

УДК 539.12.04;541.161;666.01

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ ПО СПЕКТРАМ ЭПР В МАГНИТООПТИЧЕСКИХ КАЛИЕВОАЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2019 г. М. К. Салахитдинова¹, А. Н. Салахитдинов², *, Х. Б. Мирзокулов²

¹Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан

²Самаркандский филиал Ташкентского университета информационных технологий имени Мухаммада ал-Хоразми, Самарканд, Узбекистан

*E-mail: a-salakhitdinov@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 27.03.2019 г.

В статье описаны нелинейные эффекты, наблюдаемые с помощью ЭПР-спектроскопии в калиево-алюмо-боратных стеклах с добавками оксида железа, подвергнутых гамма-облучению источником ⁶⁰Со. Нелинейные эффекты обусловлены взаимодействием гамма-облучения со стеклом, приводящие к нелинейным зависимостям интенсивности радиационно-наведенного ЭПР спектра от дозы гамма-облучения.

DOI: 10.1134/S0367676519070330

В настоящее время еще сохраняются значительные неясности относительно состояния ионов Fe в стеклообразных веществах [1–3], в частности о состоянии Fe³⁺ в калиевоалюмоборатных (КАБ) стеклах [4, 5]. Знание координационно-валентного состояния ионов Fe в стекле имеет большое значение для получения информации о кислородном окружении ионов Fe (полей лигандов) и интерпретации оптических, магнитооптических, электрических свойств железосодержащих стекол, и, следовательно, для практического применения различных нелинейных эффектов в приборах и устройствах телекоммуникационной и компьютерной технологии. Представляет интерес также получение дополнительной информации за счет различных способов термо- и радиационной обработки.

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты исследований зависимости спектров ЭПР облучаемого КАБ-стекла как от состава 22.5K₂O · 22.5Al₂O₃ · 55V₂O₃ (мол. %) с содержанием Fe₂O₃ от 0.1 до 1.5 мас. % сверх 100%, так и от дозы гамма-облучения в пределах от 10³ до 10⁶ Гр. Источником гамма-облучения является ⁶⁰Со Института ядерной физики АН РУз. Стекла варилась в трехлитровых корундизовых тиглях при температуре 1473 К, последующий тонкий отжиг проведен при 653 К в течение 3.5 ч. ЭПР-спектры снимались на радиоспектрометре марки РЭ-1308 8-мм диапазона. С целью сопоставления интенсивности ЭПР-сигналов от различных образцов измерения проводились от взвешенного количества помола стекла с точностью 0.05 мг.

На рис. 1а показана зависимость спектра ЭПР для стекла КАБ с 0.1 мас. % от дозы гамма-облучения при мощности дозы 26 Гр · с⁻¹ и при температуре образца, совпадающей с температурой канала гамма-облучения (338°C). У необлученного стекла наблюдается широкий симметричный сигнал от ионов Fe³⁺ с g-фактором $g = 1.987-2.05$.

С увеличением дозы облучения на указанный спектр накладывается радикало-подобный сигнал от радиационного парамагнитного центра (РПЦ) сигнал от РПЦ $[\text{AlO}_4] + e^+$ отличается от сигнала $[\text{VO}_4]$ для щелочно-боратных стекол по всем параметрам: форме, постоянной сверхтонкой структуры (СТС) (10 Э), числом СТС. Последняя обусловлена магнитным взаимодействием ядер ²⁷Al (с ядерным спином $I = 5/2$) с немостиковым кислородом матрицы стекла.

Добавление в щелочно-боратное стекло (K₂O–V₂O₃) оксида Al₂O₃ препятствует координационному переходу $[\text{VO}_3]^{e+} \leftrightarrow [\text{VO}_4]$ и, как следствие этого, вместо центра $[\text{VO}_4]^{e+}$ обнаруживается $[\text{AlO}_4] + e^+$. Интенсивность этого центра растет пропорционально дозе облучения в пределах от 10³ до 10⁶ Гр, в то время как интенсивность сигнала Fe³⁺ с g-фактором $g = 1.987-2.05$ остается почти неизменной. Это свидетельствует о фиксированном положении ионов Fe³⁺, замещающих ион Al³⁺ и находящихся неподалеку от немостикового кислорода [4, 5].

