

## Синтез, структура и спектральные свойства прозрачных стеклокристаллических материалов на основе нанокристаллов алюмоцинковой шпинели, допированных ионами $Ti^{3+}$

© К.Н. Еремеев<sup>1</sup>, О.С. Дымшиц<sup>2,3</sup>, И.П. Алексеева<sup>3</sup>, А.А. Хубецов<sup>3</sup>, М.Я. Центер<sup>3</sup>, С.С. Запалова<sup>3</sup>, Л.Р. Басырова<sup>3</sup>, П.А. Лойко<sup>1</sup>, А.А. Жилин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN, Université de Caen Normandie, 14050 Caen Cedex 4, France

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> АО „НПО ГОИ им. С.И. Вавилова“, 192171 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> АО „НИИЭФА им. Д.В. Ефремова“, 196641 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vodym1959@gmail.com

Поступила в редакцию 01.12.2023 г.

В окончательной редакции 01.12.2023 г.

Принята к публикации 11.12.2023 г.

Исследованы структура и спектральные свойства прозрачных стеклокристаллических материалов цинко-воалюмосиликатной системы, содержащих диоксид титана в качестве нуклеатора объемной кристаллизации. Материалы были получены вторичной термообработкой стекла, синтезированного в восстановительных условиях, и исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, поглощения и люминесценции. Термообработка проводилась в интервале температур 720–1050°C.

Согласно данным рентгенофазового анализа, основной кристаллической фазой стеклокристаллических материалов является алюмоцинковая шпинель (ганит, *gahnite*) с кубической структурой и размером кристаллов от 6 до 14 nm в зависимости от температуры термообработки. При температуре 1000–1050°C в образцах появляются также кристаллы  $TiO_2$  (рутilla, *rutil*). Объемная доля кристаллов ганита и рутILLA и их размеры растут с ростом температуры термообработки. Параметр элементарной ячейки нанокристаллов ганита составляет 8.083–8.120 Å и его изменение происходит за счет вхождения ионов титана.

В стеклокристаллических материалах наблюдается широкополосное поглощение в видимой и ближней ИК областях спектра, обусловленное вхождением ионов  $Ti^{3+}$  в октаэдрические позиции (позиции ионов  $Al^{3+}$ ) в структуре ганита. Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, фазовые превращения в стекле, синтезированном в восстановительных условиях, аналогичны таковым в стеклах, синтезированных в окислительных условиях, что свидетельствует о малом влиянии ионов  $Ti^{3+}$  на основные процессы формирования стеклокристаллических материалов.

Люминесценция полученных материалов обусловлена суперпозицией люминесценции примесных ионов  $Cr^{3+}$  и ионов  $Ti^{3+}$  в октаэдрических позициях в нанокристаллах ганита (*gahnite*).

**Ключевые слова:** прозрачные стеклокристаллические материалы, нанокристаллы, алюмоцинковая шпинель, ионы титана, структура, оптическая спектроскопия, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.61011/OS.2024.02.57776.5815-23

### Введение

Актуальной задачей является создание люминофоров, не содержащих ионов редкоземельных элементов [1]. Ионы  $Ti^{3+}$  в кристаллах и стеклах демонстрируют широкополосную люминесценцию в видимой и ближней ИК областях спектра [1,2] и представляют интерес для разработки перестраиваемых лазеров. После создания твердотельных лазеров широкого спектрального диапазона на основе кристаллов сапфира  $\alpha-Al_2O_3$  (*sapphire*), допированных ионами  $Ti^{3+}$  [3–6], оптические свойства

ионов  $Ti^{3+}$  в различных оптических материалах стали предметом особого внимания [7–10]. В частности, были получены и исследованы монокристаллы алюмо-магниевой шпинели  $MgAl_2O_4$ , допированные ионами  $Ti^{3+}$  [11,12]. Алюмоцинковая шпинель  $ZnAl_2O_4$ , ганит, также относится к алюминатным шпинелям и обладает перспективными оптическими, каталитическими, диэлектрическими свойствами, устойчивостью к облучению и способностью к допированию ионами переходных металлов в высоких концентрациях [13–18]. Поскольку

синтез монокристаллов ганита — технологически сложная задача, перспективным представляется создание прозрачных стеклокристаллических материалов на основе ганита [19,20]. До настоящего времени считалось, что невозможно синтезировать кристаллы ганита, додириванные ионами  $Ti^{3+}$  [17,18].

Целью настоящей работы является создание и исследование прозрачных стеклокристаллических материалов, содержащих ионы  $Ti^{3+}$  в нанокристаллах ганита. Данное исследование важно для разработки люминофоров, не содержащих редкоземельных ионов.

## Объекты и методы

В работе исследовалось модельное ситаллизирующееся стекло цинковоалюминиево-силикатной системы с добавлением диоксида титана в качестве нуклеатора объемной кристаллизации и стеклокристаллические материалы, полученные в результате его вторичной термообработки. Диоксид титана служил не только нуклеатором объемной кристаллизации, но и источником ионов  $Ti^{3+}$ . Стекло состава 25 ZnO, 25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 SiO<sub>2</sub>, 9 TiO<sub>2</sub> (mol%) [19–22] массой 400 g было синтезировано в восстановительных условиях (с добавлением в шихту угля) в тигле из кварцевой керамики в лабораторной стекловаренной печи при температуре 1580°C с принудительной гомогенизацией расплава в течение 4 h. Расплав стекла был отлит на массивную металлическую плиту, и стекло было отожжено при температуре 660°C в течение 1 h с последующим инерционным охлаждением.

Стекло было распилено алмазной пилой на образцы, которые были термообработаны по двухстадийным режимам в камерных печах фирмы Nabertherm. На основании предыдущих исследований [1–4] первая стадия термообработки, так называемая предситаллизация, проводилась при температуре 720°C в течение 6 h. Высокотемпературная термообработка на стадии кристаллизации проводилась при температуре от 750 до 1050°C в течение 6 h.

