10

Влияние восстановительных условий синтеза на фазовые превращения в титансодержащих ситаллизирующихся стеклах цинковоалюмосиликатной системы

© О.С. Дымшиц[1], К.Н. Еремеев[2], И.П. Алексеева[1], М.Я. Центер[1], Л.Р. Басырова[3], П.А. Лойко[2], В.И. Попков[4], А.А. Жилин[5]

[1] АО „НПО ГОИ им. С.И. Вавилова“,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN, Université de Caen Normandie, Caen, France
[3] Université de Franche-Comté, CNRS, Institut FEMTO-ST, Besançon, France
[4] ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[5] АО „НИИЭФА им. Д.В. Ефремова,“
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vodym@goi.ru

Поступила в редакцию 29.11.2024 г.
В окончательной редакции 29.11.2024 г.
Принята к публикации 21.01.2025 г.

Исследовано влияние жестко восстановительных условий синтеза на фазовые превращения в титансодержащих ситаллизирующихся стеклах цинковоалюмосиликатной системы. Стекло было синтезировано с добавлением порошка алюминия в качестве восстановителя. Ситаллы получены термообработкой при температуре от 720 °C до 1350 °C. Структурно чувствительными методами изучены процессы ликвационного фазового распада и кристаллизации, протекающие в этом стекле при его вторичной термообработке. Результаты сопоставлены с данными для материалов, полученных в окислительных условиях. Впервые показано, что последовательность фазовых превращений в стеклах, синтезированных в жестко восстановительных и окислительных условиях, аналогичны, однако восстановительные условия синтеза ускоряют процессы кристаллизации ганита и замедляют процессы кристаллизации рутила и кристобалита, что свидетельствует о вхождении ионов Ti^{3+} в ликвационные цинковоалюмотитанатные и алюмоцинковые аморфные области, а также в остаточное стекло на начальных стадиях фазового распада. Широкополосное поглощение ситаллов в видимой и ближней ИК областях спектра обусловлено ионами Ti^{3+} и парами Ti^{3+}–Ti^{4+} в кристаллах ганита, рутила и в остаточном стекле. Обнаружена широкополосная люминесценция ситаллов, обусловленная ионами Ti^{3+} и парами Ti^{3+}–Ti^{4+} в нанокристаллах ганита, а не примесными ионами Cr^{3+}, что наблюдалось в материалах, синтезированных в окислительных условиях.

Ключевые слова: ситаллы, окислительно-восстановительные условия синтеза, ганит, рутил, поглощение, люминесценция.

DOI: 10.61011/OS.2025.04.60534.7402-24

Введение

Ситаллы — это композиционные материалы, которые получают регулируемой кристаллизацией стекол специальных составов, часто с добавлением нуклеатора кристаллизации, компонента стекла, способствующего формированию функциональной кристаллической фазы в остаточном стекле [1]. Исторически первый и наиболее распространенный до сих пор нуклеатор кристаллизации — это диоксид титана [2]. Титан — ион переменной валентности, поэтому изменение окислительно-восстановительных условий синтеза стекла, часто необходимое для получения оптически активных компонентов в требуемой степени окисления, может повлиять на процессы фазовых превращений, инициируемые нуклеатором. Прозрачные ситаллы на основе ганита — удобный объект для исследования влияния окислительно-восстановительных условий синтеза стекол на структуру и свойства ситаллов, так как в них выделяется одна основная кристаллическая фаза — алюмоцинковая шпинель, т.е. ганит [3–15]. Закономерности фазового распада и кристаллизации в этих стеклах, синтезированных в окислительных условиях, были ранее подробно исследованы, в них было обнаружено явление трехфазной несмешиваемости, приводящее к созданию прозрачных ситаллов [9]. Было также изучено влияние нейтральных [16] и слабовосстановительных [17] условий синтеза этих стекол на протекающие в них процессы фазовых превращений и фазовый состав полученных ситаллов. Обнаружено, что изменение окислительно-

Heat treatment mode, °C, 6 h	Glass	720, 6	720+750	720+1000	720+1200	720+1300	720+1350
Image							

Рис. 1. Фотографии прозрачных полированных образцов исходного стекла и ситаллов, полученных термообработкой по одно- и двухстадийным режимам 720 °C, 6 h; 720 °C, 6 h + 750 °C, 6 h; 720 °C, 6 h + 1000 °C, 6 h (толщина образцов 1 mm), а также непрозрачных образцов, полученных по режимам 720 °C, 6 h + 1200 °C, 6 h; 720 °C, 6 h + 1300 °C, 6 h; и 720 °C, 6 h + 1350 °C, 6 h.

восстановительных условий синтеза не приводит к изменению структуры ситаллов, но вызывает перераспределение ионов Ti^{3+} и Ti^{4+} между выделяющимися фазами, что определяет оптические свойства полученных материалов [16,17].

Целью настоящей работы является исследование влияние жестких восстановительных условий синтеза на фазовые превращения в ситаллизирующихся стеклах цинковоалюмосиликатной системы. Такие исследования ранее не проводились. Данное исследование важно для понимания закономерностей, необходимых при создании материалов фотоники, требующих различных окислительно-восстановительных условий синтеза.

Объекты и методы

В качестве объекта исследования было выбрано стекло состава 23 ZnO, 23 Al_2O_3, 45.5 SiO_2, 8.5 TiO_2 mol% [9]. Оно было синтезировано в жестко восстановительных (с добавлением порошка алюминия) и окислительных (с добавлением оксида мышьяка) условиях. Детальное описание методики синтеза приведено в работе [17]. Полученные стекла были прозрачными, однородными, не содержали пузырей и включений. Стекло с условным обозначением ZAS_{Al}, синтезированное в восстановительных условиях, было окрашено в фиолетовый цвет (рис. 1). Стекло с условным обозначением ZAS_{ox}, синтезированное в окислительных условиях, было окрашено в светло-желтый цвет [16]. Стекла были термообработаны в печи отжига фирмы Nabertherm по режимам, выбранным на основании предыдущих исследований [16].

Ситаллы, полученные термообработкой при температурах до 1050 °C включительно, оставались прозрачными. Прозрачные ситаллы состава ZAS_{Al} были окрашены в черный цвет (рис. 1), прозрачные материалы состава ZAS_{As} были светло-желтыми [16]. Термообработка при более высоких температурах приводит к потере прозрачности. Непрозрачные образцы ZAS_{Al} окрашены в синий цвет и покрыты тонкой белой коркой. Ситалл ZAS_{Al}, полученный термообработкой при 1350 °C, окрашен в белый цвет, его поверхность имеет легкую голубоватую окраску (рис. 1). Все непрозрачные образцы ZAS_{As} окрашены в белый цвет [16]. Фазовые превращения в стекле состава ZAS_{As} были подробно описаны в работе [16] и здесь будут привлекаться для сравнения.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были получены на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Детали методики представлены в работе [17].

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Shimadzu 6000 с излучением Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å) и Ni-фильтром. Режимы съемки представлены в работе [17]. Для определения параметров элементарной ячейки кристаллов рутила, стабильной модификации TiO_2, была проведена специальная съемка в интервале углов $2\theta = 26.9-27.6^\circ$ и $2\theta = 53.8 - 54.6^\circ$ с шагом 0.05° и со скоростью 2°/min с заданным временем накопления сигнала 100 s. Методика измерения параметра a элементарной ячейки ганита представлена в работе [17]. Параметры элементарной ячейки нанокристаллов рутила были определены по дифракционным пикам с индексами Миллера (hkl) (110) и (211) при $2\theta \sim 27.27^\circ$ и $2\theta \sim 54.2^\circ$ соответственно [16]. Средний размер кристаллов ганита и рутила был определен по линии с индексами $(hkl) = (440)$ $2\theta = 65.5^\circ$ для ганита и по линии с индексами (hkl) (110) при $2\theta \approx 27.27^\circ$ для рутила по формуле Шеррера [18] с точностью 5–10%.

Спектрометр микро-КРС InVia Renishaw был использован для регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) по методике, описанной в работе [17]. Спектры фотолюминесценции были получены на том же приборе на тех же образцах с $\lambda_{exc} = 457$ nm. Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Shimadzu 3600 в диапазоне длин волн 190–3300 nm с шагом 1 nm на тех же полированных пластинах, на которых были измерены спектры КРС и фотолюминесценции. Методики определения натурального коэффициента поглощения и положения края поглощения приведены в работе [17].

