

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКОЛ И СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Канд. физ.-мат. наук Л. Д. Богомолова¹, д-р физ.-мат. наук В. А. Жачкин²,
канд. техн. наук Т. К. Павлушкина³*

¹МГУ им. М.В.Ломоносова,

²Московский государственный областной университет,

³ОАО «Институт стекла»

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Явление электронного парамагнитного резонанса

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), экспериментально открытый в 1944 г. Е.К.Завойским, в настоящее время широко применяется как метод исследования различных веществ и процессов в физике, химии, биологии, геологии, медицине и других областях науки и техники. Следует заметить, что явление ЭПР интенсивно изучалось как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения. Однако как метод исследования веществ или происходящих в них процессов его значение не уменьшается, а наоборот, возрастает, поскольку расширяется круг новых материалов и область их применения.

ЭПР — спектральная методика, основанная на резонансном поглощении микроволнового электромагнитного излучения парамагнитными частицами, магнитные моменты которых настроены в резонанс приложением постоянного магнитного поля.

. Все вещества содержат электроны, которые обладают орбитальным и спиновым магнитными моментами, и казалось бы, что для всех из них можно наблюдать ЭПР. Однако атомы и молекулы, образующие вещество, строятся таким образом, чтобы их заполненные электронные оболочки имели суммарный магнитный момент, равный нулю. ЭПР наблюдается только 1) для магнитных центров, специально создаваемых высокоэнергетическим облучением (γ -, X-лучами, быстрыми нейтронами, ионами тяжелых частиц и др.), приводящим к разрыву заполненных оболочек, 2) для свободных радикалов, а также 3) для атомов с изначально незаполненными внутренними электронными оболочками (переходные элементы (ПЭ) с частично заполненными 3d-, 4d- или 5d-оболочками, редкозе-

мельные элементы с незаполненной 4f-оболочкой и актиниды с незаполненной 5f-оболочкой). Такие вещества содержат центры, обладающие постоянными магнитными моментами, случайно ориентированными друг относительно друга в отсутствие внешнего магнитного поля. В соответствии с законом Больцмана большая часть магнитных моментов ориентирована вдоль поля.

Энергия частиц с магнитным моментом μ , направленным параллельно внешнему магнитному полю (нижний энергетический уровень), меньше энергии частиц, у которых μ направлен против поля (верхний энергетический уровень). При приложении высокочастотного электромагнитного поля происходит поглощение электромагнитной энергии, равной разности энергий (ΔE) нижнего и верхнего уровней (в случае двухуровневой системы), сопровождающееся переориентацией магнитного момента частицы (резонансный переход с нижнего уровня на верхний). Резонансное условие имеет вид:

$$\Delta E = g\beta H = h\nu \quad (1),$$

где β и h – мировые константы (магнетон Бора и постоянная Планка, соответственно), ν – частота микроволнового поля, H – напряженность постоянного магнитного поля, g – фактор спектроскопического расщепления, зависящий от природы магнитного момента и его окружения. Спектры ЭПР дают информацию о строении парамагнитного центра, и с другой стороны, действуют как "зонды" ближайшего окружения центра.

В настоящей обзоре мы будем рассматривать ЭПР только ионов первого переходного ряда в стеклах.

1.2. ЭПР в стеклах

Первоначально ЭПР применялся к исследованию ПЭ в монокристаллах в связи с разработкой микроволновых усилителей и лазеров. К настоящему времени опубликовано тысячи статей и обзоров по ЭПР в кристаллах, растворах, свободных радикалах, полупроводниках, в сложных оксидах (рутиле, перовските, шпинелях, гранатах).

Первое исследование ЭПР в стеклах было проведено в 1955 г [1]. Показано, что спектр в стеклах в отличие от кристаллов не зависит от ориентации образца относительно внешнего магнитного поля. Однако в усредненном по углам спектре могут быть выделены особые точки, соответствующие направлениям осей симметрии электрического поля комплекса, образуемого парамагнитной частицей с

окружающими ионами [2]. С тех пор было опубликовано большое количество оригинальных статей по ЭПР в стеклах.