В результате были получены прозрачные материалы серо-черного цвета, интенсивность окраски которых усиливалась с ростом температуры термообработки (рис. 1).

Последовательность фазовых превращений, происходящих при нагревании исходного стекла и стекла, прошедшего предситаллизацию при температуре 720°C в течение 6 h, исследовалась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциального сканирующего калориметра марки Netzsch STA 449 F3 Jupiter с динамическим током Ar. Съемка кривых ДСК производилась в температурном интервале 20–1200°C со скоростью 10°C в минуту. Температура стеклования,  $T_g$ , температура начала кристаллизации,  $T_{on}$ , и температура максимума кристаллизации,  $T_m$ , определялась в программном обеспечении Proteus с ошибкой  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Порошковые дифрактограммы образцов стекла и стеклокристаллических материалов были получены на дифрактометре Shimadzu 6000, излучение CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) с Ni фильтром в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}80^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  и со скоростью  $2^{\circ}$  в минуту. Размеры кристаллов ганита определялись по линии (440)  $2\theta = 65.5^{\circ}$  по формуле Шеррера (Scherer's equation) [23]:

$$D_{\text{РФА}} = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta) \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $D_{\text{РФА}}$  — средний размер кристаллов (в  $\text{\AA}$ );  $K$  — безразмерный коэффициент формы частиц ( $K \approx 1$ );  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\beta$  — ширина рефлекса на середине высоты в радианах;  $\theta$  — угол дифракции,  $^{\circ}$  (брэгговский угол).

Ошибка определения среднего размера нанокристаллов зависит от их размера. В данном случае размер нанокристаллов определялся с точностью 10%.

Параметр  $a$  элементарной ячейки ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> определялся по линии с индексом (440)  $2\theta = 65.5^{\circ}$  по формуле:

$$a = d_{(440)} \sqrt{32}, \quad (2)$$

где  $a$  — параметр элементарной ячейки ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\text{\AA}$ ;  $d_{(440)}$  — межплоскостное расстояние. Ошибка определения параметра  $a$  составляет  $\pm 0.003 \text{ \AA}$ .

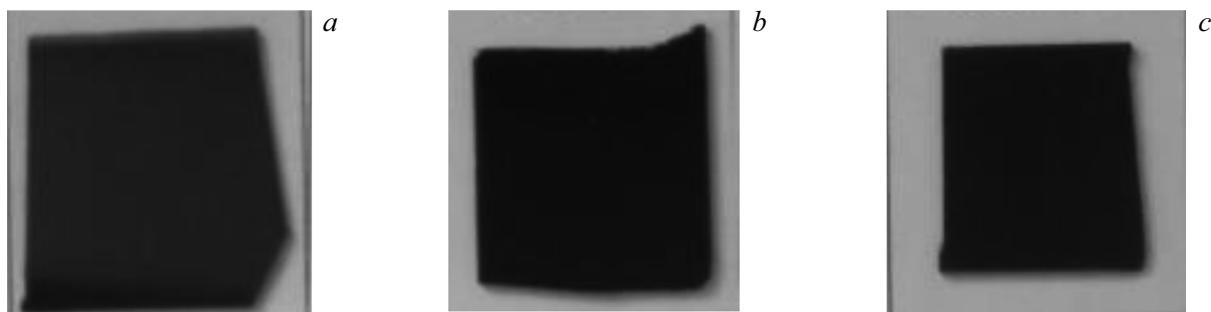
Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исходного и термообработанных стекол были измерены для специально изготовленных плоскопараллельных полированных образцов размером  $25 \times 15 \text{ mm}$  и толщиной 1 mm при комнатной температуре на спектрометре микро-КРС InVia Renishaw в геометрии обратного рассеяния света с использованием отрезающего (edge) фильтра. Запись спектров КРС производилась с 30 накоплениями сигнала. Спектры КРС возбуждались излучением газового лазера на ионах Ar<sup>+</sup> на длине волн 514 nm. Спектры фотолюминесценции были также измерены на данном спектрометре с использованием длины волны возбуждения 457 nm того же лазера.

Спектры поглощения исходного и термообработанных стекол были записаны на спектрофотометре Shimadzu 3600 в спектральном диапазоне 250–2500 nm с шагом 1 nm. В качестве образцов использовались плоскопараллельные полированные пластинки размером  $25 \times 15 \text{ mm}$  и толщиной 1 mm. Натуральный коэффициент поглощения на длине волны  $\lambda$  определялся по формуле

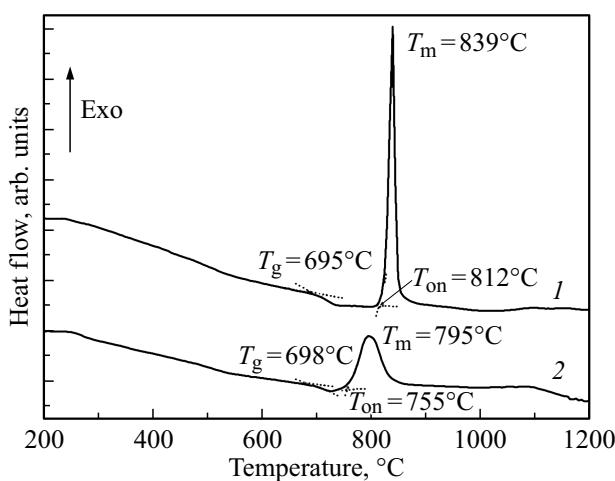
$$\alpha_{\lambda} = 23 \frac{(D_{\lambda} - \Delta)}{l}, \quad (3)$$

$D_{\lambda}$  — оптическая плотность образца на длине волны  $\lambda$ ;  $\Delta$  — потери света в образце (отражение от параллельных поверхностей, рассеяние на дефектах стекла и на кристаллах, поглощение света неконтролируемыми примесями);  $l$  — толщина образца, mm.