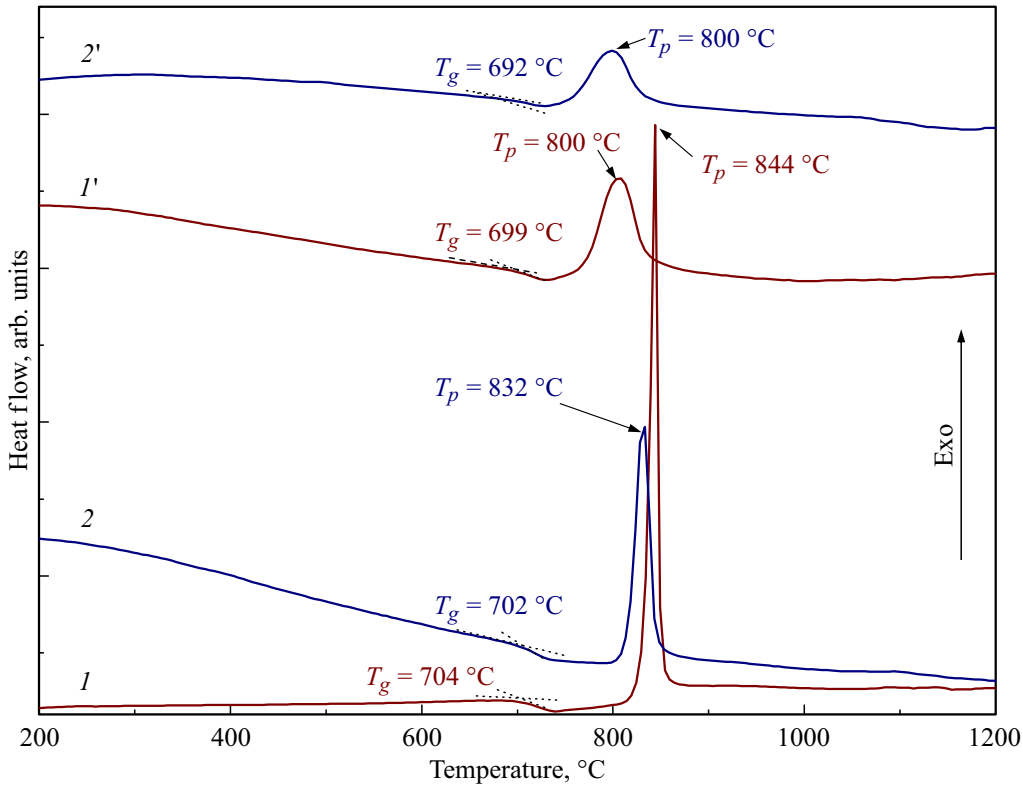


Рис. 2. Кривые ДСК образцов: стекла ZAS_{ox} (*1*) и стекла ZAS_{ox}, термообработанного при температуре 720 °C в течение 6 h (*1′*); стекла ZAS_{Al} (*2*) и ситалла, полученного термообработкой стекла ZAS_{Al} при 720 °C в течение 6 h (*2′*).

Результаты

Кривые ДСК закаленного стекла ZAS_{Al} и этого же стекла, термообработанного при 720 °C в течение 6 h, показаны на рис. 2. Для исследования влияния окислительно-восстановительных условий синтеза на кинетику кристаллизации на рисунке приведены также кривые ДСК закалённого и термообработанного стекла ZAS_{As}.

Для стекла ZAS_{Al}, нагретого в печи ДСК до 1200 °C, характерен один экзотермический пик, вызванный выделением алюмоцинковой шпинели [16,17]. Пика, связанного с выделением фазы нуклеатора кристаллизации, TiO_2, на кривой ДСК не обнаружено, по-видимому, из-за малого термического эффекта его кристаллизации из ликвационной фазы фазоразделенного стекла. Температурные параметры стеклования и кристаллизации стекла по данным ДСК представлены в табл. 1. Согласно данным ДСК, рис. 2, кристаллизация ганита в предварительно термообработанном образце происходит при более низких температурах, чем в исходном стекле, понижается также его температура стеклования T_g. Форма экзотермического пика кристаллизации изменяется (табл. 1).

Кривые ДСК образцов стекла ZAS_{Al}, синтезированного в жестко восстановительных условиях, отличаются от таковых для стекла ZAS_{As}, синтезированного в окислительных условиях, рис. 2. Интенсивность экзотермического пика кристаллизации ганита в стекле ZAS_{Al}, ниже, чем в стекле ZAS_{As}, что может быть связано с уменьшением концентрации диоксида титана, являющегося нуклеатором кристаллизации ганита, в этом стекле. Более слабый пик кристаллизации ганита в образце ZAS_{Al}, полученном термообработкой при 720 °C, по сравнению с пиком аналогичного образца состава ZAS_{As}, может быть связан с частичным выделением нанокристаллов ганита в образце ZAS_{Al} при этой термообработке (эти результаты будут приведены ниже). Образец ZAS_{As} после термообработки оставался рентгеноаморфным [16]. Таким образом, обнаружено

Таблица 1. Температуры стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и максимума пика кристаллизации (T_p) закалённых и термообработанных стекол ZAS_{Al} и ZAS_{As}, полученные из анализа кривых ДСК

Режим термообработки	ZAS_{Al}			ZAS_{os} [16]		
	T_g, °C	T_x, °C	T_p, °C	T_g, °C	T_x, °C	T_p, °C
—	702	820	832	704	822	844
720 °C, 6 h	692	766	800	699	764	800

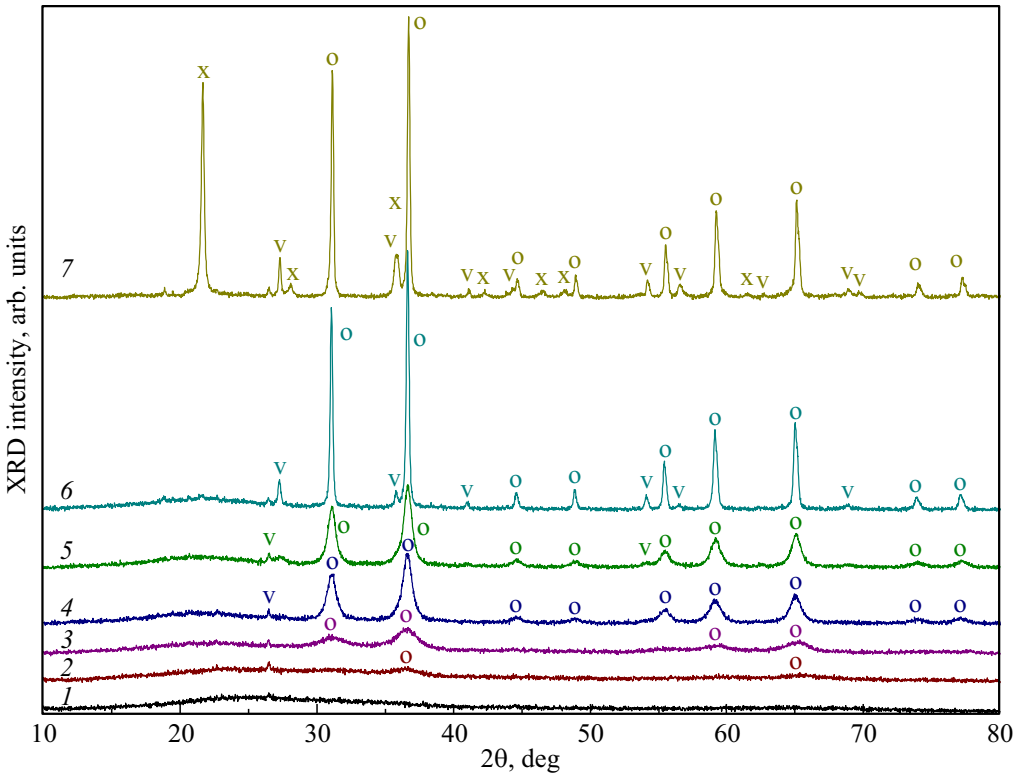


Рис. 3. Дифрактограммы образцов исходного стекла (*1*) и ситаллов (*2*–*7*). Режимы термообработки: *2* — 720 °C, 6 h; *3* — 720 °C, 6 h+750 °C, 6 h; *4* — 720 °C, 6 h+1000 °C, 6 h; *5* — 720 °C, 6 h +1050 °C, 6 h; *6* — 720 °C, 6 h +1300 °C, 6 h; *7* — 720 °C, 6 h +1350 °C, 6 h. Условные обозначения: o — кристаллы ганита; v — кристаллы рутила; x — кристаллы α-кристобалита.

