



Минобрнауки России
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

УГНС	04.00.00	Химия
Направление подготовки	04.04.01	Химия
Магистерская программа		Физическая химия и химия твёрдого тела
УДК 544, 538.958		
Факультет Химии веществ и материалов		
Кафедра Физической химии		

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА НА ПОЛУЧЕНИЕ СТЕПЕНИ
МАГИСТРА**

**Тема Стеклокристаллические материалы на основе нанокристаллов ганита,
допированные ионами железа: получение, структура и оптические свойства**

Студент

К.Н. Еремеев

15.06.2021

Санкт-Петербург

2021

Заведующий кафедрой
доцент, к.х.н.

С.Г. Изотова

15.06.2021

Руководитель,
доцент, к.х.н.

В.И. Попков

15.06.2021

Нормоконтролёр,
доцент, к.х.н.

Ю.П. Акулова

15.06.2021

Минобрнауки России

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ НА ПОЛУЧЕНИЕ СТЕПЕНИ
МАГИСТРА

УГНС	04.00.00	Химия
Направление подготовки	04.04.01	Химия
Магистерская программа		Физическая химия и химия твёрдого тела

Кафедра Физической химии

Магистрант Еремеев Кирилл Николаевич

Тема Стеклокристаллические материалы на основе нанокристаллов ганита, допированных ионами железа: получение, структура и оптические свойства

Утверждена приказом по институту от №372-032 от 15.04.2021

Дата выдачи задания 25.01.2021

Срок сдачи работы 15.06.2021

Цель работы: Синтез, исследование структуры и оптических свойств стеклокристаллических материалов на основе алюмоцинковой шпинели (ганита), допированных ионами железа в широком интервале концентраций.

Исходные данные:

1. Golubkov, V. V. Small-Angle X-ray Scattering and Low-Frequency Raman Scattering Study of Liquid Phase Separation and Crystallization in Titania-Containing Glasses of the ZnO-Al₂O₃-SiO₂ System / V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, V. I. Petrov, A. V. Shashkin, M. Ya. Tsenter, A. A. Zhilin, Uk Kang // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – V.351. – P. 711-721.
2. Алексеева, И. П. Особенности фазовых превращений в титаносодержащих цинковоалюмосиликатных стеклах, допированных оксидом кобальта / И. П. Алексеева, О. С. Дымшиц, В. А. Ермаков, А. А. Жилин, М. Я. Ценер // Физика и химия стекла. – 2013. – V.39. – P. 19-36.

Заведующий кафедрой
доцент, к.х.н.

15.06.2021

С.Г. Изотова

Руководитель,
доцент, к.х.н.

15.06.2021

В.И. Попков

Магистрант

15.06.2021

К.Н. Еремеев

Реферат

Работа выполнена в АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова» в рамках инициативной темы по созданию материалов для пассивных затворов лазеров, излучающих в спектральной области 2-3 мкм и посвящена синтезу и исследованию структуры и оптических свойств стеклокристаллических материалов (СКМ) на основе алюмоцинковой шпинели (ганита), допированных ионами железа в широком интервале концентраций

Выпускная квалификационная работа выполнена на 61 страницах, включает 9 таблиц, 32 рисунка, при написании использовалось 23 литературных источника.

В аналитическом обзоре рассмотрены основные положения о стеклообразном состоянии, способы получения СКМ на основе нанокристаллов ганита, фазовые превращения в СКМ системы $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$, свойства и структурные особенности ганита и поведение ионов железа в структуре шпинелей.

В экспериментальной части обоснован выбор состава и проведено описание синтеза стекол состава (мол. %) 25 ZnO, 25 Al_2O_3 , 50 SiO_2 , 9 TiO_2 в окислительных и восстановительных условиях и серии стекол состава (мол. %) 25 ZnO, 25 Al_2O_3 , 50 SiO_2 , 9 TiO_2 , допированных ионами железа различной концентрации в восстановительных условиях. Были получены прозрачные и непрозрачные СКМ, содержащие 0,0 – 2,0 мол. % железа. Исследовано влияние окислительно-восстановительных условий синтеза и увеличения содержания железа на процессы фазовых превращений, структуру и спектральные свойства титансодержащих СКМ с наноразмерными кристаллами ганита методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, электронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и дилатометрии.