Величина  $\Delta$  определялась экспериментально как потеря света в исходном стекле в спектральной области, в



**Рис. 1.** Фотографии полированных исходного стекла (*a*) и стеклокристаллических материалов (*b*, *c*), полученных двухстадийной термообработкой с первой выдержкой при  $720^{\circ}\text{C}$ , второй при  $750^{\circ}\text{C}$  (*b*) и  $1000^{\circ}\text{C}$  (*c*). Длительность термообработки на каждой стадии 6 h. Толщина образцов 1.0 mm.



**Рис. 2.** Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии: 1 — образца исходного стекла, 2 — образца, прошедшего термообработку на стадии предситаллизации при  $720^{\circ}\text{C}$  в течение 6 h.

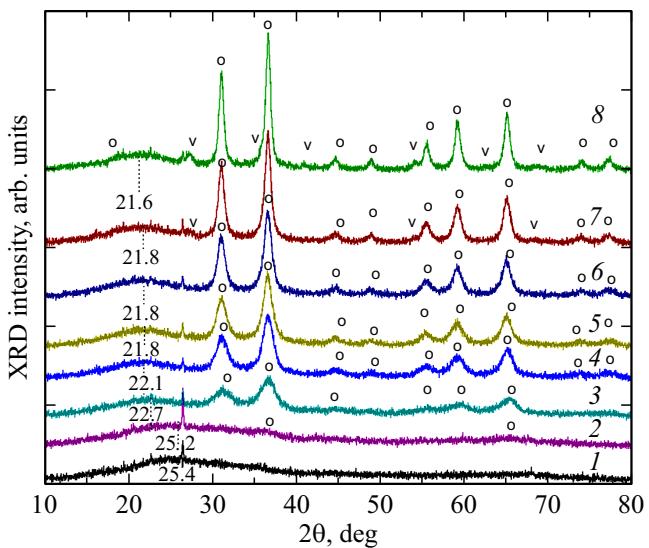
которой отсутствует поглощение света центрами окраски (была выбрана длина волны  $2200\text{ nm}$ ) и использовалась для расчета коэффициента поглощения исходного и термообработанных стекол.

## Результаты

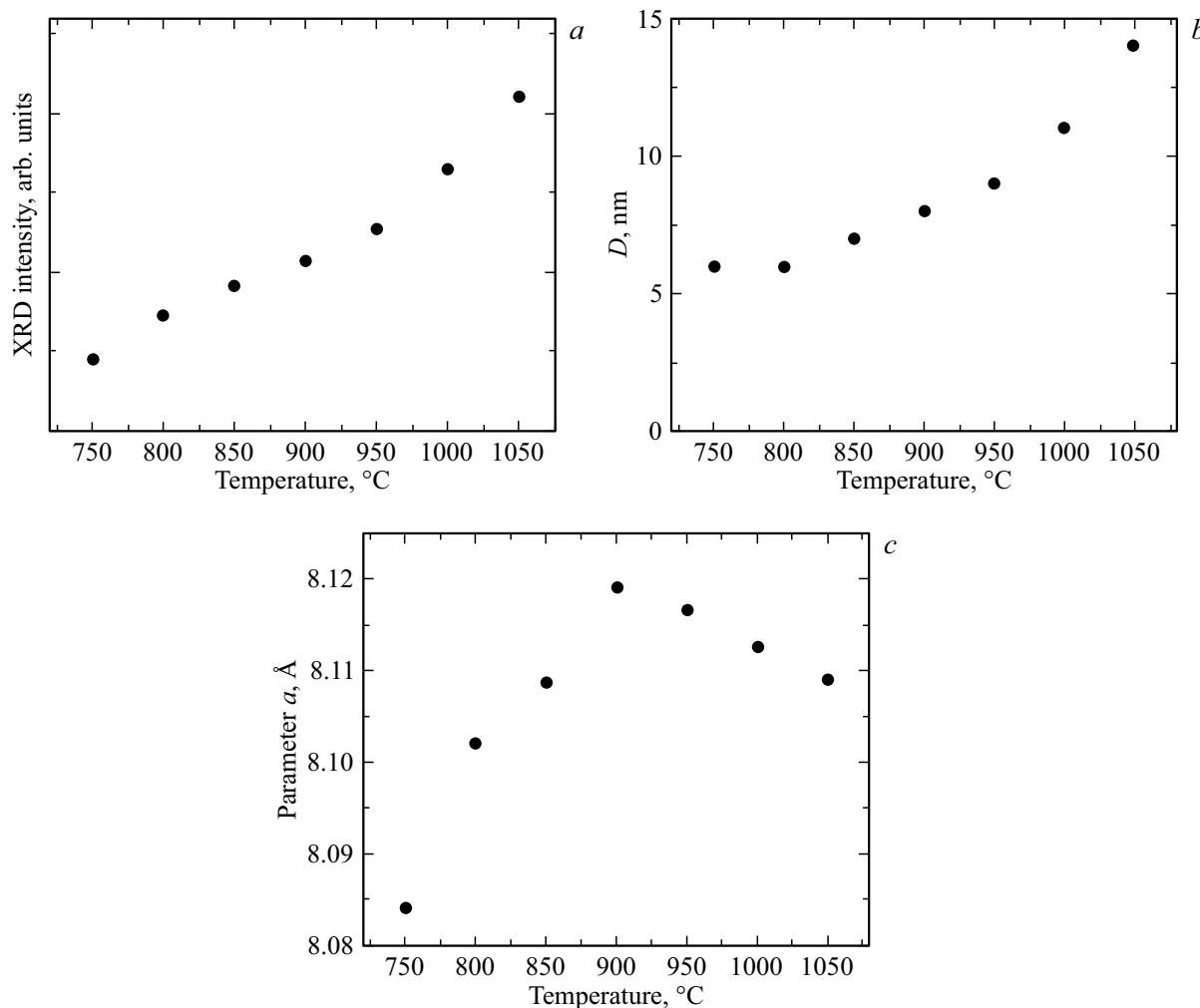
На рис. 2 представлены кривые ДСК исходного стекла и стекла, прошедшего предситаллизацию при температуре  $720^{\circ}\text{C}$  в течение 6 h. Эти кривые заметно отличаются друг от друга. На кривой ДСК исходного стекла наблюдается один интенсивный и узкий экзотермический пик. Согласно данным работ [3,4], этот пик обусловлен кристаллизацией ганита. Температура стеклования исходного стекла  $T_g = 695^{\circ}\text{C}$ , температура начала кристаллизации  $T_{on} = 812^{\circ}\text{C}$ , а температура максимума кристаллизации  $T_{max} = 839^{\circ}\text{C}$ . Кривая ДСК образца, термообработанного при  $720^{\circ}\text{C}$  в течение 6 h, заметно отличается от кривой ДСК исходного стекла. После предварительной термообработки экзотер-

