

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Влияние терморadiационной обработки на структуру калиевоалюмооборатных стекол с добавками оксидов железаЭ. М. Ибрагимова^{1, а} М. К. Салахитдинова^{2, б}¹ Институт ядерной физики АН РУз, Узбекистан, 100214, Ташкент² Самаркандский государственный университет, физический факультет, Узбекистан, 140104, Самарканд

Поступила в редакцию 22.03.2022, после доработки 08.04.2022, принята к публикации 12.04.2022.

В работе представлены результаты структурных исследований стекол состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ с добавками Fe_2O_3 от 0.1 до 3.0 масс.%, подвергнутых терморadiационной обработке при температурах облучения образцов 423, 473, 523 и 573 К в гамма-поле ^{60}Co при мощности дозы 236 Р/с. Спектры рентгеновской дифракции выявили кристаллическую структуру наноразмерных включений оксидов железа, фаз магнетита и гематита в сеточном стекле. РЭМ показала, что гамма-облучение в дозах $(0.3 - 1.0) \times 10^6$ Р снижает исходную шероховатость поверхности с 0.5 до 0.1 мк, а терморadiационная обработка в высокой степени полирует поверхность.

Ключевые слова: калиевоалюмооборатные стекла, оксида железа, терморadiационная обработка, рентгено-дифрактометрические, оптические, электронно-микроскопические исследования, размеры наночастиц.

УДК: 537.622; 539.12.04. PACS: 62.23.-St; 78.40.

ВВЕДЕНИЕ

Радиационная обработка широко применяется в физике конденсированного состояния, химии, материаловедении, процессах изготовления различных материалов, в том числе электронных приборов, медицине и в технологии хранения пищевых продуктов. Путем радиационной обработки можно модифицировать структурные свойства на наноуровне и тем самым улучшить функциональные свойства материалов или, наоборот, разрушить их.

Особенностью широкополосных кислородсодержащих материалов, таких как стекла, является их оптическая прозрачность. Использование стекол в оборудовании и устройствах, работающих в мощных радиационных полях, требует всестороннего изучения изменения структуры, а также механических, электрических, оптических, магнитных и других свойств стекол под действием радиации.

В настоящее время калиевоалюмооборатные (КАБ) стекла с добавками оксида железа находят широкое применение в различных областях производства, в частности в радиоэлектронике, квантовой, нелинейной и волоконной оптике, вычислительной технике [1, 2]. Изменения свойств таких стекол определяются природой валентно-координационного состояния ионов железа, которые имеют наиболее важное технологическое значение. Известно, что железо в стекле находится в двух стабильных электронных состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+} , между которыми устанавливается равновесие.

Сложности установления валентно-координационного состояния ионов железа в КАБ-стекле заключаются в том, что каждый из ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} может находиться в различных координационных состояниях (тетраэдрической — $[Fe^{2+}O_4]$, $[Fe^{3+}O_4]$; октаэдрической — $[Fe^{2+}O_6]$,

$[Fe^{3+}O_6]$. Каждая из этих координационных форм устанавливается в зависимости от состава матрицы стекла, концентраций добавок, в том числе добавок Fe_2O_3 , от окислительно-восстановительных условий получения стекла, от условий термообработки (длительности и температуры термообработки). В случае радиационного воздействия изменения координационных состояний ионов железа многократно усиливается за счет радиационно-стимулированных процессов, т.е. в этом случае имеет существенное значение радиационное дефектообразование типа нарушения регулярных связей (увеличение числа немостикового кислорода) или захват носителей заряда (образование центров окраски).

Анализ ранее проведенных исследований [3–5] показал, что в случае радиационно-оптической стойкости КАБ-стекол возможность радиационной чувствительности, а также магнитных фазовых переходов в этих оптических материалах зависит от ряда факторов: условий синтеза и термической обработки, наличия наночастиц и их формы, условий облучения, дозы и мощности облучателя, влияния окружающей среды и др. В нашем случае для исследования структурных и магнитных изменений, проявляющихся в матрице КАБ-стекала в зависимости от концентрации добавок оксида железа и мощности облучения, мы применили методику одновременного воздействия на образцы температурой и излучением, называемую терморadiационной обработкой (ТРО).

