

9. Colonna G., Armenise I., Bruno D., Capitelli M. Reduction of state-to-state kinetics to macroscopic models in hypersonic flows // Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 20, N 3, 2006, pp. 477 – 486.
10. Colonna G., Pietanza L.D., Capitelli M. Reduced two-level approach for air kinetics in recombination regime // AIP Conference Proceedings, Vol. 1333, N 1, 2011, pp. 1365 – 1370.
11. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
12. Treanor C.E., Rich J.W., Rehm R.G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. pp. 1798 – 1807.
13. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 403 с.
14. Capitelli M., Armenise I., Gorse C. State -to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions. J. Thermophys. Heat Transfer. 1997. Vol. 11. N 4. pp. 570 - 578.
15. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma kinetics in atmospheric gases. Berlin: Springer-Verlag, 2000
16. Test Case 2: Definition of shock tunnel test cases for gas radiation prediction in a planetary atmosphere, in: Proceedings of the International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, Part II. Porquerolles, France (ESA SP-583, April 2004), p. 139
17. Warnatz J., Riedel U., Schmidt R. Different levels of air dissociation chemistry and its coupling with flow models. In: Advanced in Hypersonic Flows, Vol.2: Modeling Hypersonic Flows. Birkhäuser, Boston, 1992. pp. 67 – 103.

УДК 539.124.143

В.А. Жачкин¹, Л.Д. Богомолова², В.В. Тарасова³

¹Московский государственный областной университет (МГОУ)

²Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В.Скобельцына

Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова
(НИИЯФ МГУ)

³Физический факультет

Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова)

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ
СИСТЕМЫ V₂O₅–BaO–Mn₂O₃**

Аннотация: С помощью ЭПР исследовались взаимодействия между ионами V и Mn и их влияние на электрические свойства в бариево-ванадатных стеклах при введении в них Mn_2O_3 . С ростом содержания Mn_2O_3 электропроводность стекол убывает вследствие образования пар $V^{4+}-Mn^{2+}$, а также крупных кластеров ионов V и Mn в высших формах окисления за счет изменения расстояния V-V и прямого вклада энергии обменного взаимодействия в энергию активации прыжкового процесса.

Ключевые слова: полупроводниковые бариево-ванадатные стекла, электронный парамагнитный резонанс, электропроводность, обменные взаимодействия, малые поляроны, сверхтонкая структура.

V. Zhachkin¹, L. Bogomolova², V. Tarasova³

¹Moscow State Regional University

²Skobel'tsyn Research Institute of Nuclear Physics, Moscow State University

³Physical Department of Moscow State University (MSU)

**ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE
IN SEMICONDUCTING OXIDE GLASSES
OF SYSTEM $V_2O_5-BaO-Mn_2O_3$**

Abstract: The interactions between V and Mn ions in semiconducting glasses of the system $BaO-V_2O_5$ are investigated by EPR. The influence of these interactions on the electrical properties of barium-vanadate glasses after an addition of Mn_2O_3 is studied. The electrical conductivity of barium-vanadate glasses decreases with increasing content of Mn_2O_3 . It is proposed that this decrease is associated with the formation of pairs $Mn^{2+}-V^{4+}$, related exchange interaction as well as with the formation of large clusters of the ions V and Mn^{3+} , Mn^{4+} . This phenomenon can lead to a change of V-V distances. The pairs and large clusters make a direct contribution to the activation energy of hopping small polarons.

Keywords: semiconducting barium-vanadate glasses, electron paramagnetic resonance, electrical conductivity, exchange interaction, small polarons, hyperfine structure

1. Введение

После открытия эффекта переключения для халькогенидных стекол в 70-е годы прошлого столетия значительное внимание уделяется изучению электрических и других свойств аморфных полупроводников. Среди аморфных и стеклообразных полупроводников особую группу составляют оксидные стеклообразные полупроводники (ОСП), основанные на оксидах переходных элементов (ПЭ). Полупроводниковые свойства в них обусловлены существованием ионов ПЭ, по крайней мере, в двух валент-

ных состояниях, при этом проводимость осуществляется переходом электрона от иона с низкой валентностью к высоко-валентному иону.

