

Э. И. АБДРАШИТОВА, Р. Я. ХОДАКОВСКАЯ

**ИЗМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ Cr (III)  
В МАТРИЦЕ  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$  ПРИ ПЕРЕХОДЕ  
СТЕКЛО — КРИСТАЛЛ В ПРОЦЕССЕ СИТАЛЛИЗАЦИИ**

(Представлено академиком Е. К. Завойским 5 VI 1972)

При ситаллизации стекла в системе  $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  в качестве каталитической добавки наиболее часто используется двуокись титана. Значительное модифицирующее влияние на процесс кристаллизации оказывают также малые добавки других окислов металлов переходной группы, в частности  $Cr_2O_3$  (<sup>1-3</sup>). Введение этого окисла в количестве 0,2—0,4 вес. % вызывает изменение не только содержания, но и вида кристаллических фаз, наблюдающихся в ситалле. Подавляется создание кварцеподобных твердых растворов и алюмотитанатов магния, одновременно интенсивно образуются фазы шпинели и рутила. Природа подобного влияния малых добавок  $Cr_2O_3$  практически не изучена. Одним из источников дополнительной информации может служить метод э.п.р. Он дает возможность проследить за изменениями в первой координационной сфере ионов хрома в процессе ситаллизации, а также сделать некоторые выводы относительно внедрения Cr (III) в структурную сетку стекла или кристалла.

Методом э.п.р. исследованы стекла основного состава  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , содержащие 15 вес. %  $TiO_2$  и 0,38 вес. %  $Cr_2O_3$  (сверх 100%). Варку стекла проводили в кварцевых тиглях в силитовой печи при температуре 1550° С. Образцы для измерений имели вид стержней длиной 1—3 см и диаметром 2—3 мм. Для получения ситаллов образцы подвергали термообработке при температуре 700—1200° С.

Измерения спектров э.п.р. проведены на спектрометре марки «Bruker IES — 3BSX» с рабочей частотой 9300—9500 МГц в интервале температур 77—293° К. В стекле до термообработки наблюдалась широкая анизотропная линия резонансного парамагнитного поглощения (рис. 1а), описываемая спиновым гамильтонианом вида

$$H = D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2) + g\beta HS, \quad (1)$$

где  $D > g\beta H$ ,  $S_{эф} = 1/2$ ,  $g_1 \approx 5,4$ ;  $g_2 \approx 2,5$ ;  $g_3 \approx 1,9$ . Наши расчеты с использованием метода теории возмущений показали, что указанные значения  $g$ -факторов более всего соответствуют комплексам Cr (III) ромбической симметрии, для которых отношение  $E/D$  изменяется в пределах  $0,28 \pm \pm 0,04$ . Столь значительный разброс объясняется существующими в стеклах флуктуациями локальных кристаллических полей, вследствие чего в спектрах э.п.р. наблюдается лишь огибающая целой совокупности линий.

Обработка стекла в интервале 700—800° не сказывается существенно на характере спектров э.п.р. Последующая выдержка образцов при температурах 900—1000° в течение нескольких часов приводит к появлению в спектре двух дополнительных линий (рис. 1б). Эти линии принадлежат образовавшимся после термообработки комплексам Cr (III) осевой симметрии, им соответствует следующий спиновый гамильтониан:

$$H = g'_{\parallel} \beta H_z S_z + g'_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y), \quad (2)$$

где  $D > g\beta H$ ,  $S_{\text{эф}} = 1/2$ ,  $g_5 = g_{\parallel}' = 1,976 \pm 0,002$ ;  $g_{\perp}' = g_{\perp}' = 3,873 \pm 0,002$ . Согласно проведенным нами расчетам с использованием данных работы (4), величина расщепления спиновых уровней хрома в нулевом магнитном поле  $D = 0,476 \pm 0,003 \text{ см}^{-1}$  при указанных выше значениях параметров спинового гамильтониана.

Повышение температуры термообработки образцов до  $1100\text{--}1200^\circ$  вновь изменяет характер спектров э.п.р. Дополнительные линии, принадлежащие комплексам хрома осевой симметрии, сначала уменьшают свою интенсивность, а после  $1200^\circ$  полностью исчезают. В спектрах образцов

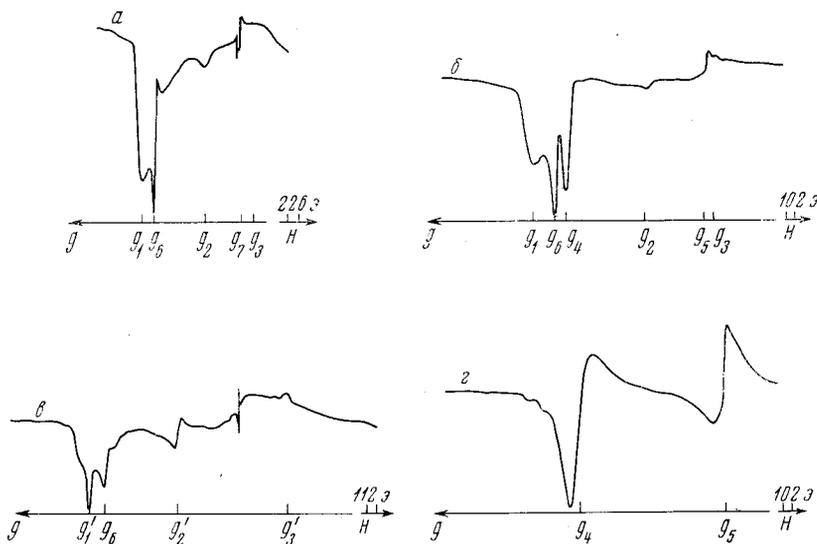


Рис. 1. Спектры э.п.р. Cr (III) в матрице  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  до термообработки (а), после термообработки при  $900^\circ$  (б),  $1200^\circ$  (в) и после термообработки при  $1200^\circ$  в матрице без  $\text{TiO}_2$  (г)

