

№ 2097400, 1972. 4. Англ. пат. № 1711352, 1973. 5. Пат. США № 3498876, 1970. 6. Безбородов М.А. и др. Диаграммы стеклообразных систем. Минск, 1959. 7. Ермоленко Н.Н., Ламбин Л.Н. Построение диаграмм шести-, семи-, восьми- и девятикомпонентных систем. - В сб.: Стекло и силикатные материалы. Минск, 1962, 186-188. 8. Дуброво С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. М., 1965. 9. Ботвинкин О.К., Тарасов Б.В. К вопросу о химической устойчивости стекла. - "Стекло и керамика", 1954, N 6, 12. 10. Humme F. and Reid H. Thermal Expansion of Some Glasses in the System  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  Journal of the American Ceramic Society, 1951, 34, 319. 11. Ziembra B. Zalernosc niektorych wlasciwosci szkieł od składu chemicznego w układzie  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ . - "Szkło i ceramika", 1962, 13, 10, 287.

Н.М. Бобкова, Г.Е. Рачковская

#### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР К ИССЛЕДОВАНИЮ СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ



Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), основанный на поглощении неспаренными электронами энергии электромагнитного излучения при наложении внешнего магнитного поля, наблюдается в том случае, если выполняется условие резонанса, т.е. распределение энергетических уровней, вызванное магнитным полем, равно кванту энергии падающего излучения [1] :

$$h\nu = g \beta H,$$

где  $h$  - постоянная Планка;  $\nu$  - частота падающего излучения;  $g$  - фактор спектроскопического расщепления, определяющий, насколько сильно расходятся энергетические уровни при наложении магнитного поля;  $\beta$  - магнетон Бора, характеризующий соотношение между угловым и магнитным моментами;  $H$  - напряженность внешнего магнитного поля.

Метод ЭПР в последнее время широко применяется при исследовании неупорядоченных систем, в частности стеклообразных, и является критерием для определения валентного состояния парамагнитных центров, симметрии координационных сфер и характера их искажения вокруг ионов-модификаторов и сеткообразователей [1,2].

Спектр ЭПР-поглощения характеризуется величиной  $g$ -фактора, интенсивностью, шириной и формой линии поглощения, на основании чего можно судить о присутствии того или иного парамагнитного иона, его концентрации, валентном и координационном состоянии и симметрии координационной сферы.

К парамагнитным ионам (суммарный магнитный момент для которых отличен от нуля) относятся ионы переходных металлов:  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Nb^{4+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и т.д.

Впервые наблюдения ЭПР в стеклах были опубликованы Е. Ясайтисом и Б. Смоллером [12]. Н.С. Гарифьянов [3] обнаружил в ряде образцов силикатных стекол сигнал с  $g = 4,3$ , интенсивность которого оказалась коррелирующей с содержанием окислов железа в образце. В работе [13] появление линии с  $g = 4,27$  объясняется авторами наличием ромбических локальных полей, действующих на ион  $Fe^{3+}$ .

Сопоставляя спектры ЭПР и электропроводность железосодержащих силикатных стекол, авторы работы [4] показали, что изменение амплитуды сигнала с  $g = 4,27$  коррелирует с изменением количества тетраэдрических узлов  $[Fe^{3+}O_4]$ , а с  $g = 2,0$  - октаэдрических узлов  $[Fe^{3+}O_6]$ . На этом основании авторами сделан вывод, что сигналы с  $g = 4,27$  и с  $g = 2,0$  связаны с ионами трехвалентного железа, имеющими четверную и шестерную координации соответственно.

В работе [14], посвященной экспериментальному уточнению интерпретации сигнала ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в стекле, авторы предполагают, что сигнал с  $g = 4,27$  может быть обусловлен как тетраэдрически координированными ионами трехвалентного железа  $[FeO_4]$ , так и октаэдрическими  $[FeO_6]$  с ромбическим искажением симметрии. Наблюдавшееся повышение интенсивности линии с  $g = 2,0$  за счет уменьшения линии с  $g = 4,3$  с ростом концентрации  $Fe^{3+}$  объясняется авторами усилением спин-спиновых взаимодействий, а не изменением координационного состояния ионов железа в стекле. Авторами сделан вывод, что независимо от общей концентрации железа в стекле координация ионов  $Fe^{3+}$  в фосфатных стеклах октаэдрическая.