мический пик, обусловленный кристаллизацией ганита, становится более широким и менее интенсивным. Он возникает при температуре примерно на  $40^{\circ}\text{C}$  ниже, чем пик на кривой ДСК исходного стекла, в этом случае  $T_{on} = 755^{\circ}\text{C}$ , а  $T_{max} = 795^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, предситаллизация оказывает заметное влияние на структуру стекла. Интересно, что температура стеклования  $T_g$  при такой термообработке незначительно увеличивается и составляет  $698^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 3 представлены дифрактограммы исходного и термообработанных стекол. Исходное стекло рентгеноаморфно, максимум аморфного гало наблюдается при угле дифракции  $2\theta = 25.4^{\circ}$ . Предситаллизация при  $720^{\circ}\text{C}$  в течение 6 h приводит к выделению небольших количеств наноразмерных кристаллов ганита со структурой кубической шпинели. После термообработ-



**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов исходного (1) и термообработанных (2–8) стекол. Режимы термообработки: 2 —  $720^{\circ}\text{C}$ ; 3 —  $720 + 750^{\circ}\text{C}$ ; 4 —  $720 + 850^{\circ}\text{C}$ ; 5 —  $720 + 900^{\circ}\text{C}$ ; 6 —  $720 + 950^{\circ}\text{C}$ ; 7 —  $720 + 1000^{\circ}\text{C}$ ; 8 —  $720 + 1050^{\circ}\text{C}$ . Длительность термообработки на каждой стадии 6 h. Условные обозначения: о — пики, относящиеся к кристаллам  $\text{Ti:ZnAl}_2\text{O}_4$ ; в — пики, относящиеся к кристаллам  $\text{TiO}_2$  (рутит).



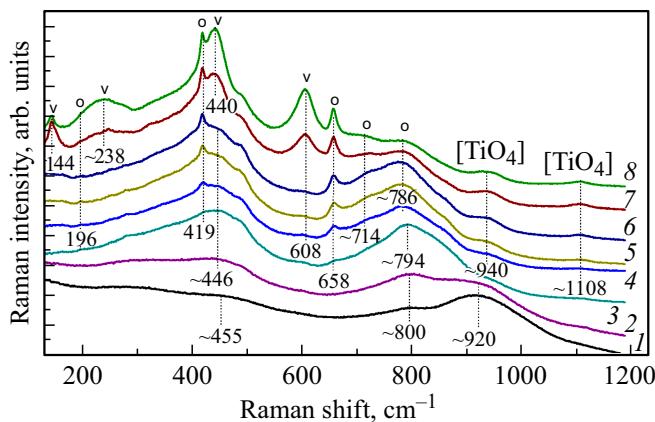
**Рис. 4.** Анализ данных рентгенофазового анализа (а) интенсивность дифракционного пика ганита с индексом Миллера ( $hkl$ ) (311); б — средний размер кристаллов ганита; в — параметр элементарной ячейки ганита  $a$  в зависимости от температуры термообработки на второй стадии. Термообработка на стадии предситаллизации 720°C. Длительность термообработки на каждой стадии 6 h.

ки с выдержкой на второй стадии при 750°C состав остаточного стекла становится близким к кварцевому стеклу, поскольку максимум аморфного гало смешается до  $2\theta = 22.7^\circ$  (рис. 3). Образцы, полученные двухстадийной термообработкой с температурой второй стадии до 950°C включительно, содержат единственную кристаллическую фазу — ганит. Объемная доля кристаллов ганита увеличивается с увеличением температуры термообработки на второй стадии (рис. 4, а) и средний размер кристаллов возрастает от 6 до 14 нм (рис. 4, б). Параметр элементарной ячейки ганита  $a$  изменяется от 8.084 Å в материале, полученном термообработкой на второй стадии при 750°C, до максимального значения 8.119 Å (термообработка при 900°C) и уменьшается до величины 8.109 Å в результате термообработки при 1050°C (рис. 4, в). В результате термообработки при 1000 и 1050°C на дифрактограммах дополнительно появляются слабые дифракционные линии стабильной модификации TiO<sub>2</sub>, рутила (рис. 3).

Спектроскопия комбинационного рассеяния — эффективный метод исследования фазовых превращений ликвационного характера, происходящих при возникновении и развитии титансодержащей аморфной фазы в ситаллизирующихся стеклах [2]. Спектры КРС исходного стекла и стеклокристаллических материалов представлены на рис. 5.