Показано, что СКМ демонстрирует широкополосное (1,5-2,5 мкм) поглощение за счет ${}^5E \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ перехода ионов Fe^{2+} в тетраэдрических позициях в нанокристаллах ганита.

Разработаны прозрачные СКМ, перспективные для создания насыщающихся поглотителей лазеров, работающих в области ~2 мкм.

Ключевые слова: стеклокристаллические материалы, структура, нанокристаллы $ZnAl_2O_4$, ионы железа, параметр элементарной ячейки, спектры комбинационного рассеяния света, окислительно-восстановительные условия синтеза, спектры поглощения.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	8
1.1 Особенности стеклообразного состояния	8
1.2 Определение стеклокристаллических материалов и способы их получения	10
1.3 Фазовые превращения в стеклокристаллических материалах системы $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$	11
1.4 Структура и свойства шпинели состава $ZnAl_2O_4$	12
1.5 Ионы железа в шпинели $ZnAl_2O_4$	14
2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	15
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	16
3.1 Характеристика исходных материалов	16
3.2 Приборы и оборудование	16
3.4 Схема синтеза исходных стекол	17
3.4.1 Материалы исследования	17
3.4.2 Расчет шихты	17
3.4.3 Варка стекол	18
3.4.4 Вторичная термообработка стекол	19
3.4 Физико-химические методы исследования стекол и СКМ	20
3.4.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия	20
3.4.2 Рентгенофазовый анализ	20
3.4.3 Оптические спектры поглощения	21
3.4.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	22
3.4.5 Дилатометрия	22
3.4.6 Просвечивающая электронная микроскопия	22
3.5 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	23
3.5.1 Исследование стекол методом ДСК	23
3.5.1.1 Исходные стекла и СКМ без добавления железа	23
3.5.1.2 Исходные стекла и СКМ с добавлением железа	24
3.5.2 РФА исходных стекол и СКМ	27
3.5.2.1 Исходные стекла и СКМ без добавления железа	27
3.5.2.2 Исходные стекла и СКМ с добавлением железа	31
3.5.3 Исследование исходных стекол и СКМ методом ПЭМ	39
3.5.4 Комбинационное рассеяние света исходных стекол и СКМ	40
3.5.4.1 Исходные стекла и СКМ без добавления железа	40
3.5.4.2 Исходные стекла и СКМ с добавлением железа	42
3.5.5 Электронная спектроскопия исходных стекол и СКМ	45
3.5.5.1 Исходные стекла и СКМ без добавления железа	45
3.5.5.2 Исходные стекла и СКМ с добавлением железа	49
3.5.6 Определение коэффициента термического расширения исходных стекол и СКМ	55
4 ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	59

ВВЕДЕНИЕ

Создание и исследование новых материалов, обладающих специфическими свойствами, необходимо для научно-технического прогресса и востребовано в различных областях человеческой деятельности. Такими материалами являются стеклокристаллические материалы (СКМ), которые получают путём регулируемой кристаллизации исходных стекол специально созданных составов. Специфические свойства СКМ определяются природой, размером и количеством выделившихся кристаллов, количеством кристаллических фаз и их распределением в материале, а также составом стеклофазы.

В настоящее время актуальны и востребованы лазеры, излучающие в области около 2 мкм. Их используют в дальнометрии, медицине, при лидарном зондировании атмосферы. Эти применения требуют коротких и мощных лазерных импульсов, которые могут достигаться в режиме модуляции добротности. Использование пассивных затворов для реализации такого режима работы лазера позволяет создавать компактные, не требующие внешнего управления и энергоэффективные устройства.

В роле материала для пассивных затворов лазеров, излучающих в спектральной области ~2 мкм, были предложены монокристаллы ZnS и ZnSe допированные ионами железа [1,2,3]. Но монокристаллы сульфида и селенида цинка обладают относительно низкими механической прочностью и лучевой стойкостью, высоким термооптическим коэффициентом, а их синтез сопряжен с более трудоемким и дорогостоящим процессом в сравнение с созданием СКМ. Производство этих материалов сопряжено с экологической опасностью. Также сложно вырастить такие кристаллы большого размера и высокого оптического качества. Принимая во внимание эти недостатки, исследователями [4] была предложена алюмомагниева шпинель, $MgAl_2O_4$, в качестве матрицы для введения ионов железа. Хорошие термические и механические свойства и высокий порог лазерно-индуцированного разрушения делают эту матрицу перспективной для допирования ионами железа. В работах [5,6] была синтезирована прозрачная керамика на основе $MgAl_2O_4$ допированная ионами Fe^{2+} . Несмотря на то, что шпинели свойственна широкая вариативность заселенности тетраэдрических и октаэдрических позиций катионами переходных металлов в различном валентном состоянии и распределение катионов между этими позициями, в спектрах поглощения керамики [5,6] наблюдалось широкополосное поглощение с максимумом ~2 мкм, что свидетельствует о вхождении ионов Fe^{2+} в ее структуру в тетраэдрической координации.

