
*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

ВЛИЯНИЕ Sm, Eu-СОДОПИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. Е. В. Мальчукова^{1, *}, Н. Г. Тюрнина², З. Г. Тюрнина², Е. И. Теруков^{1, 3}

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

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199155 Россия

³Санкт-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 17.12.2021 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Исследована взаимосвязь между оптическими свойствами и структурными изменениями алюмоборосиликатного стекла (АБС), содопированного 1 и 2 вес. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$) в долевых соотношениях Sm_2O_3 и Eu_2O_3 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1. Проведен анализ спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и люминесценции в зависимости от соотношения содопантов и дозы облучения. Обнаружено, что количество радиационных дефектов нелинейно изменяется с концентрационным соотношением Sm/Eu — минимальное значение соответствует соотношению Sm/Eu 1 : 1. Нелинейная зависимость интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в необлученных и облученных АБС стеклах коррелирует с поведением радиационных дефектов — максимальное излучение достигается при концентрационном соотношении содопантов (Sm/Eu) 1 : 1. Данная тенденция наблюдается только для АБС стекол, содопированных 1 вес. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$). Эволюция структурных и люминесцентных особенностей содопированного АБС стекла обусловлена, очевидно, одновременным существованием в структуре стекла нескольких положений редкоземельных ионов (с разной симметрией и силой кристаллического поля), неравнозначных по окислительно-восстановительной способности, их перераспределением и взаимодействием их зарядовых состояний.

Ключевые слова: алюмоборосиликатное стекло, редкоземельные элементы, содопирование, спектры люминесценции

DOI: 10.31857/S0132665121100802

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные (РЗ) элементы играют важную роль в современных технологиях как активные ионы, входящие в состав многих материалов (кристаллов, стекол и стеклокерамик). Несмотря на то, что стекла, допированные редкоземельными элементами, уже много лет находятся в поле зрения фундаментальных исследований, для них открываются новые области применения. Помимо использования РЗ-допированного

стекла в строительстве (защитные и декоративные стекла) [1, 2], атомной промышленности (иммобилизации ядерных отходов) [3] и медицине (детекторы ионизирующего излучения, компоненты твердотельных лазеров для хирургии и косметологии) [4, 5] эти материалы активно используются в оптической и электронной промышленности (“лазерные стекла”, материалы плоских телевизоров и мониторов, волоконно-оптические кабели, светодиоды, и т.д.) [6, 7]. Применение РЗ-допированных стекол во многих оптических устройствах обусловлено их специфической электронной конфигурацией и наличием большого количества полос поглощения и излучения, возникающих при переходах между их энергетическими уровнями. Так, достижения, полученные в ходе исследований свойств данных объектов, позволили использовать “лазерные стекла” шире – в медицинских устройствах, для астрономических приборов, а также при обработке материалов. За последние годы диапазон возможных областей использования “лазерного стекла” значительно расширился благодаря использованию новых матриц для стекла и введения в них различных активных добавок.

Таким образом, проблема, которую затрагивает представленная статья, касается изучения и дизайна новых материалов для фотоники. Поскольку взаимосвязь между структурой основной матрицы и свойствами допирующих ионов важна для разнообразных технических назначений, конкретной задачей, поставленной в данном исследовании и направленной на поиск путей решения озвученной проблемы, является установление влияния содопирования двумя редкоземельными ионами на структурные особенности и оптические свойства многокомпонентного боросиликатного стекла. До того, как перейти к содопированию боросиликатного стекла редкоземельными элементами, объектами нашего изучения являлись монодопированные образцы: были проанализированы изменения оптических и структурных характеристик стекол, допированных гадолинием, европием, самарием, церием и неодимом [8–11]. Интерес к каждому РЗ элементу обусловлен его уникальными свойствами. Так, самарий и европий благодаря люминесцентным свойствам и феномену выжигания спектральных провалов широко используются в устройствах оптической памяти, подводной связи и цветных дисплеях [12]. Было установлено, например, что в необлученном Eu-допированном стекле присутствует европий в двух зарядовых состояниях [11], в то время, как в Sm-допированном стекле восстановленный самарий (Sm^{2+}) образуется только под действием облучения (β -радиация) [8, 13]. Кроме того, люминесценция обоих элементов зависит от длины волны возбуждения, что связано с присутствием более чем одного положения в стекломатрице [14]. Результаты кинетики затухания люминесценции стекол также свидетельствуют в пользу данного заключения [15].

Известно, что совместное допирование двумя/тремя РЗ элементами приводит к эффективному переносу энергии между примесями (если их энергетические уровни достаточно близки): в результате в матрице наблюдается увеличение интенсивности излучения одного из элементов, что активно используется для многих оптоэлектронных устройств. Содопирование активно изучается уже долгое время именно с позиций влияния сосуществования различных редкоземельных ионов на излучательную способность стекла [16–18]. С учетом проведенного анализа литературных данных и полученных нами экспериментальных результатов по монодопированию редкоземельными элементами, в этой статье мы попытались выявить общие критерии для оценки изменений оптических и структурных характеристик алюмоборосиликатного стекла при содопировании ионами самария и европия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюмоборосиликатные стекла содопированные Sm, Eu- были получены путем добавления в исходную шихту 1 и 2 вес. % смеси ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$) – 1SE и 2SE – соответственно, в пропорциях ($\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3$) 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 (25 : 75, 50 : 50 и 75 : 25%). Со-

став шихты, вес. %: 59.13SiO₂, 6.38Al₂O₃, 18.24B₂O₃, 12.82Na₂O, 3.5ZrO₂. Стекла были синтезированы путем плавления смеси исходных компонентов при температуре 1500°C, в воздушной атмосфере печи. Облучение образцов стекол толщиной 0.5 мм проводилось электронами с энергиями 2.5 МэВ, получаемыми при помощи ускорителя Ван де Граафа (LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France). Доза облучения составляла от 8×10^5 до 4×10^9 Гр.

