

©1993

## ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ФТОРА В ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МУЛЬТИХРОМНЫХ СТЕКЛАХ

*В.Васицкий, В.М.Микушев, Н.В.Никоноров, З.Пайонк,  
Е.И.Панышева, И.В.Туниманова, Е.В.Чарная*

Методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  исследован процесс формирования микрокристаллической фазы  $\text{NaF}$  в мультихромных стеклах. Определены общий объем микрокристаллической фазы, размеры микрокристаллов и др. Продемонстрирована информативность метода ЯМР для изучения частично-кристаллических стекол.

Мультихромные стекла представляют собой частично-кристаллическую гетерогенную структуру, состоящую из стеклянной матрицы на алюмосиликатной основе с микрокристаллами галоидов натрия, выделившимися внутри матрицы в результате ионно-диффузионных процессов. Как показано в [1], мультихромные стекла являются перспективными материалами для создания элементов оптической памяти и записи голограмм. Схема процесса формирования микрокристаллической фазы детально описана в [2,3]. Согласно [2,4], состав, форма, концентрация и размер микрокристаллов, а также связанные с этими факторами цвет и интенсивность окрашивания стекла существенно зависят от режимов облучения и термообработки исходного материала.

В частности, если исходные стекла выдерживать без предварительного облучения при температуре, близкой к температуре стеклования, то в нем образуются микрокристаллы  $\text{NaF}$ , величина которых определяется длительностью термообработки. Рост микрокристаллов  $\text{NaF}$  непосредственно проявляется в изменении коэффициента пропускания видимого света и может быть проконтролирован с помощью оптических методов, а также рентгеноструктурного анализа [3].

Однако к настоящему времени не существует надежных данных относительно размеров микрокристаллов и концентрации микрокристаллической фазы, поскольку методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, успешно применяемые для определения размеров микрокристаллов в фотохромных стеклах и т.п. в случае мультихромных стекол являются малоэффективными из-за близости электронной плотности  $\text{NaF}$  и стеклянной матрицы. Нами с целью получения информации о формировании микрокристаллической фазы в мультихромных стеклах использовался метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

## 1. Образцы и экспериментальная методика

Исследуемые мультихромные стекла имели следующий состав (в вес.%):  $\text{SiO}_2$  — 70.7,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 15.7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 3.1,  $\text{ZnO}$  — 6.2,  $\text{F}^-$  — 2.4,  $\text{Br}^-$  — 1.8,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  — 0.1,  $\text{CeO}_2$  — 0.02 и  $\text{Ag}^+$  — 0.02. Кристаллы  $\text{NaF}$  образовывались в матрице при температуре  $500^\circ\text{C}$  [3] в течение времени  $\tau$ , равном 2, 8 и 20 ч (образцы 1, 2 и 3, соответственно). После термообработки образец 1 сохранял свою первоначальную оптическую прозрачность, тогда как для образцов 2 и 3 оптическая плотность значительно увеличивалась. Рост кристаллов контролировался методом рентгеноструктурного анализа и по изменению оптической плотности на длине волны 600 нм.

Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  ядер  $^{19}\text{F}$  измерялось на импульсном спектрометре ЯМР на частоте около 60 МГц в диапазоне температур 95–290 К по восстановлению сигнала ядерной намагниченности после импульсного насыщения. Точность термостабилизации составляла не менее 1 К. Дополнительно измерялась форма линии ЯМР на стационарном спектрометре широких линий при частоте 28 МГц.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Полученные данные относительно скорости спин-решеточной релаксации свидетельствуют о существенном изменении  $T_1$  в процессе формирования микрокристаллической фазы. Во всем исследованном температурном диапазоне релаксация в образце 1 имеет экспоненциальный характер, тогда как в образцах 2 и 3 можно выделить два различных экспоненциальных вклада, соответствующих двум временам спин-решеточной релаксации. На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости ядерной намагниченности от времени  $t$  восстановления сигнала ЯМР после насыщения во всех трех образцах при температуре 120 К.