Так как СКМ включает в себя полезные свойства монокристаллов за счет выделения соответствующей кристаллической фазы, то она идеально подходит для создания пассивных затворов на базе прозрачных СКМ, содержащих наноразмерные кристаллы со структурой шпинели. Такими кристаллами являются, в частности, кристаллы ганита ($ZnAl_2O_4$). Поэтому большой интерес представляют создание и исследование прозрачных СКМ на основе нанокристаллов $ZnAl_2O_4$, допированных ионами железа.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Особенности стеклообразного состояния

Как известно, в твердом состоянии вещества при обычных температуре и давлении могут иметь кристаллическое или аморфное строение. В природе наиболее распространенным является кристаллическое строение твердых веществ, для структуры которых характерен геометрически строгий порядок расположения частиц (атомов, ионов) в трехмерном пространстве. Кристаллическое состояние является стабильным при обычных условиях и характеризуется минимальной внутренней энергией. Твердые кристаллические вещества имеют четкие геометрические формы, фиксированные температуры плавления, в большинстве случаев обладают анизотропией свойств, т. е. их физические свойства (например, показатель преломления, теплопроводность, скорости растворения и роста кристаллов и др.) в различных направлениях различны. Стеклообразное состояние – это неравновесное (лабильное) состояние переохлажденной жидкости, обладающее свойствами твёрдого тела [7].

Как отмечено в монографии [7], стеклообразное состояние вещества – это аморфная разновидность твердого состояния. Стеклообразное состояние является метастабильным и характеризуется избытком внутренней энергии. Пространственное расположение частиц вещества, находящегося в стеклообразном состоянии, является неупорядоченным, что подтверждают данные рентгеноструктурных исследований. Согласно законам химической термодинамики, переход веществ из стеклообразного в кристаллическое состояние должен осуществляться самопроизвольно, однако высокая вязкость твердых веществ делает невозможным поступательное движение частиц, направленное на перестройку структуры. В твердых телах частицы совершают только колебательные движения относительно положения равновесия.

Существует две наиболее признанные гипотезы строения стекла, а именно, гипотеза непрерывной беспорядочной сетки стекла и кристаллитная гипотеза строения стекла.

Гипотезу беспорядочной сетки выдвинул в 30-х гг. XX в. американский кристаллограф В. Х. Захариасен [8]. По его мнению, в стекле существует ближний порядок, образованный такого же типа полиэдрами, какие существуют в кристаллах того же состава. Однако он не подчёркивал наличия какой-либо упорядоченности за пределами структурного полиэдра, поэтому его гипотезу назвали гипотезой беспорядочной сетки. Образование стекла, по Захариасену, возможно, когда структурные полиэдры соединяются вершинами, но не гранями или рёбрами. Так возникает возможность постепенного исчезновения дальнего порядка, поскольку это позволяют искаженные валентные углы Si–O–Si. Для образования таких сетчатых структур координационное число центрального атома структурного полиэдра не может быть больше четырёх. В противном случае полиэдры будут сочленяться общими гранями и (или) рёбрами и мостиковые связи не образуются, структура является чрезвычайно жесткой. В стеклах сложного состава между кислородными полиэдрами существуют пустоты, в которых случайным образом распределены катионы-модификаторы. С ростом концентрации модификаторов увеличивается число разрывов связей между тетраэдрами, что в итоге может привести к появлению структуры, состоящей из полностью разобщенных тетраэдров. Это вызывает уменьшение вязкости, химической стойкости и температуры размягчения стекла. Катионы-модификаторы распределяются в сетке стекла случайным образом. В настоящее время экспериментально доказано, что катионы-модификаторы склонны сегрегировать. Следует отметить, что в большинстве случаев структура оксидных стекол не описывается законам стеклообразования по Захариасену.