В настоящем обзоре мы будем касаться ЭПР переходных элементов (ПЭ) в оксидных стеклах. Ионы с различной степенью заполнения d-оболочки в электрических полях, создаваемых ближайшим окружением, могут иметь несколько энергетических уровней, определенным образом расположенных друг относительно друга, что может привести к невозможности наблюдения ЭПР того или иного иона в стеклах при нормальных условиях (температурах, давлении). В стеклах при комнатных температурах надежно наблюдается ЭПР ионов ПЭ с конфигурацией внешней оболочки d^1 ($Ti^{3+}, V^{4+}, Cr^{5+}, Nb^{4+}, Mo^{5+}, W^{5+}$), d^9 ($Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{2+}$), d^5 (Mn^{2+}, Fe^{3+}) и ионов редкоземельных элементов с конфигурацией d^7 (Eu^{2+}, Gd^{3+}) [2]. Исследования по ЭПР ПЭ в стеклах можно разделить на три основные группы:

1. Изучение стекол, свойства которых определяются самими ПЭ, составляющими их основу: полупроводниковые оксидные стекла, магнитные стекла, а также цветные стекла.

2. Изучение свойств и структуры стекол, в которые ПЭ введены в небольшом количестве в качестве зондов.

3. Обнаружение ПЭ, находящихся в стекле в качестве микропримесей и попадающих в стекломассу через используемые сырьевые материалы.

2. ОБЗОР ДАННЫХ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ЭПР К СТЕКЛАМ

2.1. Характеристики спектров ЭПР в стеклах

Как следует из предыдущего, ионы ПЭ образуют в стеклах комплексы с окружающими атомами, при этом электростатическое поле ближайшего окружения ПЭ может иметь ту или иную симметрию. В зависимости от типа симметрии в случае трехосной анизотропии спектр ЭПР характеризуется тремя значениями g-фактора (g_1, g_2, g_3), в случае двухосной анизотропии - двумя значениями g ($g_{||}, g_{\perp}$). Следует отметить, что другой важной характеристикой спектра может служить сверхтонкая структура (СТС), которая обусловлена взаимодействием неспаренного электрона ПЭ с магнитным моментом ядра того же ПЭ в том случае, если это ядро обладает собственным магнитным моментом.

Рассмотрим спектры ЭПР двух ионов (Ti^{3+} и V^{4+}), имеющих одинаковую конфигурацию внешней электронной оболочки ($3d^1$) и идентичную симметрию электрического поля в форме сжатого вдоль тетрагональной оси кислородного ок-

таэдра (симметрия C_{4v}) вокруг парамагнитного иона [2]. В спектре V^{4+} наблюдается анизотропная СТС. Линия ЭПР для каждой из двух ориентаций комплекса расщепляется на 8 компонент ($2I+1$), где $I=7/2$ спин ядра ^{51}V . Спектр имеет сложную форму. Точное определение параметров g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} и A_{\perp} (где A_{\parallel} и A_{\perp} – константы СТС) возможно только путем моделирования спектра на компьютере [3]. Определение четырех параметров спектра ЭПР вместо двух (g_{\parallel} и g_{\perp}) в случае Ti^{3+} расширяет возможности метода при изучении состояния парамагнитного иона в стекле. Наряду с ионом V^{4+} анизотропный спектр с СТС дает ион Cu^{2+} со спином ядра $^{63,65}Cu$ $I=3/2$, при этом каждая из компонент СТС в параллельной и перпендикулярной ориентациях расщепляется на четыре. Поэтому эти ионы чаще других используются в качестве зондов при исследовании структуры стекла.

2.2. Применение ЭПР ионов V^{4+} и Cu^{2+} для изучения тонкой структуры стекла.

В настоящем разделе обсуждаются принципы применения ЭПР ионов V^{4+} и Cu^{2+} к исследованию структуры оксидных стекол. Целесообразность использования именно этих ионов в качестве зондов структуры диктуется результатами многочисленных работ, послуживших основой ряда обзоров [2,4-6]. Было показано, что каждая система стекол характеризуется своим набором g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} и A_{\perp} . Значения спектральных параметров для каждой системы стекол группируются в определенных областях, что дает возможность идентифицировать местоположение иона в неоднородных стеклах.

