

УДК 538.113

ФИЗИКА

В. Н. ЛАЗУКИН, З. М. СЫРИЦКАЯ, Н. А. БЕЛОВА, Л. Д. БОГОМОЛОВА,
В. Н. ОВСЯННИКОВ, В. А. ФЕДОРОВА

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ И СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 10 III 1972)

Хотя с парамагнитного резонанса Cu(II) в силикатном стекле ⁽¹⁾ начинается история э.п.р. переходных элементов в неорганических стеклах, до сих пор измерения э.п.р. этого иона в силикатной матрице проводились на случайных образцах ⁽²⁻⁴⁾. Настоящая работа является первым систематическим исследованием поведения спектров э.п.р. Cu(II) в силикатных стеклах.

Такого рода исследование естественно проводить на бинарных щелочно-силикатных стеклах. во-первых, потому, что информация, полученная для них, может быть использована при анализе данных для более сложных стекол и, во-вторых, потому, что эта информация важна с методической точки зрения, поскольку бинарные щелочно-силикатные стекла относятся к классу хорошо изученных и может быть установлена корреляция между результатами по э.п.р. Cu(II) в этих стеклах и уже сложившимися представлениями об их структуре. Изучение э.п.р. Cu(II) в свинцово-силикатных стеклах имеет большой самостоятельный интерес, поскольку воззрения на роль свинца в силикатном стекле весьма разнообразны. Измерения э.п.р. выполнены на радиоспектрометре РЭ-1301 при азотной температуре. Синтез образцов осуществлялся в корундовых тиглях в лабораторной электропечи.

Бинарные щелочно-силикатные стекла. Э.п.р. Cu(II) исследовался в натрий- и калийсодержащих силикатных стеклах при изменении концентрации Na_2O от 12 до 50 мол. % и K_2O от 9 до 50 мол. % (по синтезу); CuO вводилась в количестве 0,5–0,7 вес. % сверх 100 %.

Внешний вид спектров э.п.р. Cu(II) в некоторых исследованных стеклах приведен на рис. 1.

На рис. 1, а и 1, б изображены типичные для натрий-силикатного стекла спектры. Спектр калий-силикатного стекла при концентрации от 10 до ~35 мол. % аналогичен (рис. 1, в). Подобные спектры могут быть описаны аксально-симметричным спин-гамма-тоннаном, параметры которого зависят от состава стекла. В табл. 1 приведены значения констант этого спин-гамма-тонна для некоторых специально выбранных составов.

Таблица 1

Система $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$					$\text{Na}_2\text{O}, \%$	Система $\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2$					
$\text{Na}_2\text{O}, \%$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4, \text{cm}^{-1}$	$A_{\perp} \cdot 10^4, \text{cm}^{-1}$		$\text{K}_2\text{O}, \%$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4, \text{cm}^{-1}$	$A_{\perp} \cdot 10^4, \text{cm}^{-1}$	
1	12	2,35 ₀	2,05 ₅	146	18	5	10	2,34 ₇	2,05 ₃	153	20
2	32	2,34 ₁	2,05 ₄	144	18	6	25	2,33 ₃	2,05 ₃	159	21
3	42	2,32 ₃	2,05 ₂	151	16		1	2,26 ₈	2,04 ₄	160	27
4	50	2,29 ₀	2,05 ₀	157	21	7	49				
							11	2,21 ₈	2,04 ₀	177	27

Как было отмечено в работе ⁽⁵⁾, параметром, наиболее чувствительным к структурным изменениям в стекле, является $g_{\parallel}$. На рис. 2 приведена зависимость $g_{\parallel}$ от содержания Na_2O и K_2O в силикатном стекле. Из рис. 2 следует, что для натрий-силикатных стекол могут быть выделены 3 области составов, в каждой из которых имеет место характерное для нее изменение $g_{\parallel}$ с ростом концентрации Na_2O . В области I (10–20 мол. % Na_2O) $g_{\parallel}$ практически не зависит от содержания щелочи, в области II (20–33 мол. % Na_2O) $g_{\parallel}$ линейно падает с концентрацией Na_2O , причем скорость уменьшения $g_{\parallel}$ $R = \Delta g_{\parallel} / \Delta C = 0,0005$, где C — концентрация Na_2O (в мол. %);

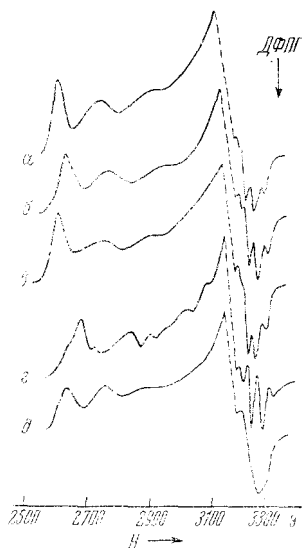


Рис. 1

Рис. 1. Спектры э.п.р. Cu(II) в различных силикатных стеклах: а — $17\text{Na}_2\text{O} + 83\text{SiO}_2$, б — $42\text{Na}_2\text{O} + 58\text{SiO}_2$, в — $49\text{K}_2\text{O} + 81\text{SiO}_2$, г — $44\text{K}_2\text{O} + 56\text{SiO}_2$, д — $42\text{PbO} + 58\text{SiO}_2$