Кристаллитную гипотезу выдвинул А.А. Лебедев [7] в начале 20-х гг. XX в.. Основой для этой гипотезы послужили результаты исследования свойств натриевосиликатных стекол при термическом воздействии. В процессе изучения зависимости показателя преломления стекол от температуры Лебедев показал, что изменение показателя преломления при переходе от закаленного силикатного стекла к отожженному нельзя объяснить только внутренними напряжениями, образовавшимися при закалке. В отличие от традиционного для того времени представления о стекле как о переохлажденной полностью аморфной жидкости Лебедев предложил гипотезу, согласно которой стекло содержит геометрически упорядоченные области размером 15–25 Å, которые проявляют себя при термообработке, изменяя тем самым некоторые свойства стекла. Такие области Лебедев назвал кристаллитами. При рассмотрении строения стекла с точки зрения кристаллитной гипотезы можно говорить о том, что структура стекла представляет собой микрокристаллические области определенного химического состава,

разделенные аморфной структурой. Главное значение этой гипотезы состоит в том, что она отмечает неоднородное, микрогетерогенное строение стекла.

Накопление знаний в области технологии ситаллов позволило укрепить позиции кристаллитной гипотезы. В результате было получено экспериментальное подтверждение микрогетерогенной структуры сложных стекол. При помощи спектральных, рентгеновских и других методов исследования показано, что эта гипотеза позволяет объяснить многие явления, наблюдаемые в процессе образования ситаллов.

Современное представление о стеклообразном состоянии говорит о том, что в многокомпонентных стеклах существуют группировки постоянного состава, в соответствии с которым структура расплавов и стекол представляется состоящей из структурно-химических группировок, подобных, но несколько искаженных по отношению к имеющимся в соответствующих кристаллах. Это наряду с результатами исследований структурно чувствительными методами позволило академику М.М. Шульцу совместно с сотрудниками на основе исследования термодинамических свойств стекол и расплавов рассчитать количественные соотношения этих структурно-химических группировок [9]. Эти же подходы были в дальнейшем развиты при описании структуры и свойств различных стекол сложных составов.

1.2 Определение стеклокристаллических материалов и способы их получения

СКМ — это неметаллические, неорганические поликристаллические материалы, получаемые путем контролируемого зародышеобразования и кристаллизации стекол специальных составов [10]. СКМ получают путем плавления шихты выбранного состава, как правило, с добавкой нуклеатора. В качестве нуклеаторов, обуславливающих выделение в материале при последующей термообработке (ТО) центров кристаллизации и создающих тем самым условия для образования нанокристаллической структуры СКМ, могут быть использованы металлы ряда Au, Ag, Cu, Pt, Pd и оксиды металлов, такие как P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 . Наиболее используемыми нуклеаторами являются TiO_2 , ZrO_2 , смеси TiO_2 - ZrO_2 . Меняя температуру и время ТО, можно регулировать размеры и состав выделяющихся кристаллов и, соответственно, свойства материала. Нуклеаторы объемной кристаллизации участвуют в формировании стекла и при повторном нагреве способствуют его фазовому разделению [11].

1.3 Фазовые превращения в стеклокристаллических материалах системы ZnO-Al₂O₃-SiO₂

В зависимости от соотношения компонентов в системе ZnO-Al₂O₃-SiO₂ образуются различные основные кристаллические фазы (рисунок 2). Наибольший интерес представляет СКМ на основе наноразмерных кристаллов ганита, ZnAl₂O₄. СКМ на основе ZnAl₂O₄ оказалась пригодной для использования в лазерных системах, работающих в безопасном для глаз диапазоне длин волн [12]. Помимо превосходной термо- и жаростойкости, СКМ на основе ганита имеют высокую прочность и относительно низкий коэффициент теплового расширения ($45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$). Кроме того, если ZnO и Al₂O₃ полностью расходуется на образования ганита, остаточная стеклофаза приближается по составу к кварцевому стеклу, что приводит к уменьшению количества немостиковых атомов кислорода и делает СКМ термостабильными, термо- и химически стойкими и улучшает их механические свойства. [11]. Если доля SiO₂ в исходном стекле меньше 40%, СКМ становятся непрозрачными из-за повышенного количества ганита. Если доля Al₂O₃ меньше 14%, количество кристаллизующегося ганита будет низким, а если оно больше 28%, смесь будет трудно плавиться, а стекло будет нестабильным [13].

