектр ЭПР, представленный на рис. 6а. Как видно, при комнатной температуре сигнал ЭПР при  $g \sim 2.0$  обладает хорошо “разрешенной” структурой (рис. 6а). Однако при понижении температуры до гелиевой (4 К) структура сигнала “теряется”: наблюдается широкая полоса при  $g \sim 2.0$  без каких-либо “намёков” на различимую структуру (рис. 6б). При этом форма и положение наблюдаемого резонанса проявляют зависимость от концентрации Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 6б)

В то же время, общее количество дефектов убывает при повышении концентрации Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 6а).

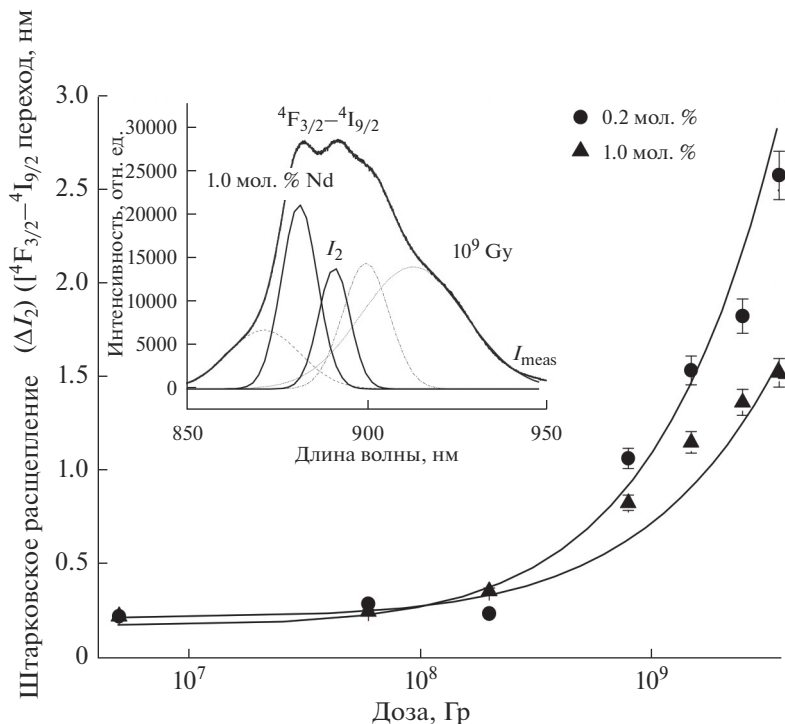


Рис. 4. Эволюция энергии Штарковского расщепления ( ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{9/2}$ ) с дозой облучения; на вставке – пример “фиттинга” кривой, характеризующей расщепление для двух концентраций  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

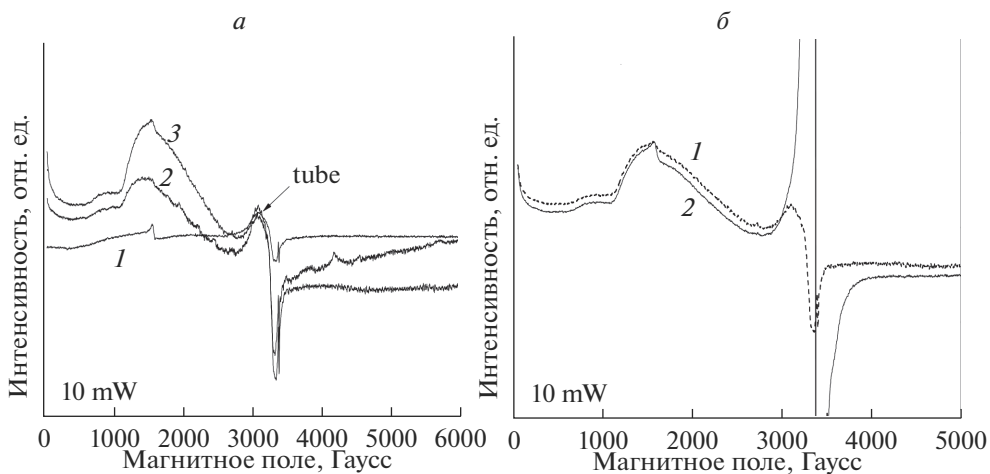


Рис. 5. Спектры ЭПР необлученного  $\text{Nd}^{3+}$ -допированного алюмоборосиликатного стекла в зависимости от концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (недопированный – 1; 0.2 мол. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – 2; 0.6 мол. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  – 3) (а), спектры ЭПР облученного ( $10^9$  Гр) 0.6 мол. %  $\text{Nd}^{3+}$ -допированного алюмоборосиликатного стекла (2); по сравнению с необлученным (1) (б).

