

УДК 537.635+537.9

DOI: 10.18384/2310-7251-2016-1-98-107

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС РАДИАЦИОННЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ НАТРИЙ-АЛЮМО-ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

**Богомолова Л.Д.¹, Жачкин В.А.², Новичков К.К.², Стефановский С.В.³,
Тарасова В.В.⁴**

¹Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, строение 2, НИИЯФ МГУ, Российская Федерация

²Московский государственный областной университет 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 10А, Российская Федерация

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Российская Федерация

⁴Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2, Физический факультет, Российская Федерация

Аннотация. Фосфатные стекла (в мол.%) $40\text{Na}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (серия I) и $40\text{Na}_2\text{O}-15\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (серия II) были облучены электронами с энергией 8 МэВ и дозами, эквивалентными 0,5 и 1,0 МГр. Спектры ЭПР всех стекол измерены при комнатной температуре. Установлено, что облучение приводит к образованию фосфор-кислородных дырочных центров PO_4^{2-} (D5), ион-радикалов PO_3^{2-} (D2) и РПЦ D_6 с $g = 2.006$ и $A = 0,75$ мТл, которые могут быть связаны со структурными единицами Q^3 в стеклах. Эти РПЦ наблюдались в спектрах ЭПР стекол серии I, не содержащих Fe_2O_3 . В облученных электронами стеклах серии II с 5 мол.% Fe_2O_3 фосфор-кислородные центры практически исчезают и в спектрах ЭПР наблюдаются интенсивные широкие линии, обусловленные ионами Fe(III) .

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, радиационные парамагнитные центры, электронное облучение, фосфатные стекла, сверхтонкая структура.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF RADIATION PARAMAGNETIC CENTERS IN ELECTRON IRRADIATED SODIUM ALUMINIUM PHOSPHATE GLASSES

L. Bogomolova¹, V. Zhachkin², K. Novichkov², S. Stefanovsky³, V. Tarasova⁴

¹Skobel'tsyn Research Institute of Nuclear Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University,

Vorob'evy gory, 11991, Moscow, Russia

²Moscow State Regional University,

ul. Radio 10A, 105005 Moscow, Russia

³A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,

Leninsky prosp. 31, korpus 4, 119071 Moscow, Russia

⁴Physical Department, M.V. Lomonosov Moscow State University,

Vorob'evy gory, 119991 Moscow, Russia

Abstract. Phosphate glasses (in mol%) $40\text{Na}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (series I) and $40\text{Na}_2\text{O}-15\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (series II) were irradiated with 8 MeV electrons to doses equivalent to 0.5 and 1.0 MGy. ESR spectra of all the glasses were recorded at room temperature. It was found that irradiation leads to the formation of phosphorus-oxygen hole centers PO_4^{2-} (D_5), PO_3^{2-} ion-radicals (D_2) and centers (D_6) associated with the Q^3 units. ESR spectra of these radiation paramagnetic centers were observed in series-I glasses that do not contain Fe_2O_3 . In electron irradiated series-II glasses with 5 mol% Fe_2O_3 , phosphorus-oxygen centers almost disappear and ESR spectra exhibit intense broad lines caused by Fe (III) ions.

Key words: electron paramagnetic resonance, radiation-induced paramagnetic centers, electron irradiation, phosphate glass, hyperfine structure.

Введение

Натрий-алюмо-фосфатные (NaAlP)-стекла представляют интерес для некоторых практических применений, включая захоронение ядерных отходов от переработки отработанного ядерного топлива. Интересна и роль добавок Fe в (NaAlP)-стекла, так как ионы железа могут быть в двух- и трехвалентной формах и оба имеют октаэдрическое кислородное окружение.

Гамма- и электронное облучение фосфатных стекол до умеренных доз ($<10^8$ Гр) вызывает образование различных точечных дефектов (центров окраски), включая парамагнитные центры [1–5]. Увеличение дозы облучения в

атмосфере воздуха увеличивает глубину разрушения поверхностного слоя и скорость выщелачивания Na из стекла.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы оценить влияние электронного облучения на структуру высокощелочных натрий-алюмо-железо-фосфатных стекол.