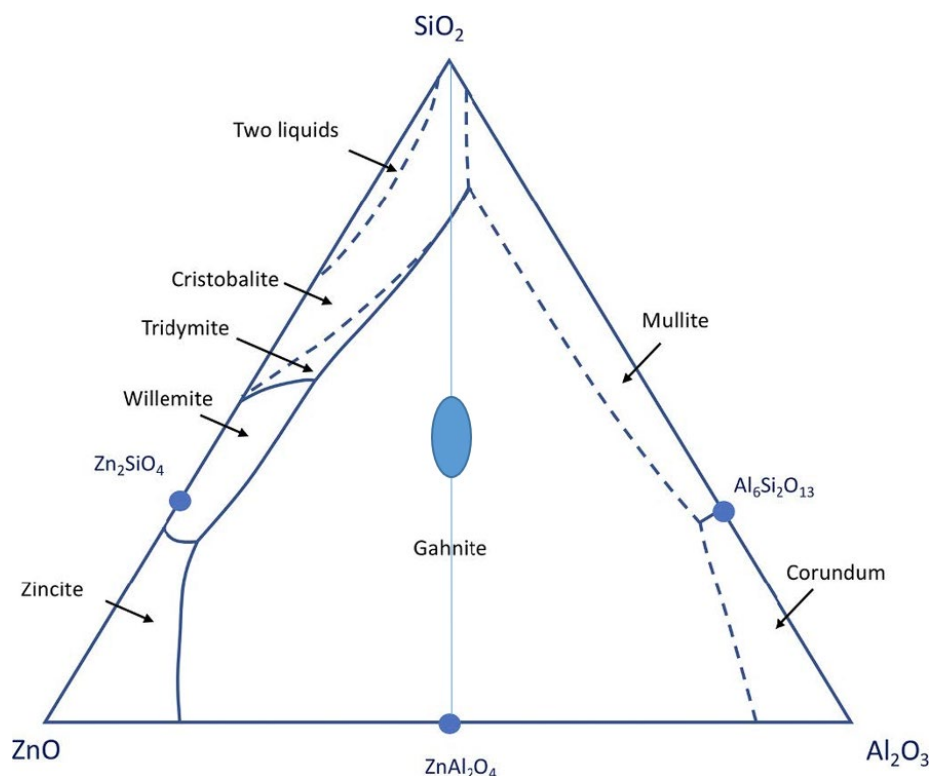


Рисунок 1 – Трехкомпонентная фазовая диаграмма ZnO-Al₂O₃-SiO₂ (данные [14]) На рисунке отмечена область образования прозрачных СКМ на основе ганита

Прозрачные СКМ на основе ZnAl₂O₄ могут быть получены из стекол системы ZnO-Al₂O₃-SiO₂ с TiO₂, а также со смесью с TiO₂ + ZrO₂ в качестве нуклеатора объемной

кристаллизации. Исследователями было установлено [15,16], что в стеклах определенных составов системы $ZnO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ присутствует трехфазная несмешиваемость. После низкотемпературной термической обработки сосуществуют три аморфные фазы – цинковоалюмосиликатная, цинковоалюмотитанатная и остаточная высокосиликатная стеклофаза. Увеличение температуры ТО приводит к обеднению остаточной стеклофазы TiO_2 , Al_2O_3 и ZnO . Из цинковоалюмосиликатной фазы кристаллизуется $ZnAl_2O_4$, а из цинковоалюмотитанатной фазы кристаллизуется кристаллическая фаза TiO_2 – рутил, после ТО при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Из остаточной стеклофазы кристаллизуется кристобалит (SiO_2) после термической обработки при температуре около $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