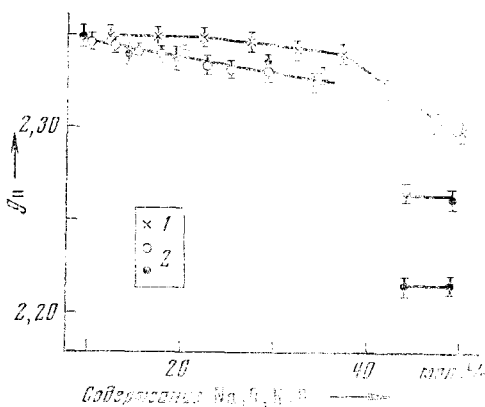


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $g_{\parallel}$ от содержания щелочи в стекле: 1 — натрий-силикатные стекла, 2 — калий-силикатные стекла различных варок

и в области III происходит более резкое по сравнению с областью II уменьшение $g_{\parallel}$ ($R = 0,003$).

Для калий-силикатных стекол поведение спектров э.п.р. Cu(II) несколько иное. В области от 10 до 35 мол. % K_2O $g_{\parallel}$ линейно падает с ростом K_2O ($R = 0,0007$). При концентрации выше 35 мол. % K_2O стекла становятся гидратационно неустойчивы, и спектры э.п.р. Cu(II) принимают вид, приведенный на рис. 1г. Подобные спектры можно рассматривать как суперпозицию по крайней мере двух спектров, характеризующихся своим набором констант спин-гамильтониана, приведенных в табл. 1 (состав № 7).

Из графиков на рис. 2 видно, что существуют: 1) области составов стекла, когда $g_{\parallel}$ не меняется при изменении содержания щелочи; 2) области, когда увеличение концентрации щелочи приводит к уменьшению $g_{\parallel}$, причем скорость уменьшения $g_{\parallel}$ зависит как от типа, так и от содержания щелочи.

Подобные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Если щелочные катионы достаточно равномерно распределяются по каркасу стекла, то увеличение их содержания должно приводить к возрастанию числа сильно поляризованных атомов кислорода, вблизи которых они локализованы, в результате чего нарастает «ионность» связей матрицы в целом и «ковалентность» связей $\text{Cu}-\text{O}$ с соответствующим уменьшением g -фактора Cu(II) ; степень «ковалентности» связи $\text{Cu}-\text{O}$, а следовательно, и величина g -фактора должна зависеть от поляризующей способ-

ности щелочного катиона, т. е. от природы щелочи. Подобное поведение наблюдается, например, в областях II и III натрий-силикатной системы, а также в калий-силикатных стеклах при изменении концентрации K_2O от 10 до ~ 35 мол. %.

Постоянство параметров спектров э.п.р. $Cu(II)$ (например, в области I натрий-силикатных стекол) свидетельствует о том, что при изменении состава стекла ближайшее окружение иона $Cu(II)$ остается неизменным. Такая картина должна наблюдаться при расслоении стекла, допустим, на 2 фазы, когда рост концентрации одной из компонент стекла приводит лишь к количественному изменению соотношения между содержанием этих фаз, но не к качественным структурным превращениям в них. При этом, если ион $Cu(II)$ может входить в обе фазы, должна наблюдаться суперпозиция двух типов спектров, соответствующих каждой из этих фаз в отдельности; если же наблюдается только один тип спектра с неизменными параметрами, то это означает, что ион $Cu(II)$ по тем или иным причинам «предпочитает» какую-либо одну из этих фаз.

В свете этих представлений полученные нами результаты можно объяснить следующим образом:

1) В натрий-силикатных стеклах при концентрации Na_2O от 10 до 20 мол. % происходит расслоение стекла; при этом ион $Cu(II)$ входит скорее всего в щелочно-силикатную фазу, так как медь в двухзарядном состоянии, по-видимому, практически не входит в кварцевые и кварценоподобные стекла, вследствие того, что характерные для нее плоские комплексы должны плохо встраиваться в трехмерный каркас кварцевого стекла *;

2) Выше 20 мол. % Na_2O натрий-силикатные стекла становятся гомогенными; перегиб в зависимости $g_{\parallel}$ от концентрации Na_2O при $\sim 33 - 35$ мол. %, совпадающий с хорошо известными перегибами для других свойств натрий-силикатных стекол в этой точке, связан со структурными изменениями, происходящими в этой области, а сам характер перегиба не противоречит предположению о появлении второго немостикового атома кислорода в кремний-кислородном тетраэдре;

3) Калий-силикатные стекла, по-видимому, более однородны, чем натрий-силикатные в области содержания щелочи от 10 до $33 - 35$ мол. %, что следует из монотонного уменьшения g -фактора с концентрацией K_2O ; меньшие значения $g_{\parallel}$ в калий-силикатном стекле по сравнению с натрий-силикатным в области 20 — 35 мол. % щелочного окисла свидетельствуют о большей «ковалентности» связей $Cu - O$, обусловленной большей поляризуемостью кислорода в связях $K - O$, чем в связях $Na - O$.

