

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ $V^{4+}$ В ЛАНТАН-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Канд. физ.-мат. наук Л. Д. Богомолова<sup>1</sup>, д-р физ.-мат. наук В. А. Жачкин<sup>2</sup>, канд. техн. наук Т. К. Павлушкина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова,

<sup>2</sup> Московский государственный областной университет,

<sup>3</sup> ОАО "Институт стекла" (Россия, г. Москва)

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), оптические спектры, лантан-алюмосиликатные стекла, ионы ванадия (IV)

В настоящей работе исследовалась система  $La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  в связи с разработкой термически устойчивых стекол с низким ТКЛР  $(35 \dots 50) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  с заданной узкой полосой пропускания в зеленой части спектра (с максимумом вблизи 500 нм) для сигнальных огней, применяемых в авиационной технике.

Некоторые свойства стекол этой системы исследованы в работе [1]. Они характеризуются высоким коэффициентом преломления (до 1,767) и большой плотностью (до  $4,17 \text{ г/см}^3$ ). Основной особенностью этих стекол является высокая температура начала деформации ( $855 - 940 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) при ТКЛР  $(33,7 \dots 64,0) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . По сравнению с другими промышленными стеклами вольфрамовой группы с ТКЛР около  $40 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  температура начала деформации лантан-алюмосиликатных стекол сдвинута на  $80 - 100 \text{ } ^\circ\text{C}$  в сторону высоких температур, т. е. они могут быть использованы для работы при более высоких температурах ( $750 - 800 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Обладая аномально высокой теплопроводностью ( $\approx 12,6 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ), эти стекла находят применение для плат с быстрым теплоотводом в интегральных схемах, а также в качестве лазерного материала.

Исследование системы  $La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  имеет и фундаментальное значение. Область стеклообразования в ней при максимальной температуре синтеза  $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$  была определена в работе [2]. Область стеклообразования расширяется при синтезе стекол системы  $La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  методом высокочастотного плавления в холодном контейнере при температуре примерно  $2000 \text{ } ^\circ\text{C}$  в воздушной среде [1]. В работах [3 - 5] были исследованы продукты кристаллизации стекол этой системы в различных участках области стеклообразования. Установлено, что при высоком содержании  $La_2O_3$  образуется дисиликат лантана, а при сравнительно низком — лантан-алюмосиликат  $La_4Al_4Si_5O_{22}$ .

В работе [1] на основании анализа свойств стекол системы  $La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  с различным соотношением  $La_2O_3 : Al_2O_3$  при постоянном содержании  $SiO_2$  было высказано предположение, что в структурной сетке стекол этой системы ионы  $La^{3+}$  могут занимать два неэквивалентных положения, встраиваясь в крем-

ний-кислородную часть структуры с образованием связи  $Si - O - La$  или замещая ионы  $Al^{3+}$  в алюмокислородных группировках.

В настоящей работе исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптического поглощения ионов  $V^{4+}$  и их связь со структурными особенностями стекол во всей области стеклообразования системы  $La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ . ЭПР ионов  $Cu^{2+}$  и  $V^{4+}$  как метод исследования структуры стекла был использован во многих работах, например в работе [6].

Стекла системы  $La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  были синтезированы в электрической печи при максимальной температуре  $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Отжиг образцов проводили при температурах  $750 - 850 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Исследованные составы стекол нанесены на треугольник Гиббса (рис. 1). За счет большой длительности выдерживания расплава область стеклообразования оказалась шире, чем в работе [2] для тех же температур.