Анализ результатов по применению ЭПР V^{4+} и Cu^{2+} к исследованию оксидных стекол показал, что в них V^{4+} присутствует в форме ванадила VO^{2+} [7]. Ион Cu^{2+} в стеклах находится в центре вытянутого вдоль тетрагональной оси кислородного октаэдра (точечная симметрия D_{4h}). Таким образом, независимо от состава стекла ионы V^{4+} и Cu^{2+} образуют свои характерные комплексы, но со спектральными параметрами, определяемыми его структурой.

В работе [8] исследовалась зависимость спектральных параметров иона Cu^{2+} от природы стеклообразователя в системах $30Na_2O-70RO_x$, где RO_x - P_2O_5 , SiO_2 , B_2O_3 . Для боратного стекла $A_{\parallel}=156$; $g_{\parallel}=2.34$; для силикатного - $A_{\parallel}=163$; $g_{\parallel}=2.30$; для фосфатного стекла $A_{\parallel}=112$; $g_{\parallel}=2.40$; (константы СТС выражены в 10^{-4} см^{-1} и определены с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Из этих данных следует, что спектральные параметры существенно зависят от типа стеклообразователя. Значи-

тельное различие в параметрах ЭПР было получено и для иона V^{4+} в бинарных фосфатных, силикатных и боратных стеклах.

Установлено также, что для ионов Cu^{2+} и V^{4+} наблюдаются изменения спектральных параметров ЭПР в зависимости от природы и содержания модификаторов [4-6,9]. Необычная зависимость от содержания модификатора наблюдается для щелочно-боратных стекол. Так, например, в работе [10], где исследовался ЭПР иона Cu^{2+} в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3$, обнаружены два типа спектров, указывающих на то, что ион Cu^{2+} может занимать в них два структурно неэквивалентных положения. Согласно существующим представлениям, каркас щелочно-боратного стекла содержит трехкоординированный (B_3) и четырехкоординированный бор (B_4). Ионы Cu^{2+} входят в кислородный тетрагонально вытянутый октаэдр, при этом кислород образует связи как с B_3 , так и с B_4 . В образцах, содержащих 5÷13 мол.% Na_2O , ионы Cu^{2+} окружены кислородом, входящим в связи B_3-O-B_3 . Для этих образцов параметры спектра ЭПР равны $A_{||}=138 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{||}=2.37$ (спектр I). По данным ЯМР максимальное содержание связей B_3-O-B_4 наблюдается при ≈ 30 мол.% Na_2O . Для образцов с содержанием 23,0-37,0 мол.% Na_2O $A_{||}=153 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{||}=2.33$ (спектр II). В промежуточной области концентраций от 15,0 до 23,0 мол.% Na_2O наблюдается суперпозиция спектров I и II. Подобные результаты были получены для ЭПР Cu^{2+} и в других щелочно-боратных стеклах. Для этих стекол в области промежуточных концентраций щелочного оксида расщепление спектров ЭПР на два наблюдалось также для иона V^{4+} [11].

Следует подчеркнуть, что расщепление спектров ЭПР, указывающее на существование структурной и химической неоднородности, может иметь место в оптически однородных стеклах и стеклах, не обнаруживающих фазового расслоения при наблюдении в электронном микроскопе или при рентгенофазовом анализе. В работе [12] было показано, что щелочно-боратные стекла обладают ликвационной структурой, но она не всегда обнаруживается стандартными методами.

2.3. Применение ЭПР для изучения ликвационной структуры стекла.