В последнее время интерес к оксидным стеклообразным полупроводникам возрос в связи с их применением для сенсорных экранов в смартфонах и планшетах, а также в качестве прозрачной резистивной памяти произвольного доступа (мемистор), позволяющей быстро записывать и стирать информацию. На основе тонкопленочной технологии с применением ОСП фирмой Самсунг была создана жидкокристаллическая панель очень больших размеров (70 дюймов по диагонали) высокого разрешения, большой яркости и контрастности. Успешное применение ОСП требует тщательных фундаментальных исследований, касающихся физических процессов в этих веществах. Поскольку ОСП содержат в своем составе ПЭ, одним из эффективных методов их изучения может быть электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Из ОСП особо выделяются ванадатные стекла, в которых ванадий является стеклообразующим оксидом и полупроводниковой компонентой одновременно. Стеклообразный V_2O_5 трудно синтезировать традиционными методами. Обычно ванадатные стекла получают с добавлением классических стеклообразователей (P_2O_5 , B_2O_3 , TeO_2 и др.), при этом электрические свойства таких стекол зависят от их природы. В настоящей работе исследовались стекла в системе $BaO-V_2O_5$, в которых нет другого стеклообразователя кроме оксида ванадия. Ванадатные стекла используются для создания электрохимических батарей и в схемах переключения памяти. На основе оксидов ванадия можно получить нанотрубки [1].

Одно из первых исследований электрических свойств бариево-ванадатных стекол было проведено в работе [2] для состава $67V_2O_5-33BaO$ (мол.%). Проводимость при высоких температурах в этих стеклах объясняется прыжками поляронов малого радиуса [3]; при низких температурах интерпретируется в терминах зонной теории.

Целью настоящей работы является исследование с помощью ЭПР эффектов взаимодействия между ионами ванадия, содержащегося в составе бариево-ванадатного стекла, и ионами Mn, вводимыми в качестве примеси, модифицирующей свойства этого стекла. Спектры ЭПР V^{4+} чувствительны к присутствию парамагнитных примесей, а их параметры дают информацию о взаимодействии между ионами V^{4+} и вводимой примесью ПЭ [4-7].

В работах [4-7] было показано, что ионы V^{4+} образуют ассоциаты с ионами ПЭ, которые влияют на электропроводность бариево-ванадатных стекол. В настоящей работе мы делаем попытку установить корреляцию между электропроводностью бариево-ванадатных стекол и образованием ассоциатов ионов V^{4+} с примесью Mn.

2. Приготовление образцов и методика эксперимента.

Для синтеза образцов использовались следующие реактивы: V_2O_5 , $BaCO_3$ и Mn_2O_3 . Стекла были выплавлены из шихты массой 20 г в платиновом тигле при $1000^\circ C$ в электрической печи на воздухе в течение 1ч. Состав исходного стекла (в мол.%) был 35 BaO–65 V_2O_5 (обозначим как BV). Mn вводился в шихту в форме Mn_2O_3 в количестве от 0,1 до 10 масс.%. Чтобы избежать влияния условий приготовления образцов, все они плавилась одновременно. Расплавы были отлиты на пластину из нержавеющей стали.

ЭПР спектры были измерены в интервале температур от 77 до 473К с помощью модифицированного радиоспектрометра РЭ-1306 трехсантиметрового диапазона, снабженного температурной приставкой. Концентрация парамагнитных центров определялась сравнением интегральных интенсивностей спектра ЭПР изучаемого образца известной массы и спектра эталонного образца.

Электропроводность на постоянном токе измерялась при температурах от 77 до 500К путем приложения фиксированного напряжения от 0,1 до 10 В и измерения тока с помощью электрометра ВК-216 при высоких температурах и микроамперметра М-95 – при низких. Измеряемые образцы представляли собой полированные с двух сторон диски 2х-мм толщины. Нихромовые электроды были напылены на обе поверхности. Температура измерялась с помощью термодпары, закрепленной на образцах. Диэлектрическая проницаемость измерялась в интервале частот от 1 до 600 МГц методом коаксиальной линии, а при 1500 МГц – методом подстройки резонансной частоты. Все электрические измерения проводились в Сибирском ФТИ (г. Томск).

3. Результаты.