1.4 Структура и свойства шпинели состава $ZnAl_2O_4$

Оксидные шпинели, к которым относится $ZnAl_2O_4$, содержащие катионы A^{2+} и B^{3+} , описываются общей формулой ${}^{IV}[A_{1-\delta}B_\delta] {}^{VI}[B_{2-\delta}A_\delta]O_4$, где ${}^{IV}[]$ и ${}^{VI}[]$ – тетраэдрические и октаэдрические позиции, соответственно; δ – параметр инверсности, показывающий долю тетраэдрических узлов (T_d), занятых ионами B^{3+} , то есть, степень инверсности шпинели. Элементарная ячейка шпинели кубическая гранецентрированная, она состоит из 8 формульных единиц, содержит 32 аниона кислорода, расположенных в кубической плотноупакованной решетке с 64 тетраэдрическими и 32 октаэдрическими пустотами на ячейку и принадлежат к пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Когда 8 ионов A^{2+} занимают $1/8$ всех T_d , а 16 ионов B^{3+} занимают половину всех октаэдрических узлов (O_h) (рисунок 2), такую шпинель называют «нормальной» ($\delta = 0$). В «обратной, инверсной» ($\delta = 1$) шпинели половина ионов B^{3+} находится в узлах T_d ; другая половина B^{3+} и все ионы A^{2+} распределены между узлами O_h . Несмотря на обманчиво простую структуру, многие шпинели демонстрируют сложный структурный беспорядок, который имеет важные последствия для их физических свойств. Все распределения, попадающие между этими двумя случаями, могут быть реализованы. Структура таких шпинелей характеризуется параметром инверсности, величина которого имеет значения в интервале от 0 до 1.

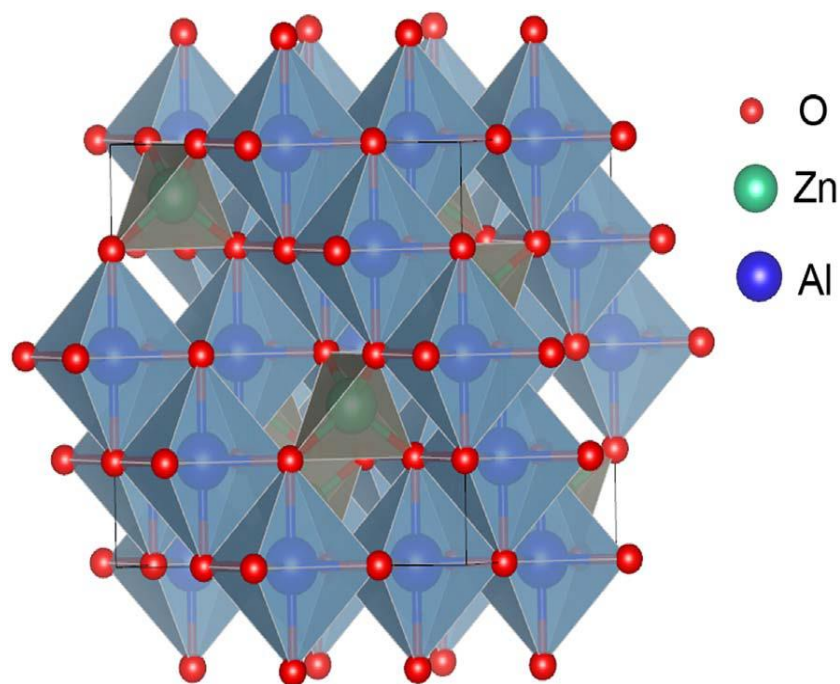


Рисунок 2 – Кристаллическая структура нормальной оксидной шпинели $Zn^{2+}(Al^{3+})_2(O^{2-})_4$
[17]

Кристаллы $ZnAl_2O_4$ имеют параметр решетки a равный 8,086 Å и длину связи катион-анион в тетраэдрических узлах 1,95 Å.

Ганит, $ZnAl_2O_4$, привлек большое внимание благодаря своим оптическим, электронным, каталитическим, диэлектрическим свойствам. Ганит также является подходящей матрицей для допирования ионами переходных металлов. Допированный ионами никеля и кобальта, он широко используется в качестве синего и зелено-голубого пигмента. Ганит-содержащие материалы, допированные ионами переходных металлов, могут применяться для создания широкополосных спектральных усилителей, активных элементов и пассивных затворов для лазеров различных спектральных диапазонов.

1.5 Ионы железа в шпинели ZnAl₂O₄

Ионы Fe²⁺, внедренные в материалы II-IV групп, такие как ZnS и ZnSe, известны своим интенсивным и широкополосным поглощением и излучением в средней инфракрасной области, происходящим благодаря переходам ⁵E → ⁵T₂ (⁵D) (рисунок 3) ионов Fe²⁺ в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии (T_d). Например, для Fe²⁺: ZnSe максимальное поглощение наблюдается на длине волны 3,1 мкм, а полоса излучения имеет максимум при 4,35 мкм. Это делает халькогениды с примесью Fe²⁺ подходящими для лазерных усиливающих сред [1,2,3], работающих в этом спектральном диапазоне, с множеством применений в газоанализаторах, молекулярной спектроскопии, дальнометрии и медицине. Но из-за таких недостатков как: относительно низкая твердость, низкий порог лазерно-индуцированного разрушения, высокий термооптический коэффициент халькогенидов, отсутствие эффективной лазерной накачки на длине волны 3,1 мкм и экологическая опасность при производстве, кажется разумным найти другие матрицы для допирования ионами Fe²⁺.

