

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

© К.Н. Еремеев¹, О.С. Дымшиц^{2,3}, И.П. Алексеева³, А.А. Хубецов³, М.Я. Центрер³, С.С. Запалова³, Л.Р. Басырова³, П.А. Лойко¹, А.А. Жилин¹

¹ 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

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

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

⁴ 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 цинково-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 (рутила, *rutil*). Объемная доля кристаллов ганита и рутила 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 ста-

ли предметом особого внимания [7–10]. В частности, были получены и исследованы монокристаллы алюмомagneйовой 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 про-

зрачных стеклокристаллических материалов на основе ганита [19,20]. До настоящего времени считалось, что невозможно синтезировать кристаллы ганита, допированные ионами Ti^{3+} [17,18].

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

Объекты и методы

В работе исследовалось модельное ситаллизирующееся стекло цинковоалюмосиликатной 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_2O_3 , 50 SiO_2 , 9 TiO_2 (mol%) [19–22] массой 400 г 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 $\pm 1^\circ C$.

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° и со скоростью 2° в минуту. Размеры кристаллов ганита определялись по линии (440) $2\theta = 65.5^\circ$ по формуле Шеррера (Scherrer's equation) [23]:

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

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

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

Параметр a элементарной ячейки $ZnAl_2O_4$ 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 $ZnAl_2O_4$, \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^+ на длине волны 514 nm. Спектры ФЛ 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 λ определялся по формуле

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

D_λ — оптическая плотность образца на длине волны λ ; Δ — потери света в образце (отражение от параллельных поверхностей, рассеяние на дефектах стекла и на кристаллах, поглощение света неконтролируемыми примесями); l — толщина образца, mm.

Величина Δ определялась экспериментально как потеря света в исходном стекле в спектральной области, в которой отсутствует поглощение света центрами окраски (была выбрана длина волны 2200 nm), и использовалась для расчета коэффициента поглощения исходного и термообработанных стекол.

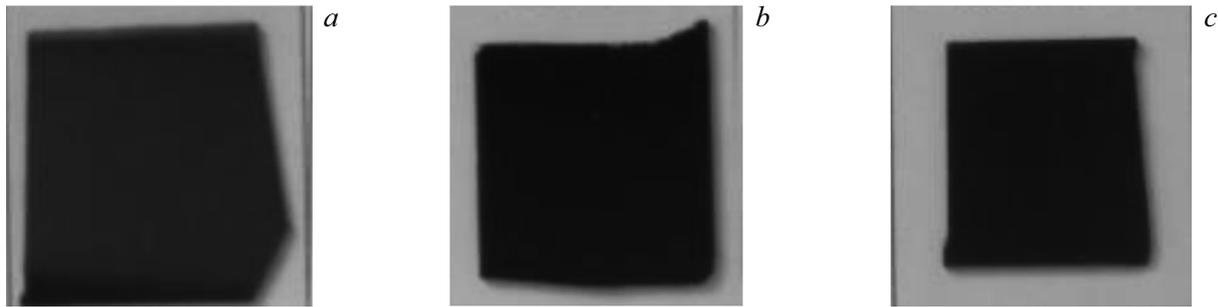


Рис. 1. Фотографии полированных исходного стекла (а) и стеклокристаллических материалов (b, c), полученных двухстадийной термообработкой с первой выдержкой при 720°C, второй при 750°C (b) и 1000°C (c). Длительность термообработки на каждой стадии 6 h. Толщина образцов 1.0 mm.

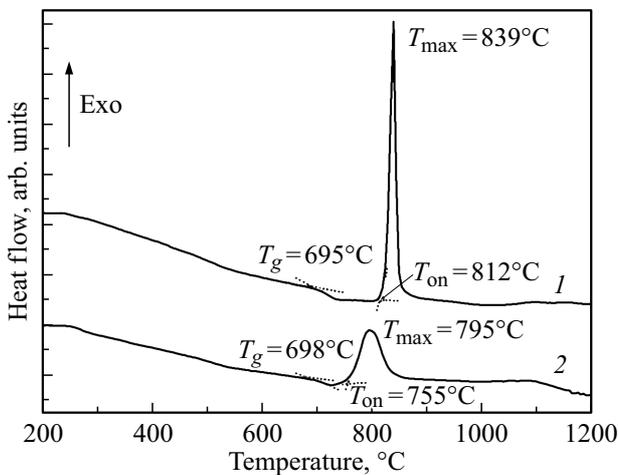


Рис. 2. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии: 1 — образца исходного стекла, 2 — образца, прошедшего термообработку на стадии предситализации при 720°C в течение 6 h.