4) Появление двух спектров в стеклах системы $K_2O + SiO_2$ с высоким содержанием калия, постоянство их параметров, а также значения этих

параметров свидетельствуют о том, что наблюдаемые спектры связаны с гидратными комплексами $Cu(II)$, образующимися в крайне неустойчивых к действию влаги калий-силикатных стеклах (конкретная структура таких комплексов не изучалась).

Свинцово-силикатные стекла. Э.п.р. $Cu(II)$ исследовался также в бинарных свинцово-силикатных стеклах, содержащих PbO в количестве от 22 до 87 мол. %. Внешний вид спектра в этих стеклах представлен на рис. 10. Параметры аксиально-симметричного спин-гамильтонова

Таблица 2

$PbO, \%$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$\parallel \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$
22	2,35 ₅	2,04 ₅	132
42	2,34 ₆	2,04 ₁	131
82	2,31 ₁	2,03 ₈	141

* Нам неизвестны работы по экспериментальному обнаружению э.п.р. $Cu(II)$ в кварцевых стеклах. Однако в (6) э.п.р. от $Cu(II)$ наблюдался в аморфном GeO_2 (правда, SiO вводилась в количестве $\sim 0,05$ вес. %). Это не исключает таким образом, принципиальной возможности внедрения $Cu(II)$ в кварценоподобную структуру, но, по-видимому, когда происходит расслоение стекла с выделением фазы, в которой легко образуются плоские квадратные комплексы, $Cu(II)$ входит именно в эту фазу.

для некоторых стекол системы $\text{PbO} + \text{SiO}_2$ приведены в табл. 2, а зависимость $g_{\parallel}$ от содержания PbO — на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что: 1) PbO слабее влияет на $g_{\parallel}$, чем щелочные окислы (в интервале 22–42 мол. % PbO $R = 0,0003$); 2) структурные превращения в свинцово-силикатном стекле, приводящие к увеличению скорости изменения $g_{\parallel}$ с составом (R возрастает до 0,001), происходят в области содержания $\text{PbO} \geq 45$ мол. %.

Уменьшение $g_{\parallel}$ при эквимолекулярном замещении SiO_2 на PbO свидетельствует о возрастании «ковалентности» связи $\text{Cu}-\text{O}$. Зависимость $g_{\parallel}$ от содержания PbO в интервале 20–45 мол. % носит тот же характер, что и зависимость от концентрации щелочи. Можно было предположить поэтому, что в этом интервале Pb выполняет в стекле ту же роль, что и щелочные элементы, т. е. является модификатором (разницей в электроотрицательностях щелочных элементов и Pb можно объяснить меньшее влияние последнего на $g_{\parallel}$ по сравнению со щелочами). Из полученной зависимости $g_{\parallel}$ от содержания PbO нельзя, однако, заключить, что при концентрациях PbO выше 50% функции PbO меняются. С одной стороны, известно, что стеклообразующие элементы сильнее влияют на параметры э.п.р. Cu(II) , чем модификаторы (?) и, казалось бы, перегиб в сторону более резкой зависимости $g_{\parallel}$ от концентрации PbO мог бы быть интерпретирован с точки зрения изменения роли Pb в инвертном стекле; с другой стороны, столь же резкий перегиб наблюдается и в щелочно-силикатных стеклах, когда структурные перестройки в стекле не связаны с принципиальным изменением функций щелочного катиона. Отсюда следует, что для объяснения обнаруженного нами перегиба полученных экспериментальных данных недостаточно и, по-видимому, потребуется изучение спектров э.п.р. Cu(II) в других свинецсодержащих стеклах, а также сравнение с поведением спектров э.п.р. Cu(II) в различных стеклообразных системах.

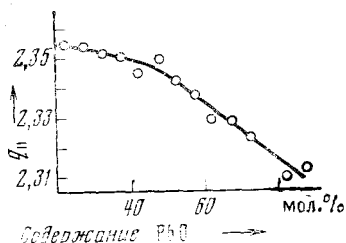


Рис. 3. Зависимость $g_{\parallel}$ от содержания PbO в свинцово-силикатных стеклах

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. H. Sands, Phys. Rev., **99**, 1222 (1955). ² Л. Д. Богомоллова, В. Н. Лазукин, Н. В. Петровых, ДАН, **181**, № 2, 313 (1968). ³ H. Imagawa, Phys. Stat. Sol., **30**, 469 (1968). ⁴ Р. С. Абдрахманов, С. Л. Антонова и др., Стекло, **2**, 97 (1968). ⁵ Л. Д. Богомоллова, В. А. Жачкин и др., ДАН, **198**, № 4, 805 (1971). ⁶ J. Siegel, J. A. Logens, J. Chem. Phys., **45**, № 6, 2315 (1966). ⁷ Л. Д. Богомоллова, В. Н. Лазукин и др., ДАН, **187**, № 4, 768 (1969).