Известно, что большинство трехкомпонентных боратных систем, содержащих щелочные и щелочноземельные модификаторы, показывает ликвационную структуру [13]. В работе [14] были исследованы спектры ЭПР Cu^{2+} в трехкомпонентных системах $xR_2O-yR'O-(100-x-y)B_2O_3$, где $R = K$, а $R' = Ba^{2+}$ или Mg^{2+} . Суммарная концентрация модификаторов варьировалась от 5 до 40 мол.%. В обеих

системах в некоторых областях составов обнаружено расщепление спектров на два. Путём сопоставления с данными ИК-спектроскопии установлено, что в системе $K_2O-MgO-B_2O_3$ уже при $x+y \sim 15$ (и выше) образуются пироборатные группы. В области несмешиваемости в одной из стеклофаз сосуществуют борксолевые кольца и пироборатные группы. В системе $K_2O-BaO-B_2O_3$ последние не обнаружены. В этой системе в области несмешиваемости до $x+y \sim 20$ в одной из фаз содержатся борксолевые кольца и пентаборатные группы, в другой – тетраборатные и диборатные группы.

В работе [15] изучались спектры Cu^{2+} в системе $Cs_2O-B_2O_3-Al_2O_3$. При концентрации Al_2O_3 меньше 5 мол.% так же, как и в системе $Cs_2O-B_2O_3$ [16], наблюдаются два спектра (I и II) с похожими для бинарной системы параметрами. В образцах с 10-20% Al_2O_3 при отношении $k = Cs_2O/Al_2O_3 \leq 1$ наблюдается только один спектр Cu^{2+} с четырехкомпонентной СТС, параметры которого плавно меняются с изменением содержания Cs_2O . Согласно [17] в этой области сосуществуют борксолевые кольца и диборатные группы. Уменьшение содержания групп B_4 связывается с образованием тетраэдров AlO_4 [17]. При $k > 1$ появляются пироборатные группы.

В работе [18] исследовался ЭПР ионов Cu^{2+} и V^{4+} в цинковофосфатных стеклах. Установлено, что в интервале концентраций ZnO от 46,5 до 67 мол.% эти стекла обладают ликвационной структурой. Ион Cu^{2+} входит только в одну из фаз, обогащенную Zn^{2+} , тогда как ион V^{4+} входит в обе фазы, обнаруживая характерное для ликвирующих стекол расщепление на два спектра ЭПР с различными параметрами. Предполагается, что одна из фаз имеет кварцеподобную структуру, в которую, как правило, не входит ион Cu^{2+} .

2.4. Исследование золь-гель технологии получения стекол

Оксидные стекла и многочисленные керамические оксидные материалы, полученные гидролизом при комнатной температуре и конденсацией алкоксисиланов (золь-гель материалы) обладают оптическими, механическими и электрическими свойствами, имеющими практический интерес для различных применений. В последнее время золь-гель технология получения стекла вызывает большой интерес как в связи с синтезом новых материалов, так и снижением температуры плавления тугоплавких стекол и увеличения их однородности.

В работе [19] исследовалась эволюция спектров ЭПР иона Cu^{2+} на различных стадиях получения стекла: раствор → гель → осушенный гель → термически обработанный гель → стекло. Раствор (золь) был приготовлен

для получения многокомпонентного стекла состава (масс.%): $54\text{SiO}_2-18,5\text{Al}_2\text{O}_3-13,5\text{CaO}-6\text{ZnO}-8\text{BaO}$. CuO вводилась в количестве 0,5 масс.% в раствор до гелирования. Спектр ЭПР раствора при 77К представляет собой суперпозицию двух спектров с СТС. Это указывает на присутствие двух типов окружения иона Cu^{2+} в растворе. Один из них принадлежит иону Cu^{2+} в октаэдре, образуемом молекулами воды. В свежем геле, осушенном геле и в образцах, термически обработанных при температурах 300-500 $^{\circ}\text{C}$, наблюдается один спектр с идентичными параметрами. Подобие спектров и их параметры, сходные с теми, которые наблюдались для одного из спектров в золе, позволяет предположить, что в этом интервале температур не происходит полного испарения воды из пор образцов, и ион Cu^{2+} так же, как и в золе, окружен водой. При температуре термообработки 800 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается малоинтенсивный спектр с СТС и параметрами $A_{||}=137 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g_{||}=2,37$, $g_{\perp}=2,045$, которые близки к наблюдаемым для силикатных стекол.