Только при дозах 10⁵ Гр и выше начинает проявляться взаимодействие ионов Fe³⁺ с компонен-

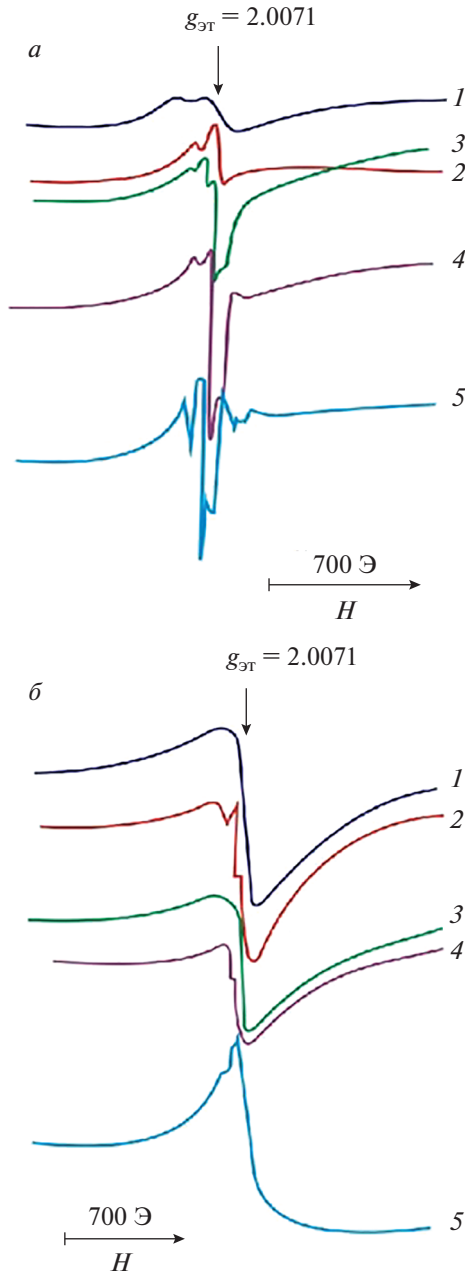


Рис. 1. Спектры ЭПР и РПЦ $[\text{AlO}_4]^{e+} [\text{Fe}^{3+} + e^-]$ в стекле КАБ с добавкой 0.1 (а) и 1.5 мас. % Fe_2O_3 (б) при дозах облучения (Гр): 1 – необлученное; 2 – 10^3 ; 3 – 10^4 ; 4 – 10^5 ; 5 – 10^6 ; 1 Гр = 100 рад.

том $[\text{AlO}_4]^{e+}$, рядом с которым, вероятно, будут локализоваться и электроны. Локализация электрона необходима для компенсации зарядового состояния Fe^{3+} как комплексон $[\text{AlO}_4]^{e+}/[\text{Fe}^{3+} + e^-]$, поскольку общий заряд $[\text{AlO}_4]^{e+}$ равен $2e^-$. Локализация электронов возможна также за счет образования $[\text{VO}_3]^{e-}$ -центров.