Результаты

На рис. 2 представлены кривые ДСК исходного стекла и стекла, прошедшего предситализацию при температуре 720°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°C в течение 6 h, заметно отличается от кривой ДСК исходного стекла. После предварительной термообработки экзотермический пик, обусловленный кристаллизацией ганита, становится более широким и менее интенсивным. Он возникает при температуре примерно на 40°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, предсита-

лизация оказывает заметное влияние на структуру стекла. Интересно, что температура стеклования T_g при такой термообработке незначительно увеличивается и составляет 698°C.

На рис. 3 представлены дифрактограммы исходного и термообработанных стекол. Исходное стекло рентгеноаморфно, максимум аморфного гало наблюдается при угле дифракции $2\theta = 25.4^\circ$. Предситализация при 720°C в течение 6 h приводит к выделению небольших количеств наноразмерных кристаллов ганита со структурой кубической шпинели. После термообработки с выдержкой на второй стадии при 750°C состав остаточного стекла становится близким к кварцевому стеклу, поскольку максимум аморфного гало смещается до $2\theta = 22.7^\circ$ (рис. 3). Образцы, полученные двухстадийной термообработкой с температурой второй стадии

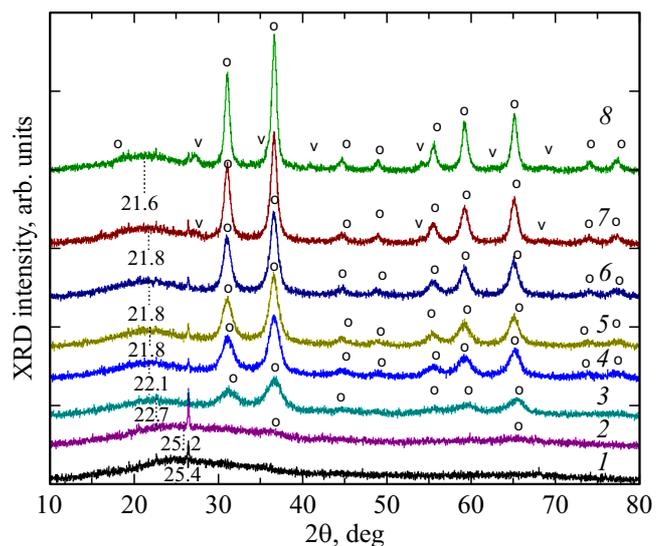


Рис. 3. Дифрактограммы образцов исходного (1) и термообработанных (2–8) стекол. Режимы термообработки: 2 — 720°C, 3 — 720 + 750°C; 4 — 720 + 850°C; 5 — 720 + 900°C; 6 — 720 + 950°C; 7 — 720 + 1000°C; 8 — 720 + 1050°C. Длительность термообработки на каждой стадии 6 h. Условные обозначения: o — пики, относящиеся к кристаллам Ti:ZnAl₂O₄; v — пики, относящиеся к кристаллам TiO₂ (рутил).