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 P3 ионов использовалась микроволновая мощность 20 мВт. Для получения сигнала радиационных дефектов мощность составляла 1 мВт. Все спектры ЭПР нормировались на массу образца.

Для измерения спектров люминесценции использовалась установка с импульсным возбуждением INDI Nd:YAG лазера (Spectra Physics). Проходящее через образец лазерное излучение анализировалось с помощью ANDOR SHRAMROCK спектрометра (F = 303 мм, решетка 1500 штрих/мм, разрешение 0.1 нм), скомбинированного с ANDOR Istar Intensified CCD камерой. Для возбуждения люминесценции использовалась вторая гармоника Nd:YAG лазера (532 нм). Все измерения проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что состояние иона Eu³⁺ не является парамагнитным, и поэтому не вносит вклада в сигнал ЭПР. Напротив, двухвалентное состояние (Eu²⁺), обладающее электронным ($S = 7/2$) и ядерным ($I = 5/2$) спином, легко обнаруживается при комнатной температуре с помощью спектроскопии ЭПР [19, 20]. В то же время из двух зарядовых состояний самария именно трехзарядное является парамагнитным ($S = 5/2$). Однако значение g -фактора для этого иона Sm³⁺ ($g_{\parallel} \sim 0.11$, $g_{\perp} \sim 0.714$) [21] лежит за пределами измерительной способности спектрометра ЭПР, используемого в наших исследованиях, поэтому получить информацию о структурных изменениях в его ближайшем окружении напрямую не представляется возможным. В связи с этим очевидно, что парамагнитная активность содопированных стекол будет связана с ионами Eu²⁺, а интенсивность сигнала ЭПР — отождествляться с их количеством в структуре стекла. На рис. 1 представлены ЭПР спектры для Sm, Eu-содопированного облученного стекла (10^9 Гр). В спектрах наблюдаются выраженные сигналы при 0.1154 и 0.2570 Тл ($g \sim 6.2$ и 2.8 соответственно), а также 0.1535 и 0.3500 Тл ($g \sim 4.6$ и 2.0 соответственно) (рис. 1). При увеличении общей концентрации содопантов интенсивность этих резонансов увеличивается (рис. 1, кривые 1 и 2). Также обнаруживается сигнал около 0.3060 Тл ($g \sim 2.3$). Как и ожидалось, спектры Sm, Eu-содопированных стекол идентичны спектрам Eu²⁺-допированных АБС стекол [11].

Интенсивность резонансов, приписываемых различным кристаллическим полям вокруг иона Eu²⁺ ($g \sim 4.6$ и 6.2) [19, 22], была исследована в зависимости от концентрационного соотношения содопантов и дозы облучения (рис. 2). На рис. 2а представлена зависимость соотношения между интенсивностями ЭПР сигналов, отождествляемых с этими положениями, от концентрации содопантов. Как видно на рис. 2а, положения ионов европия с $g \sim 4.6$ уменьшаются с концентрацией содопантов до достижения минимального значения 50 : 50. После чего количество этих положений опять увеличивается. На рис. 2б, в представлена зависимость парамагнитной активности ионов Eu²⁺ в АБС стекле (1SE) от дозы облучения. Можно заметить, что интенсивность обоих сигналов ЭПР (и при $g \sim 4.6$, и при $g \sim 6.2$) растет с увеличением дозы облучения для всех концентрационных соотношений (Sm/Eu) в стекле. Такое же поведение наблюдается и для серии АБС стекол серии 2SE (рисунок не показан). Как

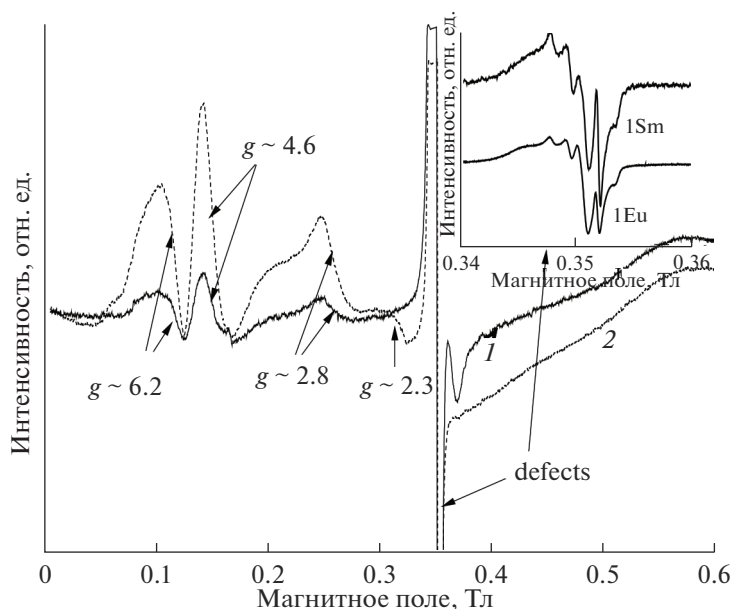


Рис. 1. Спектры ЭПР облученного (10^9 Гр) АБС стекла 1SE – 1 и 2SE – 2 в соотношении 1 : 3; на вставке спектр ЭПР радиационных дефектов Sm(Eu)-монодопированного АБС стекла (1 вес. %).

можно видеть, с увеличением дозы облучения количество европия в обоих положениях увеличивается, но эффективность роста положений при $g \sim 4.6$ выше в два раза (рис. 2б).