Спектры ЭПР были исследованы для всех составов, указанных на рис. 1. Измерения проводили с помощью модифицированного радиоспектрметра трех-

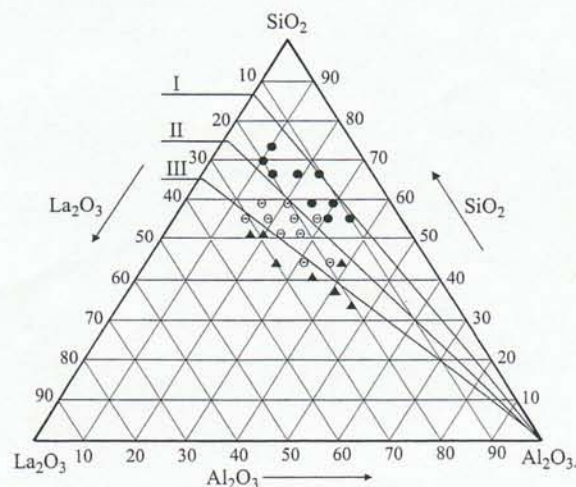


Рис. 1. Исследованные стекла системы  $La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  ● (область I), ▲ (область II), ○ (область III) — составы, для которых наблюдаются спектры с одним из трех наборов спектральных параметров



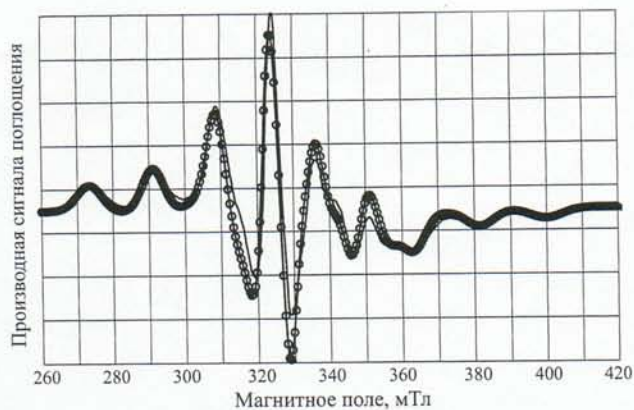


Рис. 2. Спектр ЭПР  $V^{4+}$  в стекле состава 20  $La_2O_3$ , 20  $Al_2O_3$ , 60  $SiO_2$  (молярное содержание, %) Сплошная кривая — экспериментальный спектр;  $\circ$  — модельный спектр

сантиметрового диапазона РЭ-1306. Предварительно были изучены образцы, содержащие примеси либо парамагнитных ионов  $V^{4+}$ , либо ионов  $Cu^{2+}$  в качестве индикаторов структуры. Установлено, что спектры ЭПР ионов  $V^{4+}$  оказываются более чувствительными к изменению состава стекла в данной системе по сравнению с ионами  $Cu^{2+}$ . В связи с этим для исследования структуры стекла были использованы ионы  $V^{4+}$ .

Обработку экспериментальных спектров и определение параметров ЭПР  $V^{4+}$  проводили на персональном компьютере по разработанной нами программе [7]. Были определены параметры спектров ЭПР  $V^{4+}$   $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\perp}$  и  $A_{\parallel}$ , полный набор которых характеризует ближайшее окружение иона  $V^{4+}$  и, следовательно, структуру стекла [6]. На рис. 2 для примера приведен экспериментальный спектр ЭПР  $V^{4+}$  в лантан-алюмосиликатном стекле и модельный спектр, рассчитанный при параметрах:  $g_{\parallel} = 1,937$ ,  $g_{\perp} = 1,967$ ,  $A_{\parallel} = 163,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 54 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

У всех образцов ванадийсодержащих стекол системы  $La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  были также измерены спектры оптического поглощения. Кроме того, изучены оптические спектры других переходных элементов в связи с получением узкой полосы пропускания в зеленой части. Спектры регистрировались с помощью стандартного спектрофотометра СФ-8 в диапазоне длин волн 300 – 1200 нм при комнатной температуре.

Составы исследованных стекол, спектральные параметры ЭПР иона  $V^{4+}$  и положение полос оптического поглощения приведены в табл. 1.