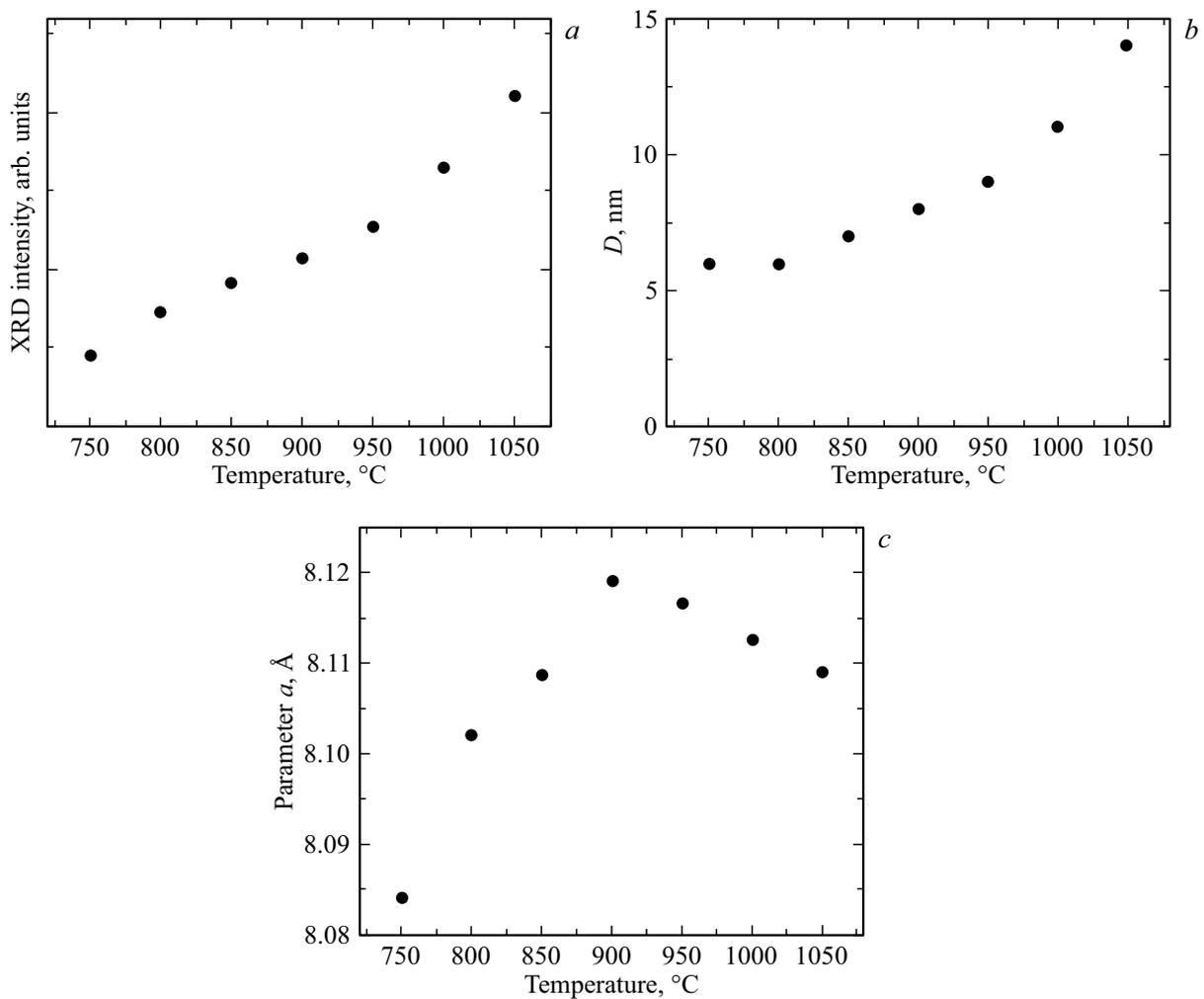


Рис. 4. Анализ данных рентгенофазового анализа: (a) интенсивность дифракционного пика ганита с индексом Миллера (hkl) (311); b — средний размер кристаллов ганита; c — параметр элементарной ячейки ганита a в зависимости от температуры термообработки на второй стадии. Термообработка на стадии предситализации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

до 950°C включительно, содержат единственную кристаллическую фазу — ганит. Объемная доля кристаллов ганита увеличивается с увеличением температуры термообработки на второй стадии (рис. 4, a), и средний размер кристаллов возрастает от 6 до 14 nm (рис. 4, b). Параметр элементарной ячейки ганита a изменяется от 8.084 \AA в материале, полученном термообработкой на второй стадии при 750°C , до максимального значения 8.119 \AA (термообработка при 900°C) и уменьшается до величины 8.109 \AA в результате термообработки при 1050°C (рис. 4, c). В результате термообработки при 1000 и 1050°C на дифрактограммах дополнительно появляются слабые дифракционные линии стабильной модификации TiO_2 , рутила (рис. 3).