На рис. 3а, б представлена эволюция спектров ЭПР радиационных дефектов АБС стекол обеих серий (1SE и 2SE) с концентрационным соотношением Sm/Eu. Полученные спектры идентичны наблюдаемым в облученных АБС стеклах как недопированных [23], так и содержащих ионы Sm [8, 13] и Eu [11], и приписываются, в основном, дыркам, захваченным на ионах кислорода, связанным с ионами бора (ВОНС), и электронам, захваченным на ионах кремния (E'). Однако, как можно видеть на рис. 3в, общее количество дефектов проявляет нелинейную зависимость от концентрации содопантов в обеих сериях (1SE и 2SE) АБС стекол: наблюдается отчетливый экстремум при концентрационном соотношении содопантов Sm/Eu 50 : 50% (1 : 1).

Были исследованы также оптические свойства Sm, Eu-содопированных АБС стекол по отношению к монодопированным. На рис. 4а, б представлена эволюция спектров люминесценции для содопированных необлученных стекол обеих серий – 1 и 2 вес. % суммарной концентрации самария и европия. На спектрах люминесценции содопированных АБС стекол не наблюдается никаких изменений формы полос, ни появления нового излучения (рис. 4а) для обеих серий исследованных стекол. Однако, как можно видеть (рис. 4в), интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} изменяется с увеличением концентрационного соотношения Sm/Eu для стекол обеих серий. Для образцов, содопированных 1 вес. % оксидов самария и европия в зависимости наблюдается явный экстремум, соответствующий концентрационному соотношению содопантов 50 : 50% (рис. 4в).

На рис. 5а, б представлены спектры люминесценции облученных Sm, Eu-содопированных АБС стекол двух серий. Спектры содопированных образцов, как и в случае

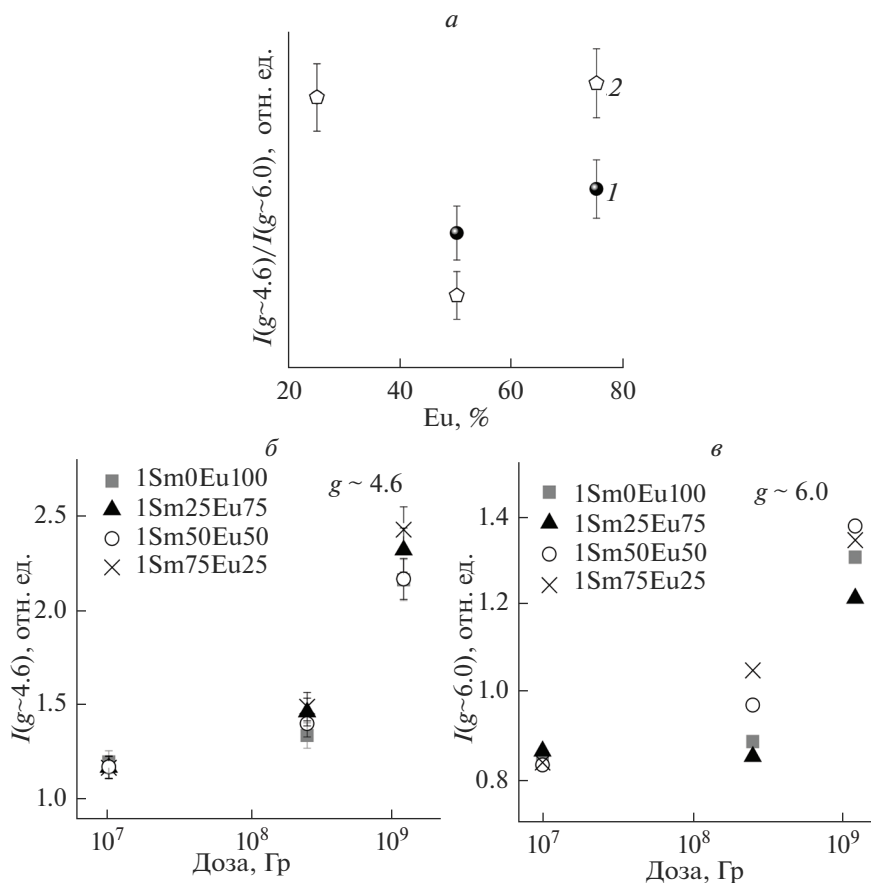


Рис. 2. Относительное количество ионов Eu^{2+} ($g \sim 4.6$) в облученном (10^9 Gy) АБС стекле как функция отношения содопантов (1 – 1SE, 2 – 2SE) (а); зависимость интенсивности спектров ЭПР от дозы радиации для различных соотношений концентраций Sm : Eu в АБС стекле серии 1SE: при $g \sim 4.6$ (б) и $g \sim 6.2$ (в).

необлученных стекол, подобны спектрам излучения монодопированных стекол. Интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} в облученном стекле также следует нелинейной зависимости от концентрации содопантов: по крайней мере для образцов серии 1SE наблюдается отчетливый экстремум, соответствующий концентрационному соотношению содопантов 50:50 (рис. 5в). Для образцов серии 2SE интенсивность люминесценции (Eu^{3+}) уменьшается с увеличением соотношения Sm/Eu (рис. 5б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали наши предыдущие исследования [8, 13], ионы Sm встраиваются в матрицу АБС стекла в трехвалентном состоянии. В процессе синтеза стекла (плавление на воздухе), изменения зарядового состояния самария не происходит, однако под воздействием электронного облучения (β -радиации) отчетливо обнаруживается присутствие ионов Sm^{2+} , детектируемых посредством люминесцентных измерений [13]. Другая ситуация наблюдается для ионов европия. Европий добавляется к основной