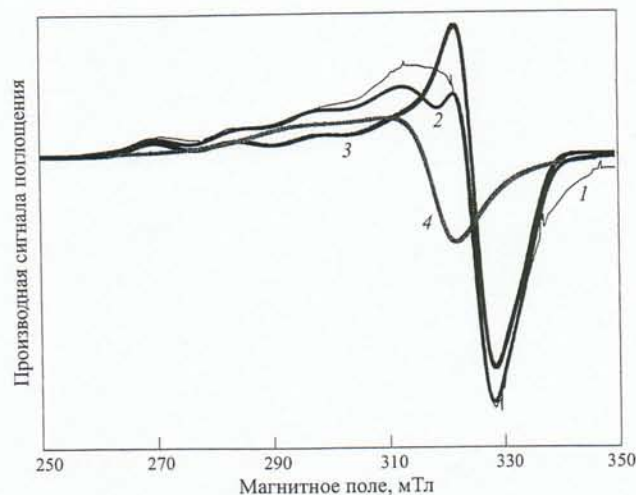


Рис. 3. Спектр ЭПР  $Cu^{2+}$  в образце, обработанном при температуре 700 °С 1 и 2 — соответственно экспериментальные и расчетные спектры; 3 и 4 — компоненты расчетного спектра

Для исследованных составов системы характерны три области значений спектральных параметров ЭПР ионов  $V^{4+}$ :

$$I - A_{\parallel} \approx 167 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, g_{\parallel} = 1,937 - 1,938;$$

$$II - A_{\parallel} \approx (163 \dots 164) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, g_{\parallel} = 1,939 - 1,940;$$

$$III - A_{\parallel} \approx (156 \dots 159) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, g_{\parallel} = 1,945.$$

Из рис. 1 видно, что каждый из наборов параметров ЭПР практически соответствует определенной области составов. При этом для исследованных стекол системы характерно скачкообразное изменение спектральных параметров при переходе из одной области составов в другую. Это связано с тем, что благодаря двойной ковалентной связи с одним из атомов кислорода ванадийский комплекс (рис. 3) очень устойчив и слабо реагирует на изменение химических связей с экваториальными лигандами. В оксидных стеклах ион  $V^{4+}$  обычно присутствует в форме иона ванадила  $VO^{2+}$  с одной укороченной связью в аксиальной позиции.

Заметная реакция имеет место только при значительных изменениях в ближайшем окружении иона ванадила, происходящих, как правило, в сеткообразующей части стекла. Эти изменения проявляются обычно в виде скачкообразного изменения спектральных параметров.

Спектр оптического поглощения, характерный для некоторых стекол исследуемой системы, показан на рис. 4. Видны две полосы поглощения, положения которых приведены в табл. 1. Однако в большинстве изученных стекол наблюдается только одна полоса погло-

Таблица 1

Состав	Молярное содержание в стекле, %			$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp} \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$	$\Delta E_1, \text{ см}^{-1}$	$\Delta E_2, \text{ см}^{-1}$
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$La_2O_3$						
1	65	25	10	1,938	166,9	1,99	61,1	15870	—
2	60	20	20	1,939	163,4	1,98	58,3	15870	—
3	55	20	25	1,936	163,2	1,98	58,3	15870	10520
4	55	15	30	1,946	156,6	1,98	57,9	15870	10000
5	50	20	30	1,940	159,9	1,98	57,6	15870	10000





Рис. 4. Типичный спектр оптического поглощения в ванадийсодержащих стеклах системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

щения в области 630–640 нм, тогда как другая полоса — значительно более слабая — в оптическом спектре не видна. Ультрафиолетовый край поглощения в стеклах этой системы в основном обусловлен переходом с переносом заряда ионов в валентной форме  $\text{V}^{5+}$ , в которой ванадий преимущественно присутствует в данных стеклах.

Доля ионов  $\text{V}^{4+}$ , которым приписывается полоса электронного поглощения в области 630–640 нм, в стеклах системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , по-видимому, невелика, чем и обусловлена малая интенсивность оптического спектра вообще и полосы  $\Delta E_2$  ( $10000 \text{ см}^{-1}$ ) в особенности.