Температурные зависимости времени  $T_1$  в образце 1 и длинной составляющей релаксации в образцах 2 и 3 представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что время релаксации во всех трех образцах несколько увеличивается с уменьшением температуры, а затем осциллирует около некоторого температуронезависимого значения.

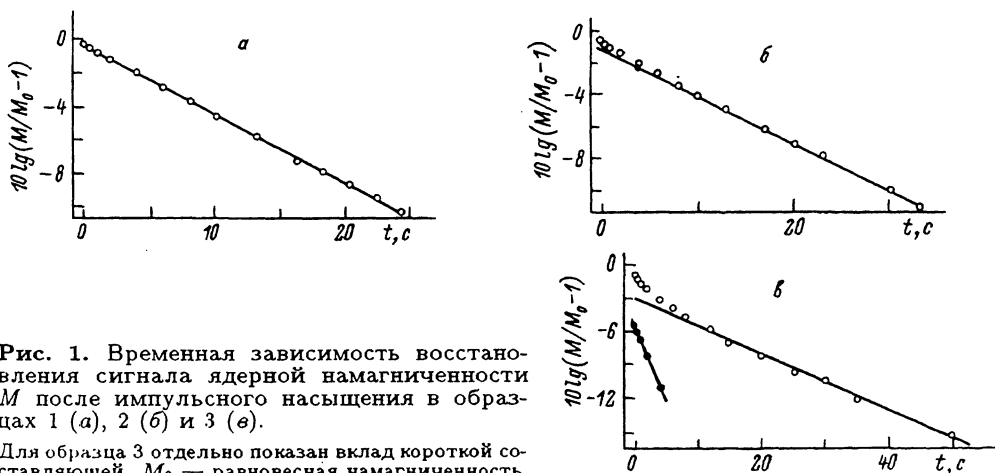


Рис. 1. Временная зависимость восстановления сигнала ядерной намагниченности  $M$  после импульсного насыщения в образцах 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

Для образца 3 отдельно показан вклад короткой составляющей.  $M_0$  — равновесная намагниченность.

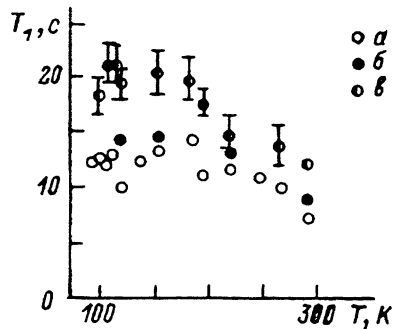


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации фтора в образцах 1 (а), 2 (б) и 3 (е).

Для образцов 2 и 3 показаны только вклады длинной составляющей. Погрешность указана только в тех случаях, когда она превышает размер экспериментальных точек.

Доля короткой составляющей в образце 3 составляет приблизительно 35%, в образце 2 — около 15%. Величину короткой составляющей времени спин-решеточной релаксации с достаточной степенью точности можно было оценить только для образца 3 и для температур ниже 200 К, где она четко выделяется на фоне увеличивающегося времени длинной составляющей. Для этих температур время короткой составляющей практически оставалось постоянным и равным приблизительно 3 с.

Как хорошо известно, спин-решеточная релаксация ядер  $^{19}\text{F}$ , обладающих спином  $I = 1/2$ , в твердых диамагнетиках осуществляется за счет взаимодействия с парамагнитными центрами, всегда присутствующими в реальных средах [5]. При этом процесс релаксации может осуществляться с участием или без участия спиновой диффузии в зависимости от концентрации парамагнитных центров, расстояния между резонирующими ядрами и степени неоднородного уширения линии ЯМР. В мультихромных стеклах парамагнитными центрами служат ядра церия, концентрация которых более чем на порядок выше концентрации неконтролируемых парамагнитных примесей, содержащихся в стекле. Принимая во внимание концентрации ионов фтора и церия, задаваемые составом исходного стекла, а также измеренную ширину линии ЯМР фтора, равную  $1.9 \pm 0.4$  Гс, можно заключить, что спин-решеточная релаксация в образце 1, в котором, согласно [3], доля микрокристаллической фазы пренебрежимо мала и процесс релаксации совпадает с релаксацией в матричном стекле, реализуется с участием спиновой диффузии. В таком случае время релаксации фтора в образце 1 дается выражением [5]

$$\left(T_1^{(1)}\right)^{-1} = 4\pi \cdot 0.7 N_{\text{Ce}} C^{1/4} D_1^{3/4}, \quad (1)$$

где  $C$  — эффективный параметр электрон-ядерного взаимодействия для ионов церия,  $D_1$  — коэффициент спиновой диффузии,  $N_{\text{Ce}}$  — число ионов церия в единице объема (в (1) использовано приближение малого диффузионного барьера).