В работе [20] с помощью ЭПР изучалось кварцевое стекло, полученное по золь-гель технологии. Основой золя был тетраэтилортосиликат, гидролиз и конденсация которого проводились в смеси этанола и воды. В последнюю добавлялся водный раствор VO_2 , т.е. индикатором превращений золь \rightarrow гель \rightarrow стекло на различных стадиях термообработки служил ион V^{4+} . При 77К ЭПР спектр золя принадлежит иону ванадила с параметрами, характерными для замороженных растворов. При 298К наблюдается изотропный спектр, образующийся в результате усреднения параметров анизотропного спектра ванадила, обусловленного его движением, более быстрым, чем скорость ЭПР поглощения. В свежем геле, осушенном геле и геле, термически обработанном при температурах $T \leq 973\text{K}$, поведение спектров ЭПР аналогично тому, что имеет место для золя и приписывается комплексам ванадила в порах геля. При $T \geq 1023\text{K}$ наблюдается синглетная линия с $g=1,96$, ширина которой резко возрастает при температуре наблюдения $T \sim 340\text{K}$, что указывает на образование кристаллических включений VO_2 в кварцевом стекле. Одновременно наблюдается спектр V^{4+} с СТС от тетраэдрически окруженного иона, по-видимому входящему в сетку кварцевого стекла.

2.5. Использование метода ЭПР при ионном обмене

Процессы ионного обмена широко используются для легирования силикатных стекол металлами. В последнее время это обусловлено повышенным

интересом в связи с разработкой стеклообразных оптических волноводов с целью их применения в интегральной оптике. Ионный обмен проводится путем замещения одновалентных щелочных ионов, присутствующих в поверхностном слое стекла, на другие ионы из расплава соответствующих солей. Известные работы по применению ЭПР для изучения процессов ионного обмена (например [21 – 24]) можно разделить на две группы: 1) медно-щелочной обмен и 2) использование иона Cu^{2+} в качестве индикатора процесса. В первом случае представляет интерес установление состояния окисления меди, так как от отношения $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ зависят коэффициент преломления и интенсивность люминесценции в сине-зеленой части спектра. Кроме того, образование нанокластеров металлической Cu приводит к существенному увеличению оптической нелинейности третьего порядка в стекле. Спектры ЭПР Cu^{2+} в зависимости от условий ионного обмена, состава расплава и стекла содержат четырехкомпонентную СТС с параметрами, типичными для силикатных стекол, анизотропные и изотропные спектры от кластеров Cu^{2+} , а также одновременное наблюдение тех и других, указывающее на неоднородное распределение ионов по толщине диффузионного слоя, что подтверждается данными SIMS [23,24].

В работе [22] с помощью ЭПР и оптической спектроскопии изучалось влияние Na^+/K^+ ионного обмена на состояние меди в натриево-силикатных стеклах, содержащих 0,5% CuO. Было установлено, что параметры ЭПР спектра Cu^{2+} исходного стекла и после проведения ионного обмена совпадают с точностью до ошибок измерения, однако интенсивность спектра уменьшается с увеличением длительности процесса так же, как и интенсивность полосы поглощения в области ~ 800 нм. В то же время в оптическом спектре поглощения появляется полоса при 450 нм, приписываемая иону Cu^{1+} и возрастающая с увеличением длительности ионного обмена.

3. ДРУГИЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ИОНЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СВОЙСТВ СТЕКОЛ

В стеклах при комнатной температуре наблюдаются также спектры ЭПР ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} . Оба иона обладают одинаковой конфигурацией внешней электронной оболочки и обнаруживают похожие спектры: линии с $g \approx 4,3$ и с $g \approx 2$ (обе показаны для иона Fe^{3+}). В отличие от Fe^{3+} ионы Mn^{2+} дают спектры ЭПР с шести-компонентной СТС (спин ядра ^{55}Mn $I=5/2$).