Так как ЭПР ионов  $\text{V}^{4+}$  в стеклах системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ранее не исследовался, для сравнения с другими системами нами были изучены спектры ЭПР  $\text{V}^{4+}$  в простых стеклообразных системах, в которых проводится эквимолекулярная замена того или иного компонента стекла на  $\text{La}_2\text{O}_3$ . В качестве такой опорной системы были выбраны бинарные натриево-силикатные стекла, для которых спектры ЭПР  $\text{V}^{4+}$  изучались ранее [8].

В табл. 2 представлены спектральные параметры, полученные для бинарных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , а также спектральные параметры для иона  $\text{V}^{4+}$ , найденные из спектров ЭПР  $\text{V}^{4+}$  для стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , полученных эквимолекулярным замещением  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{La}_2\text{O}_3$  при постоянном содержании  $\text{SiO}_2$  (70 %). Из работы [8] следует, что спектры ЭПР в силикатных стеклах малочувствительны к содержанию и природе модификатора. Это видно и из данных табл. 2 для бинарных натрий-силикатных стекол. Из табл. 2 следует также, что спектральные параметры  $A_{\parallel}$  и  $g_{\parallel}$  в стеклах с содержанием  $\text{La}_2\text{O}_3$  от 5 до 12,5 % слабо меняются по сравнению с исходным натрий-силикатным стеклом состава 30 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 70 %  $\text{SiO}_2$ .

Замещение  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при постоянном содержании  $\text{La}_2\text{O}_3$ , равном 10 %, приводит к плавному изменению спектральных параметров, выражающемуся в слабом уменьшении  $A_{\parallel}$  и  $g_{\parallel}$  от значений для состава 10 (см. табл. 2) до значений для состава 1 (см. табл. 1). Принято считать, что при таком изменении составов происходит образование алюмоокислородных тетраэдров. При этом ионы-модификаторы идут на компенсацию отрицательного заря-

\* Здесь и далее, если не оговорено особо, — молярное содержание.

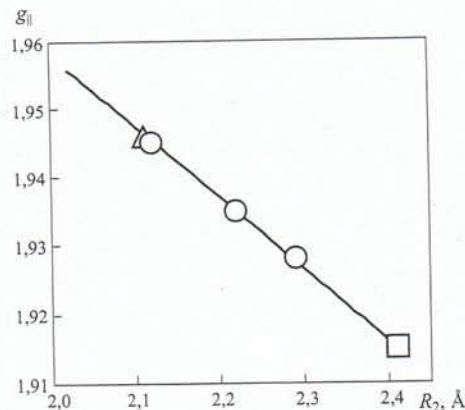


Рис. 5. Зависимость  $g_{\parallel}$  от  $R_2$  в оксидных стеклах  $\Delta - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $\square - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O}_3 (\text{MO}_2)$ ;  $\circ$  — данные работы [10]

да в таком тетраэдре. Следовательно, в области I лантан играет преимущественно роль иона-модификатора.

Значения  $g_{\parallel}$ , характерные для каждого из трех диапазонов изменения спектральных параметров, были использованы для оценки межионных расстояний  $\text{V} - \text{O} (R_2)$  в комплексе иона ванадила (см. рис. 3) с помощью линейной зависимости  $g_{\parallel} = f(R_2)$ , установленной в работе [10]. В этой работе Хешт и Джонстон показали, что  $g_{\parallel}$  зависит только от  $R_2$  — расстояния от ванадия в ванадилном комплексе  $\text{VO}^{2+}$  до кислородных лигандов в экваториальной плоскости, тогда как  $g_{\perp}$  зависит только от  $R_1$  — расстояния до ванадилного кислорода.