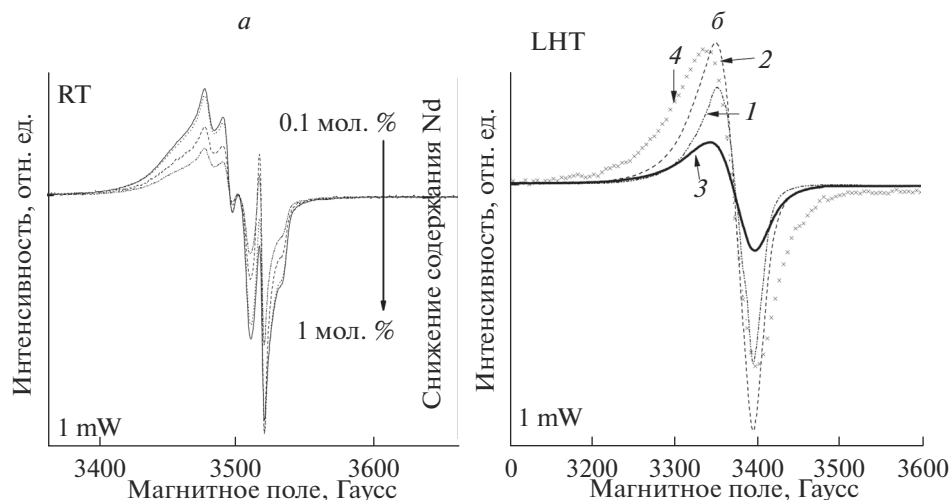


Рис. 6. Спектры ЭПР радиационных дефектов Nd<sup>3+</sup>-допированного алюмоборосиликатного стекла, измеренные при комнатной температуре (а), спектры ЭПР радиационных дефектов Nd<sup>3+</sup>-допированного алюмоборосиликатного стекла (0.1 мол. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1); 0.2 мол. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2); 0.6 мол. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3); 1.0 мол. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4)), измеренные при температуре гелия (б).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа спектров пропускания (рис. 1) можно сделать вывод о влиянии допирующей примеси ионов Nd<sup>3+</sup> на оптические характеристики алюмоборосиликатного стекла. Можно увидеть, что для Nd-допированного необлученного стекла наблюдается уширение оптической зоны запрещенных энергий по сравнению с недопированным стеклом (рис. 1, сдвиг спектра 1 по отношению к спектру 2). Следующим важным наблюдением является то, что, по-видимому, оптическая зона Nd-допированного алюмоборосиликатного стекла практически не изменяется при воздействии высокой дозы ионизирующего облучения (рис. 1, спектр 1'). Известно, что присутствие иономодификаторов (например, натрия) в стекломатрице сильно влияет на ширину запрещенной зоны и смещает край полосы поглощения к большим длинам волн. Так, в стеклах с низким содержанием алюмосиликатов кальция это явление объясняется разрывом химических связей и появлением в структуре большого числа немостиковых кислородов (NBO), в основном связанных с атомами Al или Si [14, 15]. В то же время исследование эффектов облучения в алюмоборосиликатных стеклах, проведенное с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [16, 17], свидетельствует об увеличении степени полимеризации структуры алюмоборосиликатного стекла, вызванной миграцией ионов натрия, и сопутствующим образованием молекулярного кислорода. Эти явления также обуславливают модификации кислородного окружения бора из тетраэдрической позиции в тригональную B<sup>IV</sup> → B<sup>III</sup>. В связи с этим, можно предположить, что внедрение ионов Nd<sup>3+</sup> в структуру алюмоборосиликатного стекла не сопровождается образованием NBO, что, как видно из спектров пропускания (рис. 1), находит отражение в сдвиге УФ края поглощения в коротковолновую область и свидетельствует об увеличении ширины оптической зоны Nd<sup>3+</sup>-допированной алюмоборосиликатной матрицы.