Целью настоящей работы является исследование изменения структуры КАБ-стекол с добавками Fe_2O_3 после ТРО и проявления этих изменений в оптических свойствах.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Объекты исследования — стекла состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ с добавками Fe_2O_3 от 0.1 до 3.0 масс.%. Приготовление стекол проводили при

^а E-mail: ibragimova@inp.uz^б E-mail: smaysara@yandex.ru

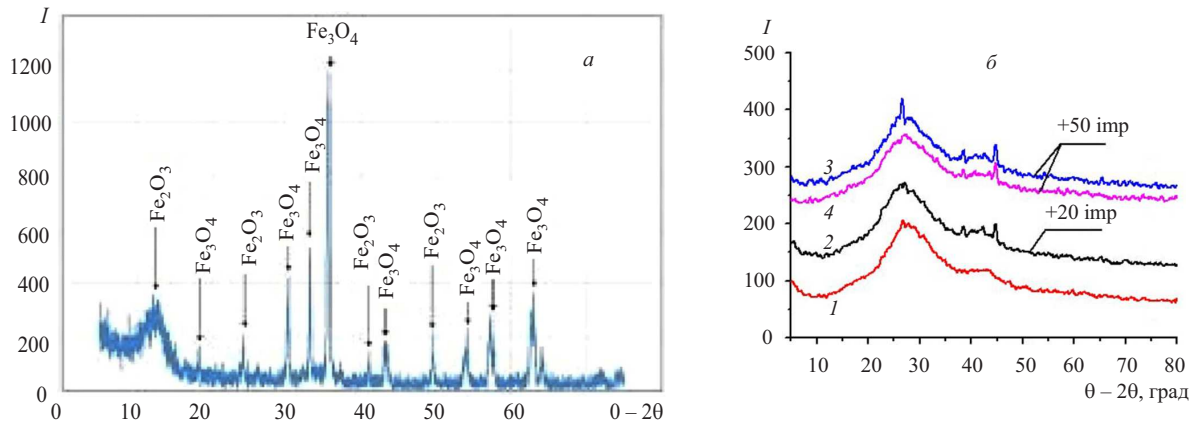


Рис. 1. Эталонная дифрактограмма оксидов железа (а) и рентгенограммы стекла КАБ (б): 1 — без добавки Fe_2O_3 ; 2 — 1 мас.% Fe_2O_3 ; 3 — 3 мас.% Fe_2O_3 ; 4 — 3 мас.% Fe_2O_3 подвергают γ -облучению дозой 1×10^5 Р и мощностью дозы 236 Р/с

температуре 1603 ± 5 К в лабораторных условиях из химически чистых реагентов в корундовых тиглях емкостью 3 л. Образцы были изготовлены в виде пластин площадью 1 см^2 и толщиной 1 ± 0.05 мм.

Радиационная обработка и выбор ТРО проводились при температурах облучения образцов 423, 473, 523 и 573 К внутри гамма-поля ^{60}Co . Использовалась оригинальная установка для ТРО с регулируемой температурой облучения ± 0.25 К на уровне 873 К. Оборудование также позволяет регулировать и задавать время облучения и выполнять различные режимы термообработки вне и в гамма-поле.

Структуру и фазовый состав образцов многокомпонентных стекол определяли на порошковом дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония). В дифрактометре используется $CuK\alpha$ -излучение, детектор перемещается по дуге гониометра с постоянной скоростью $4^\circ/\text{мин}$ с шагом 0.02° . Спектры сканировались в диапазоне углов 2θ от 4 до 80° [6–9].

Электронно-микроскопические исследования поверхности стекла после облучения и ТРО проводились с помощью электронного микроскопа ZEISSSEM-EDS. Мы провели магнетронное напыление слоя графена толщиной 20 нм на поверхность диэлектрического стекла, чтобы снять заряд, мешающий изображению в микроскоп. Максимальное ускоряющее напряжение составляло 20 кэВ при максимальном увеличении 1 мкм для определения размера наночастиц.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Рентгенодифрактометрические исследования

На рис. 1 представлены рентгенограммы оксидов железа и образцов стекол КАБ с добавками Fe_2O_3 от 1–3 масс.%. Анализ полученных результатов показал, что при $2\theta \sim 25^\circ$ наблюдается основной максимум, соответствующий стеклянной матрице с наночастицами типа гематита Fe_2O_3 , за которым следуют четыре максимума в диапазоне $2\theta \sim 35\text{--}45^\circ$ для наночастиц типа магнетита Fe_3O_4 . Слабая интенсивность этих четырех пиков и большая ширина рефлексов указывают на присутствие в КАБ-стекле небольшого количества фазы Fe_3O_4 в виде мелких наночастиц.

