

Л. Д. БОГОМОЛОВА, В. А. ЖАЧКИН, В. Н. ЛАЗУКИН, Н. Ф. ШАПОВАЛОВА

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА Cu(II) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O}$

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 15 XII 1970)

Структурные свойства стекол в практически неисследованной системе $x \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - y \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - z \cdot \text{Cs}_2\text{O}$ (x, y, z — мол. %) изучались с помощью электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) ионов Cu(II) , вводимых в стекло через CuO в количестве 0,2—0,5 вес. %. Исследовалась зависимость спектров э.п.р., записанных на радиоспектрометре РЭ-1301 при температуре жидкого азота, от состава стекла во всей области стеклообразования данной системы (составы отмечены на рис. 1). Стекла были получены в лабораторной электропечи из химических чистых реактивов. Поскольку значительная часть стекол изучавшейся системы неустойчива к действию влаги, спектры э.п.р. были сняты не более чем через 4—8 час. после охлаждения расплава.

Экспериментальные результаты. На рис. 2 и 3 приведены некоторые типичные для данной системы спектры. Сравнительно простые спектры (типа рис. 2, а, 3, а, в) можно проанализировать в соответствии с методикой Сэндса (¹). Более сложные спектры, когда число наблюдаемых линий превосходит 4 как в параллельной (рис. 2, б, 3, б), так и в перпендикулярной ориентации (рис. 2, в), могут быть разложены на два, каждый из которых характеризуется своим набором констант аксиально-симметричного спин-гамильтониана, аналогичного введенному в (¹).

Обсуждение результатов. 1. В соответствии со значениями констант спин-гамильтониана, приведенными в табл. 1, в цезийалюмофосфатных стеклах могут быть выделены 5 основных типов парамагнитных центров, в которых ион Cu(II) находится в структурно неэквивалентных положениях, но во всех координирован 6 атомами кислорода.

2. В области А (рис. 1) наблюдаются спектры, по своему внешнему виду сходные со спектрами бинарных цезийфосфатных стекол (²). На рис. 4 представлена зависимость величин $g_{\parallel}$ определенных из этих спектров, от содержания Cs_2O при постоянной концентрации Al_2O_3 . Из рисунка следует, что: а) введение Al_2O_3 (до 15 мол. %) не меняет характера зависимости $g_{\parallel}$ по сравнению с безалюминиевым стеклом; б) введение Al_2O_3 за счет P_2O_5

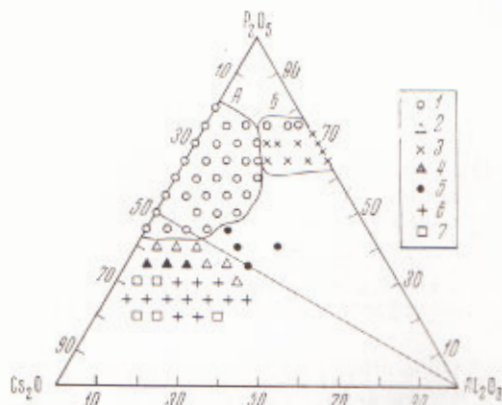


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O}$ и распределение неэквивалентных парамагнитных центров

приводит к уменьшению $g_{\parallel}$, что свидетельствует о большей ионности * связей алюмосодержащей фосфатной матрицы по сравнению с фосфатной; в) эквимолекулярное замещение Cs_2O на Al_2O_3 также приводит к умень-

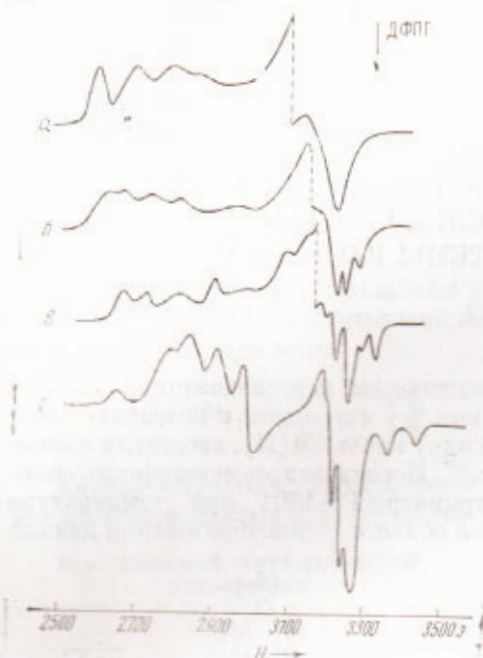


Рис. 2. Спектры э.п.р. Cu(II) в параллельной и перпендикулярной ориентациях в образцах с постоянным содержанием Al_2O_3 ($y = 10$): а — $70 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 10 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 20 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$; б — $40 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 10 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 50 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$; в — $25 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 10 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 65 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$; г — спектры образца состава а, выдержанного на воздухе в течение 3 мес.