Были также обнаружены модификации полосы излучения в спектре люминесценции Nd<sup>3+</sup>-допированного алюмоборосиликатного стекла в зависимости от концентра-

ции  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и дозы облучения (рис. 2–4). Изменение положения максимума, формы и интенсивности полос поглощения позволяют получить информацию о вариациях в структуре его ближайшего окружения, в то время как характеристики его излучения зависят от локального окружения иона в матрице, поля лигандов вокруг него, силы связей, т.е. в значительной степени определяются влиянием матрицы, в которую помещены. Так, изменения в оптическом спектре иона  $\text{Nd}^{3+}$ , соответствующие сверхчувствительным переходам  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  и  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ , были обнаружены в  $\text{Nd}^{3+}$ -допированных алюмоборосиликатных стеклах в зависимости от концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [8]. Была предложена следующая модель для описания окружения иона  $\text{Nd}^{3+}$  в указанных стеклах: алюмоборосиликатное стекло рассматривается как сочетание боратного и силикатного окружений. Ионы  $\text{Nd}^{3+}$  преимущественно располагаются в боратном окружении алюмоборатного расплава; ион  $\text{Nd}^{3+}$  образует связи со своим окружением из двух тригональных боров ( $\text{B}^{\text{III}}$ ) и одного тетрагонального ( $\text{B}^{\text{IV}}$ ), где  $\text{Al}^{\text{IV}}$  замещает  $\text{B}^{\text{IV}}$ . Увеличение концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  приводит к размещению избытка ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в силикатном окружении локальной структуры —  $\text{Nd}-\text{Q}_3$  и  $\text{Nd}-\text{Q}_2$  [8]. В то же время в 7-и оксидном алюмоборосиликатном стекле [7] результаты оптического поглощения и EXAFS спектроскопии показали, что ионы  $\text{Nd}^{3+}$  имеют тенденцию “навязывать” свое собственное окружение в исследуемых стеклах вне зависимости от природы присутствующего в сетке стекла иона-модификатора. Изменение ширины полосы излучения, соответствующей переходу  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  (рис. 2б, с) при увеличении концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  определенно могут быть связаны с изменениями локального окружения вокруг этого иона и вариациями  $\text{Nd}-\text{O}$  связи, поскольку в оксидных стеклах тип (мостиковый или немостиковый), число и расположение ионов кислорода является определяющим фактором для формы спектроскопической полосы [18]. В особенности если принять во внимание, что несколько трехкоординированных боров могут стать четырехкоординированными за счет геттерирования междоузельных атомов кислорода в процессе плавления и изменить, тем самым, симметрию окружения ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Влияние облучения приводит к подобным, только более выраженным изменениям в спектре люминесценции (рис. 3б, с). Согласно результатам ЯМР под действием ионизирующей радиации наблюдаются трансформации четырехкоординированного бора ( $\text{B}^{\text{IV}}$ ) в трехкоординированный ( $\text{B}^{\text{III}}$ ) [19]. На основании результатов, полученных из оптических спектров люминесценции и пропускания для необлученных и облученных алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , можно заключить, что ионы неодима “навязывают” свое окружение в стекле.

Следует заметить, что изменения поля лигандов, окружающих ион  $\text{Nd}^{3+}$  в АБС стекле находят отражения в оптических спектрах и могут быть рассмотрены с помощью анализа Штарковского расщепления [8]. Наблюдаемое расщепление полос люминесценции обычно отождествляется с штарковским расщеплением  $^4\text{F}_{3/2}$  уровня [8, 20]. Расщепление  $^4\text{F}_{3/2}$  уровня под действием кристаллического поля матрицы, в которую помещается РЗ ион, предполагает изменение в симметрии ближайшего окружения иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Так, например, величина штарковского расщепления для перехода  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  была рассчитана (и сопоставлена с экспериментальными данными) в зависимости от композиции стеклянной матрицы, содержащей ионы  $\text{Nd}^{3+}$  [20]. Как указывается в [20], величина штарковского расщепления неодинакова для силикатных, фосфатных и боратных стекол, что обусловлено различной симметрией поля лигандов вокруг иона  $\text{Nd}^{3+}$ .