Н.Р. Яфаевым и Ю.В. Яблоковым [5] изучен электронный парамагнитный резонанс в литиево-, натриево- и калиевосиликатных и фосфатных стеклах, содержащих ионы  $Ti^{3+}$ . На основании спектров ЭПР авторами высказано предположение об окружении ионов  $Ti^{3+}$  в исследованных стеклах кислородными октаэдрами, имеющими различную степень искажения, в основном тригонального характера.

Н.С. Гарифьянов и др. [6] обнаружили ЭПР ионов  $Ti^{3+}$  в силикатных стеклах сложного состава. Авторы предполагают, что ионы  $Ti^{3+}$  дают сигнал ЭПР при комнатной температуре только в том случае, если ближайшим окружением его является сильно искаженный кислородный октаэдр.

Н.Р. Яфаев и Н.С. Гарифьянов [7] исследовали спектр ЭПР-поглощения ионов  $Nb^{4+}$  в силикатных стеклах, характеризующийся компонентами анизотропной сверхтонкой структуры (стс) с  $g_{||} = 1,89$  и  $g_{\perp} = 1,92$ . С понижением температуры отмечено появление в спектре ряда новых линий, на основании чего авторы заключают, что существует два типа положений ниобия в силикатном стекле с различной симметрией локальных энергетических полей. Отметим, что спектр ЭПР-поглощения  $Nb^{4+}$  наблюдался авторами и в фосфатных стеклах, однако определить  $g$  - фактор спектра и сделать выводы о местоположении ниобия в них оказалось невозможным вследствие наличия в исследуемых образцах ионов 4-валентного ванадия.

Г.О. Карапетян, Ю.Н. Кондратьев и Д.М. Юдин применили метод ЭПР при изучении процессов кристаллизации стекол [8].

Данные по ЭПР-поглощения фосфатных стекол в литературе весьма ограничены.

Наше исследование ставило своей целью изучить с помощью метода ЭПР структурные особенности стекол системы  $P_2O_5 - Nb_2O_5 - TiO_2 - Fe_2O_3$ , выявить состояние присутствующих в них парамагнитных ионов и проследить за его изменением в процессе кристаллизации стекла.

Исследования ЭПР-поглощения стекол вышеуказанной системы выполнены впервые.

Измерения проводились на приборе ER -9 фирмы Карл Цейсс на частоте  $\sim 9320$  мГц при комнатной температуре и выборочно при температуре жидкого азота. Ширина линии ЭПР-поглощения  $\Delta H$  измерялась как расстояние между максимумом и минимумом первой производной кривой поглощения.

Анализ литературных данных [1,5 - 8,14] показал, что в исследуемых стеклах сигнал ЭПР может быть обусловлен при-

сутствующими в стекле парамагнитными центрами  $Ti^{3+}$ ,  $Nb^{4+}$  и  $Fe^{3+}$ . Ионы  $Ti^{4+}$  и  $Nb^{5+}$  сигнала ЭПР не дают, вследствие их диамагнитности, а ион  $Fe^{2+}$  дает сигнал ЭПР только при температуре жидкого гелия.

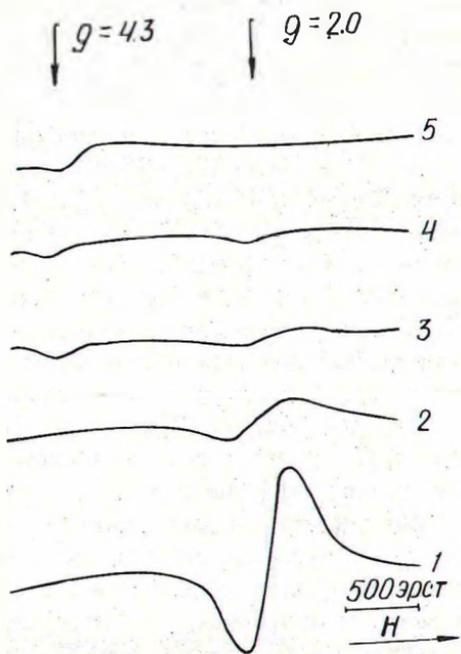


Рис. 1. Спектры ЭПР серии стекол с возрастающим содержанием  $Nb_2O_5$ : 1 - не содержится; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 15; 5 - 20 мол. %.