Спектроскопия КРС — эффективный метод исследования фазовых превращений ликвационного характера, происходящих при возникновении и развитии титансодержащей аморфной фазы в ситализующихся стек-

лах [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 ~ 800 и $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$. Полосы ~ 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 $[\text{TiO}_4]$, встроившихся в эту сетку [2].

После термообработки исходного стекла при температуре 720°C в течение 6 h происходит небольшое смещение положения полосы от ~ 455 к $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$ и меняется распределение интенсивностей в высокочастотных полосах: полоса с максимумом при 800 cm^{-1} усиливается по сравнению с полосой с максимумом при 920 cm^{-1} , что говорит о начале ликвационного фазового распада исходного стекла [20].

После двухстадийной термообработки с температурой 750°C на второй стадии в спектре КРС наблюдается

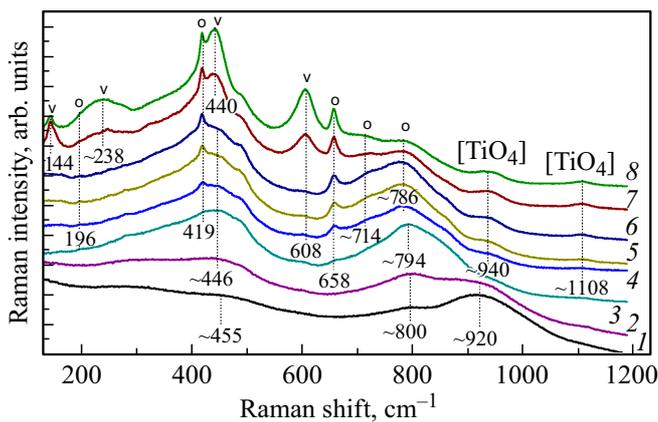


Рис. 5. Спектры КРС образцов исходного (1) и термообработанных (2–8) стекол. Режимы термообработки: 2 — 720°C, 3 — 720 + 750°C; 4 — 720 + 850°C; 5 — 720 + 900°C; 6 — 720 + 950°C; 7 — 720 + 1000°C; 8 — 720 + 1050°C. Длительность термообработки на каждой стадии 6 h. Длина волны возбуждения 514 nm. Условные обозначения: о — колебания, относящиеся к кристаллам $\text{Ti}_3\text{ZnAl}_2\text{O}_4$; v — колебания, относящиеся к кристаллам TiO_2 (рутил).

смещение положения максимума полосы при ~ 800 к $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ и рост интенсивности полос с максимумами при ~ 446 и $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$. При этом полоса в области $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ практически исчезает. Эти изменения связаны с развитием процесса фазового распада стекла и продолжением образования ликвационных цинково-алюмотитановых областей [20]. Интенсивная полоса с максимумом при $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$, связанная с колебаниями групп $[\text{TiO}_5]$ и $[\text{TiO}_6]$ в этих областях, накладывается на слабую полосу в области 800 cm^{-1} , отвечающую колебаниям тетраэдров алюмосиликатной сетки в исходном стекле. Появляются также слабые полосы при 196, 419 и 658 cm^{-1} , 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 $\sim 786 \text{ cm}^{-1}$, обусловленные возникновением частично инверсной структуры этих кристаллов [24,25]. Слабые полосы при ~ 940 и $\sim 1106 \text{ cm}^{-1}$ в высокочастотной области спектра КРС связаны с колебательными модами изолированных титановых центров Ti^{4+} 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^{-1} постепенно уменьшается. Появляются и усиливаются колебания при 144, ~ 238 , 440 и 608 cm^{-1} , 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.