Приготовление образцов и обработка результатов

Стекла $40\text{Na}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (мол.%) [серия I] и $40\text{Na}_2\text{O}-15\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (мол.%) [серия II] были синтезированы, как описано в деталях в работе [6]. Все образцы были признаны однородными и аморфными. Их реальные химические составы были очень близки к заданным. Стекла были облучены электронными пучками с энергией 8 МэВ и дозами в 0,5 и 1,0 МГр на линейном ускорителе UELV-10-10-C70. Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре с помощью модифицированного радиоспектрометра РЭ-1306 трехсантиметрового диапазона. Положение резонансных линий определялось с помощью эталонного образца Mn:MgO.

Параметры спин-гамильтониана (g -фактор и константа сверхтонкой структуры (СТС)) были определены путем сопоставления экспериментальных спектров с рассчитанными по программе [7].

Результаты и их обсуждение

В облученных электронами образцах серии I в спектрах ЭПР (рис. 1 и рис. 3) наблюдались три дублетные резонансные линии от радиационных парамагнитных центров (РПЦ), которые могут быть приписаны фосфор-кислородным ион-радикалам. Для всех трех дублетов были рассчитаны модельные спектры D_5 , D_6 и D_2 (Обозначения выбраны в соответствии с классификацией, приведенной в работе [4]). Расчетные параметры спин-гамильтониана приведены в таблице. Самый интенсивный дублет D_5 обусловлен хорошо известным ион-радикалом PO_4^{2-} , являющимся фосфор-кислородным дырочным центром, в котором дырка захвачена немостиковым атомом кислорода в структурной ячейке PO_4 [4]. Расщепление сигнала ЭПР на две линии СТС обусловлено сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядром атома фосфора ($I=1/2$).

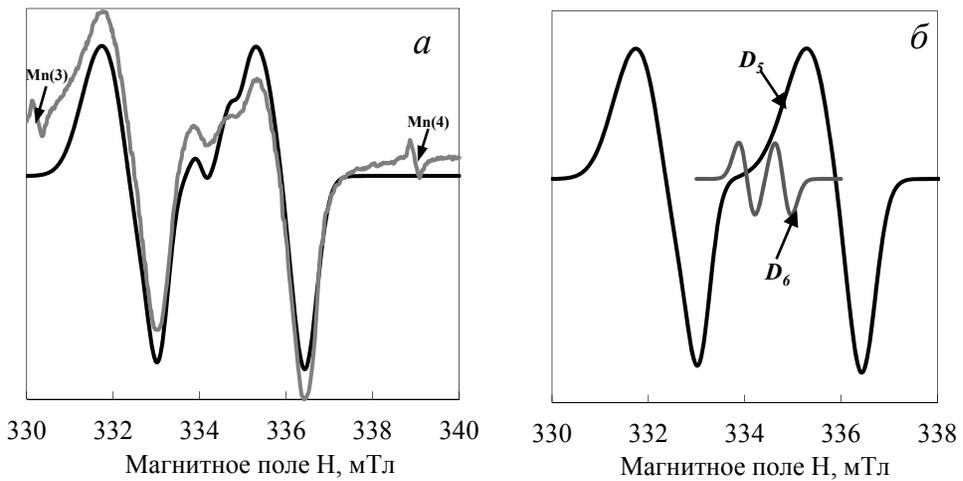


Рис. 1. а) Фрагмент экспериментального спектра ЭПР стекла $40\text{Na}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ (мол.%), облученного электронами дозой 1,0 МГр, в диапазоне 330÷340 мТл (серая кривая), и суперпозиция расчетных дублетов D_5 и D_6 (черная кривая). Метками Mn(3) и Mn(4) обозначены 3-я и 4-я линии СТС Mn^{2+} в эталонном образце Mn:MgO.
б) Расчетные дублеты D_5 и D_6 .

Слабый дублет с $g = 2.006$ и небольшой константой СТС $A = 0,75$ мТл (Рис. 1 и Табл. 1) приписывается РПЦ D_6 [4]. Его природа и происхождение являются предметом обсуждения в работах [4; 8–10]. В работе [8] аналогичный центр был отнесен к одной из форм ион-радикала PO_4^{2-} .

Позднее подобный дублет наблюдался в γ -облученных щелочно-лантан-фосфатных стеклах, главным образом, в области ультрафосфатных составов [9; 10], где он был приписан структурным ячейкам Q^3 (три мостиковых кислорода), показанным на Рис. 2. В работе [4] этот РПЦ приписывали радикалу PO_3 .