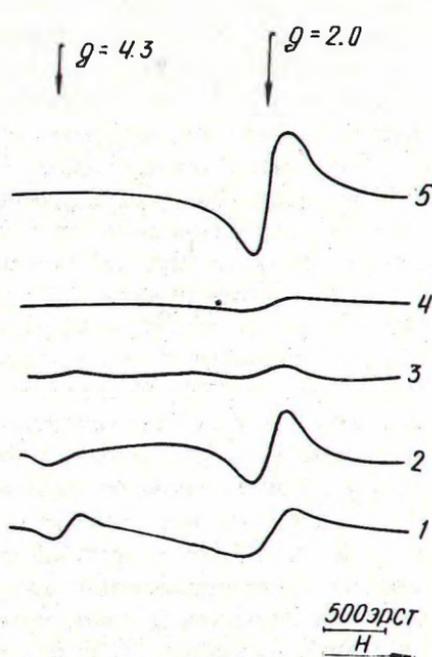


Рис. 2. Спектры ЭПР серии стекол с возрастающим содержанием  $Fe_2O_3$ : 1 - 5; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 20 и 5 - 25 мол. %.

Возможность присутствия в опытных стеклах трех различных парамагнитных центров несколько затрудняет интерпретацию спектров ЭПР-поглощения, так как не исключена возможность частичного наложения сигнала от этих центров. В связи с этим наше внимание акцентировалось на сравнении спектров ЭПР-поглощения серии стекол, в которых концентрация  $Nb_2O_5$  изменялась от 0 до 40 мол. % при постоянном соотношении трех других окислов и серии стекол с увеличивающимся содержанием  $Fe_2O_3$  от 5 до 25 мол. % за счет снижения концентрации  $TiO_2$  при постоянном содержании пятиокси ниобия и фосфорного ангидрида.

Сравнение спектров ЭПР-поглощения серии стекол с возрастающим содержанием  $Nb_2O_5$  (рис. 1) показало отсутствие в

них сигнала ЭПР, обусловленного ионами  $Nb^{4+}$ , который характеризуется, по данным Н.Р. Яфаева и Ю.В. Яблокова [5], разрешенной сверхтонкой структурой с анизотропным  $g$ -фактором. Поэтому правомочным является вывод о том, что в структуре исследуемых стекол отсутствуют ионы четырехвалентного ниобия и весь ниобий представлен в пятивалентном состоянии. Присутствуя в стекле в тетраэдрической координации, кислородные группировки пятивалентного ниобия  $[Nb^{5+}O_4]$  следуют структурному мотиву фосфорнокислородных группировок  $[P^{5+}O_4]$ , что облегчает их встраивание в структурную сетку стекла [9].

Повышение концентрации  $Nb_2O_5$  в составах стекол этой серии резко изменяет характер спектров ЭПР. Спектр ЭПР стекла, не содержащего в составе  $Nb_2O_5$  (см. рис. 1), имеет хорошо разрешенную симметричную линию с  $g = 2,0$ . По мере увеличения содержания  $Nb_2O_5$  сигнал с  $g = 2,0$  постепенно ослабевает и при 15 - 20 мол. %  $Nb_2O_5$  исчезает полностью. Однако появляется новый сигнал малой интенсивности с  $g = 4,3$ . Сигналы ЭПР-поглощения с  $g = 2,0$  и  $g = 4,3$  приписываются ионам трехвалентного железа [3,4,14]. Принимая во внимание выводы авторов работы [14] о том, что независимо от общей концентрации железа в стекле координация ионов  $Fe^{3+}$  в фосфатных стеклах октаэдрическая, можно заключить, что сигналы ЭПР с  $g = 2,0$  и с  $g = 4,3$  обусловлены ионами железа в октаэдрической координации  $[FeO_6]$  с различной степенью искажения симметрии этих группировок. Изменение характера спектров ЭПР с увеличением содержания  $Nb_2O_5$ , по нашему мнению, можно объяснить следующим образом. С введением  $Nb_2O_5$  в состав стекла ионы ниобия встраиваются в структурную сетку, вытесняя из нее ионы четырехвалентного титана. Последние в свою очередь стремятся обеспечить себе октаэдрическое кислородное окружение за счет сильного искажения симметрии октаэдрических группировок железа  $[FeO_6]$ , т.е. встраивание ионов ниобия в структурную сетку стекла приводит к изменению структурного состояния ионов титана и к сильному искажению симметрии октаэдрических группировок железа.