В работе [25] ЭПР использовался для изучения процессов ситаллизации стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-TiO}_2$ при введении некоторых поверхностно активных добавок (оксиды переходных и редкоземельных элементов). В спектре ЭПР иона Mn^{2+} наблюдаются линии с $g \approx 4,3$ и с $g \approx 2$. Поведение линии с $g \approx 2$ в зависимости от температуры термообработки стекла свидетельствует о том, что ион Mn^{2+} входит в состав выпадающих кристаллических фаз. После обработки при 1100°C и выше имеет место появление СТС на линии с $g \approx 2$ и расщеплением $\Delta \sim 95$ Гс. Согласно данным рентгенофазового анализа, вблизи 1100°C начинают выкристаллизоваться рутил и кордиерит. Авторы [18] предполагают, что ион Mn^{2+} входит в состав кордиерита, где он замещает катион Mg^{2+} .

В работе [26] с помощью ЭПР исследовались структурные превращения в стеклах системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SrO-TiO}_2$ в процессе термической обработки в интервале $600\text{--}1200^\circ\text{C}$. В исходных и закристаллизованных стеклах наблюдаются сигналы ЭПР ионов Ti^{3+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} , причем Ti^{3+} присутствует в стекле как элемент, определяющий его кристаллизационные свойства и диэлектрические потери. Спектры Mn^{2+} и Fe^{3+} содержат линии с $g \approx 4,3$ и $g \approx 2$, на которых в случае иона Mn^{2+} наблюдается СТС. Mn^{2+} и Fe^{3+} оказываются в стекле как примеси, введенные через сырьевые материалы, при этом их содержание на порядок ниже, чем Ti^{3+} ($\sim 0,1\%$ и $0,01\%$, соответственно).

Исследовалось стекло состава (масс. %): $\text{SiO}_2 - 66,7$; $\text{ZnO} - 11,3$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 2,9$; $\text{BaO} - 1,5$; $\text{K}_2\text{O} - 6,8$; $\text{Na}_2\text{O} - 10,8$, в которое вводилось сверх 100%: $\text{S} - 0,9$; $\text{CdO} - 2,4$ и $\text{CdS} - 3,2$, имеющего желтый цвет. Обнаружена линия ЭПР с $g = 1,907$, которая, согласно литературным данным [2], относится к ионам Mo^{5+} . Стекло варилось в электропечи с молибденовыми электродами, и оксид молибдена обнаруживается в стекломассе за счет коррозии электродов.

Изучалось прозрачное бесцветное стекло, имеющее в толще светло-голубой оттенок. Стекло имеет состав (в масс %): $\text{SiO}_2 - 72,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5$; $\text{CaO} - 9,0$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 0,5$; $\text{K}_2\text{O} - 1,1$ и $\text{Na}_2\text{O} - 16,4$. Также исследовали мел марки «технический», используемый для введения в шихту данного стекла. В спектрах ЭПР мела в области $g = 2,0$ наблюдается интенсивный шестикомпонентный сигнал с расщеплением 95 Гс, характерный для иона Mn^{2+} в поликристаллических соединениях. В низких и высоких магнитных полях наблюдается несколько слабых компонент, принадлежащих спектру V^{4+} (большая часть линий которого закрыта интенсивным спектром Mn^{2+}). В спектре этого стекла также присутствует сигнал Mo^{5+} .

Форма линий ионов ПЭ и их положение несколько различаются для стекла и исходного материала, но их появление в спектре бесцветного стекла связано с присутствием указанных ионов в одной из компонент шихты, а именно – мела.

Голубоватый оттенок в толще бесцветного стекла может быть обусловлен присутствием ионов V^{4+} , которые в изолированном состоянии могут при некоторых условиях приводить к голубой окраске стекла или Mo^{5+} .

Таким образом, из данных ЭПР следует, что в бесцветном стекле содержатся ионы Mn^{2+} и V^{4+} , вносимые в шихту через мел, ионы Mo^{5+} , присутствие которых связано с коррозией электродов, а также ионы Fe^{3+} , попадающие через какие-либо другие компоненты шихты.