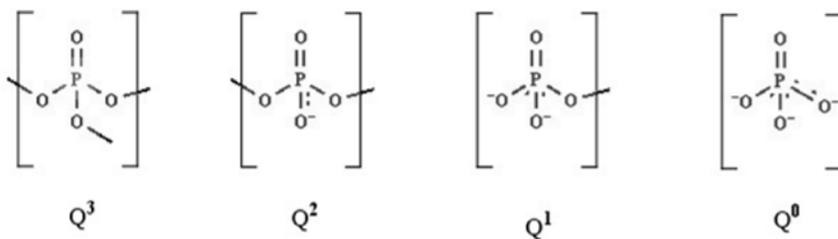


Рис. 2. Тетраэдры Q^n .

Третий дублет, наблюдаемый в спектрах ЭПР стекол серии I, имеет константу СТС А, равную 70 мТл, и $g = 1,994$. Он предположительно связан с РПЦ, который образуется, когда электрон захватывается кислородной вакансией, и обозначается как D_2 . Этот РПЦ ассоциируется с концевыми ячейками PO_3 и представляет собой ион-радикал PO_3^{2-} .

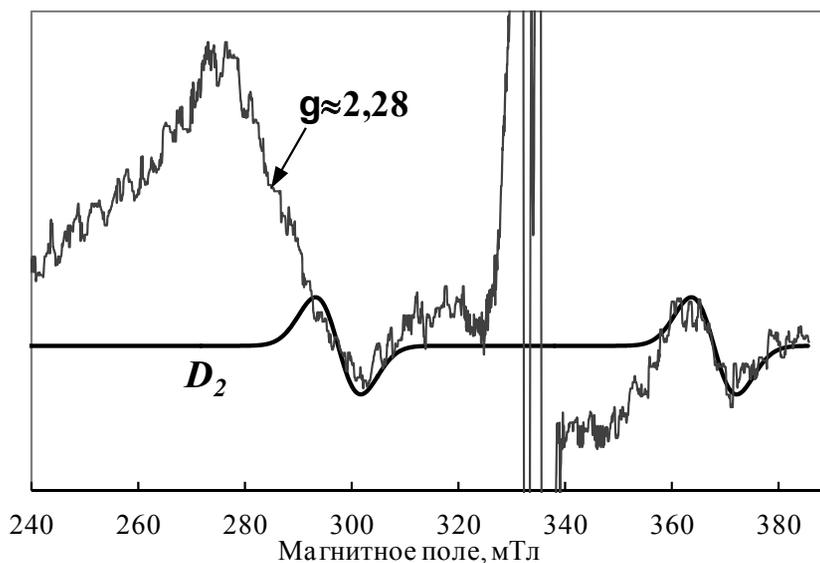


Рис. 3. Фрагмент спектра ЭПР стекла $40Na_2O-20Al_2O_3-40P_2O_5$ (мол.%), облученного электронами дозой 1,0 МГр, в диапазоне 240÷390 мТл, где наблюдается РПЦ D_2 . (Спектр записан при большом усилении, так что его средняя часть с РПЦ D_5 и D_6 зашкаливает)

Таблица 1

Параметры спектра ЭПР стекол $40Na_2O-20Al_2O_3-40P_2O_5$ (в мол.%), облученных электронами с энергией 8 МэВ

РПЦ	g_1	g_2	g_3	A_1 , мТл	A_2 , мТл	A_3 , мТл	ΔH_1 , мТл	ΔH_2 , мТл	ΔH_3 , мТл
D_5	2,0123	2,0085	2,0043	3,64	3,43	3,37	0,98	0,88	0,54
							1,25	1,00	0,60
D_6	2,006			0,75			0,4		
D_2	1,994			70			10		

РПЦ D_5 и D_2 обычно образуются в β - и γ -облученных фосфатных стеклах, при этом центр D_2 оказался значительно более стабильным по сравнению с другими. Считается, что центры D_2 ответственны за накопление зарядов при электронном облучении [11].

Спектры ЭПР стекол состава 40 Na_2O -15 Al_2O_3 -5 Fe_2O_3 -40 P_2O_5 (мол.%), облученного электронами дозой 0,5 и 1,0 МГр, показаны на Рис.4.