влияние окислительно-восстановительных условий синтеза исходного стекла на кинетику его кристаллизации.

На рис. 3 приведены дифрактограммы исходного стекла ZAS_{Al} и ситаллов, полученных термообработкой этого стекла по одно- и двухстадийным режимам.

В результате термообработки при температуре 720 °C в стекле появляются кристаллы основной кристаллической фазы, ганита, размером 3.5 nm с параметром элементарной ячейки $a = 8.079$ Å, что несколько ниже, чем справочное значение этого параметра $a = 8.086$ Å (ICDD PDF card #74-1136). Таким образом, термообработка при этой температуре приводит к созданию ситалла, чем и объясняются обсуждавшиеся выше особенности кривой ДСК этого материала. Кристаллизация ганита в этом образце сопровождается смещением максимума аморфного гало образца от угла $2\theta \cong 25.4°$ на дифрактограмме исходного стекла до угла $2\theta = 24.3°$. Появления пиков нанокристаллов ганита и смещения положения максимума аморфного гало на дифрактограмме термообработанного образца, синтезированного в окислительных и слабо восстановительных условиях, не происходит [16,17], что свидетельствует об ускорении процесса выделения основной кристаллической фазы в стекле, синтезированном в жестко восстановительных условиях. Параметр элементарной ячейки ганита a после термообработки на второй стадии при 750 °C резко возрастает до значения 8.100 Å и изменяется сложным образом при дальнейшем росте температуры термообработки, см. табл. 2.

Он возрастает до максимального значения 8.118 Å (термообработка при 900 °C), уменьшается до величины 8.108 Å в результате термообработки при 1050 °C, практически не изменяется при росте температуры до 1200 °C и падает до значения 8.090 Å после термообработки при 1300 °C (рис. 4, *a*). Рост параметра элементарной ячейки ганита обусловлен вхождением ионов Ti^{3+} в кристаллическую решетку в октаэдрические позиции, с замещением ионов Al^{3+} [16,17], что подтверждается спектрами поглощения этих образцов, о чем будет упомянуто ниже. Аналогичный рост параметра элементарной ячейки кристаллов ганита в образцах ZAS_{As} (табл. 2) позволяет заключить, что в эти кристаллы входят не только ионы Ti^{3+}, но и ионы Ti^{4+}. Падение величины параметра элементарной ячейки, наблюдающееся после термообработки при температурах выше 900 °C, было обнаружено и ранее и связывалось с дополнительным выделением ганита при распаде аморфных цинковоалюмотитанатных областей. Можно полагать, что выделяющиеся из аморфных областей кристаллы ганита заметно обеднены ионами титана из-за кристаллизации рутила [16]. Зависимости объемной доли кристаллов ганита и их среднего размера от температуры термообработки представлены на рис. 4, *b* и рис. 4, *c* соответственно и в табл. 2.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки нанокристаллов ганита и рутила и средний размер этих кристаллов в ситаллах ZAS_{Al} и ZAS_{As}

Режим термообработки	ZAS_{Al}					ZAS_{ox} [16]				
	$ZnAl_2O_4$		TiO_2			$ZnAl_2O_4$		TiO_2		
°C/6 h	$a\pm0.0003$, Å	D,nm	$a\pm0.0003$, Å	$c\pm0.0003$, Å	D,nm	$a\pm0.0003$, Å	D,nm	$a\pm0.0003$, Å	$c\pm0.0003$, Å	D,nm
стекло	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
720	8.079	3.5	–	–	–	–	–	–	–	–
720 + 750	8.100	6	–	–	–	8.085	5	–	–	–
720 + 800	8.102	7	–	–	–	8.105	6	–	–	–
720 + 850	8.116	7	–	–	–	8.111	7	–	–	–
720 + 900	8.118	8	–	–	–	8.109	8	–	–	–
720 + 950	8.115	9	–	–	–	8.108	9	–	–	–
720 + 1000	8.111	11	4.618	2.945	8	8.105	11	–	–	11
720 + 1050	8.108	14	4.618	2.949	19	8.105	16	4.613	2.959	14
720 + 1100	8.108	17	4.623	2.947	21	8.108	23	4.611	2.961	24
720 + 1200	8.108	31	4.616	2.947	30	8.110	40	4.611	2.957	38
720 + 1300	8.105	30	4.620	2.952	40	8.109	47	4.612	2.955	51
720 + 1350	8.090	31	4.613	2.947	46	8.105	49	4.613	2.958	51

Следы рутила, стабильной модификации диоксида титана, фиксируются в образце, термообработанном при температуре 1000 °C (рис. 3). Количество рутила и средний размер кристаллов увеличиваются при подъеме температуры термообработки от 1000 °C до 1300 °C; при этом средний размер кристаллов изменяется от ~ 8 nm до ~ 46 nm. Параметры элементарной ячейки и средние размеры кристаллов ганита и рутила приведены в табл. 2.

Рутил имеет цепочечную структуру. Прямые цепочки образованы октаэдрами TiO_6. В структуре рутила октаэдры соединены по ребру, и формирование цепи происходит в результате сцепления реберносвязанных октаэдров вершинами. Цепи вытянуты параллельно оси c. Параметр c ячейки рутила, таким образом, связан с длиной ребра октаэдра в цепи, а параметр a показывает, какова удвоенная толщина октаэдра. Значения параметров рутила могут изменяться в результате искажения октаэдров и изменения их размеров, а также вследствие изменений в сочленении октаэдров в цепочке в результате изоморфных замещений. Например, замена Ti^{+4} на Ti^{+3} в октаэдрах рутила приводит к удвоению параметров a и c, превращению цепочек в зигзагообразные и даже к понижению симметрии, т.е. к образованию брукита. Полученные в настоящей работе параметры ячейки a и c рутила не зависят от температуры термообработки. Однако их значения различны в стеклах, полученных при разных окислительно-восстановительных условиях, и отличаются от стандартных. Согласно ICCD card #82-0147 рутила, параметр $a = 4.593$ Å, $c = 2.957$ Å. Причем параметры c рутила в образцах ZAS_{As} по значениям близки к стандартным, а параметры a больше на ~ 0.02 Å. В образцах ZAS_{Al} параметры a меньше на ~ 0.01 Å, а параметры c больше на ~ 0.025 Å, чем стандартные. Разница в значениях параметров превышает погрешность их определения. Следовательно, можно говорить о влиянии окислительно-восстановительных условий синтеза стекол на структуру рутила.

Смещение положения аморфного гало продолжается с ростом температуры термообработки, достигая угла дифракции $2\theta \cong 22.0°$ на дифрактограмме образца, полученного термообработкой на второй стадии при 900 °C, и при дальнейшем повышении температуры термообработки не изменяется. Только после термообработки при 1300 °C оно смещается к углу $2\theta \cong 21.8°$. Такое положение аморфного гало свидетельствует о близости состава высокосиликатного остаточного стекла к кварцевому стеклу [9]. Аморфное гало пропадает при кристаллизации α-кристобалита при температуре 1350 °C, когда фазовый состав материала ZAS_{Al} представлен стабильными фазами ганита, рутила и α-кристобалита.

Поскольку процессы ликвационного фазового распада в титансодержащих стеклах недоступны для рентгенофазового анализа, спектроскопия КРС является незаменимым методом для наблюдения за этими процессами. Это особенно справедливо для ситаллизирующихся стекол цинковоалюмосиликатной системы [9,12,16,19–22], в которых кристаллизация цинковоалюмотитанатной аморфной фазы происходит только при температурах термообработки начиная с 1000 °C и выше. Отсутствие титанатных кристаллических фаз и невозможность проследить за ликвационными процессами в титансодержащей аморфной фазе в связи с отсутствием данных КРС заставляла исследователей предполагать, что ионы титана в таких ситаллах находятся в заметных количествах в кристаллах ганита, образующих твердые растворы $ZnAl_2O_4-Zn_2TiO_4$ [7].