Спектр ЭПР исходного BV–стекла имеет сложную форму и типичен для иона V^{4+} в оксидных стеклах [8], в том числе и для бариево–ванадатных [4-7]. В этом спектре можно наблюдать сверхтонкую структуру (СТС), обусловленную взаимодействием неспаренного электрона V^{4+} с ядрами ^{51}V (спин ядра $I=7/2$).

На рис.1а показаны экспериментальный и расчетный спектры образца BV, содержащего 0,1 масс.% Mn_2O_3 , а на рис.1б представлены спектры, из которых был построен расчетный спектр.

На рис.2 приведены спектры образцов BV–стекла с различным содержанием Mn_2O_3 , указывающие на то, что линии СТС V^{4+} с ростом концентрации Mn_2O_3 расширяются, и при концентрации выше 1% Mn_2O_3 наблюдаются синглетные почти изотропные линии с g–фактором и шириной между экстремумами производной (табл.1), зависящими от концентрации Mn_2O_3 .

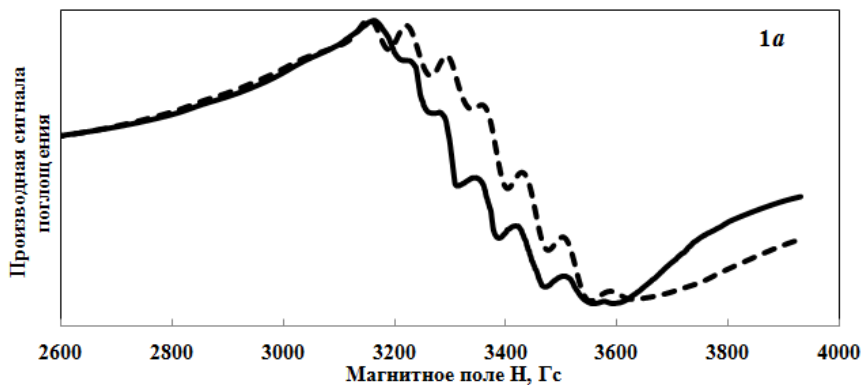


Рис.1. а) Экспериментальный (сплошная линия) и расчетный (пунктирная линия) спектр ЭПР в стекле состава $67\text{V}_2\text{O}_5\text{--}33\text{BaO}$ с примесью 0,1 масс.% Mn_2O_3 .

- б) Расчетный спектр ЭПР BV-стекла (1) и его составляющие:
 2–спектр ЭПР V^{4+} с СТС;
 3–спектр ЭПР Mn^{2+} с СТС;
 4–синглетная линия ЭПР лоренцевой формы шириной $\Delta H_{\text{pp}} = 480$ Гс.

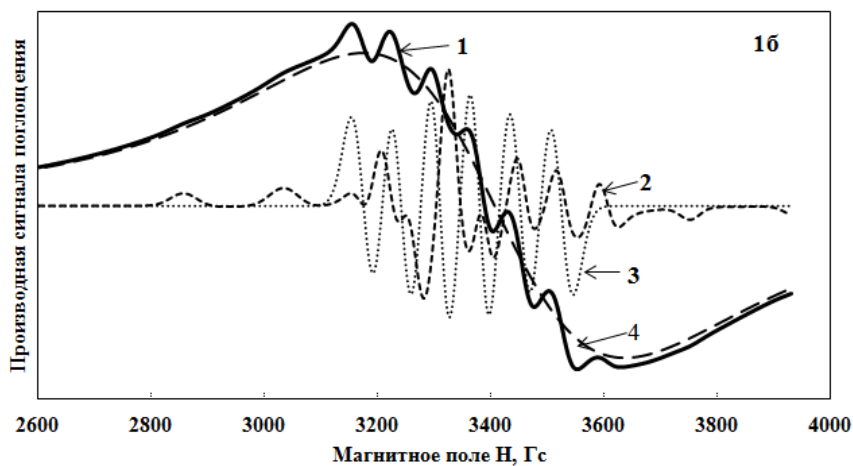


Рис.2. Экспериментальные (сплошная линия) и расчетные (пунктирная линия) спектры образцов BV-стекла с различным содержанием Mn_2O_3 .