основной становится анизотропная линия, аналогичная наблюдавшейся ранее в стекле, но со значительно более узкими отдельными компонентами и несколько иными значениями параметров ( $g_1' = 4,9$ ;  $g_2' = 2,6$  и  $g_3' = 1,7$ ) (рис. 1в). Такой набор  $g$ -факторов ( $g_1 = 5,0$ ;  $g_2 = 2,7$ ;  $g_3 = 1,8$ ) получен нами теоретически при расчетах по методу теории возмущений для отношения  $E/D = 0,5$ . Сравнение этих результатов с проведенными ранее для стекла показывает, что разброс в симметрии локального окружения отдельных парамагнитных центров после кристаллизации в процессе термообработки значительно уменьшается.

В образцах, не содержащих двуокиси титана, линии э.п.р., соответствующие комплексам хрома осевой симметрии, сохраняют свое положение и интенсивность во всем температурном интервале от  $900$  до  $1200^\circ$  (рис. 1г).

На основании анализа полученных из эксперимента данных можно заключить, что в ходе кристаллизации стекла происходит изменение в первой координационной сфере ионов хрома. В исходном стекле ионы Cr (III) находятся в окружении орторомбической симметрии, причем  $D$  больше  $E$  приблизительно в 4 раза. После термообработки, приводящей к кристаллизации стекла, часть ионов хрома остается в стеклофазе, а другая входит в кристаллическую фазу, образуя шпинелиды хрома  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Об этом свидетельствует появление в спектре линий э.п.р. от комплексов хрома осевой симметрии. Спектр э.п.р. Cr (III) с подобными значениями эффективных  $g$ -факторов наблюдался ранее (5) в монокристаллах со структурой шпинели.

Линии резонансного парамагнитного поглощения в спектрах э.п.р. образцов, термообработанных в области более высоких температур (выше  $1100^\circ$ ), соответствуют ионам Cr (III), находящимся в кристаллической структуре рутила. О наблюдении подобного сигнала от Cr (III) в рутиле сообщается в работе (6). Определенное из экспериментальных данных отношение  $E/D = 0,5$ , как и в нашем случае, а  $D = 0,5 \text{ см}^{-1}$ , т. е. больше, нежели величина кванта при измерениях на частоте 9500 Мгц.

Следует отметить, что после термообработки образцов при столь высоких температурах в спектрах э.п.р. сохраняются очень слабые линии, принадлежащие ионам Cr (III) в стеклофазе.

Таким образом, в процессе ситаллизации системы  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  наблюдается переход большей части ионов трехвалентного хрома из стеклообразной фазы в кристаллическую, сначала в структуру шпинели, а затем — рутила. Известно стремление ионов группы железа к созданию в стекле собственных структурных комплексов. Очевидно, трехвалентный хром, образуя, подобно ионам титана, такие комплексы, вызывает дополнительные искажения в структурной сетке стекла, интенсифицируя как процесс зарождения центров кристаллизации, так и процессы выделения отдельных кристаллических фаз.

С этой точки зрения представляет интерес сопоставление результатов э.п.р. с данными рентгенофазового анализа, позволяющее сделать вполне определенные выводы о поведении малых добавок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в процессе кристаллизации стекла. Действительно, как отмечалось ранее (1, 2), первой (и единственной) кристаллической фазой, выделяющейся в стекле в присутствии ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , является шпинель ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), количество которой при этом существенно возрастает. Наблюдаемое с помощью э.п.р. возникновение хромшпинелидов, образующих твердые растворы с магниево-алюминатной шпинелью, способно стимулировать выделение этой фазы и тем самым препятствовать образованию кварцеподобных твердых растворов, содержащих значительные количества  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

В области более высоких температур магниевая шпинель перекристаллизовывается в сапфирин, а затем ( $1100\text{--}1200^\circ$ ) в кордиерит. Одновременно  $\text{TiO}_2$  выделяется из стеклофазы в виде рутила, количество которого в присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  заметно возрастает. Данные э.п.р. свидетельствуют о весьма интересном явлении, сопровождающем процессы перекристаллизации: ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , ранее связанные с ионами  $\text{Mg}^{2+}$  в структуре шпинели, не переходят вместе с ними в структуру кордиерита, возникшего на ее основе, а избирательно внедряются в структуру вновь образующейся кристаллической фазы — рутила. Имеющиеся в нашем распоряжении данные не позволяют однозначно судить о механизме подобного неожиданного перехода, но, следует полагать, что он может осуществляться только через стеклофазу, из которой и происходит выделение рутила.

Казанский физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
2 V 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Павлушкин, Р. Я. Ходаковская, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 13, 2, 142 (1968). <sup>2</sup> Н. М. Павлушкин, Р. Я. Ходаковская, Н. В. Семенова, Электронная техника, сер. XIV (Материалы), в. 3, 141 (1967). <sup>3</sup> Н. М. Павлушкин, Р. Я. Ходаковская, Неорганические материалы, 3, № 10 (1967). <sup>4</sup> S. Geusic, J. Peters, R. Schulz-Du-Bois, Bell System Techn. J., 38, 291 (1959). <sup>5</sup> R. Stahl-Brada, W. Low, Phys. Rev., 116, 3, 561 (1959). <sup>6</sup> H. Gerristen, S. Harrison et al., Phys. Rev. Lett., 2, 4, 153 (1959).