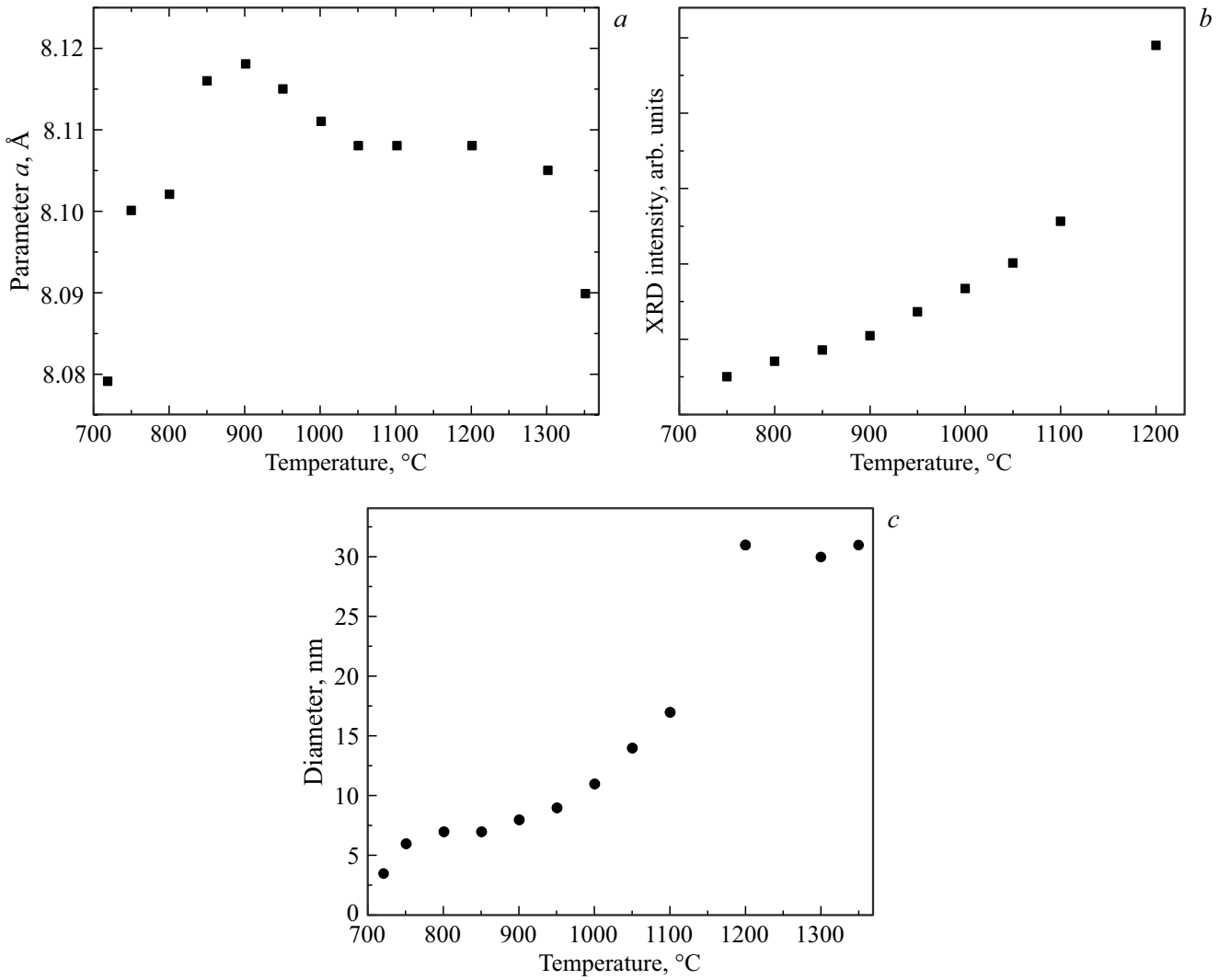


Рис. 4. Данные рентгенофазового анализа, характеризующие кристаллы ганита в ситаллах ZAS_{Al} при увеличении температуры на второй стадии термообработки: (*a*) параметр *a* элементарной ячейки ганита; (*b*) интенсивность дифракционного пика ганита с индексом Миллера (*hkl*) (311); (*c*) средний размер кристаллов ганита. Режимы термообработки приведены в тексте.

В данной работе процессы ликвационного фазового распада исследованы методом КРС (рис. 5). Спектр КРС исходного стекла содержит широкие плохо разрешенные полосы при $\sim 290\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\sim 450\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\sim 800\,\mathrm{cm}^{-1}$, которые относятся к колебаниям алюмосиликатной матрицы, и интенсивную полосу с максимумом при $\sim 916\,\mathrm{cm}^{-1}$, обусловленную тетраэдрами $[TiO_4]$ в этой алюмосиликатной матрице [9,19]. Значительное изменение спектра КРС исходного стекла в результате его термообработки при температуре 720 °C свидетельствует о протекании ликвационного фазового распада [9,19]. В спектре видны две широкие полосы с максимумами при $\sim 438\,\mathrm{cm}^{-1}$ и $792\,\mathrm{cm}^{-1}$, угадывается также высокочастотная полоса в области $940\,\mathrm{cm}^{-1}$. Опираясь на данные работ [9,19], интенсивную полосу с максимумом при $\sim 792\,\mathrm{cm}^{-1}$ можно связать с колебаниями группировок октаэдрически и пятикоординированных ионов Ti^{4+} в ликвационных цинковоалюмотитанатных областях [9,19]. Отметим, что появление при этой термообработке кристаллов ганита, обнаруженное методом РФА, не фиксируется методом КРС в силу меньшей чувствительности этого метода к появлению кристаллов со структурой шпинели. Отметим также, что протеканием ликвационных процессов, обнаруженным методом спектроскопии КРС, и началом кристаллизации ганита, обнаруженным методом РФА, можно объяснить существенные изменения характеристических температур и формы пика кристаллизации ганита на кривой ДСК этого образца (рис. 2).

Спектры КРС образцов, термообработанных на второй стадии в интервале температур 750–1000 °C, свидетельствуют о развитии процессов, начавшихся при одностадийной термообработке. Это говорит о том, что процессы структурирования происходят в уже сформировавшихся ликвационных областях и остаточном стекле. Возникают и растут полосы ганита, признаком которых служат полосы с максимумами при $417\,\mathrm{cm}^{-1}$,

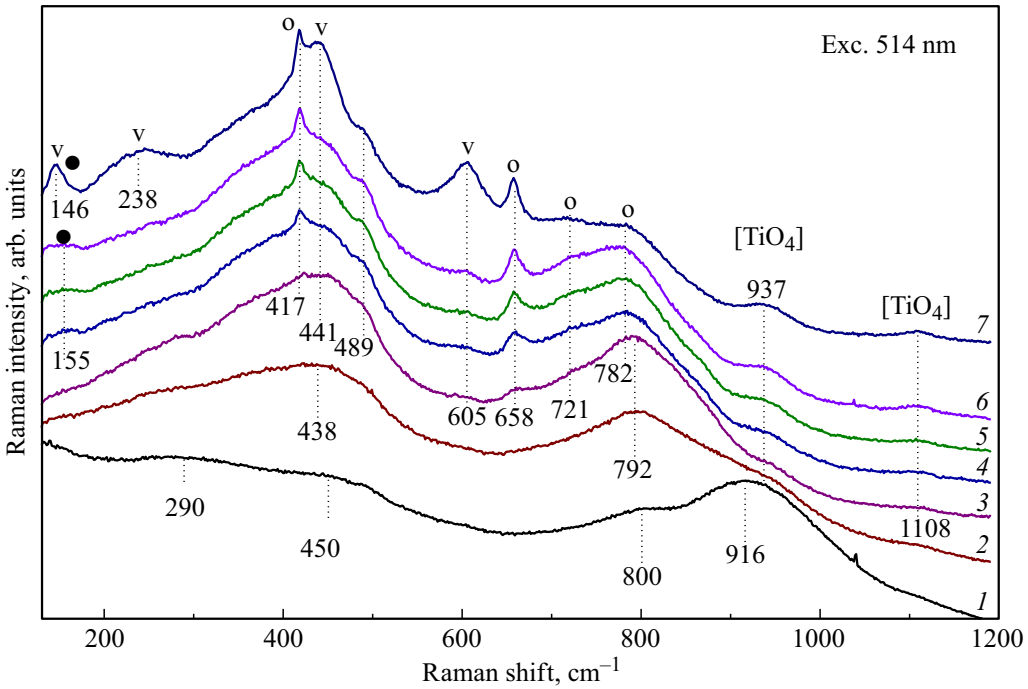


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния образцов исходного стекла (*1*) и ситаллов (*2*–*7*). Режимы термообработки: *2* — 720 °C, 6 h; *3* — 720 °C, 6 h +750 °C, 6 h; *4* — 720 °, 6 h +850 °C, 6 h; *5* — 720 °C, 6 h +900 °C, 6 h; *6* — 720 °C, 6 h +950 °C, 6 h; *7* — 720 °C, 6 h +1000 °C, 6 h. Длина волны возбуждения указана на рисунке. Условные обозначения: o — колебания в кристаллах ганита; ● — колебания в кристаллах анатаза; v — колебания в кристаллах рутила.