На рис.3 представлена логарифмическая зависимость проводимости σ на постоянном токе от обратной температуры $1/T$ (в интервале от 290 до 500К) для некоторых бариево-ванадатных стекол с различным содержанием Mn_2O_3 . Выше 300К проводимость имеет линейную зависимость. Из наклона этой линии была вычислена энергия активации E и предэкспоненциальный множитель σ_0 в предположении, что электропроводность подчиняется закону Аррениуса [9]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT). \quad (1)$$

В табл.2 приведены значения энергии активации. Как видно из рис.3 и табл.2, проводимость падает с увеличением содержания Mn_2O_3 , тогда как энергия активации возрастает.

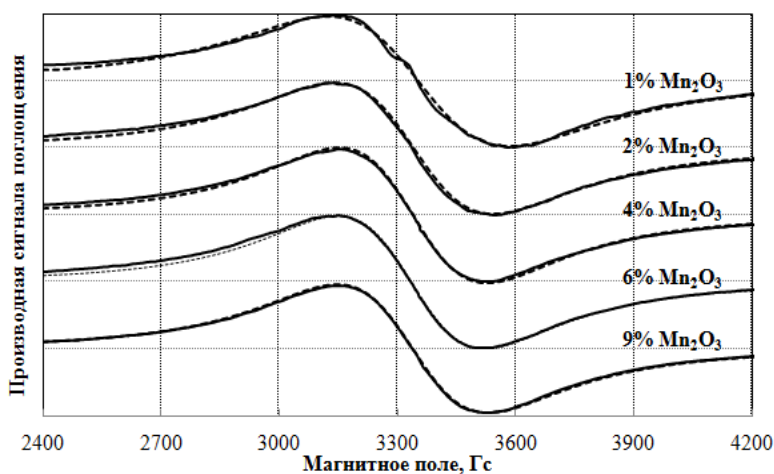


Рис.3. Логарифмическая зависимость проводимости ($\lg\sigma$) от обратной температуры $1/T$ (в интервале от 290 до 500К) для некоторых BV-стекол с различным содержанием Mn_2O_3 .

Таблица 1

Зависимость g-фактора, ширины ΔH_{pp} одиночной изотропной линии, теоретической концентрации V^{4+} и Mn^{2+} и экспериментальных значений концентрации парамагнитных центров (ПЦ) и ионов V^{4+} в $BaO-V_2O_5$ стекле от содержания примеси Mn_2O_3 .

Mn_2O_3 , %	g-фактор	ΔH_{pp} , Гс	Теоретич. конц-ия V на 1 г.	Теоретич. конц-ия Mn на 1 г.	Эксперим. конц-ия ПЦ на 1 г.	Эксперим. конц-ия V^{4+} на 1 г.
0	-	-	6,95E+21	0,00E+00	5,59E+19	5,59E+19
0,1	1,952	480	6,94E+21	7,62E+18	1,16E+20	3,75E+19
0,3	1,999	460	6,93E+21	2,29E+19	3,95E+20	3,04E+19

0,5	2,000	460	6,91E+21	3,81E+19	5,60E+20	2,15E+19
1	2,000	460	6,88E+21	7,62E+19	1,05E+21	следы
2	2,008	420	6,81E+21	1,52E+20	1,56E+21	-
3	2,009	410	6,74E+21	2,29E+20	2,20E+21	-
4	2,015	390	6,67E+21	3,05E+20	2,96E+21	-
5	2,015	400	6,60E+21	3,81E+20	2,88E+21	-
6	2,015	390	6,53E+21	4,57E+20	2,97E+21	-
7	2,016	390	6,46E+21	5,33E+20	4,69E+21	-
8	2,016	400	6,39E+21	6,10E+20	6,23E+21	-
9	2,014	380	6,32E+21	6,86E+20	6,69E+21	-

Таблица 2

Значения энергии активации E
и предэкспоненциального множителя σ_0
при различных концентрациях Mn_2O_3 в BV -стеклах

Концентрация Mn_2O_3 , масс. %.	E , эВ	σ_0 , $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$
0%	0,45	187
2%	0,47	162
4%	0,48	53
6%	0,52	65
8%	0,53	34

Таблица 3

Значения g -фактора для антиферромагнитной (АФМС)
и ферромагнитной связи (ФМС),
рассчитанные с помощью (3) и (4) для изученных стекол (см. Табл. 1).