Исследовались два рубиновых стекла, используемых для изготовления линз Френеля, один из которых характеризуется заниженной светосилой в области пропускания при $\lambda=630$ нм. В спектре ЭПР этого стекла присутствует сигнал иона Mo^{5+} с $g \sim 1,9$. Ион Mo^{5+} в оптическом спектре имеет полосы поглощения при 385 и 710-720 нм, т.е. последняя полоса поглощения может перекрываться с областью, светопропускания исследуемых стекол. Был проведен анализ с помощью сырьевых материалов используемых при составлении шихтовых смесей для варки указанных стекол. Обнаружено, что в цинковых белилах присутствует сигнал ЭПР с $g \sim 2$, принадлежащий иону Fe^{3+} . тогда как в стеклах эта линия отсутствует. При варке стекла в восстановительных условиях Fe^{3+} переходит, по-видимому, в форму Fe^{2+} , которая не наблюдается при комнатных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод электронного парамагнитного резонанса является весьма информативным экспресс методом обнаружения и идентификации дефектов в различных видах стекол.

Также, его возможно использовать при изучении структурных свойств стекол и ситаллов, при этом в составы, не содержащие парамагнитные центры, их необходимо ввести в небольших количествах в виде оксидов переходных элементов.

Показано, что наиболее информативными для этих целей являются анизотропные спектры ЭПР ионов Cu^{2+} и V^{4+} . Подробно обсуждаются возможности применения именно этих ионов:

Обнаружено одновременное появление двух спектров ЭПР ионов Cu^{2+} или V^{4+} для стекол с неоднородной структурой, предшествующее их ликвации и кристаллизации. На основании спектральных параметров возможно определение составов образующихся при этом фаз.

Важно изучение сырьевых материалов, содержащих микропримеси красящих оксидов и снижающие эксплуатационные характеристики стекол, позволяющее вовремя заменить сырье на более чистое.

Использование метода при исследовании процессов, проходящих при ионном обмене, а также при золь-гель технологии позволяет разработать оптимальные варианты температурно-временных технологических параметров с целью достижения высокого качества стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.H. Sands, Paramagnetic resonance absorption in glasses// Phys. Rev. V.99 (1955) №4 pp.1222-1226
2. D.L.Griscom, Electron spin resonance in glasses// J. Non-Crystal. Solids, V.40 (1980), pp.211-272
3. Л.Д.Богомолова, Е.Г.Гречко, В.А. Жачкин, Н.А. Красильникова, В.В. Сахаров, Т.В.Семенова, ЭПР ионов Cu^{2+} в стеклах на основе тетрафторидов циркония и гафния// Физика и химия стекла, Т.13 (1987)№2 сс.202-208
4. L.D. Bogomolova, T.F. Dolgolenko, V.A. Jachkin, V.N. Lazukin, The EPR of V^{4+} and Cu^{2+} ions as a method of the study of glass structure// J. Magnetic Resonance, V.15 (1974) pp 283-291
5. J.Wong, C.A.Angell Glass Structure by Spectroscopy, III .Electron paramagnetic resonance in glasses(Marcel Dekker, New York, 1976)pp.200-210
6. Л.Д.Богомолова, Применение электронного парамагнитного резонанса ионов первого переходного ряда для исследования структурных и электрических свойств оксидных стекол//Физика и Химия стекла, Т.2, (1976) №1, сс.3-138
7. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Павлушкина Т.К.» Электронный парамагнитный резонанс V^{4+} в лантаналюмосиликатных стеклах»- Стекло и Керамика (2009), №5, сс.17-21
8. Hosono H., Kawazoe H., Kanazawa H "Electronic structure and properties of oxide glasses"// J.Non-Crystalline Solids. V.29,№2(1978) pp 173-186