658 cm^{-1}, 721 cm^{-1} и 782 cm^{-1}. Ранее было показано, что появление полос с максимумами в области $\sim$ 720 cm^{-1} и $\sim$ 780 cm^{-1} может быть обусловлено вхождением ионов титана в октаэдрические позиции в кристаллах ганита [22]. В спектре образца, термообработанного при 850 °C, появляется широкая слабая полоса с максимумом при $\sim$ 155 cm^{-1}, соответствующая самому интенсивному колебанию в кристаллах анатаза [23], присутствие которых не удается обнаружить методом РФА из-за малого количества этой фазы. Отметим, что в спектрах КРС образца, полученного в слабо восстановительных условиях, эта полоса не наблюдалась [17]. С ростом температуры термообработки интенсивность полосы анатаза не изменяется, но в спектре образца, полученного термообработкой при 1000 °C, эта полоса уже не обнаруживается. В этом спектре представлены колебания кристаллов рутила [9] при 146 cm^{-1}, $\sim$ 238 cm^{-1}, 441 cm^{-1} и 605 cm^{-1}, что находится в соответствии с данными РФА. Широкая полоса с максимумом при 792 cm^{-1} постепенно ослабевает. Она с трудом угадывается в спектре образца, полученного термообработкой при 1000 °C, в котором обнаружено выделение нанокристаллов рутила. Постепенно усиливающиеся широкие полосы с максимумами при $\sim$ 937 cm^{-1} и $\sim$ 1108 cm^{-1} обусловлены группировками [TiO$_4$] в высокосиликатном остаточном стекле [19]. Таким образом, в спектре образца, полученного термообработкой при 1000 °C, в соответствии с данными РФА и в дополнение к этим данным, обнаружены колебания, обусловленные кристаллами титансодержащего ганита, рутила и группировками [TiO$_4$] в остаточном стекле. Последовательность и характер фазовых превращений в титансодержащей аморфной фазе, при кристаллизации ганита и в остаточной стеклофазе близки к таковым, описанным для стекол, синтезированных в окислительных, нейтральных и слабо восстановительных условиях [9,16,17]. Нам не удалось найти в спектрах КРС особенностей, связанных с присутствием ионов Ti^{3+}. К подобному выводу пришли также авторы работы [24], обнаружившие в спектрах КРС кварцевых стекол, легированных ионами Ti^{4+} и Ti^{3+}, только интенсивную полосу в области 935 cm^{-1}, обусловленную колебаниями связей Si–O–Ti.

Согласно рис. 6, *a, b*, в спектре поглощения стекла состава ZAS_{Al} край поглощения находится на длине волны 346 nm. Положение края поглощения в титансодержащих стеклах принято связывать с полосами переноса заряда между ионами титана в различных степенях окисления и ионами кислорода. Полоса переноса заряда между ионами Ti^{3+} и O^{2-} расположена в ультрафиолетовой спектральной области в диапазоне длин волн $\sim$ 240–260 nm [25,26]. Полоса переноса заряда между ионами Ti^{4+} и O^{2-} обычно локализуется в области 300 nm, а ее длинноволновый край простирается до 400 nm [27]. Таким образом, край поглощения стекла ZAS_{Al} определяется в основном полосой переноса заряда $O–Ti^{4+}$. В спектре стекла ZAS_{Al} наблюдается интен-

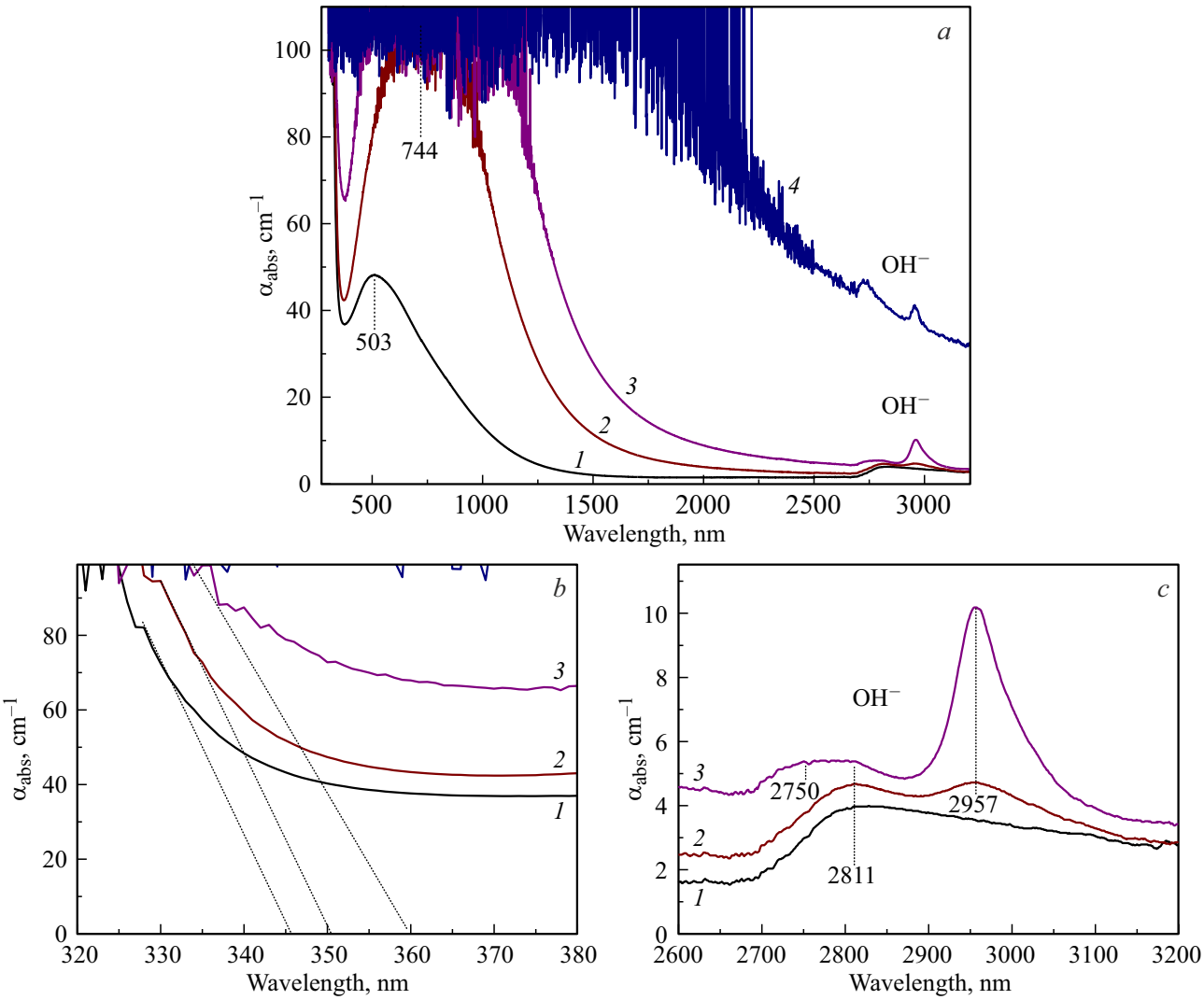


Рис. 6. Спектры поглощения образцов исходного (*1*) и термообработанного (*2–4*) стекла ZAS_{Al}: (*a*) в спектральной области от 270 nm до 3200 nm; (*b*) в спектральной области от 320 nm до 380 nm; (*c*) в спектральной области от 2600 nm до 3200 nm. Режимы термообработки: *2* — 720 °C, 6 h; *3* — 720 °C 6 h +750 °C, 6 h; *4* — 720 °C, 6 h +1000 °C, 6 h.