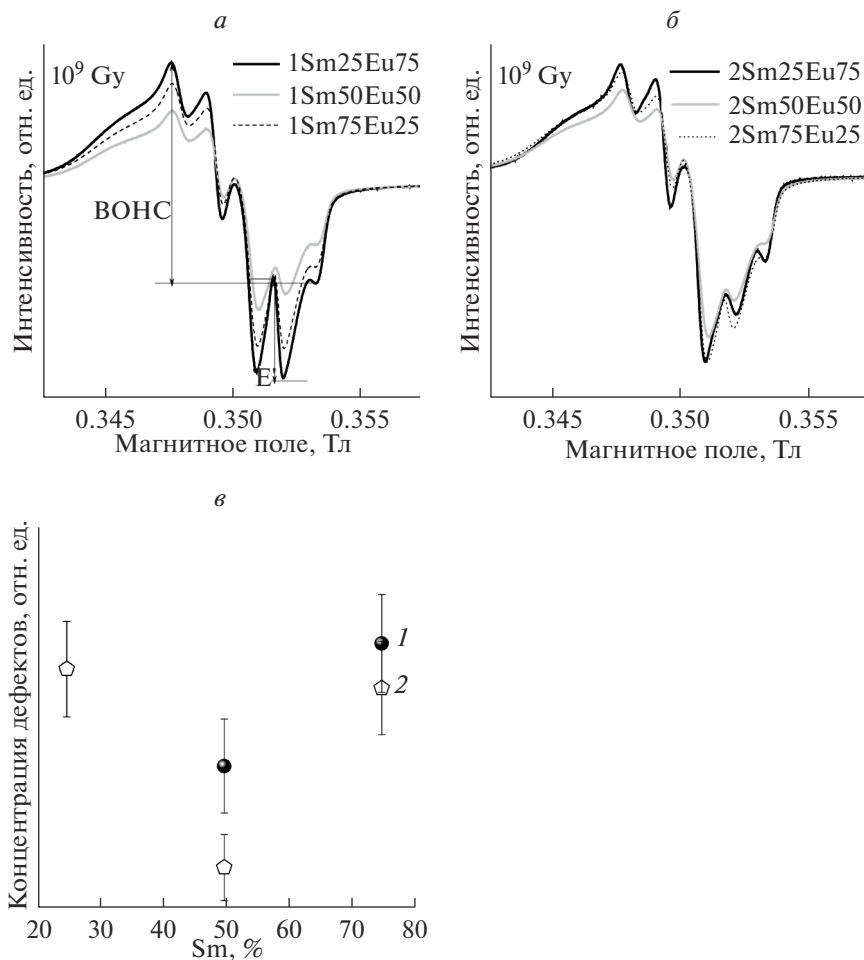


Рис. 3. Спектр ЭПР радиационных дефектов АБС стекла серии 1SE (а) и 2SE (б) для всех соотношений Sm/Eu; количество радиационных дефектов АБС стекла в зависимости от пропорции оксидов самария и европия (в) (1 – 1SE и 2 – 1SE).

композиции АБС стекла в форме Eu_2O_3 , преимущественно находясь в трехзарядном состоянии (Eu^{3+}). Однако, как показали спектроскопические исследования [24] и анализ спектров ЭПР [11], в процессе синтеза при температурах 1500°C происходит восстановление ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} . Из анализа спектров ЭПР следует, что количество двухвалентных ионов европия в необлученных образцах незначительно в случае допирования в небольших концентрациях (0.5–1 вес. %), полосы ЭПР, отождествляемые с ионами двухвалентного европия (Eu^{2+}), проявляются в необлученных АБС стеклах только при больших концентрациях Eu_2O_3 (3–5 вес. %). Однако, для стекол после облучения, присутствие ионов Eu^{2+} очевидно (рис. 1), особенно, если принимать во внимание, что парамагнитное состояние Sm^{3+} не вносит вклада в наблюдаемый спектр.