На этих спектрах можно выделить три резонансные линии с g -факторами: $g \approx 2,0$, $g \approx 2,28$ и $g \approx 4,28$. Форма спектров несколько изменяется в зависимости от доз облучения в 0,5 МГр и 1,0 МГр. Спектральные линии с $g \approx 2,0$ и $g \approx 2,3$ обычно приписывают двум магнитно-неэквивалентным положениям октаэдрически координированного иона Fe^{3+} , а линию с $g \approx 4,3$ – тетраэдрическому окружению иона Fe^{3+} [8].

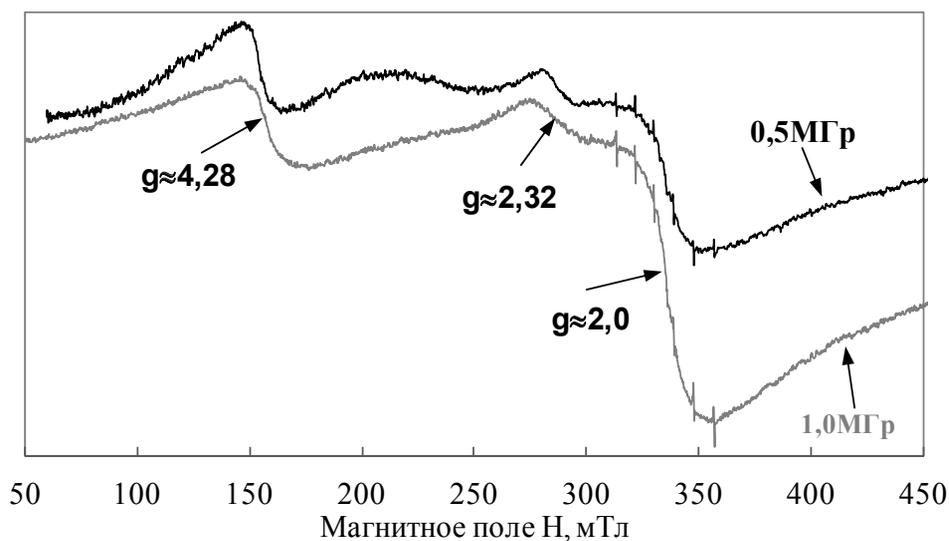


Рис. 4. Спектр ЭПР стекол 40 Na_2O -15 Al_2O_3 -5 Fe_2O_3 -40 P_2O_5 (мол.%), облученных электронами дозой 0,5 и 1,0 МГр.

В этих спектрах практически не видны резонансные линии от радиационных парамагнитных центров на фоне спектральных линий, обусловленных ионами железа Fe^{3+} .

РПЦ D_6 довольно редко встречаются в фосфатных стеклах. Так как эти центры наблюдались главным образом в облученных ультрафосфатных

стеклах, они были приписаны структурным единицам Q^3 [10]. Стекла, исследованные в настоящей работе, имеют составы, промежуточные между орто-фосфатными и пирофосфатными, и их структурная сеть состоит из структурных единиц Q^1 и Q^0 , связанных полиэдрами AlO_n и FeO_n . Для этих стекол формальное молярное отношение концентрации стекломодифицирующих оксидов к концентрации P_2O_5 рассчитывается как $R = ([Na_2O] + 2[MO] + 3 [N_2O_3]) / [P_2O_5] = 2,5$ (M и N – это FeO и $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, соответственно), но это справедливо только для не содержащего железа натрий-алюмо-фосфатного стекла ($x = 0$).

Мёсбауэровские исследования показывают, что относительная доля $Fe(II)$ во всех Fe -содержащих стеклах уменьшается с ростом содержания окислов железа в стекле [4]. Это приводит к уменьшению R . При этом структурные ячейки Q^3 все еще присутствуют в стекле, особенно если в его составе содержатся многовалентные элементы. Таким образом, центры D_6 фактически могут образовываться на ячейках Q^3 , но их концентрация низка из-за незначительности фракции Q^3 в структуре стекла.