Принимая во внимание тот факт, что РЗ ионы относятся к категории “промежуточных” ионов при построении “сетки” (структуры) стекла, а их положение в структуре стекла определяется силой поля локального окружения, координационным числом и



энергией связи, следует отметить, что действие радиации приводит к увеличению силы поля окружающих лигандов (увеличение Штарковского расщепления (рис. 4)), соответствующее повышению симметрии локального окружения иона Nd<sup>3+</sup>. Подобный результат не является неожиданным, т.к. для ионов Gd<sup>3+</sup> и Eu<sup>2+</sup>, находящихся в структуре АБС стекла мы действительно обнаружили два типа различных положений этих ионов в терминах локального окружения – высоко- и низкосимметричного (подверженных соответственно сильному и слабому полю окружающих лигандов) [10]. Кроме того, согласно данным Мессбауэровской спектроскопии, ион Nd<sup>3+</sup> в лазерных фосфатных стеклах является стеклообразователем с C3h или D3h точечной симметрией [22].

Таким образом, если в необлученных стеклах, допированных ионами Nd<sup>3+</sup>, методом EXAFS-спектроскопии было обнаружено слабое разупорядочение координационной оболочки кислородов, а координационное окружение – состоящим из 8–9 немоستيковых кислородов [18], то действие радиации, по-видимому, проявляется в изменении числа окружающих лигандов и, очевидно, приводит к понижению координационного числа (т.е. к уменьшению числа немоستيковых кислородов, что и подтверждается результатами по увеличению ширины оптической зоны). Изменение локального окружения РЗ иона связано, как представляется, с эффектом увеличения полимеризации АБС стекла. Вопрос о том, как именно изменяется Nd<sup>3+</sup> окружение в АБС стекле под действием радиации остается пока открытым, что не в последнюю очередь связано со способностью данного РЗ иона “диктовать” свое собственное положение (в терминах локального окружения) в стекле [7, 18].

Известно, что исследования, проведенные с помощью ЭПР спектроскопии, являются способом получения информации о структуре материалов. Из рис. 5а видно, что спектр для необлученного стекла, допированного неодимом, может быть описан широкой одиночной полосой, асимметричной по форме, приписываемой ионам Nd<sup>3+</sup>, наложенной на относительно узкую линию при  $g = 4.3$ , соответствующую примеси Fe<sup>3+</sup>, что может быть сопоставимо с результатами, представленными в [13]. После облучения новая линия ЭПР, форма и ширина которой изменяются в зависимости от концентрации Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 6б), возникает при  $g \sim 2.01$  и обычно связывается с дефектами, созданными во время облучения (рис. 5б) [16, 21]. При комнатной температуре этот сигнал представлен типичной хорошо разрешенной полосой радиационно-навведенных бор–кислород дырочных дефектов, количество которых слегка понижается при увеличении концентрации Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 6а). Однако при этом ни форма, ни положение ЭПР сигнала не изменяются. Для измерений, проведенных при низкой температуре, поведение спектра ЭПР меняется. Различная эволюция, как мы думаем, может объясняться перестройкой координационного окружения Nd<sup>3+</sup> в алюмоборосиликатной матрице при облучении. Хотя взаимодействие парамагнитного иона Nd<sup>3+</sup> с радиационными дефектами не исключается. Возможно, <sup>11</sup>B, <sup>17</sup>O, <sup>23</sup>Na и <sup>29</sup>Si MAS-NMR исследование Nd-допированного АБС стекла помогут проверить эту гипотезу путем определения изменений окружений бора и кремния в зависимости от содержания неодима в стекле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно отметить, что встраивание ионов Nd<sup>3+</sup> в матрицу алюмоборосиликатного стекла оказывает влияние на его оптические и структурные характеристики: увеличение концентрации Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к уширению оптической зоны запрещенных энергий алюмоборосиликатного стекла, а также изменяет форму и ширину полосы люминесценции (<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> перехода (885 нм)); в зависимости от дозы β-облучения наблюдается изменение величины Штарковского расщепления <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> перехода; локальное окружение ионов Nd<sup>3+</sup> (симметрия и сила поля) в алюмоборосиликатном стекле зависит от концентрации неодима.