2.2. Оптические исследования

По полученным результатам оптических измерений (рис. 2), используя формулу Смакулы для изолированных центров окраски и универсальную программу для анализа графического представления в заданном диапазоне длин волн, можно определить концентрации примесей и их нановключений. Средние размеры и количество наночастиц определяют по формулам Г. Ми для светорассеяния диэлектрической или металлической наночастицы в диэлектрической среде.

Согласно формуле Смакулы для каждого гауссиана число электронных осцилляторов пропорционально площади под кривой [10–12]. Тогда суммируем

$$S = \sum_i^N S_i = \sum_i^N (X_{j,1/2} A_i), \quad (1)$$

где A_i , X_j , $X_{j,1/2}$ — параметры гауссовых кривых, S_1 , S_2 , S_3 — области нанокомпексов. Такие суммы в (1) были вычислены отдельно для УФ и видимой области спектра для кривой 3 рис. 2 (ТРО при 423 К), а для кривой 5 рис. 2 (ТРО при 523 К) в трех областях S_1 , S_2 , S_3 с $\lambda = 200\text{--}350$ нм, $\lambda = 350\text{--}450$ нм, $\lambda = 450\text{--}700$ нм. Получено, что для кривой 3: $S_1 = 94.25$, $S_2 = 180.74$ у.е., а для кривой 5 $S'_1 = 522.6$, $S'_2 + S'_3 = 1502.55$ у.е.

Их отношения в соответствующих областях длин волн равны: $S'_1/S_1 = 5.5$, $(S'_2 + S'_3)/S_2 = 8.3$. Эти оценочные данные показывают, что число оптических центров в УФ-области при ТРО при 523 К возрастает в 5.5 раз по сравнению с ТРО при 423 К, тогда как в видимой области в результате ТРО при 523 К — 8.3 раза. Это свидетельствует о том, что влияние терморadiационных условий на координационные превращения ионов Fe^{3+} в нелинейном радиационном эффекте является более существенным, чем в случае роста концентрации Fe_2O_3 . Из рис. 2 видно, что дифференциальные спектры поглощения КАБ терморadiационно-обработанных стекол КАБ-50 с добавками 2.0 масс.% Fe_2O_3 сложным образом зависят от температуры и гамма-облучения.

Осложняющими факторами для объяснения этих зависимостей можно отнести следующие:

Таблица Элементные составы образцов, исследованных электронно-микроскопическим методом при их облучении гамма-лучами 3.105 Р и терморadiационно-обработанных КАБ-стекло с добавками Fe_2O_3 при температурах гамма-облучения 423 К и при мощности 236 Р/с

Состав (в вес.%)	Исходные КАБ-стекла	Облученные КАБ-стекла	Терморadiационная обработка КАБ-стекло при 423 К
Кислород	60.5	59.8	54.2
Калий	14.4	24.0	28.4
Алюминий	13.3	13.0	11.2
Железо	1.5	3.2	6.2

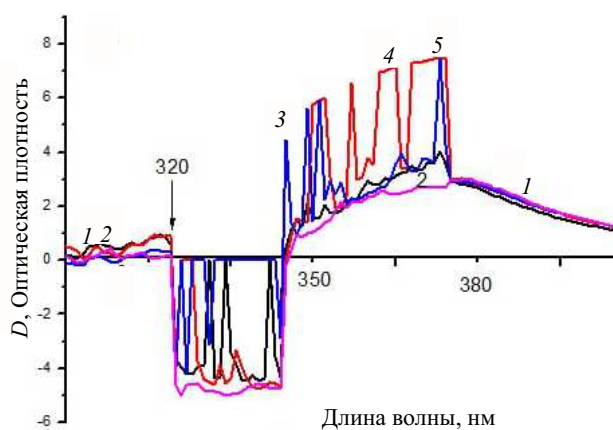


Рис. 2. Дифференциальные спектры поглощения КАБ терморadiационно-обработанных стекло КАБ-50 2.0 масс.% Fe_2O_3 в зависимости от температуры гамма-облучения в гамма-поле ^{60}Co при мощности дозы 236 Р/с : 1 — при 423 К ; 2 — при 473 К ; 3 — 523 К ; 4 — 573 К ; 5 — 573 К