В образце 3, согласно [3], достигается максимально возможный объем микрокристаллической фазы. При этом часть фтора входит в состав микрокристаллов, а часть остается растворенной в матрице стекла, причем количество остающегося в матрице фтора неизвестно. Не имеется также данных относительно размеров микрокристаллов. Поскольку для образца 3 наблюдались методом ЯМР две группы ядер фтора с различными временами спин-решеточной релаксации, то можно предположить,

что одно из этих времен соответствует фтору в стекле, а другое — фтору в микрокристаллах NaF.

Для количественного анализа рассмотрим модель образца 3, состоящего из микрокристаллов NaF объемом  $V_0^{(3)}$  и равномерно распределенного в стеклянной матрице фтора. Время спин-решеточной релаксации фтора, растворенного в стекле,  $(T_1^{(3)})_{gl}$  дается выражением (1), в котором число ионов церия и параметр  $C$  остаются неизменными, а коэффициент спиновой диффузии изменяется из-за увеличения расстояния между ионами фтора. В таком случае из (1) можно получить соотношение между  $T_1^{(1)}$  и  $(T_1^{(3)})_{gl}$

$$T_1^{(1)} / (T_1^{(3)})_{gl} = (D_3^{gl} / D_1)^{3/4}, \quad (2)$$

где  $D_3^{gl}$  — коэффициент спиновой диффузии в стеклянной фазе образца 3. Поскольку, как показали измерения ширины линии ЯМР фтора, она остается одинаковой для всех исследуемых образцов, то [5]

$$D_1 / D_3^{gl} = (r_F^{(3)} / r_F^{(1)})^4, \quad (3)$$

где  $r_F$  — расстояние между ядрами фтора в стекле для образцов 1 и 3. Тогда с помощью (3) из (2) можно получить

$$\frac{T_1^{(1)}}{(T_1^{(3)})_{gl}} = \left( \frac{r_F^{(1)}}{r_F^{(3)}} \right)^3 = \frac{N_F^{(3)}}{N_F^{(1)}}, \quad (4)$$

где  $N_F^{(1)}$  — число ионов фтора в стекле для образца 1 и  $N_F^{(3)}$  — число ионов фтора в стекле для образца 3.

Поскольку в процессе выделения микрокристаллической фазы расстояние между ионами фтора в стекле увеличивается, то следует предположить, что фтору в стекле соответствует длинная компонента релаксации в образце 3. Подставляя в (4) экспериментальные значения времен спин-решеточной релаксации, получаем  $N_F^{(3)} = 0.63 N_F^{(1)}$ , что хорошо согласуется с долей длинно релаксирующих ядер фтора, оцененной по виду кривой восстановления намагниченности.

В таком случае быструю компоненту времени релаксации можно приписать ядрам фтора, находящимся в микрокристаллах. При росте микрокристаллов NaF происходит вытеснение ионов другого сорта из объема кристаллов, вследствие чего расстояние между ядрами фтора и парамагнитными ионами церия будут определяться размерами микрокристалла. Тогда время релаксации фтора в кристаллах NaF будет даваться формулой (1), в которой роль  $N_{Ce}$  играет  $1/V_0^{(3)}$ . Между временами  $T_1^{(1)}$  и временем короткой составляющей в образце 3  $(T_1^{(3)})_{cr}$ , соответствующей фтору в микрокристаллах, должно выполняться соотношение

$$\frac{(T_1^{(3)})_{cr}}{T_1^{(1)}} = N_{Ce} V_0^{(3)} \left( \frac{D_1}{D_3^{cr}} \right)^{3/4} = N_{Ce} V_0^{(3)} \frac{N_F^{(1)}}{N_F^{(3)}}, \quad (5)$$

где  $N_F^{cr}$  — число ядер фтора в единице объема кристалла NaF.