Спектр КРС исходного стекла содержит широкие полосы, низкочастотную при  $\sim 455 \text{ cm}^{-1}$  и две высокочастотные при  $\sim 800$  и  $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ . Полосы  $\sim 455$  и  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  относятся к колебаниям тетраэдров алюмосиликатной сетки в структуре стекла, а полоса  $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$  связана с колебаниями тетраэдров [TiO<sub>4</sub>], встроившихся в эту сетку [2].

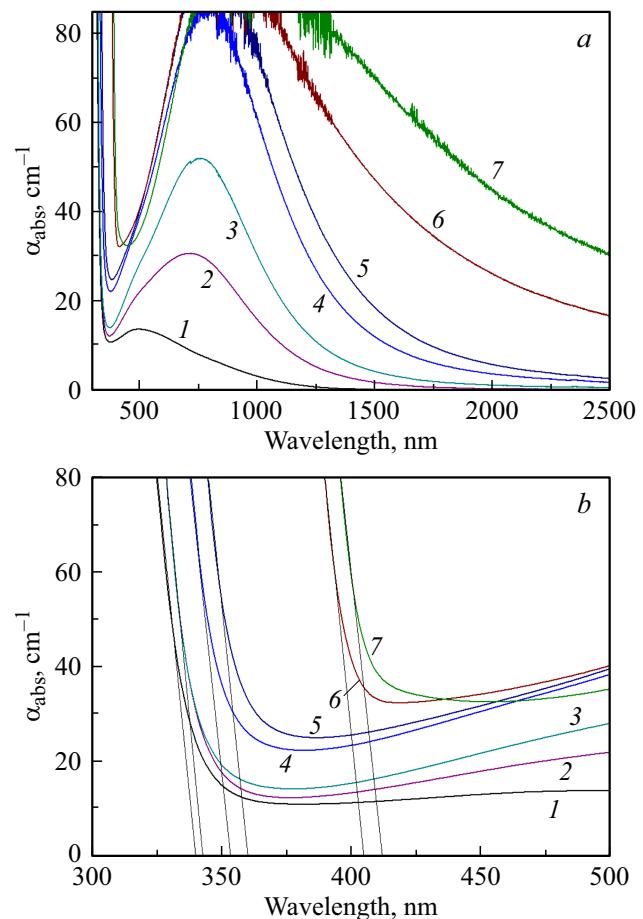
После термообработки исходного стекла при температуре 720°C в течение 6 h происходит небольшое смещение положения полосы от  $\sim 455$  к  $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$  и меняется распределение интенсивностей в высокочастотных полосах: полоса с максимумом при  $800 \text{ cm}^{-1}$



**Рис. 5.** Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов исходного (1) и термообработанных (2–8) стекол. Режимы термообработки: 2 — 720°C, 3 — 720 + 750°C; 4 — 720 + 850°C; 5 — 720 + 900°C; 6 — 720 + 950°C; 7 — 720 + 1000°C; 8 — 720 + 1050°C. Длительность термообработки на каждой стадии 6 h. Длина волны возбуждения 514 nm. Условные обозначения: о — колебания, относящиеся к кристаллам Ti:ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; в — колебания, относящиеся к кристаллам TiO<sub>2</sub> (рутил).

усиливается по сравнению с полосой с максимумом при 920 cm<sup>-1</sup>, что говорит о начале ликвационного фазового распада исходного стекла [20].

После двухстадийной термообработки с температурой 750°C на второй стадии в спектре КРС наблюдается смещение положения максимума полосы при ~ 800 к ~ 790 cm<sup>-1</sup> и рост интенсивности полос с максимумами при ~ 446 и ~ 790 cm<sup>-1</sup>. При этом полоса в области ~ 930 cm<sup>-1</sup> практически исчезает. Эти изменения связаны с развитием процесса фазового распада стекла и продолжением образования ликвационных цинково-алюмотитановых областей [20]. Интенсивная полоса с максимумом при ~ 790 cm<sup>-1</sup>, связанная с колебаниями групп [TiO<sub>5</sub>] и [TiO<sub>6</sub>] в этих областях, накладывается на слабую полосу в области 800 cm<sup>-1</sup>, отвечающую колебаниям тетраэдров алюмосиликатной сетки в исходном стекле. Появляются также слабые полосы при 196, 419 и 658 cm<sup>-1</sup>, обусловленные колебаниями в наноразмерных кристаллах ганита [22]. В спектрах КРС образцов, полученных термообработкой на второй стадии при температуре 850–1050°C, усиливаются полосы, которые принадлежат колебаниям в кристаллах ганита [22], а также появляются полосы при ~ 714 и ~ 786 cm<sup>-1</sup>, обусловленные возникновением частично инверсной структуры этих кристаллов [24,25]. Слабые полосы при ~ 940 и ~ 1106 cm<sup>-1</sup> в высокочастотной области спектра КРС связаны с колебательными модами изолированных титановых центров Ti<sup>4+</sup> в остаточной стеклофазе [20]. После термообработки на второй стадии при температурах 1000 и 1050°C в спектрах интенсивность полос ганита растет, а интенсивность широкой полосы 786 cm<sup>-1</sup> постепенно уменьшается.



**Рис. 6.** Спектры поглощения образцов исходного (1) и термообработанных (2–7) стекол (а) в диапазоне длин волн 300–2500 nm; б — в диапазоне длин волн 300–500 nm. Режимы термообработки: 2 — 720°C, 3 — 720 + 750°C; 4 — 720 + 850°C; 5 — 720 + 950°C; 6 — 720 + 1000°C; 7 — 720 + 1050°C. Длительность термообработки на каждой стадии 6 h.

Появляются и усиливаются колебания при 144, ~ 238, 440 и 608 cm<sup>-1</sup>, обусловленные выделением кристаллов рутила [20]. Полученные данные не только находятся в соответствии с данными рентгенофазового анализа, но и позволяют проследить за превращениями в ликвационной титансодержащей фазе.