1. многокомпонентность исследуемых систем, определяющая существование различных структурных группировок типа $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{AlO}_6]$;
2. наличие в составе ионов переменной валентности типа Fe^{3+} , Fe^{2+} ;
3. наличие различных координационных состояний ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} ;
4. склонность КАБ-стекло с добавками Fe_2O_3 к магнитным фазовым переходам, в частности, при содержании 2.0 масс.% Fe_2O_3 при различных температурах ТРО можно получить ферромагнитные стекла;
5. существование областей микронеоднородностей со свойствами сегрегации и агрегации.

Переход в отрицательные значения оптической плотности (рис. 2) связан с рассеянием на плотных наночастицах, а не поглощением, и описывается формулой Ми (Mie), где оптическая плотность определяется отрицательным значением логарифма коэффициента пропускания:

$$D = -\log(T). \quad (2)$$

Вследствие этого длина волны полосы пропускания смещается из-за роста размеров наночастиц ионов железа, а не от их концентрации и показателя преломления.

Таким образом, по концентрационным зависимостям спектров оптического поглощения и рентгеновской дифракции стекло КАБ-50 оценены размеры наночастиц по структурам $[\text{FeO}]_n$ — от 7.5–54 до 20–144 нм; $[\text{Fe}_2\text{O}_3]_m$ — от 6.3–48.3 до 16.8–128.8 нм; $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ — от 52 нм до 432 нм относительно кислородного окружения. Все расчеты проанализированы на базе специальной программы и хорошо коррелируют с результатами других исследований КАБ-стекло.

2.3. Электронно-микроскопические исследования

Для исследования качества и микроструктуры поверхности образцов, подвергнутых термическим, радиационным и терморadiационным воздействиям, были проведены серии электронно-микроскопических исследований поверхности образцов КАБ-50с добавками Fe_2O_3 .

На рис. 3 сопоставлены составы поверхности *a* — исходных, *b* — гамма-облученных $3 \times 10^5 \text{ Р}$ и ТРО стекло (*в*) при температуре гамма-облучения 423 К .

Видно, что в случае *a* наблюдаются частицы с максимальными размерами порядка 0.5–1.0 мкм, по-видимому, возникшие из-за полировки поверхности образцов. В случае гамма-облучения при 300 К происходит как бы гамма-полировка поверхности образцов, видна тонкая структура порядка 0.1 мкм и редкие частицы размером 0.2 мкм. В случае ТРО при 423 К поверхность сглаживается до высокой степени, тонкая структура при гамма-облучении исчезает.

3. ТЕРМОРАДИАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА КАБ-СТЕКЛО ПРИ 423 К

Из таблицы видно, что радиационная и терморadiационная обработка КАБ-стекло приводит к укрупнению размеров ионов Fe^{3+} .

ТРО и одновременный нагрев при температуре стеклования (T_g) и облучении γ -лучами ^{60}Co (с мощностью дозы $\geq 10 \text{ Гр/с}$ в течение времени, равного времени термообработки на воздухе,) без последующего и с последующим облучением привели к новым изменениям спектров поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты по электронно-микроскопическим исследованиям поверхности радиационно- и терморadiационно-обработанных