S_1	S_2	g_1	g_2	S_1+1	$(S_1+1) - S_2$	g АФМС	g ФМС
2,5	0,5	2	1,95	3,5	3	2,008	1,992

4. Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, бариево-ванадатные стекла содержат ванадий в состоянии V^{4+} , который принимает форму иона ванадила VO^{2+} с одной укороченной связью $V=O$, при этом электрическое поле вокруг V^{4+} имеет форму сжатого вдоль этой связи – тетрагональной оси кислородного октаэдра (симметрия C_{4v}). В силу аксиальной симметрии спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом:

$$\mathbf{H} = g_{||} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{||} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y). \quad (2)$$

Здесь z – ось симметрии отдельного парамагнитного центра, каждый из которых ориентирован друг относительно друга произвольно. При приложении внешнего магнитного поля тетрагональная ось z каждого парамагнитного комплекса направляется вдоль поля (чему соответствует индекс Π), тогда как индекс \perp соответствует направлению поля, лежащему в плоскости, перпендикулярной оси z . β – магнетон Бора. Результирующий спектр получается путем интегрирования сигналов от всех комплексов, при этом вследствие усреднения по углам в нем можно выделить «параллельную» и «перпендикулярную» составляющие. Так как спектр V^{4+} в исследованных стеклах имеет сложную форму со сверхтонкой структурой (СТС), его параметры СТС были определены путем сопоставления экспериментального спектра с рассчитанным [10]. Параметры спин-гамильтониана (2) для иона V^{4+} в BV -стекле равны: $g_{\parallel} = 1,923$; $g_{\perp} = 1,970$; $A_{\parallel} = 162 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $A_{\perp} = 55 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. С точностью до ошибок измерения они совпадают с параметрами, полученными в других работах, например в [5].

Как следует из рис.16, спектр ЭПР BV -стекла с 0,1% Mn_2O_3 содержит три сигнала. Один из них принадлежит ионам V^{4+} с приведенными выше параметрами. Другой содержит изотропную шестикомпонентную СТС, которая характеризуется параметрами $g=2,0023$ и $A=65 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Этот спектр обусловлен ионами Mn^{2+} в слабом магнитном поле, удовлетворяющем условию $D, E \ll g\beta H$ [8], где D, E – константы тонкой структуры. Значение спина ядра ^{55}Mn $I=5/2$ отвечает за шестикомпонентную СТС. Третий спектр представляет собой синглетную линию лоренцевой формы с $g=1,96$ и шириной $\Delta H = 800$ Гс (ширина между экстремумами производной $\Delta H_{pp} = 480$ Гс). Он может быть приписан ионам V^{4+} , связанным обменными взаимодействиями [11].

Марганец, введенный в бариево-ванадатное стекло, может существовать в различных состояниях окисления. Высокое значение оптической основности, рассчитанной по формулам работы [12] для бариево-ванадатного стекла изученного состава ($\Lambda=0,658$), способствует появлению Mn в высших формах окисления. Как отмечалось выше, в BV -стеклах с Mn_2O_3 наблюдается линия ЭПР с шестикомпонентной СТС, которая была приписана иону Mn^{2+} . Увеличение ширины линий СТС V^{4+} с ростом концентрации Mn_2O_3 до 1 масс.% можно объяснить диполь-дипольным взаимодействием между ионами ванадия и марганца. Появление синглетных линий лоренцевой формы выше 1% может быть связано с обменным взаимодействием между ионами V^{4+} и Mn^{2+} . При концентрации Mn_2O_3 (2-3) масс.% наблюдаются синглетные линии с $g=2,08-2,09$. Мы предполагаем, что эта линия может быть результатом образования пар $V^{4+}-Mn^{2+}$, связанных сильным антиферромагнитным взаимодействием. Такое заключение можно сделать на основании анализа значений g -фактора для стекол, изученных в настоящей работе.

В работе [13] показано, что в пределе сильного обменного взаимодействия двух различных ионов со спинами S_1 и S_2 сигналы ЭПР характеризуются эффективным $g^{(i)}$ -фактором, описываемым выражением:

$$g = [(S_1+1)g^1 - S_2 g^2] / (S_1+1 - S_2) \quad (3)$$

для антиферромагнитной связи при $S_1 > S_2$ и

$$g = (S_1 g^1 + S_2 g^2) / (S_1 + S_2) \quad (4)$$

для ферромагнитной связи.