Заключение

Облучение фосфатных стекол составов $40 Na_2O$, $(20-x) Al_2O_3$, $x Fe_2O_3$, $40 P_2O_5$ (мол.%) электронами с энергией 8 МэВ и дозами до 1 МГр приводит к образованию трех типов радиационных парамагнитных центров: ион-радикалов PO_4^{2-} (фосфор-кислородный дырочный центр D_5); PO_3^{2-} (электрон, захваченный концевой кислородной вакансией, D_2) и РПЦ D_6 с $g = 2.006$ и $A = 0,75$ мТл, которые могут быть связаны со структурными единицами Q^3 в стеклах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weeks R., Bray P. Electron spin resonance spectra of gamma-ray-irradiated phosphate glasses and compounds: Oxygen vacancies // Journ. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. pp. 5–13.
2. Griscom D., Friebele E., Longet K., Fleming J. Fundamental defect centers in glass: Electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. pp. 3743–3762.
3. Ebendorff-Heidepriem H., Ehrt D. Effect of Tb^{3+} ions on X-ray-induced defect formation in phosphate glasses // Optical Materials. 2002. Vol. 18. pp. 419–430.

4. Стародубцев В.А., Шиян Л.Н., Заусаева Н.Н. Образование фосфорно-кислородных радикалов в фосфатных стеклах при импульсном облучении электронами средних энергий // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 2. С. 165–173.
5. Иванов И.А., Стефановский С.В., Гулин А.Н. Водоустойчивость и диффузия ионов в стекломатериалах, имитирующих остеклованные радиоактивные отходы // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19. Вып. 5. С. 746–755.
6. Stefanovsky S., Stefanovsky O., Kadyko M., Presnyakov I., Myasoedov B. The effect of Fe_2O_3 substitution for Al_2O_3 on the phase composition and structure of sodium-aluminium-iron phosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 425. pp. 138–145.
7. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Красильникова Н.А., Гречко Е.Г., Сахаров В.В., Семенова Т.В. ЭПР ионов Cu^{2+} в стеклах на основе тетрафторидов циркония и гафния // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. Вып. 2. С. 202–208.
8. Griscom D. Electron spin resonance in glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 40. pp. 211–272.
9. Корниенко Л.С., Денкер Б.И., Осико В.В., Рыбалтовский А.О., Тихомиров В.А. Радикал-ионы в стеклообразных редкоземельных фосфатах, содержащих различные щелочные модификаторы // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. Вып. 5. С. 592–598.
10. Стефановский С.В., Александров А.И., Пикаев А.К. Исследование структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ методом ЭПР радиационно-индуцированных парамагнитных центров // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. Вып. 1. С. 48–52.
11. Стародубцев В.А., Шиян Л.Н., Портнягин А.С., Заусаева Н.Н. Роль радикалов $(\text{PO}_3)^{2-}$ в накоплении заряда при облучении фосфатных стекол электронами // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. Вып. 5. С. 816–817.

REFERENCES

1. Weeks R., Bray P. Electron spin resonance spectra of gamma-ray-irradiated phosphate glasses and compounds: Oxygen vacancies // Journ. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. pp. 5–13.
2. Griscom D., Friebele E., Longet K., Fleming J. Fundamental defect centers in glass: Electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. pp. 3743–3762.
3. Ebendorff-Heidepriem H., Ehrt D. Effect of Tb^{3+} ions on X-ray-induced defect formation in phosphate glasses // Optical Materials. 2002. Vol. 18. pp. 419–430.
4. Starodubtsev V.A., Shiyani L.N., Zausaeva N.N. Obrazovanie fosforno-kislородnykh radikalov v fosfatnykh steklakh pri impul'snom obluchenii elektronami srednikh energii [The formation of phosphorus-oxygen radicals in phosphate glasses under pulsed irradiation by electrons of average energies] // Fizika i khimiya stekla. 1990. Vol. 16. no. 2. pp. 165–173.