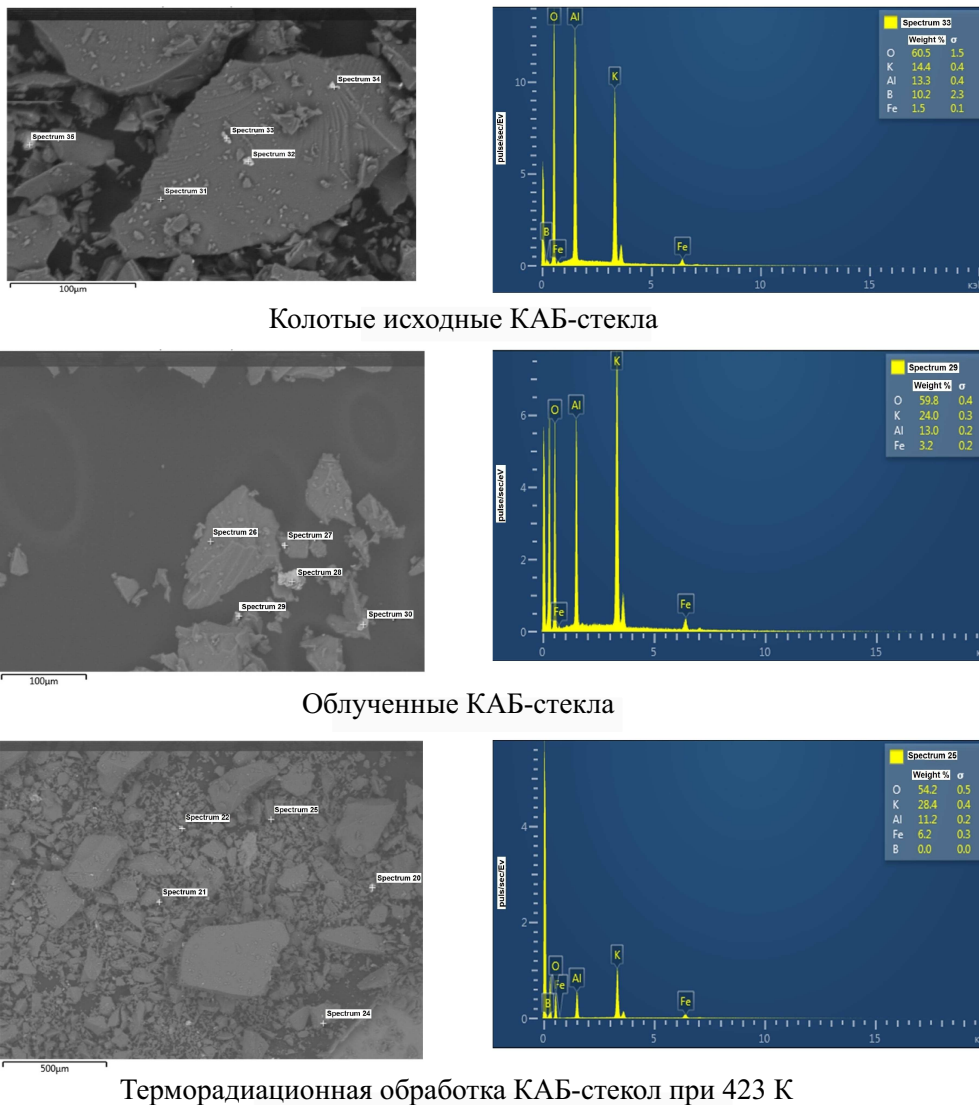


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности исходных (порошков), 3×10^5 Р и терморadiационно-обработанных КАБ-стекла с добавками Fe_2O_3 при температурах гамма-облучения 423 К и при мощности 236 Р/с

стекло КАБ-50 с добавками Fe_2O_3 показали, что поверхность исходных стекол покрыта частицами 0.5–1.0 мкм из-за механических обработок образца шлифовкой и полировкой, тогда как поверхность γ -облученных стекол дозами $3 \times 10^5 - 10^6$ Р обладает тонкой структурой ~ 0.1 мкм. При ТРО поверхность полируется до высокой степени, тонкая структура при γ -облучении исчезает, что свидетельствует о высокой степени гомогенизации структуры стекла. Этот факт можно использовать как для очистки поверхности, так и для полировки поверхности образцов в промышленном выпуске приборов и устройств магнитооптики.

Анализ результатов терморadiационных исследований, проведенных при мощности 236 Р/с и температур облучения 423–573 К, показал, что при оптимальных условиях температуры облучения стекло становится самопрозрачным, дифференциальная оптическая плотность в диапазоне УФ длин волн (от 200 до 350 нм) имеет отрицательное значение по отношению к эталонному образцу.