Спектры поглощения исходного стекла, стекла, прошедшего предсигнализацию, и стеклокристаллических материалов, полученных двухстадийной термообработкой в интервале температур на второй стадии 750–1050°C, представлены на рис. 6, а, б.

Известно, что ионы титана в стеклах существуют в двух степенях окисления, Ti<sup>3+</sup> (электронная конфигурация 3d<sup>1</sup>) и Ti<sup>4+</sup> (электронная конфигурация 3d<sup>0</sup>). Ион Ti<sup>3+</sup> в поле лигантов может иметь две полосы поглощения. Широкая асимметричная полоса, обусловленная переходом  $^2T_{2g} \rightarrow E_g$  ионов Ti<sup>3+</sup> в октаэдрической ( $O_h$ ) симметрии в силикатных стеклах обычно находится в спектральной области от 480 до 700 nm в зависимо-

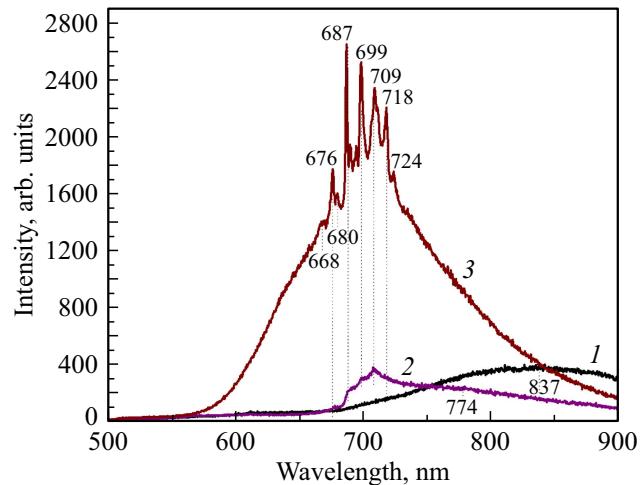
сти от силы поля лигандов и степени искажения его симметрии [8]. Поглощение с максимумом на длине волны  $\sim 800$  nm обусловлено парами  $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  [26]. Полоса, обусловленная переходом  $E_g \rightarrow 2T_{2g}$  ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в поле лигандов тетраэдрической ( $T_d$ ) симметрии, расположена в области  $1000$  nm [27]. Полоса переноса заряда от ионов кислорода к ионам титана  $\text{Ti}^{3+}$  (oxygen — metal charge transfer band, OMCT)  $\text{O}-\text{Ti}^{3+}$  находится в УФ области спектра при  $\sim 240$  nm [28]. Из-за незаполненных  $3d$ -орбиталей ионы  $\text{Ti}^{4+}$  не имеют  $d-d$ -переходов. Полоса переноса заряда от ионов кислорода к ионам титана  $\text{Ti}^{4+}$  (oxygen — metal charge transfer band, OMCT)  $\text{O}-\text{Ti}^{4+}$  находится в УФ области спектра при длине волны около  $300$  nm [29].

В различных минералах интервалентный переход  $\text{Ti}^{4+}-\text{Ti}^{3+}$  (intervalence charge transfer, IVCT) приводит к появлению полосы поглощения в области  $\sim 480$  nm [29] или  $660-670$  nm [30].

В спектре исходного стекла край поглощения, определенный как значение длины волны, полученное при пересечении прямой линии, касательной к УФ краю спектра поглощения, с осью  $x$ , находится на длине волны  $340$  nm (рис. 6, b). В этом спектре также наблюдается неструктурированная полоса поглощения в области от  $\sim 370$  до  $1200$  nm с максимумом при  $\sim 494$  nm, связанная с поглощением ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в искаженной октаэдрической (переход  $T_{2g} \rightarrow E_g$ ) и, возможно, в незначительной степени, в тетраэдрической координации (переход  $E_g \rightarrow 2T_{2g}$ ) в исходном цинковоалюмосиликатном стекле. После предситаллизации исходного стекла в его спектре поглощения наблюдается незначительный сдвиг края поглощения с  $340$  до  $343$  nm, увеличение интенсивности и уширение полосы поглощения, расположенной в видимой и ближней ИК областях спектра (до  $1500$  nm). Максимум этой широкой полосы поглощения находится при  $725$  nm.

Край поглощения в спектре образца, полученного двухстадийной термообработкой с температурой  $750^\circ\text{C}$  на второй стадии, совпадает с положением края поглощения в спектре стекла, прошедшего предситаллизацию, и находится при  $343$  nm. Край поглощения в спектре образца, полученного двухстадийной термообработкой с температурой  $850^\circ\text{C}$  на второй стадии, наблюдается при  $353$  nm. Повышение температуры термообработки на второй стадии до  $900$ ,  $950$ ,  $1000$  и  $1050^\circ\text{C}$  приводит к сдвигу края поглощения до величин  $353$ ,  $350$ ,  $405$  и  $412$  nm соответственно (рис. 6, b).

В спектрах стеклокристаллических материалов неструктурированное и широкополосное поглощение в видимой и ближней ИК областях становится более интенсивным с ростом температуры термообработки на второй стадии, а положение максимума поглощения сдвигается в область более длинных волн, а именно от  $\sim 760$  nm (термообработка при  $750^\circ\text{C}$ ) до  $\sim 917$  nm (термообработка при  $1050^\circ\text{C}$ ). Такая полоса может быть связана с поглощением, обусловленным ионами  $\text{Ti}^{3+}$  в октаэдрической координации (переход  $T_{2g} \rightarrow E_g$ ), и



**Рис. 7.** Спектры люминесценции исходного стекла (1), образца, полученного термообработкой при  $720$  (2), при  $720$  и  $1000^\circ\text{C}$  (3). Длина волны возбуждения равна  $457$  nm. Время термообработки на каждой стадии  $6$  h.

интервалентным переносом заряда (intervalence charge transfer, IVCT)  $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$  [7].