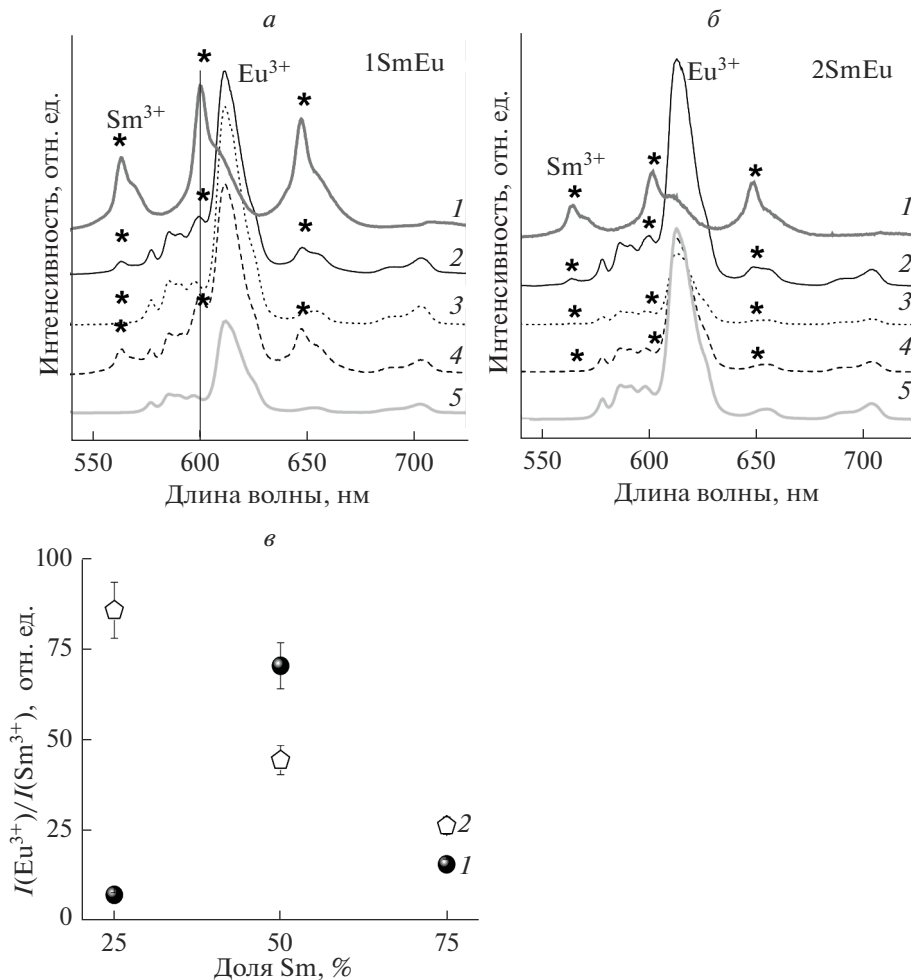


Рис. 4. Эволюция спектров люминесценции Sm, Eu-допированного АБС стекла с концентрационным соотношением Sm/Eu для АБС стекла серии 1SE (а) и 2SE (б) ($\lambda_{\text{воз}} = 532$ нм Nd:YAG лазер; звездочкой отмечены полосы излучения ионов Sm^{3+} ; 1 – Sm100Eu0, 2 – Sm75Eu25, 3 – Sm50Eu50, 4 – Sm25Eu75, 5 – Sm0Eu100); интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} как функция соотношения Sm/Eu (в %) (1 – 1SE и 2 – 2SE) (в).

Таким образом, по аналогии с Eu-допированным АБС стеклом [11], спектр ЭПР содопированного АБС стекла представлен двумя группами линий (при $g \sim 2.8$ и 6.2 , при $g \sim 4.6$). Эти группы ассоциируются с набором двух различных положений иона Eu^{2+} в стекломатрице: одна, характеризующаяся слабым кристаллическим полем и низкой симметрией окружения (стекломодификатора – $g \sim 6.2$) и другая – соответствующая сильному кристаллическому полю и высокой симметрии окружения (стеклообразователя – $g \sim 4.6$) [19, 22]. С помощью данного спектра можно оценить количество ионов Eu^{2+} , находящихся в положениях сильного поля окружающих лигандов ($g \sim 4.6$), в зависимости от соотношения содопантов Sm/Eu (рис. 2а). Как видно из рис. 2а, эволю-

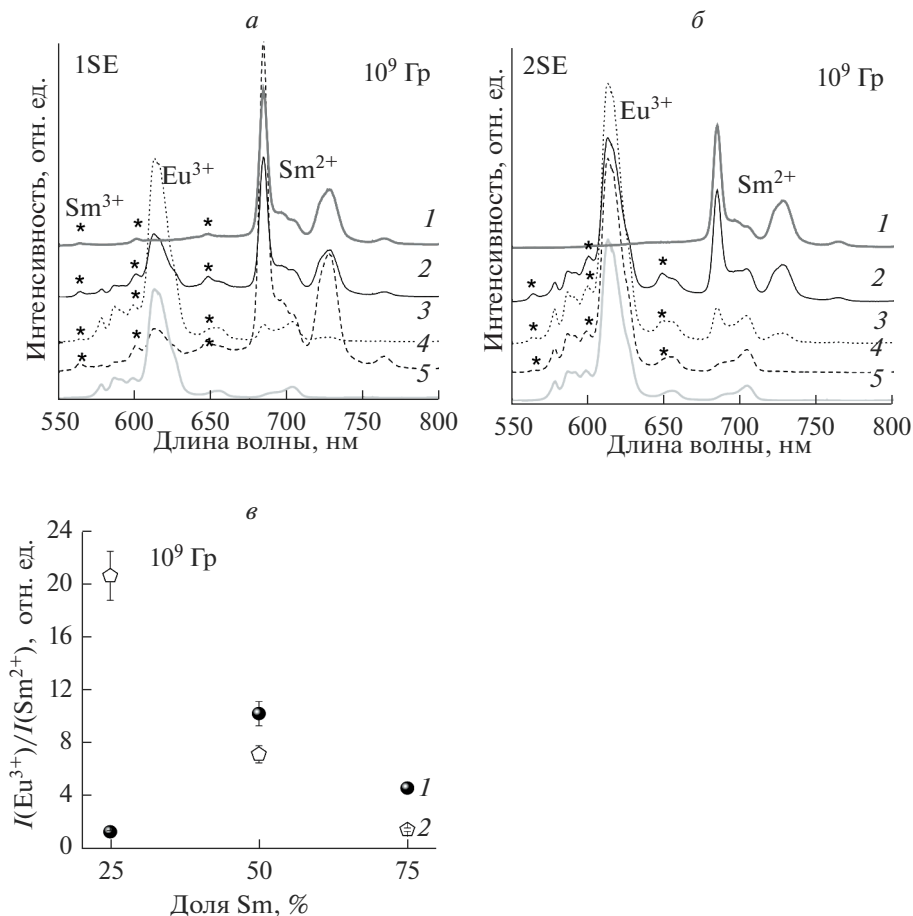


Рис. 5. Эволюция спектров люминесценции облученного Sm, Eu-содопированного АБС стекла с концентрационным соотношением Sm/Eu для общего содержания РЗ ионов: 1SE (а) и 2SE (б) (1 – Sm100Eu0, 2 – Sm75Eu25, 3 – Sm50Eu50, 4 – Sm25Eu75, 5 – Sm0Eu100); интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} как функция соотношения Sm/Eu (в %) (в) (1 – 1SE и 2 – 2SE).