Видно, что, изменяя температуру отжига образцов при вышеуказанной мощности γ -облучения, можно в значительных пределах регулировать размеры наночастиц, связанные с единичными радикалами вида $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_3-\text{O}^\bullet]$, $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4-\text{O}^\bullet]$ в боратном стекле при содержании Fe_2O_3 0.5–1 масс.%. Для наших образцов эта область простирается от $\sim (40 - 100)$ нм при терморadiационных воздействиях и $\sim (50 - 60)$ нм при обычной варке и радиационной обработке.

Работа выполнена по грантам А-4-9 и ОТ-Ф2-27 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев Д.И., Никоноров Н.В., Ширинев П.С., Нуриев Р.К., Степанов С.А., Панов Д.Ю. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. **16**, № 4. С. 642.
2. Ivanova O.S., Velikanov D.A., Didenko O.N., Zaykovsky V.I. // Journal of Siberian Federal University, Mathematics & Physics. 2011. **4**, № 4. С. 470.

3. Ким А.А., Никонов Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А. // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2011. **73**, № 3. С. 26.
4. Nikolaev V.I., Rod I.A. // Book of abstracts of the Moscow International Symposium on Magnetism. 2011. **73**, N 3. P. 26.
5. Bushina T.A., Nikolaev V.I., Rod I.A. // Book of abstracts of the International Conference «Physics of liquid materials: modern problems». 2001. May 31, Kiev, P. 66.
6. Авраменко Д.С., Никонов Н.В., Степанов С.А., Цехомский В.А. // *Физика и химия стекла*. 2015. **41**, № 5. С. 645.
7. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ. / Под ред. С. Б. Брандта. Новосибирск: Наука, 1986.
8. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. / Под ред. Л.Н. Расторгуева. М.: Металлургия, 1975.
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Индексирование рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. М.: Наука, 1981.
10. Бабкина А.Н., Никонов Н.В., Цехомский В.А., Ширишев П.С. // *Физика и химия стекла*. 2015. **41**, № 1. С. 113.
11. Степанов С.А., Никонов Н.В., Асеев В.А., Запалова С.С. // *Физика и химия стекла*, 2015, **41**, № 2, С. 205.
12. Ибрагимова Е.М., Салахитдинов А.Н., Салахитдинова М.К., Юсупов А.А. // ЖПС. 2018. **85**, № 2. С. 255. (Ibragimova E. M., Salakhitdinov A. N., Salakhitdinova M. K., Yusupov A.A. // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2018. **85**, N 2. May).

The Effect of Thermoradiation Treatment on the Structure of Potassium Aluminoborate Glasses with Iron Oxide Additives

E.M. Ibragimova^{1,a}, M.K. Salakhitdinova^{2,b}

¹*Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100214 Uzbekistan*

²*Department of General Physics, Faculty of Physics, Samarkand State University, Samarkand, 140104 Uzbekistan*

E-mail: ^a*ibragimova@inp.uz*, ^b*smaysara@yandex.ru*

Glasses of $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ composition with Fe_2O_3 additives from 0.1 to 3.0 wt% subjected to thermoradiation treatment at irradiation temperatures of 423, 473, 523, and 573 K in a ^{60}Co gamma field at a dose rate of $236 R \cdot s^{-1}$ have been structurally studied. X-ray diffraction spectra revealed the crystal structure of nanosized inclusions of iron oxides, magnetite phase, and hematite phase in grid glass. SEM has shown that gamma irradiation at doses of $(0.3-1.0) \times 10^6 R$ reduces the initial surface roughness from 0.5 to 0.1 μm , and thermoradiation treatment significantly polishes the surface.

Keywords: potassium–aluminum–borate glasses, iron oxide, thermoradiation treatment, X-ray spectra, optical studies, electron microscopic studies, nanoparticle sizes.

PACS: 62.23.-St; 78.40.

Received 23 March 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2022. **77**, No. 4. Pp. 652–656.

Сведения об авторах

1. Ибрагимова Эльвира Меметовна — доктор физ.-мат. наук, профессор, вед. науч. сотрудник Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан; тел.: (+99890) 986-89-80, e-mail: *ibragimova@inp.uz*.
2. Салахитдинова Майсара Камолидиновна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики физического факультета Самаркандского государственного университета имени Шарафа Рашидова; тел.: (+99890) 655-04-96, e-mail: *smaysara@yandex.ru*.