Спектры люминесценции исходного стекла, образца, прошедшего предситаллизацию, и стеклокристаллического материала, полученного термообработкой исходного стекла при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 7. Спектр люминесценции исходного стекла представляет собой широкую неструктурированную полосу с максимумом при  $\sim 837$  nm. После термообработки при  $720^\circ\text{C}$  в спектре люминесценции происходят существенные изменения — исчезает максимум при  $837$  nm, возникает слабая структурированная полоса в области  $700$  nm с максимумами при  $680$ ,  $687$ ,  $699$ ,  $709$  и  $718$  nm, а также крылом, простирающимся до  $900$  nm, и с максимумом при  $774$  nm. Спектр образца, полученного термообработкой при  $1000^\circ\text{C}$ , представляет собой широкую интенсивную полосу в области от  $570$  до  $900$  nm с максимумами при  $668$ ,  $680$ ,  $687$ ,  $699$ ,  $709$ ,  $718$  и  $724$  nm.

## Дискуссия

Последовательность фазовых превращений, наблюдавшаяся при термообработке исходного стекла, полученного в восстановительных условиях, аналогична таковой для ситаллизирующихся титансодержащих стекол цинково-алюмосиликатной системы, синтезированных в стандартных слабоокислительных условиях [19,20]. В частности, спектр комбинационного рассеяния исходного стекла свидетельствует о присутствии в нем комплексов  $[\text{Ti}^{4+}\text{O}_4]^{4-}$ . Таким образом, можно полагать, что доля ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в стекле, полученном в восстановительных условиях, является преобладающей, и именно она определяет протекание процессов ликвационного фазового разделения, приводящих при повышении температуры

вторичной термообработки к кристаллизации ганита. Тем не менее спектр поглощения исходного стекла свидетельствует о присутствии в стекле ионов  $Ti^{3+}$  в октаэдрическом поле лигантов (рис. 6). Возникновение наноразмерных кристаллов ганита, следы которых обнаружаются даже в образце, термообработанном при  $720^{\circ}C$ , и рост их объемной доли при повышении температуры термообработки приводят к росту интенсивности поглощения, обусловленного ионами  $Ti^{3+}$ , входящими в эти кристаллы.

Согласно литературным данным, параметр элементарной ячейки ганита составляет  $8.086 \text{ \AA}$  (PDF#74-1136). Ганит, кристаллизующийся при температуре термообработки  $750^{\circ}C$ , соответствует нормальной шпинели с низкой степенью инверсности [31]. Повышение температуры термообработки до  $900^{\circ}C$  приводит к заметному увеличению параметра элементарной ячейки  $a$  до величины  $8.120 \text{ \AA}$ . При дальнейшем повышении температуры термообработки величина параметра  $a$  несколько снижается, оставаясь при этом существенно выше величины, характерной для нормальной шпинели. Рост параметра ячейки шпинели может быть связан с вхождением в ее структуру ионов титана различной валентности, не только  $Ti^{4+}$ , но и  $Ti^{3+}$ .

Узкие линии в спектре люминесценции стеклокристаллического материала, полученного термообработкой при  $1000^{\circ}C$ , соответствуют спектру люминесценции ионов хрома  $Cr^{3+}$  в октаэдрических  $O_h$  позициях в нанокристаллах ганита [32,33]. Это означает, что изменение люминесцентных свойств исходного стекла при термообработке должно быть связано с примесными ионами  $Cr^{3+}$ , находящимися в различных фазах многофазных материалов. Отметим, что ионы хрома являются неконтролируемой примесью в оксидах цинка и алюминия [33]. Спектр люминесценции исходного стекла сведен со спектрами люминесценции силикатных стекол, содержащих ионы  $Cr^{3+}$  вискаженной октаэдрической симметрии в слабом поле лигантов [34]. Появление спектральных признаков ионов  $Cr^{3+}$  в кристаллах алюмоциклической шпинели после термообработки при  $720^{\circ}C$  подтверждается данными рентгенофазового анализа о выделении небольших количеств ганита в процессе этой термообработки. В спектре люминесценции стеклокристаллического материала, полученного термообработкой при  $1000^{\circ}C$ , узкие пики на длинах волн  $668, 680, 687, 689, 695, 698, 709, 718$  и  $724 \text{ nm}$  находятся на фоне широкой неструктурированной полосы люминесценции с максимумом в области  $700 \text{ nm}$ , обусловленной, по-видимому, ионами  $Ti^{3+}$  в наноразмерных кристаллах ганита [2] и ионами  $Cr^{3+}$  в остаточном стекле.

## Выходы

Исследованы фазовые превращения в титансодержащих стеклах цинковоалюмосиликатной системы, синтезированных в восстановительных условиях. Установле-

но, что восстановительные условия синтеза влияют на характер фазовых превращений.

Спектры КРС показали, что в исходном стекле присутствуют комплексы  $[Ti^{4+}O_4]^{4-}$ , и доля их велика. Большое количество ионов  $Ti^{4+}$  в исходном стекле играет определяющую роль в кинетике фазового распада.

Спектры поглощения исходного стекла свидетельствуют о присутствии в стекле ионов  $Ti^{3+}$  в октаэдрическом поле лигантов. В спектрах поглощения образцов, полученных при вторичной термообработке, наблюдается рост интенсивности поглощения, обусловленного ионами  $Ti^{3+}$ .

При повышении температуры термообработки в стекле появляются и растут нанокристаллы ганита. Ионы титана входят в состав кристаллов ганита, о чем свидетельствует увеличение параметра ячейки. С ростом объемной доли кристаллов ганита при увеличении температуры растет и доля ионов  $Ti^{3+}$  в структуре ганита.