Результаты исследования серии стекол с возрастающим содержанием окиси железа подтверждают наши выводы относительно влияния степени искажения симметрии октаэдрических группировок железа  $[FeO_6]$  на характер спектров ЭПР-поглощения стекол. Сравнивая спектры ЭПР стекол с 5 и 25 мол. %  $Fe_2O_3$  (рис. 2), видим, что сигнал с  $g$ -фактором, равным 4,3, резко ослабевает при увеличении содержания  $Fe_2O_3$  и при

25 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  практически исчезает, но появляется слабо-асимметричная линия с  $g = 2,0$ , обусловленная ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации более высокой симметрии. Ослабление линии с  $g = 4,3$ , вероятно, вызвано тем, что с увеличением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в этих стеклах ионы железа создают вокруг себя более симметричное октаэдрическое кислородное окружение по сравнению со стеклом, содержащим 5 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и усиление сигнала с  $g = 2,0$  в свою очередь свидетельствует об увеличении доли более симметричных октаэдрических групп  $[\text{FeO}_6]$ .

Таким образом, увеличение концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в опытных стеклах приводит к повышению симметрии октаэдрических группировок  $[\text{FeO}_6]$ .

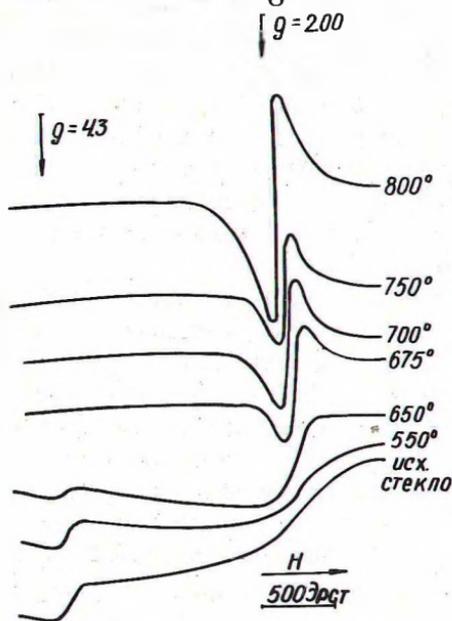


Рис. 3. Спектры ЭПР стекла, прошедшего одноступенчатую термообработку.

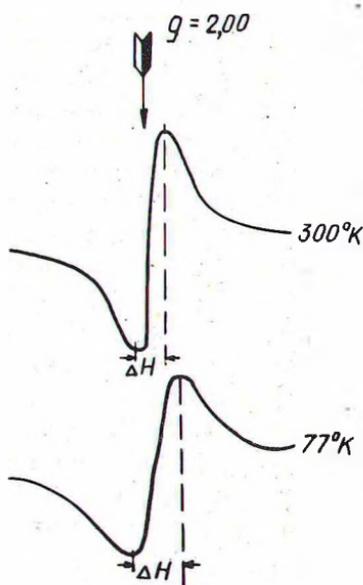


Рис. 4. Спектры ЭПР стеклокристаллического материала, снятые при температурах 300 и 77°K.

Следует отметить, что линию ЭПР-поглощения с  $g = 2,0$  нельзя однозначно интерпретировать как линию, обусловленную только ионами шестикоординированного трехвалентного железа. Не исключается возможность наложения сигнала с  $g = 2,0$  от парамагнитных комплексов железа  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$  и  $g = 1,96$  от парамагнитных комплексов титана  $[\text{Ti}^{3+}\text{O}_6]$ .

С помощью метода ЭПР нами исследовалось также изменение структуры стекла в процессе кристаллизации по мере его термической обработки.