Таким образом, можно заключить, что эволюция как оптических, так и структурных модификаций связана с вариациями локального окружения ионов неодима в боросиликатной структуре. Полученные результаты подтверждают гипотезу о способности данного РЗ иона “диктовать” свое собственное положение (в терминах локального окружения) в стекле.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamrádek M., Kašík I., Peterka P., Aubrecht J., Podrazký O., Honzátko P., Mrázek J., Kubeček V.* Silica- and germanate-based rare earth doped glasses for fiber lasers // Proc. SPIE 10683, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications, 2018. 106832L.
2. *Caldño U., Bettinelli M., Ferrari M., Pasquini E., Pelli S., Speghini A., Righini G.C.* Rare Earth Doped Glasses for Displays and Light Generation // Advances in Science and Technology. 2014. V. 90. P. 174–178.
3. *Rao M.S., Gandhi Y., Sanyal B., Bhargavi K., Piasecki M., Veeraiiah N.* Studies on  $\gamma$ -ray induced structural changes in Nd<sup>3+</sup> doped lead alumino silicate glasses by means of thermoluminescence for dosimetric applications in high dose ranges // J. Alloy. Compd. 2014. V. 616. P. 257–262.
4. *Okada G., Morrell B., Koughia C., Edgar A., Varoy C., Belev G., Wysokinski T., Chapman D., Kasap S.* Spatially resolved measurement of high doses in microbeam radiation therapy using samarium doped fluorophosphate glasses // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 121105.
5. *Weber M.J.* Science and technology of laser glass // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 123. P. 208–222.
6. *Ratnakaram Y.C., Viswanadha A.R.* Electronic spectra and optical band gap studies in neodymium chlorophosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 277(2–3). P. 142–154.
7. *Quintas A., Majerus O., Lenoir M., Caurant D., Klementiev K., Webb A.* Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 98–104.
8. *Li H., Li L., Vienna J.D., Quian M., Wang Z., Darab J.G., Peeler D.K.* Neodymium (III) in aluminoborosilicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 278. P. 35–57.
9. *Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I.* Diversity of Local Environments of RE Ions in Aluminoborosilicate Glasses // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. P. 770–775.
10. *Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D., Petite G.*  $\beta$ -Irradiation effects in Gd-doped borosilicate glasses studied by EPR and Raman spectroscopes // J. Non-Cryst. Sol. 2006. V. 352. P. 297–303.
11. *Malchukova E. and Boizot B.* Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. P. 1299–1303.
12. *Mirsa S.K., Isber S.* EPR of the Kramers ions Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> in Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O single crystals: Study of hyperfine transitions // Physica B. 1998. V. 253. P. 111–122.
13. *Mehta V., Gourier D., Mansingh A., Dawar A.L.* EPR of Nd<sup>3+</sup> ions in phosphate and borate glasses // Sol. State Comm. 1999. V. 109. P. 513–517.
14. *Neuville D.R., Cormier L., Flank A.M., Briois V., Massiot D.* Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy // Chem. Geol. 2004. V. 213. P. 153–163.
15. *Cormier L., Neuville D.R. and Calas G.* Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 274. P. 110–114.
16. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G.* Radiation induced paramagnetic centers in nuclear glasses by EPR spectroscopy // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1998. V. 141. P. 580–584.
17. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Reynard B., Calas G.* Raman study of  $\beta$ -irradiated glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 243. P. 268–272.
18. *Gatterer K., Pucker G., Jantscher W., Fritzer H.P., Arafá S.* Suitability of Nd(III) Absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 231. P. 189–199.
19. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Pellerin N., Fayon F., Reynard B., Calas G.* Migration and segregation of sodium under  $\beta$ -irradiation in nuclear glasses // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2000. V. 166–167. P. 500–504.
20. *Lu K., Dutta N.K.* Spectroscopic properties of Nd-doped glass for 944 nm laser emission // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 3079–3083.
21. *Malchukova E.* Influence of the Doping Ion Nature and Content on Defect Creation Processes under the Effect of Ionizing Radiation in Aluminoborosilicate Glasses // INTECH OPEN ACCESS PUBLISHER. In book: Recent Techniques and Applications in Ionizing Radiation Research (150 p.). 2020. Ch9. P. 133–150.
22. *Winterer M., Morsen E., Mosel B.D., Muller-Warmuth W.* A new probe for local structure: paramagnetic hyperfine structure in Nd<sup>3+</sup> Mossbauer spectra // Hyperfine Inter. 1991. V. 67. P. 641–653.