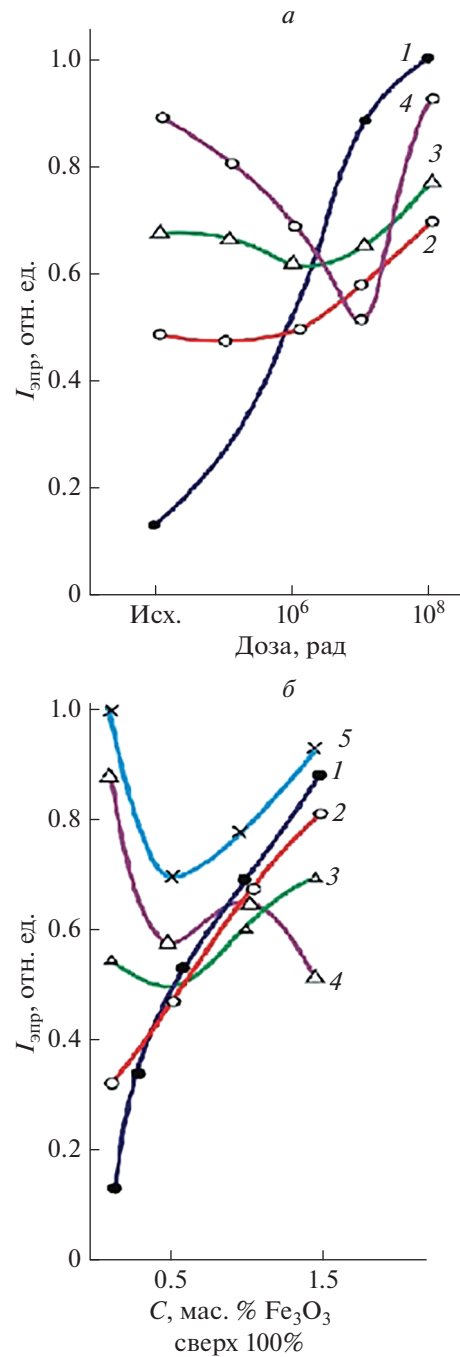


Рис. 2. а – Зависимость максимальной амплитуды производной сигнала ЭПР от дозы γ -облучения для РПЦ $[\text{AlO}_4]^{e+}/[\text{Fe}^{3+} + e^-]$ в КАБ-стекле при концентрациях добавки (мас. % сверх 100%): 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5%; б – концентрационная зависимость при дозах γ -облучения (Гр): 1 – необлученная, 2 – 10^3 ; 3 – 10^4 ; 4 – 10^5 ; 5 – 10^6 .

Увеличение концентрации и дозы гамма-облучения ионов Fe^{3+} (рис. 2а, 2б) приводит к качественно новым нелинейным зависимостям: при концентрации $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 1$ мас. % нелинейности интенсивности

ЭПР-сигнала от $[\text{AlO}_4] + e^+ / [\text{Fe}^{3+} + e^-]$ -комплекса обусловлены образованием не только кластеров, но и небольших скоплений, крупных ассоциатов, т.е. сильно взаимодействующих между собой ионов Fe^{3+} . Это предположение согласуется с тем, что с ростом дозы гамма-облучения подавляется сигнал от комплекса $[\text{AlO}_4]^{e^+}$ (рис. 2а, 2б), и сигнал от ионов Fe^{3+} становится в сильной степени асимметричным. Таким образом, исследованные семейства нелинейных зависимостей показывают, что при дозах, меньших чем 10^5 Гр, и концентрациях Fe_2O_3 , меньших, чем 0.5 мас. %, превалирует процесс локализации дырки, а при обратных соотношениях превалирует локализация электронов, при этом локализации электронов и дырок происходят в существенно измененных полях лигандов. Особенностью такого фазового перехода должен быть скачок магнитного свойства или же существенное изменение магнитного параметра (например, намагничивания). Однако на практике такое явление никем не было обнаружено. Измеренные нами дозовая и концентрационная зависимости интенсивностей ЭПР-сигнала в пределах 0.1–0.25 мас. % Fe_2O_3 имеют возрастающую линейную зависимость, в то время как при 0.5–1.0 мас. % Fe_2O_3 наблюдается волнообразная нелинейная зависимость. Другими словами, в случае “суперпарамагнетизма” появляется недонасыщенная доменная структура.

Отметим, что в работе [6] рассматривалось зависимость ЭПР-спектра ионов Fe^{3+} от длительности варки и радиационной обработки щелочно-боратных стекол, где впервые рассматривается нелинейная зависимость интенсивности ЭПР-сигнала от Fe^{3+} и условия обеспечения однородности

распределения ионов железа в матрице стекла от времени варки. Оказалось, что однородность распределения имеет критическое время варки, и, следовательно, суперпарамагнитное состояние Fe^{3+} определенно связано с критической концентрацией 0.5–1.0 мас. % Fe_2O_3 и временем варки. Таким образом, вероятно, обеспечение однородности распределения ионов Fe^{3+} можно принять за суперпарамагнитное фазовое состояние, фактически обусловленное самоорганизацией кластерных молекул $\{\text{O} = [\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}] \equiv \text{O}\}^x$. Такое представление согласуется с литературными данными [1–3] и моделью Э. Стонера и Э. Вольфарта [1] относительно суперпарамагнитного состояния железа.

Для более точного определения суперпарамагнетизма, по-видимому, следует провести дальнейшие прецизионные измерения намагниченности и микроскопические исследования доменной структуры в зависимости от дозы гамма-облучения и концентрационной зависимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездин А.К., Звездин К.А. // Природа. 2001. № 9. С. 9.
2. Петраковская Э.А., Исакова В.Г., Баюков О.А., Велликанов Д.А. // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 6. С. 117.
3. Чарная Е.В., Lee M.K., Tien C. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 9. С. 1772.
4. Ivanova O.S., Giants D.A., Didenko N., Zaykovsky V.I. // J. Siber. Federal Univ. Mathem. & Phys. 2011. V. 4. № 4. P. 470.
5. Mirkamalov M.M., Salakhitdinov A.N., Salakhitdinova M.K., Yusupov A.A. // Mater. Sci. 2012. № 8. P. 35.
6. Абдулхаиров Х., Нурутдинов И., Салахитдинов А.Н. // Узбекский физ. журн. 1992. Т. 2. С. 31.