5. Ivanov I.A., Stefanovsky S.V., Gulin A.N. Vodoustoichivost' i diffuziya ionov v steklomaterialakh, imitiruyushchikh osteklovannye radioaktivnye otkhody [Water resistance and the diffusion of ions in glass materials, simulating vitrified radioactive wastes] // Fizika i khimiya stekla. 1993. Vol. 19. no. 5. pp. 746–755.
6. Stefanovsky S., Stefanovsky O., Kadyko M., Presnyakov I., Myasoedov B. The effect of Fe_2O_3 substitution for Al_2O_3 on the phase composition and structure of sodium-aluminium-iron phosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 425. pp. 138–145.
7. Bogomolova L.D., Zhachkin V.A., Krasil'nikova N.A., Grechko E.G., Sakharov V.V., Semenova T.V. EPR ionov Cu_{2+} v steklakh na osnove tetraftoridov tsirkoniya i gafniya [EPR of Cu_{2+} ions in glasses based on the tetra fluoride of zirconium and hafnium] // Fizika i khimiya stekla. 1987. Vol. 13. no. 2. pp. 202–208.
8. Griscom D. Electron spin resonance in glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 40. pp. 211–272.
9. Kornienko L.S., Denker B.I., Osiko V.V., Rybaltovskii A.O., Tikhomirov V.A. Radikal'ionny v stekloobraznykh redkozemel'nykh fosfatakh, sodержashchikh razlichnye shchelochnye modifikatory [Radical ions in vitreous rare-earth phosphates containing various alkaline modifiers] // Fizika i khimiya stekla. 1984. Vol. 10. no. 5. pp. 592–598.
10. Stefanovsky S.V., Aleksandrov A.I., Pikaev A.K. Issledovanie struktury stekol sistemy $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3$ metodom EPR radiatsionno-indutsirovannykh paramagnitnykh tsentrov [The study of the structure of glasses of the system $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3$ by EPR of radiation-induced paramagnetic centers] // Fizika i khimiya stekla. 1990. Vol. 16. no. 1. pp. 48–52.
11. Starodubtsev V.A., Shiyani L.N., Portnyagin A.S., Zausaeva N.N. Rol' radikalov $(\text{PO}_3)_2$ v nakoplenii zaryada pri obluchenii fosfatnykh stekol elektronami [The role of radicals $(\text{PO}_3)_2$ in the charge accumulation during irradiation of phosphate glasses by electrons] // Fizika i khimiya stekla. 1991. Vol. 17. no. 5. pp. 816–817.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Богомолова Лидия Дмитриевна – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова;

e-mail: klide1995@mail.ru

Жачкин Владимир Арефьевич – доктор физико-математических наук, профессор, Московский государственный областной университет;

e-mail: V_Zhachkin@mail.ru

Новичков Кирилл Константинович – студент, Московский государственный областной университет;

e-mail: itdby@yandex.ru

Стефановский Сергей Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией радиоэкологических и радиационных проблем, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН;

e-mail: serge.stefanovsky@yandex.ru

Тарасова Валентина Васильевна – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры атомной физики, физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова;

e-mail: vvtarasova2012@gmail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Bogomolova Lidia Dmitrievna – candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, senior researcher of the D.V. Skobel'tsyn Research Institute of Nuclear Physics at the M.V. Lomonosov Moscow State University;

e-mail: klide1995@mail.ru

Zhachkin Vladimir Arefevich – doctor of physical and mathematical sciences, professor at the Moscow State Regional University;

e-mail: V_Zhachkin@mail.ru

Novichkov Kirill Konstantinovich – student at the Moscow State Regional University;

e-mail: itdby@yandex.ru

Stefanovsky Sergei Vladimirovich – doctor of physical and mathematical sciences, professor, head of the Laboratory of Radioecological and Radiation Problems at the A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences;

e-mail: serge.stefanovsky@yandex.ru

Tarasova Valentina Vasil'evna – candidate of physical and mathematical sciences, assistant of the Chair of Atomic Physics of the Physical department at the M.V. Lomonosov Moscow State University;

e-mail: vvtarasova2012@gmail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Новичков К.К., Стефановский С.В., Тарасова В.В. Электронный парамагнитный резонанс радиационных парамагнитных центров в облученных электронами натрий-алюмо-фосфатных стеклах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2016. № 1. С. 98–107.

DOI: 10.18384/2310-7251-2016-1-98-107.

BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

L. Bogomolova, V. Zhachkin, K. Novichkov, S. Stefanovsky, V. Tarasova Electron paramagnetic resonance of radiation paramagnetic centers in electron irradiated sodium aluminium phosphate glasses // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Physics and Mathematics. 2016. no. 1. pp. 98–107.

DOI: 10.18384/2310-7251-2016-1-98-107.