Эта линейная зависимость, построенная нами по данным работы [10] (рис. 5), подчиняется уравнению:

$$g_{\parallel} = 2,174 - 0,107R_2.$$

Зависимость параметров спектра ЭПР  $\text{VO}^{2+}$  от типа стеклообразователя обусловлена тем, что значения этих параметров определяются характером химических связей в комплексе, его симметрией и межионными расстояниями, которые, в свою очередь, связаны со структурой стеклообразующего каркаса. Появление новых структурных элементов в стеклообразующем каркасе сопровождается значительными изменениями параметров ЭПР иона  $\text{VO}^{2+}$ . Это означает, что комплекс  $\text{VO}^{2+}$  подвергается искажениям, навязываемым природой структурных элементов стеклообразующего каркаса. Строгий расчет характера деформации комплекса не может быть проведен.

Таблица 2

Состав	Молярное содержание в стекле, %			$g_{\parallel}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$	Литературный источник
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3$			
6	20	80	—	1,935	172,0	[8]
7	25	75	—	1,938	170,3	[8]
8	30	70	—	1,939	169,0	[8, 9]
9	25	70	5	1,937	169,9	*
10	20	70	10	1,940	168,3	*
11	17,5	70	12,5	1,940	168,9	*

\* Данные, полученные в настоящей работе.



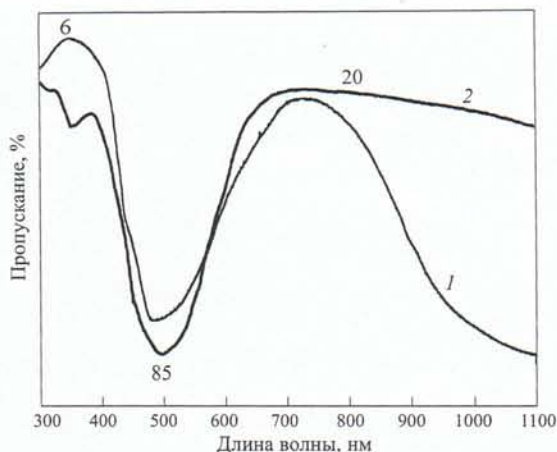


Рис. 6. Спектры пропускания стекла системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с примесью 1 % по массе  $\text{WO}_3$  (1) и 1 % по массе  $\text{MoO}_3$  (2)

Значения  $g_{\parallel}$ , характерные для каждого из трех диапазонов изменения спектральных параметров в системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , были использованы для оценки межионных расстояний V – O ( $R_2$ ) с помощью зависимости, приведенной на рис. 5. Как видно, для стекол, параметры которых соответствуют области I,  $R_2 = 2,20 \text{ \AA}$ , для области II —  $R_2 = 2,17 \text{ \AA}$ , а для области III —  $R_2 = 2,13 \text{ \AA}$ , т. е. с повышением концентрации  $\text{La}_2\text{O}_3$  и со снижением концентрации  $\text{SiO}_2$  в составе стекла расстояние от центрального иона комплекса ванадила до экваториальных лигандов последовательно уменьшается.

Сравнение изучаемой системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  с опорными системами  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$  показало, что параметры ЭПР  $\text{V}^{4+}$  слабо меняются при эквимолекулярном замещении  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в области составов с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  и сравнительно низким содержанием  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\leq 12,5 \%$ ). Этим составам в системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  соответствует область I спектральных параметров ЭПР  $\text{V}^{4+}$ . Поэтому можно предположить, что в области I ионы  $\text{V}^{4+}$  находятся в окружении, обычном для силикатных стекол с составом, близким к дисиликатному, в котором ионы кремния играют роль ионов-стеклообразователей. При этом лантан выполняет роль иона-модификатора.

При переходе к области II и особенно к области III окружение ионов  $\text{V}^{4+}$  существенно меняется в связи с изменениями в структуре стекла. Полученные нами результаты могут быть интерпретированы в предположении, что в стеклах с относительно невысоким содержанием  $\text{SiO}_2$  и высокой концентрацией  $\text{La}_2\text{O}_3$  лантан постепенно занимает место в сетке стекла, связывая кремний-кислородные и алюмокислородные тетраэдры. Таким образом, из модификатора (при малых концентрациях  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) он становится как бы стеклообразователем, кстати весьма нетипичным, так как в отличие от обычных стеклообразователей он имеет большой ионный радиус.