сивная асимметричная полоса поглощения с максимумом при ∼ 503 nm, тянущаяся в ближнюю ИК область спектра и обусловленная поглощением ионов Ti^{3+} в искаженной октаэдрической (переход $^2T_{2g} \rightarrow E_g$) координации [16,17,26–28] и в парах ионов Ti^{3+}–Ti^{4+} [17,29–31]. Широкая неструктурированная полоса поглощения OH-групп находится в области 2650–3300 nm.

Край поглощения в спектре ситалла, полученного одностадийной термообработкой при 720 °C, находится на длине волны 351 nm. В спектре доминирует широкая и интенсивная полоса поглощения с максимумом при 744 nm, длинноволновый край поглощения которой простирается до ∼ 2000 nm. Поскольку в этом образце, согласно данным РФА, выделились нанокристаллы ганита, а согласно данным спектроскопии КРС, также сформировались титансодержащие ликвационные области, наблюдаемые спектральные изменения можно связать с вхождением ионов Ti^{3+} в октаэдрической координации (переход $^2T_{2g} \rightarrow E_g$), а также в виде пар Ti^{3+}/Ti^{4+} в эти фазы [16,17]. Происходит структурирование полосы поглощения OH-групп, служащее спектральным признаком кристаллизации ганита [16].

После термообработки на второй стадии при температуре 750 °C происходит дальнейший сдвиг края поглощения в область больших длин волн, к 360 nm (рис. 6, *b*). Полоса поглощения в видимой и ближней ИК области спектра уширяется (рис. 6, *a*), а положение ее максимума, по-видимому, не изменяется. Продолжается структурирование полосы поглощения OH-групп (рис. 6, *c*). Эти спектральные изменения коррелируют с продолжающимся формированием нанокристаллов ганита, в которые входят ионы титана (рис. 3 и 5), и аморфной цинковоалюмотитанатной фазы (рис. 5). Поглощение образца, полученного двухстадийной тер-

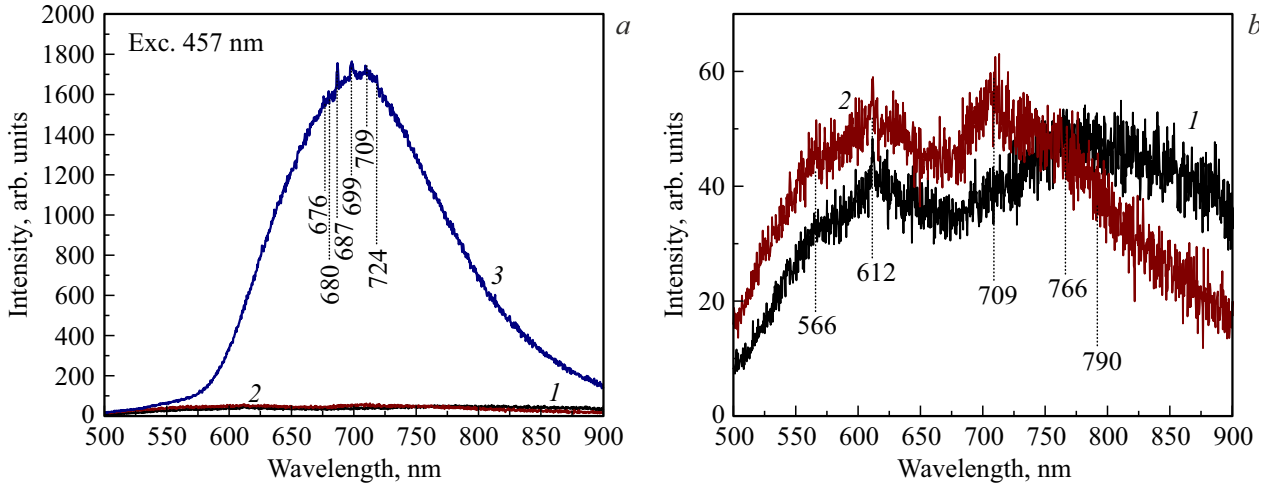


Рис. 7. (*a*) Спектры люминесценции исходного стекла ZAS_{Al} (*1*) и ситаллов. Режимы термообработки: 720 °C, 6 h (*2*), 720 °C, 6 h +1000 °C, 6 h (*3*). (*b*) Спектры люминесценции исходного стекла ZAS_{Al} (*1*) и ситалла, полученного термообработкой при 720 °C, 6 h (*2*), в уменьшенном масштабе. Длина волны возбуждения указана на рис. 7, *a*.

мообработкой с температурой 1000 °C на второй стадии, простирается на всю регистрируемую спектральную область вплоть до 2200 nm. Поскольку, согласно данным РФА и КРС, в этих образцах происходит дополнительная кристаллизация рутила, эта полоса может быть вызвана поглощением не только октаэдрически координированных ионов Ti^{3+} и пар Ti^{3+}/Ti^{4+} [28] в нанокристаллах ганита, но и поглощением ионов Ti^{3+} в нанокристаллах рутила. Действительно, по данным работы [32] и ссылкам, приведенным в ней, в спектре поглощения темно-синего рутила, окраска которого обусловлена примесными ионами Ti^{3+} и парами Ti^{3+}/Ti^{4+}, наблюдается край поглощения при $\sim$ 412 nm, слабые полосы в видимой области спектра, а также интенсивное поглощение в ИК области спектра в интервале длин волн от $\sim$ 800 nm до $\sim$ 3300 nm с максимумом в области 1400–1660 nm, на который накладывается поглощение OH-групп.

Согласно рис. 6, *a*, на крыле полосы поглощения образца ситалла ZAS_{Al}, плавно снижающейся в спектральной области 2200–3200 nm, видна структурированная полоса поглощения OH-групп. Полученные в работе спектры люминесценции исходного стекла, стекла, термообработанного при температуре 720 °C (одностадийная термообработка) и 1000 °C на второй стадии (рис. 7), принципиально отличаются от ранее зарегистрированных спектров люминесценции образцов этого состава, полученных из стекол, синтезированных в окислительных, нейтральных и слабо восстановительных условиях [16,17]. Очень слабая широкая полоса люминесценции исходного стекла имеет максимумы при $\sim$ 566 nm, $\sim$ 612 nm, $\sim$ 709 nm и $\sim$ 790 nm. Интенсивность люминесценции ситалла, полученного термообработкой при 720 °C, не изменяется по сравнению с интенсивностью люминесценции исходного стекла, хотя полоса несколько сужается за счет снижения ее интенсивности в области 760–900 nm. Широкая интенсивная полоса люминесценции в области от 555 nm до 900 nm с узкими пиками на ее контуре при длинах волн 676, 680, 687, 699, 709 и 724 nm была зарегистрирована в ситалле ZAS_{Al}, полученном кристаллизацией при температуре 1000 °C на второй стадии.

Дискуссия

Ранее комплексом структурно-чувствительных методов были исследованы процессы фазовых превращений в стекле исследуемого состава, синтезированном в окислительных условиях, ZAS_{As} [9,19]. Также было обнаружено, что благодаря высокому содержанию ионов титана в высшей степени окисления во всех синтезированных стеклах независимо от условий их синтеза природа кристаллических фаз в них не изменяется, так как концентрация нуклеатора кристаллизации определяет последовательность и характер фазовых переходов при ситаллизации этих стекол. Результаты настоящей работы подтверждают обнаруженные ранее закономерности. Сопоставление спектров КРС исходных стекол ZAS_{As} и ZAS_{Al} (не приведено здесь) показывает, что в спектре стекла ZAS_{As} интенсивность полосы в области 900 cm^{-1} выше, а ее положение несколько смещено в область больших волновых чисел относительно этой полосы в спектре стекла ZAS_{Al}, что говорит об ускорении процессов ликвационного фазового распада в стекле, синтезированном в восстановительных условиях. Тем не менее можно полагать, что и в стекле ZAS_{Al} в основном присутствуют ионы титана в высшей степени окисления, обеспечивая традиционную последовательность фазовых превращений при термообработке исходного стекла.