9. Hosono H., Kawazoe H., Kanazawa H. " EPR and optical absorption of Cu^{2+} in $\text{Na}_2\text{-SiO}_2$ glasses."- J.Non-Crystalline Solids. V.33(1979) pp 103-115
10. Hosono H., Kawazoe H., Kanazawa H. " ESR and optical absorption of cupric ion in borate glasses."- J.Non-Crystalline Solids. V.34(1979) pp339 -356
11. Bogomolova L.D. , Jachkin V.A." Electron paramagnetic resonance of Cu^{2+} and V^{4+} ions in borate glasses"- J. Non-Crystal. Solids, v.58(1983) pp165-178.
12. Show R.R., Uhlmann D.R. ."Immiscibility and microstructure in amorphous borates", J.Amer.Ceram.Soc.V.51 (1968).p.377
13. Imaoka M.-Advances in Glass Technology- Proc.6th Int. Congress on Glass, Washington, DC 1962 (Plenum Press, New York, 1962) p.149
14. Kawazoe H., Kokumai H., Hosono H., Kanazawa H."Micro-heterogenities in $\text{R}_2\text{O-RO-B}_2\text{O}_3$ glasses" - J.Non-Crystalline Solids. V.38 & 39(1980) pp 717-722
15. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Лазукин В.Н., Шаповалова Н.Ф., Шмуклер В.А. «Роль алюминия в щелочноборатных стеклах по данным ЭПР»-Неорганич. Материалы-Т.10(1974)№5 сс. 950-951
16. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Лазукин В.Н., Шаповалова Н.Ф., Шмуклер В.А. «Электронный парамагнитный резонанс Cu(II) в цезийборатных стеклах»-Физика твердого тела»,Т.12 (1970) сс 3370-3373
17. Konijnenduk W.L.,Stevens J.M. "The structure of borate glasses studied by Raman scattering"- J. Non-Crystal. Solids, v.18(1975) pp 307-331
- 18 . Богомолова Л.Д., Долголенко Т.Ф., Жачкин В.А., Лазукин В.Н., Павлушкина Т.К. «Спектры ЭПР и ликвационная структура цинковофосфатных стекол»-Физика и Химия стекла, Т.1, (1975) №4,сс.302-304
19. Богомолова Л.Д, Павлушкина Т.К., Морозова И.В.» Процесс образования стекла, синтезированного по золь-гель технологии»-Стекло и Керамика (2006)№ 8, сс.9-13
20. Bogomolova L.D., Jachkin V.A.,Krasil'nikova N.A. "EPR study of vanadium-containing amorphous silica formed by sol-gel method",- J. Non-Crystal. Solids, v.241(1998),№1, pp13-26.
21. Bogomolova L.D., Fedorov A.G.,Kubrinskaya M.E. "EPR and optical study of copper diffusion layers produced be ion exchange in binary alkali-silicate glasses",- J. Non-Crystal. Solids, V.54(1983), pp153-161
- 22.. Bogomolova L.D., Fedorov A.G.,Kubrinskaya M.E.,Serpov P.V. "The effect of Na-K exchange on copper states in sodium-silicate glasses containing CuO ",- J. Non-Crystal. Solids, V.69(1985), pp387-392.

23. Gonella F., Caccavale F., Bogomolova L.D., D'Acapito F., Quaranta A., -
“Experimental study of copper-alkali ion exchange in glass”, - J.Appl.Phys. V.83(1998)
№3, pp1200-1206
24. Gonella F., Caccavale F., Bogomolova L.D., Jachkin V.A., -“ Application of electron
paramagnetic resonance to the study of Cu^{2+} ions in Cu-Na ion-exchanged glasses”, -
Appl.Phys. A, V.68(1999) ,pp 539-546
25. Богомолова Л.Д., Варшал Б.Г., Гельбергер А.М. «Применение метода элек-
тронного парамагнитного резонанса для исследования процессов ситаллизации
стекол»- Электронная техника. Серия технология и организация производства,
выпуск 9(1966) сс.145-153
26. Жунина Л.А., Богомолова Л.Д., Баранцева С.Е.»Исследование структурных
превращений стекла системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO}$ в процессе кристал-
лизации методами ИКС и ЭПР»- Неорганич. Материалы-Т.11(1975) сс. 35-41

2015 г.