Из табл.3 следует, что в паре $V^{4+}-Mn^{2+}$ значение g -фактора удовлетворяет случаю антиферромагнитной связи. Анализ данных, представленных в табл.1, показывает, что концентрация парамагнитных центров, вносящих вклад в синглетную линию при содержании Mn_2O_3 выше 2 масс.%, в несколько раз больше экспериментально определенной концентрации V^{4+} в исходном нелегированном образце BV-стекла, т.е. возможное содержание ионов V^{4+} недостаточно для образования пар. По видимому, эта линия обусловлена обменно связанными в кластеры ионами V^{4+} и ионами Mn.

На рис.3 видно, что температурная зависимость проводимости на постоянном токе в бинарном бариево-ванадатном стекле и в марганец-содержащих стеклах идентична и указывает на то, что и в том и в других случаях перенос носителей тока осуществляется по ванадиевым узлам. При высоких температурах ($T > 1/2\theta_D$), где θ_D – температура Дебая, имеет место прыжковый механизм проводимости, при низких – проводимость осуществляется через смешанный прыжковый и зонный механизм.

Уменьшение проводимости при введении и последующем увеличении концентрации Mn_2O_3 может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, это может быть связано с уменьшением содержания ионов V^{4+} в результате реакции $V^{4+} + Mn^{3+} = V^{5+} + Mn^{2+}$, происходящей в процессе синтеза стекла, и, во-вторых, с тем, что ионы V^{4+} , входящие в антиферромагнитную пару $V^{4+}-Mn^{2+}$, не участвуют в процессе переноса заряда.

Известно, что высокотемпературная проводимость определяется термически активированным прыжковым механизмом малых поляронов. Избыточный электрон искажает окружающую решетку таким образом, что возникает потенциальная яма достаточно глубокая, чтобы индуцировать локализацию электрона. Радиус полярона должен быть больше, чем радиус иона, на котором локализуется электрон, но меньше, чем расстояние между узлами. Термическая активация поляронов происходит в результате взаимодействия с оптическими фононами.

Проводимость на постоянном токе описывается при высоких температурах законом Аррениуса (2), но ниже комнатной температуры энергия активации уменьшается постепенно с понижением температуры. Энергия активации определяется выражением

$$E = W_H + (1/2)W_D + \Delta U \quad (5)$$

где W_H – энергия активации прыжка полярона, W_D – энергия разупорядочения окружения иона V [3], ΔU – энергия взаимодействия между ионами V и Mn. Каждое из этих слагаемых может вносить вклад в изменение энергии активации проводимости бариево-ванадатных стекол при легировании оксидами Mn:

$$W_H = (\epsilon^2/16\pi\epsilon_0\epsilon_p)(r_p^{-1} - R^{-1}), \quad W_D = (0,3e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_s R), \quad (6)$$

где r_p – радиус малого полярона; R – среднее расстояние между ванадиевыми узлами; $\epsilon_p^{-1} = (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1})$, ϵ_∞ и ϵ_s – оптическая и статическая диэлектрические константы, соответственно; $\epsilon_\infty = n^2$, где n – коэффициент преломления света в исследуемых стеклах [14].

Для BV-стекла $\epsilon_s = 51$; при введении Mn_2O_3 от 2 до 8 масс.% эта величина колеблется в интервале 49÷55, т.е. статическая диэлектрическая константа практически не зависит от содержания примеси. Это позволяет предположить, что проводимость в стеклах с Mn_2O_3 осуществляется по ванадиевым узлам. Величину ϵ_∞ определить невозможно, так как стекла непрозрачны и измерение коэффициента преломления n для них затруднено. Таким образом, при введении Mn_2O_3 на величину энергии активации влияют r_p , R и ΔU .

В работе [15] показано, что проводимость ванадатных стекол почти не зависит от концентрации и природы модификатора. Ионы Mn в бариево-ванадатном стекле играют роль модификатора, замещающего Ba. Можно предположить поэтому, что ванадиевая сетка стекла не меняется при введении Mn_2O_3 . Нейтронная дифракция бариево-ванадатных стекол [16] показывает, что атомы Ba случайно распределены в дырках ванадатной сетки, связанных с немостиковыми атомами кислорода. Ионы Mn, по-видимому, занимают такие же позиции.