Из значений  $R_2$ , полученных нами для стекол в изученной области составов, следует, что окружение ионов  $\text{V}^{4+}$  стремится к более правильному октаэдрическому.

Большое содержание в силикатном стекле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  сопровождается высокой термической и химической стойкостью тугоплавкого стекла и низким ТКЛР. Это позволило нам использовать стекла данной системы в качестве основы для получения зеленых стекол для сигнальных огней, применяемых в авиационной промышленности. Как следует из рис. 4, полоса пропускания ванадийсодержащих стекол системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  находится в зеленой части оптического спектра с максимумом вблизи 550 нм.

Были исследованы ЭПР и оптические спектры стекол с примесями элементов первого переходного ряда, а также с Mo и W. Установлено, что из элементов первого переходного ряда Ti, V, Cr, Cu могут находиться в изученных стеклах в валентных состояниях, которые обеспечивают пропускание в голубой и зеленой частях оптического спектра и могут быть взяты за основу при разработке светофильтров зеленого диапазона. Попытка использовать различные сочетания этих элементов, не дала желаемого результата. Полоса пропускания стекла с W, окрашенного в голубой цвет, находится в диапазоне 430 – 470 нм. Спектры стекол, содержащих Mo, плохо поддаются интерпретации из-за одновременного присутствия различных валентных форм Mo. При этом в голубых молибденовых стеклах полоса пропускания лежит при 480 нм. Ее можно видеть на рис. 6 (кривая 2).

Таким образом, на базе системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  оказалось возможным получить стекло с ТКЛР  $44,2 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , температурой начала деформации 810  $^\circ\text{C}$  и максимумом полосы пропускания при 500 нм, т. е. удовлетворяющее всем требованиям, предъявляемым к стеклам, применяемым в качестве зеленых сигнальных огней в авиационной промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданова Г. С., Козельская Е. Ф. Стеклообразные системы и новые стекла. — М.: Наука, 1971. — 203 с.
2. Александров В. И., Борик М. А., Дечев Г. Х. и др. Синтез и исследование стекол системы  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  // Физика и химия стекла. — 1980. — Т. 6. — № 2. — С. 170 – 173.
3. Karlsson K. The System  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Part III: Physical Properties of Some Glasses // Suomen Kemistilehti. — 1970. — V. 43. — № 12. — P. 479 – 482.
4. Karlsson K. The System  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Part II: The Lanthanum Aluminium Silicate  $\text{La}_4\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{22}$  and Lanthanum Trisilicate  $\text{La}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  // Suomen Kemistilehti. — 1970. — V. 43. — № 7 – 8. — P. 302 – 305.
5. Karlsson K. The System  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Part I: Lanthanum Disilicate  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  // Suomen Kemistilehti. — 1970. — V. 43. — № 5 – 6. — P. 193 – 196.
6. Bogomolova L. D., Dolgolenko T. F., Jachkin V. A., Lazukin V. N. The EPR of  $\text{V}^{4+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  as a Method of the Study of Glass Structure // J. Magnetic Resonance. — 1974. — V. 15. — P. 283 – 291.
7. Bogomolova L. D., Khabarova A. N., Klimashina E. V. a. o. EPR of  $\text{V}^{4+}$  Ions in Silica Glass // J. Non-Cryst. Solids. — 1988. — V. 103. — № 3. — P. 319 – 324.
8. Bogomolova L. D., Jachkin V. A., Lazukin V. N., Shmukler V. A. The EPR Spectra of Some Transition Ions in Lead-Silicate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. — 1978. — V. 27. — № 3. — P. 427 – 435.
9. Hosono H., Kawazoe H., Kanazawa T. ESR of Vanadyl Ions in Phosphate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. — 1980. — V. 37. — P. 427 – 432.
10. Hecht H. G., Johnston T. S. Study of Vanadium in Soda-Boric Oxide Glasses // J. Chem. Phys. — 1967. — V. 45. — № 1. — P. 23 – 34.