Зная состав стеклянной матрицы, ее плотность ( $\rho = 2.5 \text{ г/см}^3$ ), а также параметры кристалла NaF, нетрудно получить оценки:  $N_{Ce} = 1.7 \cdot 10^{18}$ ,  $N_F^{(1)} = 1.9 \cdot 10^{21}$ ,  $N_F^{cr} = 2.0 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Подставляя для  $(T_1^{(3)})_{cr}$  и  $T_1^{(1)}$  их значения при низких температурах:  $(T_1^{(3)})_{cr} \simeq 3 \text{ с}$ ,  $(T_1^{(1)}) \simeq 12 \text{ с}$ , можно оценить средний объем микрокристаллов в образце  $3 V_0^{(3)} \simeq 1.5 \cdot 10^3 \text{ нм}^3$  и их поперечный размер  $d_0^{(3)} \simeq 11 \text{ нм}$ . Используя полученные выше результаты, можно также оценить общий относительный объем микрокристаллической фазы  $\delta V_3 = (N_F^{(1)} - N_F^{(3)}) / N_F^{cr} \simeq 0.035$  и число микрокристаллов в единице объема  $n_3 = \delta V_3 / V_0^{(3)} \simeq 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Аналогичные оценки для образца 2 приводят к следующим величинам для количества ионов фтора в стеклянной фазе  $N_F^{(2)}$  и относительному объему микрокристаллической фазы  $\delta V_2$ :  $N_F^{(2)} = N_F^{(1)} \left( T_1^{(1)} / (T_1^{(2)})_{gl} \right) \simeq \simeq 0.83 N_F^{(1)}$  и  $\delta V_2 = (N_F^{(1)} - N_F^{(2)}) / N_F^{cr} \simeq 0.015$ . Оценка  $N_F^{(2)}$  хорошо согласуется с долей быстро релаксирующих ионов, определенной по временной зависимости восстановления намагниченности.

Таким образом, в настоящей работе методом ЯМР для мультихромных стекол определены общее количество ионов фтора, вошедшее в микрокристаллы, общий объем микрокристаллической фазы и размеры отдельных микрокристаллов NaF. Для образца, полученного выдержкой исходной матрицы при температуре  $500^\circ \text{ С}$  в течение 20 ч, найденный общий объем микрокристаллов NaF составляет 0.035 от общего объема образца, средний объем одного микрокристалла равен  $\sim 1.5 \cdot 10^3 \text{ нм}^3$ , число микрокристаллов в единице объема равно  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и относительное количество ионов фтора, вошедших в микрокристаллы, составляет 0.35 от общего количества ионов фтора, присутствовавших в исходной матрице. Для образца, полученного выдержкой исходной матрицы при температуре  $500^\circ \text{ С}$  в течение 8 ч, относительное количество ионов фтора, вошедших в микрокристаллы, составляет 0.15 от количества ионов фтора в исходной матрице. А общий объем микрокристаллов NaF составляет 0.015 от общего объема образца.

На основе приведенных данных можно сделать вывод о том, что ЯМР является результативным методом изучения процесса формирования микрокристаллической фазы в матрице стекла.

### Список литературы

- [1] Глебов Л.В., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Петровский Г.Т. Саввин В.В., Туниманова И.В., Цехомский В.А. // ДАН СССР. 1990. Т. 314. № 4. С. 849–853.
- [2] Stookey S.D., Beall G.H., Pierson J.S. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 10. P. 5114–5122.
- [3] Астахова В.В., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Саввин В.В., Туниманова И.В., Цехомский В.А. // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 2. С. 248–252.
- [4] Панышева Е.И., Туниманова И.В., Цехомский В.А. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 2. С. 239–244.
- [5] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963.

Санкт-Петербургский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
4 марта 1993 г.