Используя значение концентрации ионов V в BV-стекле, приведенное в Табл.1, и плотность стекла этого состава $d = 3,49 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ из работы [17], находим, что среднее расстояние между ионами ванадия $R = 0,35 \text{ нм}$. Согласно [16], расстояние V–O в бариево-ванадатных стеклах $\sim 0,17 \text{ нм}$, что соответствует полученным нами результатам для R (V–O–V). Как отмечалось выше, из-за высокой основности BV-стекла Mn может входить в него в высших формах окисления (например, Mn^{3+} , Mn^{4+}). При больших концентрациях Mn_2O_3 не исключено образование более крупных

кластеров между ионами V и Mn в высших валентных формах. Присутствие этих кластеров может привести к изменению R . Учитывая положение ионов Mn как модификаторов в сетке бариево-ванадатного стекла, можно предполагать, что при введении Mn_2O_3 величина r_p не меняется. С другой стороны, ионы Mn располагаются вблизи ионов V, с которыми они могут взаимодействовать по закону Кулона, а также благодаря спин-спиновым связям. В частности, выше было показано, что ионы V^{4+} и Mn^{2+} образуют антиферромагнитные пары, связанные сильным обменным взаимодействием. Возможно также образование кластеров этих пар с ионами Mn^{4+} . В случае антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий между ними и учитывая, что $g=1,992$ для иона Mn^{4+} [18], величина $g=2,013$ для таких кластеров практически совпадает для изученных стекол при концентрации Mn_2O_3 больше 4 масс.% (табл.1), что подтверждает это предположение. Следовательно, величина ΔU в формуле (5) может быть обусловлена энергией взаимодействия между ионами V и Mn.

Таким образом, изменение энергии активации при введении Mn_2O_3 в бариево-ванадатное стекло обусловлено образованием обменных пар V^{4+} - Mn^{2+} и более крупных кластеров между ионами V и Mn. Последние влияют на межионное расстояние V-V, а также вносят прямой вклад в энергию активации.

Заключение

С помощью ЭПР исследовались взаимодействия между ионами V и Mn и их влияние на электрические свойства в бариево-ванадатных стеклах. Установлено, что в исходном бариево-ванадатном стекле ванадия присутствует в форме V^{4+} и V^{5+} . При введении от 0,1 до 0,5 масс.% Mn_2O_3 в спектре ЭПР наблюдался сигнал со сверхтонкой структурой иона Mn^{2+} . При концентрации Mn_2O_3 2-3 масс.% образуются пары V^{4+} - Mn^{2+} , связанные сильным обменным взаимодействием. При концентрации Mn_2O_3 выше 4 масс.% синглетные линии ЭПР указывают на образование крупных кластеров ионов V с ионами Mn. Электропроводность бариево-ванадатных стекол выше комнатной температуры осуществляется через прыжки малых поляронов. С ростом содержания Mn_2O_3 проводимость стекол убывает вследствие образования пар V^{4+} - Mn^{2+} и крупных кластеров ионов V и Mn за счет изменения расстояния V-V и прямого вклада энергии обменного взаимодействия в энергию активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lozarda-Morales R., Cid-Garcia A., Cervantes-JUarez E., etc . Analysis of vanadate compounds and glasses from $CUO-CdO-V_2O_5$ ternary system // J. Non-Cryst. Solids. 2014. Vol. 398/399. P. 10-15.