Люминесцентные свойства исследуемого материала при возбуждении лазером с длиной волны  $453 \text{ nm}$ , определяются примесными ионами  $Cr^{3+}$  и  $Ti^{3+}$  в октаэдрических позициях в кристаллах ганита.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00446).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] L.E. Bausá, F. Jaque, J. Garcia Sole, A. Duran. *J. Mater. Sci.*, **23**, 1921 (1988). DOI: 10.1007/BF01115751
- [2] L.E. Bausá, I. Vergara, J. García-Solé, W. Strek, P.J. Deren. *J. Appl. Phys.*, **68**, 736 (1990). DOI: 10.1063/1.346807
- [3] P.F. Moulton. *OPN*, **8**, 9 (1982).
- [4] P.F. Moulton. *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 125 (1986). DOI: 10.1364/JOSAB.3.000125
- [5] A. Sanchez, R.E. Fahey, A.J. Strauss, R.L. Aggarwal. *Opt. Lett.*, **11**, 363 (1986). DOI: 10.1364/ol.11.000363
- [6] P.W. Roth, A.J. Maclean, D. Burns, A.J. Kemp. *Opt. Lett.*, **36**, 304 (2011). DOI: 10.1364/OL.36.000304
- [7] 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
- [8] K. Morinaga, H. Yoshida, H. Takebe. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3113 (1994). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04557.x
- [9] N.A. El-Shafii, M.M. Morsi. *J. Mater. Sci.*, **32**, 5185 (1997). DOI: 10.1023/A:1018685904770
- [10] 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
- [11] A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, G. Panczer, K. Kato, E. Hanamura. *J. Mater. Res.*, **21**, 2337 (2006). DOI: 10.1557/jmr.2006.0280

- [12] A. Jouini, A. Yoshikawa, A. Brenier, T. Fukuda, G. Boulon. Phys. Stat. Sol. C, **4** (3), 1380 (2007). DOI: 10.1002/pssc.200673872
- [13] N.J. van der Laag, M.D. Snel, P.C.M.M. Magusin, G. de With. J. Eur. Ceram., **24** (8), 2417 (2004). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.06.001
- [14] R.A. Fregola, H. Skogby, F. Bosi, V. D'Ippolito, G.B. Andreeozzi, U. Hålenius. Am. Mineral., **99**, 2187 (2014). DOI: 10.2138/am-2014-4962
- [15] G. Lorenzi, G. Baldi, F. Di Benedetto, V. Faso, P. Lattanzi, M. Romanelli. J. Eur. Ceram. Soc., **26** (3), 317 (2006). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.027
- [16] J. Popović, E. Tkalcic, B. Gržeta, S. Kurajica, B. Rakvin. Am. Mineral., **94**, 771 (2009). DOI: 10.2138/am.2009.3173
- [17] M.T. Tsai, Y.S. Chang, Y.H. Chou, K.M. Tsai. J. Solid State Chem., **214**, 86 (2014). DOI: 10.1016/j.jssc.2013.10.019
- [18] P.J. Dereń, D. Stefańska, M. Ptak, M. Mączka, W. Walerczyk, G. Banach. J. Am. Ceram. Soc., **97** (6), 1883 (2014). DOI: 10.1111/jace.12858
- [19] I. Alekseeva, A. Baranov, O. Dymshits, V. Ermakov, V. Golubkov, M. Tsenter, A. Zhilin. J. Non-Cryst. Sol., **357**, 3928 (2011). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.011
- [20] V.V. Golubkov, O.S. Dymshits, V.I. Petrov, A.V. Shashkin, M.Ya. Tsenter, A.A. Zhilin, U. Kang. J. Non-Cryst. Sol., **351**, 711 (2005). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.071
- [21] K. Eremeev, O. Dymshits, I. Alekseeva, A. Khubetsov, S. Zapalova, M. Tsenter, L. Basyrova, P. Loiko, A. Zhilin, V. Popkov. J. Phys. Conf. Ser., **1697**, 012125 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012125
- [22] K. Eremeev, L. Basyrova, O. Dymshits, S. Balabanov, A. Belyaev, I. Alekseeva, A. Khubetsov, M. Tsenter, A. Volokitina, A. Zhilin, V. Popkov, P. Loiko. J. Phys.: Conf. Ser., **2086**, 012138 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2086/1/012138
- [23] P. Scherrer. J. Abh. Akad. Wiss. Gött., Math.-Phys. Kl, **2**, 98 (1918).
- [24] V. Mohacek-Grosev, M. Vrankic, A. Maksimovic, V. Mandi. J. Alloys Compd., **697**, 90 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.116
- [25] I.P. Alekseeva, O.S. Dymshits, V.V. Golubkov, P.A. Loiko, M.Ya. Tsenter, K.V. Yumashev, S.S. Zapalova, A.A. Zhilin. J. Non-Cryst. Sol., **384**, 73 (2014). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.038
- [26] A. Sanchez, A.J. Strauss, R.L. Aggarwal, R.E. Fahey. IEEE J. Quantum Electron., **24** (6), 1002 (1988). DOI: 10.1109/3.220
- [27] A.S. Marfunin. *Physics of minerals and inorganic materials: an introduction* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NY, 1979), 340 p.
- [28] 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).
- [29] G.H. Faye, D.C. Harris. Can. Mineral., **10**, 47 (1969).
- [30] R.G. Burns. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., **9**, 345 (1981). DOI: 10.1146/annurev.ea.09.050181.002021
- [31] H.St.C. O'Neill, W.A. Dollase. Phys. Chem. Miner., **20**, 541 (1994). DOI: 10.1007/BF00211850
- [32] R. Reisfeld, A. Kisilev, E. Greenberg, A. Buch, M. Ish-Shalom. Chem. Phys. Lett., **104**, 153 (1984). DOI: 10.1016/0009-2614(84)80186-4
- [33] 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 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.239
- [34] G. Boulon. Mater. Chem. Phys., **16**, 301 (1987). DOI: 10.1016/0254-0584(87)90104-0