ция положений Eu^{2+} при $g \sim 4.6$ в содопированном АБС стекле обнаруживает нелинейный характер с увеличением пропорции ионов-содопантов, достигая точки экстремума (при концентрациях содопантов в соотношении 1 к 1 или 50 : 50%). Наблюдаемая тенденция, как кажется, может быть объяснена исходя из следующих соображений. Во-первых, ионы Eu^{3+} , изначально внедренные в структуру стекла, могут занимать целый спектр положений, характеризующихся различным окружением, силой поля, типом связей и т.д. [14]. Как было показано, воздействие ионизирующей радиации приводит к понижению симметрии поля окружающих ион Eu^{3+} лигандов для монодопированного алюмоборосиликатного стекла [24]. Обнаружено также присутствие и высоко-симметричных положений. Принимая во внимание тот факт, что детектируемые с помощью спектроскопии ЭПР ионы Eu^{2+} образуются восстановлением ионов Eu^{3+} под воздействием ионизирующего излучения, представляется логич-

ным предположить, что процесс восстановления для различных положений ионов Eu^{3+} неравнозначен. Возможно, при добавлении содопанта (Sm) процессу восстановления в первую очередь подвержены ионы Eu^{3+} , занимающие именно низко-симметричные положения в структуре стекла. Далее известно, что ионы Sm^{3+} играют в структуре стекла роль ионов-модификаторов, а кроме этого, являются активными электронными ловушками [25]. Очевидно, эти ионы могут выступать “конкурентами” по отношению к ионам европия, как в восстановительном процессе, так и в плане внедрения в сетку (за низко-симметричные положения модификаторов). Вне зависимости от причины (конкурирование в восстановительном процессе или в структурном положении) увеличение содержания ионов Sm в отношении Sm/Eu ведет к уменьшению количества низко-симметричных положений ионов Eu^{2+} , приводя к росту количества высоко-симметричных положений ионов Eu^{2+} , полученных восстановлением ионов Eu^{3+} , имеющих высокую симметрию окружения. В то же время, как показывает зависимость интенсивности полос ЭПР от дозы ионизирующей радиации, при увеличении дозы количество ионов Eu^{2+} , занимающих позиции с высокой ($g \sim 4.6$) и низкой ($g \sim 6.2$) симметрией окружающих лигандов, растет в обеих сериях изученных алюмоборосиликатных стекол – 1SE и 2SE (рис. 2б, в). Но для высоко-симметричных положений восстановление ионов европия происходит с большей эффективностью, превышающей в 2 раза эффективность образования низко-симметричных положений Eu^{2+} . Таким образом, можно предположить, что в структуре АБС стекла одно из положений иона европия в большей степени подвержено действию облучения, чем другое.

Полоса ЭПР, приписываемая радиационным дефектам, наблюдаемая в Sm, Eu-содопированных АБС стеклах не отличается по своей структуре от таковых, обнаруженных в облученных недопированных и содержащих добавки РЗ ионов АБС стекол (рис. 3а, б). Однако соотношение дырочных (ВОНС) и электронных (Е') дефектов изменяется как в ряду концентрационных пропорций Sm/Eu, так и при переходе от одной серии (1SE) к другой (2SE) (рис. 3а, б). При этом общая концентрация дефектов следует нелинейной зависимости от концентрационного соотношения Sm/Eu (рис. 3в) в отличие от того, что наблюдается в случае монодопирования АБС стекла РЗ ионами [8–11]. Обнаруженное поведение радиационных дефектов в зависимости от присутствия двух РЗ элементов может быть рассмотрено с позиций эффективности окислительно-восстановительных процессов, наведенных ионизирующей радиацией. Принимая во внимание то обстоятельство, что в исследуемом стекле присутствуют четыре зарядовых состояния РЗ элементов (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} , Eu^{2+}), можно предполагать, что генерируемые излучением электронно-дырочные пары с большей вероятностью принимают участие именно в процессах “восстановление–окисление”, чем ведут к разрыву связей сетки АБС стекла с образованием собственных радиационных дефектов.

На рис. 4а, б и 5а, б представлены спектры люминесценции необлученного и облученного Sm, Eu-содопированного АБС стекла при возбуждении второй гармоникой (532 нм) Nd:YAG лазера. Согласно представленным ранее данным [11, 26], при таком возбуждении заполняются как ${}^4\text{G}_{5/2}$, так и ${}^5\text{D}_0$ уровни ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} соответственно. Действительно, как видно из рис. 4а, б в спектрах представлены переходы ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2}$, приписываемые иону Sm^{3+} , и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0, 1, 2, 3, 4}$, отождествляемые с ионом Eu^{3+} . В то же время, как показывает анализ спектров люминесценции (рис. 4в), интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} ($I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$) изменяется при увеличении концентрационного соотношения содопантов для стекол двух серий (1SE и 2SE). Если для образцов серии 2SE наблюдается просто убывающая зависимость интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} от концентрационного соотношения

Sm/Eu, то для стекла серии 1SE зависимость имеет экстремум при равных концентрациях содопантов (50 : 50%). В спектрах люминесценции облученных Sm, Eu-содопированных АБС стекол появляются новые полосы, принадлежащие ионам Sm^{2+} , образованным под действием ионизирующего β -облучения (рис. 5а, б). Спектры, как видно, не проявляют характерных особенностей и не отличаются от монодопированных образцов, при этом интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} ($I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$) также проявляет нелинейную зависимость от концентрационного соотношения Sm/Eu (рис. 5в). И в этом случае, такая тенденция наблюдается лишь в ряду 1SE образцов. Для 2SE серии наблюдается снижение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} с концентрационным соотношением Sm/Eu (рис. 5г).