Сопоставление результатов исследований фазовых превращений, структуры и оптических свойств стекла, синтезированного в восстановительных и в окисли-

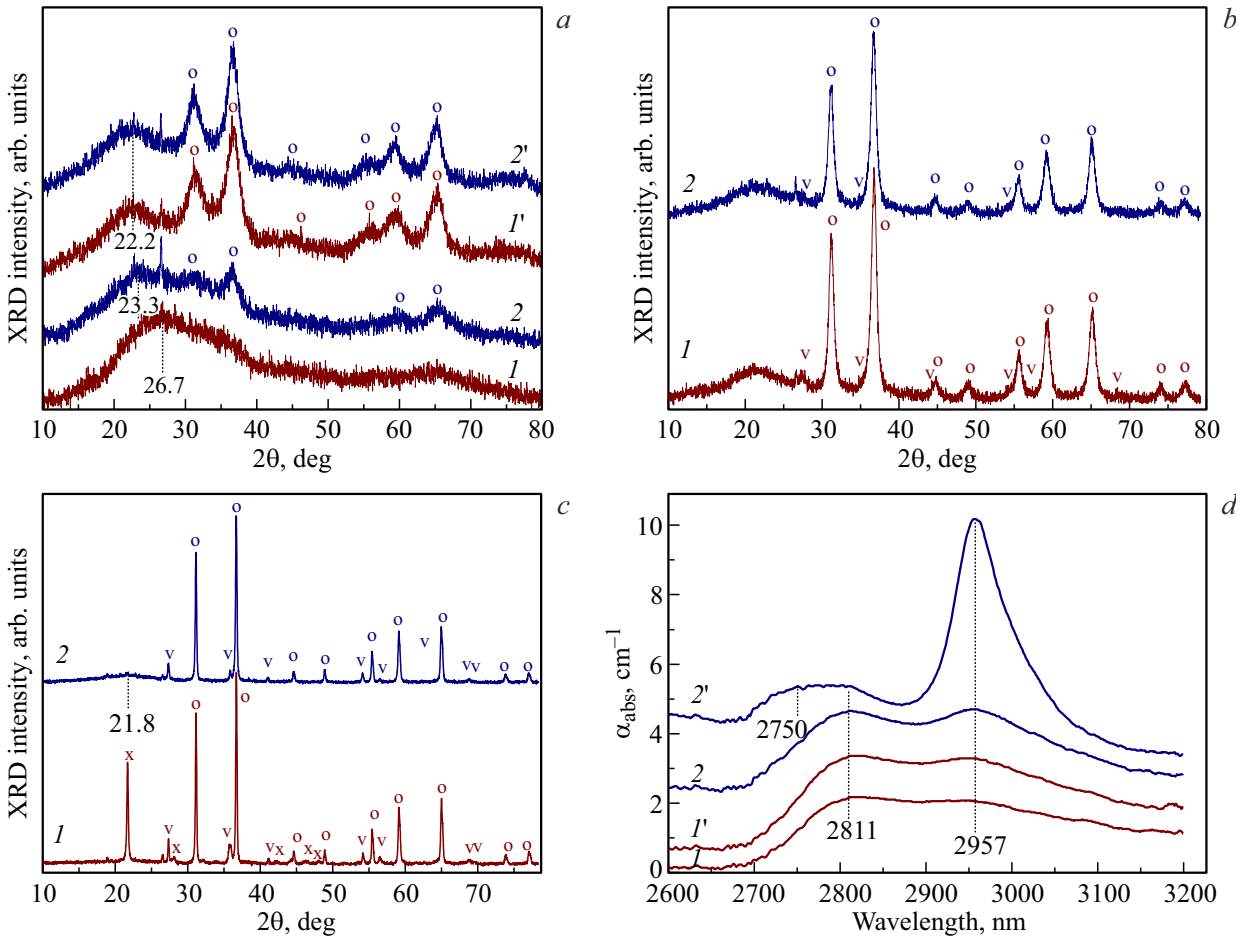


Рис. 8. Дифрактограммы ($a-c$) и спектры поглощения (d) образцов ситаллов *1* и *1′* — состава ZAS_{Al}; *2* и *2′* — состава ZAS_{As}. Режимы термообработки (a, d): *1, 1′* — 720 °C, 6 h; *2*, *2′* — 720 °C, 6 h +750 °C, 6 h; (b) 720 °C, 6 h +1000 °C, 6 h; (c) 720 °C, 6 h+1300 °C, 6 h. Длительность термообработки на каждой стадии 6 h. Условные обозначения: o — кристаллы ганита; v — кристаллы рутила; x — кристаллы α-кристобалита.

тельных условиях, и ситаллов на их основе методами ДСК, РФА, спектроскопии КРС, поглощения и люминесценции показало, что последовательность фазовых превращений в стеклах, синтезированных в восстановительных и окислительных условиях, аналогичны, однако восстановительные условия синтеза ускоряют процессы кристаллизации ганита (рис. 8, a) и замедляют процессы кристаллизации рутила (рис. 8, b) и α-кристобалита (рис. 8, c), что свидетельствует о вхождении ионов Ti^{3+} в ликвационные цинковоалюмотитанатные и алюмоцинковые аморфные области, а также в остаточное высокосиликатное стекло на начальных стадиях фазового распада. На рис. 8, c показано, что выделение нанокристаллов ганита сопровождается структурированием полосы поглощения OH- групп, говорящее о их локализации на поверхности этих кристаллов [16].

Ранее было обнаружено, что ионы хрома, присутствующие в стекле в виде неконтролируемых шихтных примесей, демонстрируют заметную люминесценцию как в исходных стеклах, синтезированных в окислительных, нейтральных и слабо восстановительных условиях, так и в соответствующих ситаллах, входя в структуру кристаллов ганита [16,17]. Полученные в настоящей работе материалы ZAS_{Al} заметно отличаются от синтезированных ранее более высоким содержанием ионов титана в степени окисления 3+, что связано с жестко восстановительными условиями их синтеза. Это отличие проявляется не только в спектрах поглощения стекла и ситаллов, но и в их спектрах люминесценции, которые принципиально отличаются от зарегистрированных ранее в работах [16,17]. Спектр люминесценции исходного стекла близок по форме к спектру люминесценции титансодержащего кальциевоалюмосиликатного стекла, полученному в работе [33] и демонстрирующем полосу с максимумом при 673 nm, обусловленную переходом $^2E \rightarrow {}^2T_2$ в октаэдрически координированных ионах Ti^{3+} [33], а также полосу с максимумом при 790 nm, связанную с взаимодействием ионов Ti^{3+} со структурными дефектами, ионами Ti^{4+} или примесными ионами, например, ионами железа [33]. Впервые люминесценция ионов Cr^{3+} в исходном стекле и ситалле ZAS_{Al}, полученном термообработкой при 720 °C, не

обнаруживается. Сужение пика люминесценции ионов титана после термообработки при температуре 720 °C и появление интенсивной широкополосной люминесценции в образце ситалла, содержащем большую объемную долю нанокристаллов ганита, свидетельствует о люминесценции ионов Ti^{3+} [27–31,33–37] в этих кристаллах. Такие результаты получены впервые. Слабые узкие пики на фоне широкой полосы соответствуют слабой люминесценции ионов хрома в октаэдрических O_h позициях в нанокристаллах ганита [16,17], которая доминировала в ситаллах состава ZAS_{As}, синтезированных в окислительных условиях, и оказалась подавленной в ситаллах состава ZAS_{Al}, полученных в жестко восстановительных условиях. Механизмы этого явления будут предметом дальнейшего изучения.

Выводы

Исследовано влияние жестких восстановительных условий синтеза на фазовые превращения в титансодержащих ситаллизирующихся стеклах цинковоалюмосиликатной системы. Установлено, что жестко восстановительные условия синтеза исходного стекла не приводят к изменению фазового состава полученных ситаллов, что перспективно для создания ситаллов, содержащих ионы переменной валентности в низших степенях окисления.

Установлено, что жестко восстановительные условия синтеза исходного стекла влияют на кинетику фазовых превращений, вызывая снижение температуры выделения нанокристаллов ганита и повышение температуры выделения рутила и α-кристобалита. Это обусловлено вхождением ионов Ti^{3+} в ликвационные цинковоалюмотитанатные и алюмоцинковые аморфные области, а также в остаточное высокосиликатное стекло на начальных стадиях фазового распада.

Увеличение параметра элементарной ячейки кристаллов ганита, выделяющихся при термообработке стекла в интервале температур 720–1350 °C, свидетельствует о вхождении ионов титана Ti^{3+} и Ti^{4+} в их состав.