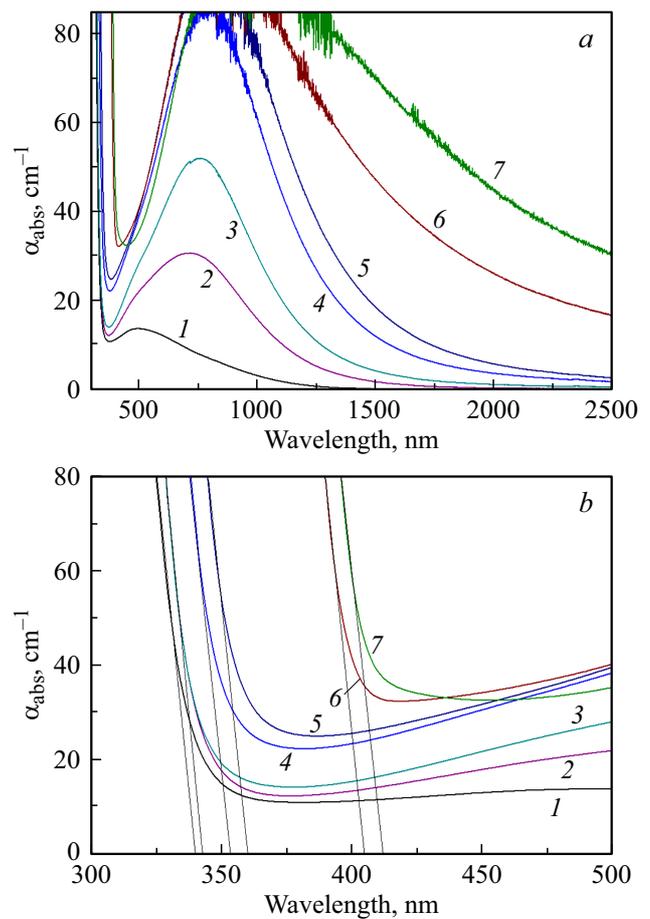


Рис. 6. Спектры поглощения образцов исходного (1) и термообработанных (2–7) стекол (a) в диапазоне длин волн 300–2500 nm; b — в диапазоне длин волн 300–500 nm. Режимы термообработки: 2 — 720°C, 3 — 720 + 750°C; 4 — 720 + 850°C; 5 — 720 + 950°C; 6 — 720 + 1000°C; 7 — 720 + 1050°C. Длительность термообработки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

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

Известно, что ионы титана в стеклах существуют в двух степенях окисления, Ti^{3+} (электронная конфигурация $3d^1$) и Ti^{4+} (электронная конфигурация $3d^0$). Ион Ti^{3+} в поле лигандов может иметь две полосы поглощения. Широкая асимметричная полоса, обусловленная переходом ${}^2T_{2g} \rightarrow E_g$ ионов Ti^{3+} в октаэдрической (O_h) симметрии в силикатных стеклах обычно находится в спектральной области от 480 до 700 nm в зависимости от силы поля лигандов и степени искажения его симметрии [8]. Поглощение с максимумом на длине волны $\sim 800 \text{ nm}$ обусловлено парами $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ [26]. Полоса, обусловленная переходом $E_g \rightarrow 2T_{2g}$ ионов Ti^{3+} в поле лигандов тетраэдрической (T_d) симметрии, расположена в области 1000 nm [27]. Полоса переноса заряда

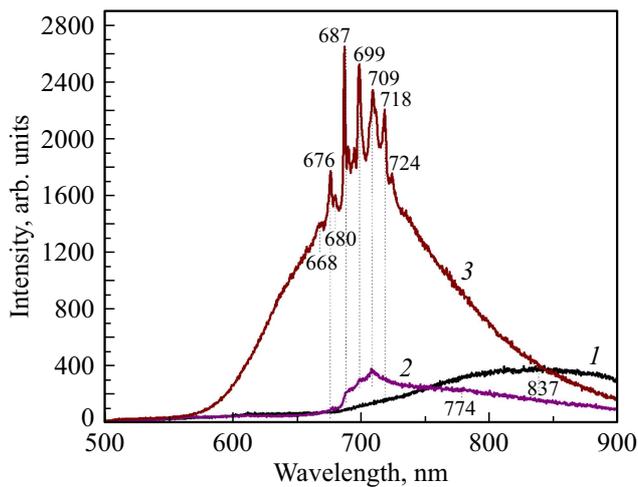


Рис. 7. Спектры люминесценции исходного стекла (1), образца, полученного термообработкой при 720 (2), при 720 и 1000°C (3). Длина волны возбуждения равна 457 nm. Время термообработки на каждой стадии 6 h.