Согласно спектрам ЭПР-поглощения, снятым на  $\nu = 9320$  МГц при  $t = 300$  К, в исходном стекле присутствует линия с  $g = 4,3$  и размытая резонансная линия с  $g = 2,0$  (рис. 3). Термообработка в области эндотермического эффекта на кривых ДТА, относимая в силикатных стеклах к предкристаллизационному периоду, не вызывает заметной перестройки структуры в исследуемом фосфатном стекле, и на спектрах ЭПР резонансные линии поглощения не претерпевают изменений. Дальнейшее повышение температуры термообработки, вызывающее перестройку в структуре стекла и приводящее к появлению кристаллической фазы, четко проявляется на спектрах ЭПР-поглощения. Уменьшение интенсивности линии с  $g = 4,3$  с последующим ее исчезновением и появление хорошо разрешенной симметричной линии возрастающей интенсивности с  $g = 2,0$  свидетельствуют об упорядочении и симметризации координационных сфер парамагнитных ионов в процессе кристаллизации стекла, а также дает возможность сделать предположение о вхождении ионов железа в кристаллическую решетку формирующейся в процессе ситаллизации кристаллической фазы.

Сделанный нами вывод согласуется с данными Н.С. Гарифьянова и Л.В. Токаревой [10], исследовавшими методом ЭПР процесс кристаллизации титано- и железосодержащих стекол.

На рис. 4 представлены два сигнала ЭПР с  $g = 2,0$ , которые сняты при комнатной температуре (300 К) и при температуре жидкого азота (77 К) для образца, закристаллизованного по оптимальному режиму термообработки. Как видно из рисунка, понижение температуры до 77 К приводит к значительному уширению линии ЭПР-поглощения с  $\Delta H = 120$  Эрст до  $\Delta H = 220$  Эрст.

Уширение линии при температуре жидкого азота объясняется в работе [11] наличием в стекле комплексов, обладающих различной степенью искажения симметрии ближайшего окружения парамагнитных ионов. По мере понижения температуры в поглощении начинают участвовать все более симметричные комплексы, не наблюдаемые при высокой температуре из-за слишком коротких времен релаксации. Очевидно, в нашем случае уширение линии ЭПР при понижении температуры можно объяснить аналогичным образом.

Таким образом, установлено, что ионы ниобия присутствуют в структуре стекла исключительно в пятивалентном состоянии,

а ионы трехвалентного железа - в шестикоординированном с различной степенью искажения симметрии октаэдрических группировок.

Спектрами ЭПР изученных стекол подтверждено установленное нами ранее взаимное влияние окислов переходных металлов друг на друга.

Существенное отличие спектров ЭПР-поглощения продуктов кристаллизации от спектров ЭПР исходного стекла объясняется процессами упорядочения структуры, а также повышением симметрии координационных сфер парамагнитных ионов титана и железа в кристаллизации стекла. Исчезновение сигнала с  $g=4,3$ , связанное с симметрией структурных группировок  $FeO_6$ , дает возможность предположить о вхождении ионов железа в кристаллическую решетку формирующейся в процессе кристаллизации кристаллической фазы.

### Л и т е р а т у р а

1. Альтшулер А.С., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1962.
2. Карапетян Г.О., Степанов С.А., Юдин Д.М. - ФТТ, 6, 1964, 1561.
3. Гарифьянов Н.С. - ДАН СССР, 101, № 3, 1955, 503-505.
4. Карапетян Г.О. Цехомский В.А., Юдин Д.М. - ФТТ, 5, № 2, 1963, 627.
5. Яфаев Н.Р. Яблоков Ю.В. - ФТТ, 4, вып. 6, 1962, 1529-1535.
6. Гарифьянов Н.С., Рубцов М.И., Рыжманов Ю.М. - "Стекло и керамика", 3, 1963, 11-12.
7. Яфаев Н.Р., Гарифьянов Н.С. - ФТТ, т.5, вып. 10, 1963, 3025-3026.
8. Карапетян Г.О., Кондратьев Ю.Н., Юдин Д.М. - ФТТ, 6, 1964, 1584.
9. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 24-28. Новые легкоплавкие глазури и фосфосодержащие стекла. Мат-лы совещ. Рига, 1973, 165.
10. Гарифьянов Н.С., Токарева Л.В. - ФТТ, т. 6, вып. 5, 1964, 1453-1456.
11. Яфаев Н.Р., Автореф. канд.дис. Казань, 1965.
12. Jasaitis E.L., Smaller B.H. Phys. Rev., 91, 1953, 1068.
13. Castner Th. etc. - J. - Chem. Phys. 32, 6, 1960, 668.
14. Kurkjian C.R., Sigety E.A. - Physics and Chemistry of Glasses, 9, 3, 1968, 73-83.