2. Denton E.P., Rawson H, Stanworth J.E. Vanadate glasses // *Nature*. 1954. Vol. 173. P. 1030-1032.
3. Greaves G.N. Small polaron conduction in V_2O_5 - P_2O_5 glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1973. Vol.11(2). P. 427-439.
4. Bogomolova L.D., Glassova M.P. The impurity effects in vanadate semiconducting glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1980. Vol. 37. P. 423-426.
5. Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Glassova M.P. Vanadate semiconducting glasses doped with oxides of other transition metals // *Journal de Physique*. 1981. Vol. 42. Colloque C4, Suppl. au №10. C.4-993-996.
6. Bogomolova L.D., Spasibkina S.N. Amorphous barium vanadates doped with of transition metals // *Physica*. 1983. Vol. 117B/118B. P. 998-1000.
7. Bogomolova L.D., Glassova M.P., Spasibkina S.N. Electrical properties of semiconducting barium vanadate glasses doped with Fe_2O_3 // *J. Non-Cryst. Solids*. 1986. Vol. 85. P. 170-185.
8. Griscom D.L. Electron spin resonance in glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1980. Vol. 40. P. 211-272.
9. Austin I. G., Mott N.F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials // *Adv. Phys. (GB)*. 1968. Vol. 18(71). P. 41-57.
10. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А. и др. ЭПР ионов Cu^{2+} в стеклах на основе тетрафторидов циркония и гафния // *Физика и химия стекла*. 1987. Т.13, № 2. С.202-208.
11. Horvath L.I., Geresdi I., Szorenyi T. The role of spin-spin interaction in the electrical conductivity of vanadium-phosphate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1985. Vol.70(3). P. 429-438.
12. Duffy J.A., Ingram M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of optical basicity concept // *J. Non-Cryst. Solids*. 1976. Vol. 21. P. 373-410.
13. BuiUggiU E, Vera A. Effective g-tensor of a pair of dissimilar ions in the strong isotropic exchange limit // *Z. Naturforsch.* 1976. Vol. 31a(8). P. 911-914.
14. Isard J.O. The Application of polaron theory in oxide glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1980. Vol. 42. P. 371-380.
15. Kawamoto Y., Fukuzuka M., Ohta Y., Imai M. Electronic conduction and glass structure in V_2O_5 -BaO- K_2O -ZnO glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1979. V. 20(3). P. 54-59.
16. Wright A.C., Yarker C.A., Johnson P.A.V., Sinclair R.N. A neutron diffraction investigation of the structure of phosphorus, barium and lead vanadate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1985. Vol. 76. P. 333-350.
17. Kawamoto Y., Tanida J., Hamada H., Kiriyama H. Vanadium-bronze-vanadate glasses in the system V_2O_5 - V_2O_4 - $Ba_{0.5}Zn_{0.5}O$ and their

- magnetic and electrical properties // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 38/39. P. 301-306.
18. Bottcher R., Langhammer H.T., Muller T. EPR parameters of Mn^{4+} in $BaTiO_3$ crystals. // J.Phys.Condens.Matter. 2005. V.17. P. 4925-4929.

УДК 533

**В.С. Зиборов¹, Р.А. Галиуллин^{1,2}, В.П. Ефремов¹,
В.В. Шумова¹, В.Е. Фортов¹**

¹Объединённый Институт Высоких Температур РАН (ОИВТ РАН)

²ООО «РезонансЪ»

**ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО ШЛИРЕН МЕТОДА
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ СТРУКТУРЫ ФРОНТА
УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ГЕЛИИ
С МАЛОЙ ПРМЕСЬЮ ТЯЖЕЛЫХ МОЛЕКУЛ**

Аннотация. Изменение градиента плотности газа во фронте ударной волны в He, содержащем (0.1 – 1.0)% Xe, измерено лазерным шлирен методом в диапазоне чисел Маха $M=(2.8 - 3.1)$ при давлениях за фронтом УВ в условиях равновесия $P=(0.4 - 0.6)$ атм. Обнаружено, что протяженность зоны поступательной релаксации УВ в исследованном диапазоне линейно растет с концентраций Xe.

Ключевые слова: фронт ударной волны, градиент плотности, пространственное разрешение, неравновесная функция распределения энергии парных соударений, зона поступательной релаксации

**V. Ziborov¹, R. Galiullin^{1,2}, V. Efremov¹,
V. Shumova¹, V. Fortov¹**

¹Joint Institute for High Temperatures of RAS (JIHT)

²ООО «ResonansЪ»

**APPLICATION OF LASER SHLIEREN METHOD
FOR MEASUREMENT OF SHOCK FRONT STRUCTURE
IN HELIUM WITH SMALL ADMIXTURE
OF HEAVY MOLECULES**

Abstract. Change in the gradient of gas density in the shock wave front in He containing (0.1 - 1.0)% Xe is measured using the laser schlieren method in the range of Mach numbers $M = (2.8 - 3.1)$ at equilibrium pressures behind the