от ионов кислорода к ионам титана Ti^{3+} (oxygen — metal charge transfer band, OMCT) O- Ti^{3+} находится в УФ области спектра при ~ 240 nm [28]. Из-за незаполненных $3d$ -орбиталей ионы Ti^{4+} не имеют $d-d$ -переходов. Полоса переноса заряда от ионов кислорода к ионам титана Ti^{4+} (oxygen — metal charge transfer band, OMCT), O- Ti^{4+} , находится в УФ области спектра при длине волны около 300 nm [29].

В различных минералах интервалентный переход $Ti^{4+}-Ti^{3+}$ (intervalence charge transfer, IVCT) приводит к появлению полосы поглощения в области ~ 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 ~ 370 до 1200 nm с максимумом при ~ 494 nm, связанная с поглощением ионов 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 предситализации 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°C на второй стадии, совпадает с положением края поглощения в спектре стекла, прошедшего предситализацию, и находится при 343 nm. Край поглощения в спектре

образца, полученного двухстадийной термообработкой с температурой 850°C на второй стадии, наблюдается при 353 nm. Повышение температуры термообработки на второй стадии до 900, 950, 1000 и 1050°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 ~ 760 nm (термообработка при 750°C) до ~ 917 nm (термообработка при 1050°C). Такая полоса может быть связана с поглощением, обусловленным ионами Ti^{3+} в октаэдрической координации (переход $T_{2g} \rightarrow E_g$), и интервалентным переносом заряда (intervalence charge transfer, IVCT) $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ [7].

Спектры люминесценции исходного стекла, образца, прошедшего предситализацию, и стеклокристаллического материала, полученного термообработкой исходного стекла при температуре 1000°C, представлены на рис. 7. Спектр люминесценции исходного стекла представляет собой широкую неструктурированную полосу с максимумом при ~ 837 nm. После термообработки при 720°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°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, наблюдаемая при термообработке исходного стекла, полученного в восстановительных условиях, аналогична таковой для ситазирующихся 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 $[Ti^{4+}O_4]^{4-}$. Таким образом, можно полагать, что доля ионов Ti^{4+} в стекле, полученном в восстановительных условиях, является преобладающей, и именно она определяет протекание процессов ликвидационного 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 лигандов (рис. 6). Возникновение наноразмерных кристаллов ганита, следы которых обнаруживаются даже в образце, термообработанном при

720°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 Å (PDF#74-1136). Ганит, кристаллизующийся при температуре термообработки 750°C, соответствует нормальной шпинели с низкой степенью инверсии [31]. Повышение температуры термообработки до 900°C приводит к заметному увеличению параметра элементарной ячейки a до величины 8.120 Å. 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 входжением 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°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 сходен со спектрами люминесценции силикатных стекол, содержащих ионы Cr^{3+} в искаженной октаэдрической симметрии в слабом поле лигандов [34]. Появление спектральных признаков ионов Cr^{3+} в кристаллах алюмоцинковой шпинели после термообработки при 720°C подтверждается данными рентгенофазового анализа о выделении небольших количеств ганита в процессе этой термообработки. В спектре люминесценции стеклокристаллического материала, полученного термообработкой при 1000°C, узкие пики на длинах волн 668, 680, 687, 689, 695, 698, 709, 718 и 724 nm находятся на фоне широкой неструктурированной полосы люминесценции с максимумом в области 700 nm, обусловленной, по видимому, ионами Ti^{3+} в наноразмерных кристаллах ганита [2] и ионами Cr^{3+} в остаточном стекле.

Выводы

Исследованы фазовые превращения в титансодержащих стеклах цинковоалюмосиликатной системы, синтезированных в восстановительных условиях. Установлено, 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 лигандов. 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 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. Streck, 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-Shafi, 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. Andreozzi, 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. Tkalčec, 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. Maćzka, 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-Grosov, 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, N.Y., 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