Спектры поглощения исходного стекла свидетельствуют о присутствии ионов Ti^{3+} в октаэдрическом поле лигандов и пар Ti^{3+}/Ti^{4+}. В спектрах поглощения ситаллов наблюдается рост интенсивности поглощения, обусловленного этими центрами окраски в кристаллических и аморфных фазах этих многофазных материалов.

Впервые в ситаллах на основе нанокристаллов ганита со структурой шпинели получена интенсивная широкополосная люминесценция в спектральной области 550–900 nm, обусловленная присутствием ионов Ti^{3+} в кристаллической фазе ганита.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Deubener, M. Allix, M.J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M.J. Pascual, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, S. Zhou. J. Non-Cryst. Solids, **501**, 3-10 (2018). DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033

[2] S.D. Stookey. Method of Making Ceramics and Product Thereof, U.S. Pat. No. 2,920,971, January 12, 1960.

[3] G.H. Beall, D.A. Duke. J. Mater. Sci., **4**, 340–352 (1969). DOI: 10.1007/BF00550404

[4] A.J. Stryjak, P.W. McMillan. J. Mater. Sci., **13**, 1794–1804 (1978). DOI: 10.1007/BF00548743

[5] Z. Strnad. *Glass-Ceramic Materials* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1986), p. 101–105.

[6] L.R. Pinckney. Transparent glass-ceramics containing gahnite. U.S. Patent No. 4,687,750; 1987.

[7] L.R. Pinckney. J. Non-Cryst. Solids, **255**, 171–177 (1999). DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00368-3

[8] G.H. Beall, L.R. Pinckney. J. Am. Ceram. Soc., **82**, 5–16 (1999). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01716.x

[9] V.V. Golubkov, O.S. Dymshits, V.I. Petrov, A.V. Shashkin, M.Ya. Tsenter, A.A. Zhilin, U. Kang. J. Non-Cryst. Solids., **351**, 711 (2005). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.071

[10] E. Tkalčec, S. Kurajica, H. Ivanković. J. Non-Cryst. Solids, **351**, 149–157 (2005). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.09.024

[11] A.R. Molla, A.M. Rodrigues, S.P. Singh, R.F. Lancelotti, E.D. Zanotto, A.C.M. Rodrigues, M.R. Dousti, A.S.S. de Camargo, C.J. Magon, I.A.A. Silva. J. Am. Ceram. Soc., **100**, 1963–1975 (2017). DOI: 10.1111/jace.14753

[12] P. Loiko, A. Belyaev, O. Dymshits, I. Evdokimov, V. Vitkin, K. Volkova, M. Tsenter, A. Volokitina, M. Baranov, E. Vilejshikova, A. Baranov, A. Zhilin. J. Alloys Compd., **725**, 998–1005 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.239

[13] A.L. Mitchel, D.E. Perea, M.G. Wirth, J.V. Ryan, R.E. Youngman, A. Rezikyan, A.J. Fahey, D.K. Schreiber. Scr. Mater., **203**, 114110 (1–6) (2021). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.114110

[14] S. Kurajica, J. Šipušić, M. Zupancic, I. Brautović, M. Albrecht. J. Non-Cryst. Solids, **553**, 120481(1–8) (2021). DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2020.120481

[15] Y. Guo, Y. Lu, C. Liu, J. Wang, J. Han, J. Ruan. Alloys Compd., **851**, 156891(1–8) (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156891

[16] K. Eremeev, O. Dymshits, I. Alekseeva, A. Khubetsov, S. Zapalova, M. Tsenter, L. Basyrova, J.M. Serres, X. Mateos, P. Loiko, V. Popkov, A. Zhilin. J. Eur. Ceram. Soc., **44**, 3362 (2024). DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.026

[17] K.N. Eremeev, O.S. Dymshits, I.P. Alekseeva, A.A. Khubetsov, M.Ya. Tsenter, S.S. Zapalova, L.R. Basyrova, P.A. Loiko, A.A. Zhilin. Opt. Spectrosc., **132**, 152–158 (2024). DOI: 10.61011/EOS.2024.02.58450.5815-23

[18] P. Scherrer, J. Abh. Akad. Wiss. Gött., Math.-Phys. Kl., **2**, 98 (1918).

[19] I. Alekseeva, A. Baranov, O. Dymshits, V. Ermakov, V. Golubkov, M. Tsenter, A. Zhilin. J. Non-Cryst. Solids, **357**, 3928 (2011). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.011

[20] I.P. Alekseeva, O.S. Dymshits, V.A. Ermakov, A.A. Zhilin, M.Ya. Tsenter. Glass Phys. Chem., **39**, 113–123 (2013). DOI: 10.1134/S1087659613020028

[21] I. Alekseeva, O. Dymshits, V. Ermakov, V. Golubkov, A. Malyarevich, M. Tsenter, A. Zhilin, K. Yumashev. Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glass Sci. Technol. B, **53**, 167–180 (2012).

[22] V. Mohaček-Grošev, M. Vrankič, A. Maksimovič, V. Mandič. J. Alloys Compd., **697**, 90–95 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.116
[23] И.П. Алексеева, Н.М. Белявская, Я.С. Бобович, М.Я. Центер, Т.И. Чуваева. Опт. и спектр., **45**, 927 (1978). [I.P. Alekseeva, N.M. Belyaevskaya, Ya.S. Bobovich, M.Ya. Tsenter, T.I. Chuvaeva. Opt. Spectrosc., **45**, 175 (1978)].
[24] V.F. Lebedev, V.M. Marchenko, N.N. Mel'nik, V.A. Myzina. Quantum Electron., **26**, (7) 617–620 (1996). DOI: 10.1070/QE1996v026n07ABEH000738
[25] B.M. Loeffler, R.G. Burns, J.A. Tossell, D.J. Vaughan, K.H. Johnson. Proceedings of the Fifth Lunar Conf., Supplement **5**, Geochim. Cosmochim. Acta, **3**, 3007 (1974).
[26] M. Kumar, A. Uniyal, A.P.S. Chauhan, S.P. Singh. Bull. Mater. Sci., **26**, 335–341 (2003). DOI: 10.1007/BF02707456.
[27] L.E. Bausá, I. Vergara, J. García-Solé, W. Strek, P.J. Deren. J. Appl. Phys., **68**, 736 (1990). DOI: 10.1063/1.346807
[28] E.M. Dianov, V.F. Lebedev, Yu.S. Zavorotnyi. Quantum Electron., **31**, (2) 187–188 (2001). DOI: 10.1070/QE2001v031n02ABEH001915
[29] K. Morinaga, H. Yoshida, H. Takebe. J. Am. Ceram. Soc., **77**, 3113 (1994). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04557.x
[30] S.A. Basun, T. Danger, A.A. Kaplyanskii, D.S. McClure, K. Petermann, W.C. Wong. Phys. Rev. B, **54**, 6141 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.6141
[31] A. Sanchez, A.J. Strauss, R.L. Aggarwal, R.E. Fahey. IEEE J. Quantum Electron., **24** (6), 1002 (1988). DOI: 10.1109/3.220
[32] V.M. Khomenko, K. Langer, H. Rager, A. Fett. Phys. Chem. Minerals, **25**, 338–346 (1998). DOI: 10.1007/s002690050124
[33] L.H.C. Andrade, S.M. Lima, A. Novatski, A.M. Neto, A.C. Bento, M.L. Baesso, F.C.G. Gandra, Y. Guyot, G. Boulon. Phys. Rev. B, **78**, 224202 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.224202
[34] M.J. Norman, L.D. Morpeth, J.C. McCallum. Mater. Sci. Eng., **106** (3), 257–262 (2004). DOI: 10.1016/j.mseb.2003.09.032.
[35] A. Deepthy, M.N. Satyanarayan, K S. R.K. Rao, H.L. Bhat. J. Appl. Phys., **85** (12), 8332–8336 (1999). DOI: 10.1063/1.370679
[36] P.F. Moulton, J.G. Cederberg, K.T. Stevens, G. Foundos, M. Koselja, J. Preclikova. Opt. Mater. Express, **9** (5), 2216 (2019). DOI: 10.1364/OME.9.002216
[37] A. Sanchez, R.E. Fahey, A.J. Strauss, R.L. Aggarwal. Opt. Lett., **11**, 363 (1986). DOI: 10.1364/ol.11.000363