Одним из объяснений нелинейного поведения соотношений интенсивностей $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$ и $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$ может выступать следующее соображение. Известно, что присутствие содопанта Sm^{3+} приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu^{3+} благодаря безызлучательному переносу энергии с иона Sm^{3+} на ион Eu^{3+} , который излучает [27–29]. В то же время, в исследованиях, проведенных на Sm, Eu-содопированных стеклах, не изучалась зависимость оптических свойств от фракционных концентрационных соотношений между содопантами, а обсуждалось лишь влияние общей концентрации двух РЗ допирующих ионов на оптические характеристики стекла [27–29]. Таким образом, для объяснения нелинейного поведения интенсивности Eu^{3+} люминесценции можно предложить такую схему. До достижения концентрации содопантов 50 : 50% (1 : 1) наблюдается рост величины $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$ (рис. 4б), который происходит благодаря тому, что вероятность безызлучательного переноса энергии с ионов Sm^{3+} на Eu^{3+} ионы превышает вероятность излучательной релаксации ионов самария

$$P(\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}) > P(\text{Sm}^{3+} \rightarrow h\nu).$$

При достижении соотношения концентраций Sm/Eu 50 : 50% (1 : 1), ситуация изменяется – при дальнейшем увеличении соотношения Sm/Eu вероятность излучения Sm^{3+} ионов становится выше за счет увеличения доли ионов самария в фракционном соотношении. Следует заметить также, что концентрация исследуемого диапазона (т.е. доля ионов самария в фракционном соотношении для 1SE серии образцов) недостаточна для возникновения концентрационного тушения люминесценции самария (безызлучательного переноса энергии с одного иона Sm^{3+} на другой). А для образцов 2SE серии содопирование проявляется в значительном уменьшении интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{3+})$ с увеличением соотношения Sm/Eu (рис. 4г), что, по-видимому, может быть связано, в первую очередь, с отсутствием процесса переноса энергии с иона Sm^{3+} на ион Eu^{3+} . Кроме этого, возможно предположить, что спадающая зависимость обусловлена уменьшением количества излучающих ионов Eu^{3+} за счет существования конкурирующего процесса восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Действительно, было показано, что количество восстановленных ионов Eu^{2+} в необлученных Eu-допированных АБС стеклах, синтезированных методом плавки в воздушной атмосфере печи, зависит от концентрации Eu_2O_3 [11]. Возможно также существование и обратного переноса энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Sm^{3+} . Однако для получения четкого понимания полученных зависимостей требуются дополнительные исследования, в частности анализ спектров затухания люминесценции Sm, Eu-содопированных АБС стекол.

Для анализа наблюдаемой эволюции интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} $I(\text{Eu}^{3+})/I(\text{Sm}^{2+})$ нужно понимать, что, во-первых, в исследуемых облученных стеклах присутствуют ионы РЗ элементов переменной валентности в четырех зарядовых со-

стояниях (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+} и Eu^{2+}). Все эти ионы потенциально могут принимать участие в переносах энергии и, соответственно, оказывать влияние на интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} . Хотя исследование кинетики затухания люминесценции в необлученных и облученных АБС стеклах, допированных ионами Sm [15], показало, что неэкспоненциальное затухание люминесценции связано не с передачей энергии между ионами самария, а обусловлено присутствием различных позиций как ионов Sm^{3+} , так и ионов Sm^{2+} в структуре АБС стекла. Во-вторых, поскольку процесс восстановления ионов Sm^{3+} (захват электронов) под действием ионизирующего излучения обычно связывают с процессами создания дефектов, которые являются дырочными ловушками [30, 25], необходимо учитывать влияние радиационных дефектных центров помимо редкоземельных ионов [13]. Действительно, как видно из рис. 3а, зависимость радиационных дефектов также носит нелинейный характер с экстремумом, соответствующим пропорциям оксидов самария и европия 1 : 1 (50 : 50%). Кроме того, существование различных положений для ионов самария и для ионов европия, восстанавливающихся с различной эффективностью [31] или излучающих с различной интенсивностью в зависимости от возбуждающей длины волны [14, 15, 32] тоже может приводить к нелинейной эволюции интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в содопированном АБС стекле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами результаты по структурной эволюции под действием β -облучения двух серий Sm, Eu-содопированного АБС стекол свидетельствуют о наличии эффекта РЗ содопирования и его влияния на поведение облученной стекломатрицы: зависимость концентрации радиационных дефектов с концентрационным соотношением Sm/Eu проявляет нелинейный характер с минимумом, соответствующим соотношению содопантов Sm/Eu 1 : 1 (т.е. 50 : 50%). По данным анализа спектров люминесценции можно сделать вывод, что зависимость интенсивности излучения ионов Eu^{3+} с концентрацией содопантов в необлученных и облученных АБС стеклах также является нелинейной, по крайней мере в образцах, допированных 1 вес. % ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$). Максимальное увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} удается получить для концентрационного соотношения Sm/Eu 1 : 1 (т.е. 50 : 50%).

Согласно представленному исследованию, влияние Sm, Eu-содопирования на структурные модификации и эффективность излучения АБС стекол в представленном диапазоне концентрационных пропорций является сложным процессом взаимодействия различных зарядовых состояний и положений РЗ ионов между собой, требующим дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savić J., Đurić-Mijović D., Bogdanović V. Architectural glass: typed, performance and legislation // FACTA UNIVERSITATIS Series: Architecture and Civil Engineering. 2013. V. 11(1). P. 35–45.
2. Ledbetter S.R., Walker A.R., Keiller A.P. Structural use of glass // J. Architectural Engineering, ASCE. 2006. V. 12(3). P. 137–149.
3. Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S. Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview // Radiochimica Acta. 2017. V. 105(11). P. 927–959.
4. Hocde S., Loreal O., Sire O., Boussard-Plédel C., Bureau B., Turlin B., Keirsse J., Leroyer P., Lucas J. Metabolic imaging of tissues by infrared fiber-optic spectroscopy: an efficient tool for medical diagnosis // J. Biomed. Opt. 2004. V. 9(2). P. 404–407.
5. Morrell B., Okada G., Vahedi S., Koughia C., Edgar A., Varoy C., Belev G., Wysokinski T., Chapman D., Sammynaiken R., Kasap S.O. Optically erasable samarium-doped fluorophosphate glasses for high-dose measurement in microbeam radiation therapy // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 063107(8).