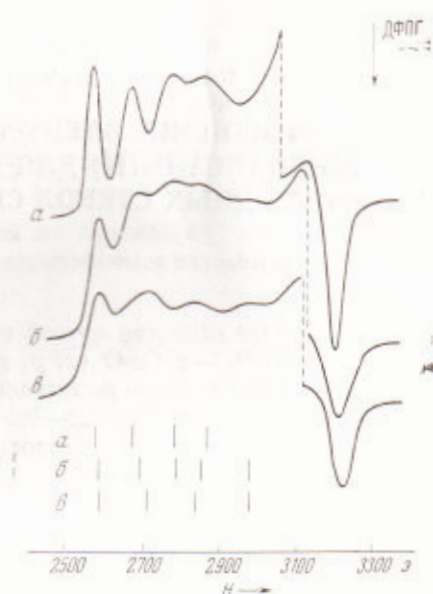


Рис. 3. Спектры э.п.р. Cu(II) в параллельной и перпендикулярной ориентациях в образцах с постоянным содержанием P_2O_5 ($x = 70$): а — $70 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 30 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$; б — $70 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 20 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 10 \cdot \text{Cs}_2\text{O}$; в — $70 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 30 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (внизу отмечены положения максимумов производной кривой поглощения в параллельной ориентации)

шению $g_{\parallel}$; этот результат можно объяснить тем, что хотя ионность связей P—O—Cs выше, чем связей P—O—Al , количество последних (а следовательно, и атомов кислорода, участвующих в этих связях и координирую-

Таблица 1

Значения параметров спектров э. п. р. Cu(II) в стеклах системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O}$

Центр	$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$
I	$2,44_1 - 2,39_2$	$110 - 125$	$2,06_8 - 2,05_2$	—
II	$2,30_3 \pm 0,003$	154 ± 3	$2,04_9$	25
III	$2,21_7 \pm 0,003$	181 ± 2	$2,02_1$	~ 30
IV	$2,26_8 \pm 0,006$	186 ± 2		
V	$2,38_1 \pm 0,004$	140 ± 2	$2,05_1$	—

щих Cu(II)) примерно в 3 раза больше; это приводит к возрастанию ионности ближайшего окружения Cu(II) ; г) значение $g_{\parallel}$ можно приближенно

* В настоящей работе не ставилась цель обсуждать характер химических связей в различных матрицах. Термин «большая ионность» связи употребляется в данном случае как синоним «увеличение поляризуемости» кислорода, участвующего в этой связи.

описать эмпирической формулой

$$g_{\parallel} = 2,473 - 0,0032y - 0,0015z,$$

откуда также следует, что при эквимолекулярном замещении Cs_2O на Al_2O_3 влияние последнего на $g_{\parallel}$ сильнее.

Таким образом, для стекол области А характерно монотонное изменение параметров спектров Cu(II) при эквимолекулярном замещении компонент стекла по всем разрезам. Это означает, что в данной области ближайшее окружение иона Cu(II) не претерпевает существенных (или скачкообразных) изменений по сравнению с цезийфосфатными стеклами, а структурные единицы $[\text{AlPO}_4]$, количество которых растет с увеличением концентрации Al_2O_3 , равномерно распределяются по каркасу стекла, не нарушая его однородности. Из сказанного следует, что парамагнитные центры, ответственные за появление спектров э.п.р. с переменными параметрами в различных стеклах области А, имеют одну и ту же природу и могут рассматриваться как один центр, который ниже будет обозначаться I.

3. Характер изменения спектров э.п.р.

Cu(II) для стекол, составы которых выходят за пределы области А, можно представить исходя из рис. 2 и рис. 3, где изображены спектры для некоторых составов, лежащих на разрезах $y=10$ (рис. 2) и $x=70$ (рис. 3).

При движении вдоль линии $y=10$ в сторону увеличения z до $z=50$ наблюдается спектр центра I (рис. 2, а), у которого g -фактор монотонно уменьшается (рис. 4), а константа сверхтонкой структуры A возрастает. При $z=50$ на спектр центра I налагается спектр центра II (рис. 2, б): при дальнейшем увеличении z центр I исчезает и появляются новые центры (III, IV). Как следует из рис. 1, центры II, III, IV присутствуют в стеклах в различном сочетании в зависимости от состава стекла. На рис. 2, в приведен спектр для состава $y=10$, $z=65$, представляющий собой суперпозицию центров II и III.

4. В отличие от центра I константы спин-гамильтонiana для центров II, III, IV являются очень «жесткими», т. е. практически не зависят от соотношения между x , y и z . При изменении состава стекла меняется лишь интенсивность сигнала, соответствующего тому или иному центру; каждый тип центров наблюдается в определенной области составов (рис. 1). Все эти факты свидетельствуют о высоко стабильном окружении иона Cu(II) в центрах II—IV, которое возникает либо при расслоении стекла, либо при дифференциации его структурного каркаса по типу структурных единиц.