6. Moizan V., Nazabal V., Troles J., Houizot P., Adam J., Luc, Doualan J.L., Moncorge R., Smehtala F., Gadret G., Pitois S., Canat G. Er³⁺-doped GeGaSbS glasses for mid-ir fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy // *Opt. Mater.* 2008. V. 31. P. 39–46.
7. Quimby R.S., Morse T.F., Shubochkin R.L., Ramachandran S. Yb³⁺ ring doping in high-order-mode fiber for high-power 977-nm laser and amplifier // *IEEE JSTQE.* 2009. V. 15(1). P. 12–19.
8. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Optical properties of pristine and γ -irradiated Sm doped borosilicate glasses // *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A.* 2004. V. 537. P. 411–414.
9. Malchukova E., Boizot B., Ghaleb D., Petite G. β -irradiation effects in Gd doped borosilicate glasses by EPR and Raman spectroscopies // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. V. 352. P. 297–303.
10. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Study of structural evolution in Ce- and Nd-doped aluminoborosilicate glasses under β -irradiation // *Phys. Stat. Sol. (c).* 2007. V. 4. P. 1280–1283.
11. Malchukova E., Boizot B. Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation // *Mater. Res. Bull.* 2010. V. 45. P. 1299–1303.
12. Hirao K., Mitsuoyu T., Si J., Qiu J. Active glass for photonic devices: photoinduced structure and their application // *Springer Science&Business Media.* 2013. P. 12.
13. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Optical properties and valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under β -irradiation // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 2397–240.
14. 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(7). P. 770–775.
15. Malchukova E., Boizot B. Spectroscopic properties and luminescence decay behavior of pristine and β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses // *J. Lumines.* 2021. V. 229. P. 117662(7).
16. Pisarski W.A., Pisarska J., Kuwik M., Kochanowicz M., Zmojda J., Miluski P., Baranowska A., Dorosz J., Leśniak M., Dorosz D. Fluoroindate glasses co-doped with Pr³⁺/Er³⁺ for near-infrared luminescence applications // *SciRep.* 2020. V. 10. P. 21105(20).
17. Kemere M., Sperga J., Rogulis U., Kriekė G., Grube J. Luminescence properties of Eu, RE³⁺ (RE = Dy, Sm, Tb) co-doped oxyfluoride glasses and glass-ceramics // *J. Luminesc.* 2017. V. 181. P. 25–30.
18. Brito S.L., Lodi Th.A., Muniz R.F., Steimachera A., Pedrochia F. Energy transfer investigation of Sm³⁺/Eu³⁺ CaBaI glasses // *J. Luminesc.* 2020. V. 219. P. 116947(9).
19. Iton L.E., Brodbeck C.M., Suib S.L., Stucky G.D. EPR study of europium ions in type A zeolite. The general classification of the EPR spectra of S-state rare-earth ions in disordered polycrystalline or glassy matrices // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 1185–1196.
20. Zeng Q.H., Pei Z.W., Wang S.B., Su Q. The reduction of Eu³⁺ in SrB₆O₁₀ prepared in air and the luminescence of SrB₆O₁₀:Eu // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 275–277. P. 238–241.
21. Qiu J., Miura K., Hirao K. Three-Dimensional Optical Memory Using Glasses as a Recording Medium through a Multi-Photon absorption Process // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 2263–2269.
22. Furniss D., Harrist E.A., Hollis D.B. EPR of Gd³⁺ and Eu²⁺ in fluorozirconate glasses // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20(10). P. L147–L150.
23. 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.
24. Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Буазо Б., Петум Г. Спектроскопическое исследование ионов Eu³⁺ в алюмоборосиликатных стеклах // *Изв. ВУЗов. Физика.* 2009. Т. 8/2. С. 108–111.
25. Nogami M., Kawamura G., Park G.J., You H., Hayakawa T. Effect of Al³⁺ and Ti⁴⁺ ions on the laser reduction of Sm³⁺ ion in glass // *J. Lumin.* 2005. V. 114. P. 178–186.
26. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Oxidation of Sm²⁺ in β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses under illumination // *J. Lumin.* 2005. V. 111. P. 53–59.
27. Reisfeld R., Boehm L. Energy transfer between samarium and europium in phosphate glasses // *J. Solid State Chem.* 1972. V. 4. P. 417–424.
28. Biju P.R., Jose G., Thomas V., Nampoory V.P.N., Unnikrishnan N.V. Energy transfer in Sm³⁺:Eu³⁺ system in zinc sodium phosphate glasses // *Opti. Mater.* 2004. V. 24. P. 671–677.
29. Lin H., Yang Dian-lai., Liu Gui-shan., Ma T., Zhai B., An Q., Yu J., Wang Xiaojun, Liu Xingren, Pun E. Optical absorption and photoluminescence in Sm³⁺- and Eu³⁺-doped rare-earth borate glasses // *J. Lumin.* 2005. V. 113. P. 121–128.
30. Qui J., Hirao K. γ -ray induced reduction of Sm³⁺ to Sm²⁺ in sodium aluminoborate glasses // *J. Mater. Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 691–693.
31. Ollier N., Boizot B., L'henoret P., Guillous S., Petite G. Evidence of transient species occurring in the reduction process of trivalent lanthanides under 2.5 MeV electron irradiation by in situ cathodoluminescence and time-resolved photoluminescence // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 113515(7).
32. Malchukova E., Boizot B. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses // *J. Rare Earths.* 2014. V. 32. № 3. P. 217–220.