5. Сравнение параметров спектров II и III со спектрами э.п.р. Cu(II) , наблюдаемыми в закристаллизованных образцах системы $\text{Cs}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$, позволяет сделать вывод, что центры связаны с фосфатами цезия. Появление центра IV не носит закономерного характера; по-видимому, он связан с гидратацией какой-либо из цезийфосфатных фаз*.

Центры II и III крайне неустойчивы к действию влаги — при хранении образцов, их содержащих, на воздухе вид спектров меняется (см. рис. 2, в и г).

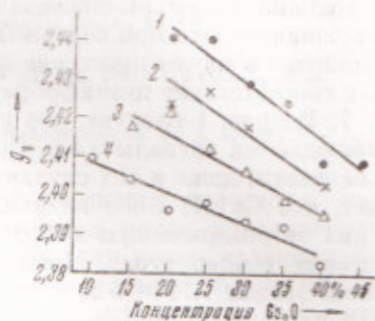


Рис. 4. Зависимость $g_{\parallel}$ от концентрации Cs_2O при постоянном содержании Al_2O_3 : 1 — $y=0$; 2 — 5; 3 — 10; 4 — $y=15$

* Поскольку мы не располагаем физическими данными, которые подтверждали бы наличие поверхностей раздела между фазами, здесь и ниже в тексте понятие «фаза» относится к микрообразованию в стекле, имеющему химический состав и структуру, характерные для того или иного соединения.

6. Характер изменения спектров э.п.р. при изменении состава стекла вдоль линии $x = 70$ можно представить, исходя из рис. 3. При $z = 30-15$ наблюдается спектр центра I (рис. 3, а), у которого g -фактор монотонно уменьшается, а константа A возрастает. При $z = 0$ (бинарное алюмофосфатное стекло) наблюдается спектр, приведенный на рис. 3, в, параметры которого даны в табл. 1 (центр V) *. Спектр, представленный на рис. 3, б для $z = 10$, является суперпозицией двух спектров: от центра I и центра V. Подобные спектры наблюдаются практически во всей области II (рис. 1). Это означает, что при содержании Al_2O_3 больше 15—20 мол. % ион $Cu(II)$ находится в двух структурно неэквивалентных положениях, одно из которых соответствует цезийфосфатной, а другое — алюмофосфатной матрице.

7. Из рис. 1 следует, что для составов, лежащих ниже разреза $x = z$, наблюдаются сигналы э.п.р. $Cu(II)$, принадлежащие только безалюминиевым фазам, даже в тех случаях, когда содержание Al_2O_3 велико. Это означает, что $Cu(II)$ либо не входит в алюмосодержащие фазы, либо имеет в них тетраэдрическую координацию, недоступную для обнаружения при высоких температурах. Можно предположить, что такой фазой является алюмофосфат $AlPO_4$ с жестким каркасом тетраэдрических связей, в который не может легко встроиться ион $Cu(II)$, образующий, как правило, комплексы в виде плоского квадрата, достраиваемого до вытянутого октаэдра.

8. Появлением микровключений алюмофосфата в стеклах, составы которых лежат выше разреза $x = z$ (рис. 1, 5), можно объяснить возникновение в них центра II. Образование алюмофосфата приводит к уменьшению относительного содержания P_2O_5 в остальной стеклофазе и возможности выделения метафосфатов цезия при сравнительно низких концентрациях Cs_2O .

Таким образом, изменение структуры цезийалюмофосфатных стекол в зависимости от их состава можно на основании наших данных представить так:

1) выше разреза $x = z$ при содержании $Al_2O_3 < 15-20$ мол. % структура стекла по существу аналогична низкощелочным фосфатным стеклам; в фосфатную матрицу более или менее равномерно вкраплены структурные узлы $[AlPO_4]$;

2) при увеличении содержания $Al_2O_3 (> 15-20$ мол. %) в стекле происходит дифференциация связей, приводящая к возникновению двух неэквивалентных положений $Cu(II)$, соответствующих цезийфосфатной и алюмофосфатной матрицам;

3) ниже разреза $z = x$ имеет место расслоение стекла с выделением фосфатов цезия.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность Б. Г. Варшалу за обсуждение результатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- * R. H. Sands, Phys. Rev., **99**, 1222 (1955). ² Л. Д. Богомолова, В. А. Жачкин и др., ДАН, **195**, № 3 (1970).

* В бинарной системе $Al_2O_3 - P_2O_5$ стекла образуются в узкой области составов при содержании Al_2O_3 27,5—35 мол. %. Параметры спектров э.п.р. $Cu(II)$ мало зависят от состава стекла, что говорит о довольно устойчивом ближайшем окружении $Cu(II)$ в алюмофосфатных стеклах.