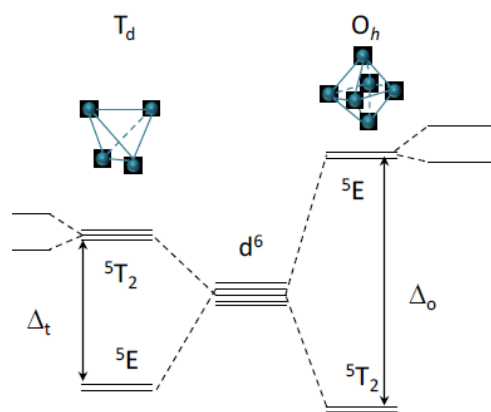


Рисунок 3 – Диаграмма уровней энергии ионов Fe²⁺ в тетраэдрических и октаэдрических позициях

Одним из возможных кандидатов являются шпинели различного состава. Например, получен ганит, допированный такими ионами переходных металлов, как Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Fe³⁺ [17-20]. Когда ZnAl₂O₄ допирован ионами Co²⁺, входящими преимущественно в узлы T_d, материалы на его основе можно использовать в качестве пассивных затворов лазеров, работающих на длине волны излучения ~1,54 мкм [18]. Прозрачные СКМ на основе MgAl₂O₄ [19,20], монокристаллы и прозрачная керамика на основе ZnAl₂O₄ [17], допированные ионами Fe²⁺, демонстрируют интенсивное и широкополосное поглощение в области 2-3 мкм, обусловленное переходом ⁵E → ⁵T₂ (⁵D) ионов Fe²⁺ в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии (T_d).

2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью данной выпускной квалификационной работы на получение степени магистра является получение, исследование структуры и оптических свойств СКМ на основе нанокристаллов $ZnAl_2O_4$, содержащих диоксид титана в качестве нуклеатора объемной кристаллизации и допированных ионами железа.

Поставлены следующие задачи:

1. осуществить синтез стекол состава (мол. %) 25 ZnO, 25 Al₂O₃, 50 SiO₂, 9TiO₂ в окислительных и восстановительных условиях без добавления ионов железа;
2. осуществить синтез серии стекол состава (мол. %) 25 ZnO, 25 Al₂O₃, 50 SiO₂, 9TiO₂, допированных ионами железа различной концентрации (0,2 – 2,0 мол. %) в восстановительных условиях;
3. получить СКМ путем вторичной термообработки (ТО) синтезированных стекол по двухстадийным режимам с первой стадией при 720 °С и второй стадией в интервале температур 750 – 1200 °С с выдержкой на каждой стадии 6 ч;
4. провести исследование и анализ структуры, фазовых превращений и оптических свойств исходных стекол и СКМ без добавки ионов железа и с добавлением ионов железа.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика исходных материалов

Используемые реактивы для синтеза исходных стекол:

ZnO – оксид цинка, ГОСТ 10262-73; Al₂O₃ – оксид алюминия (III), ЧДА; SiO₂ диоксид кремния, ЧДА; TiO₂ – диоксид титана, ЧДА; As₂O₃ – диоксид мышьяка (III), ЧДА; Fe – железо карбонильное, марка Р-20, ГОСТ 13610-79.

3.2 Приборы и оборудование

При выполнении выпускной квалификационной работы использовались следующие приборы и оборудование для приготовления и исследования исходных стекол и СКМ. Оборудование для приготовления образцов:

- фарфоровый барабан с корундовыми шарами;
- весы аналитические полуавтоматические ВЛ-3144, цена деления 0,001 г;
- нагревательная панель для сушки шихты;
- лабораторная стекловаренная печь производства фирмы Classic, Чехия, с нагревателями из силицида молибдена, обеспечивающая синтез стекол при температуре до 1700 °С;
- тигли из кварцевой керамики объемом 300 мл;
- мешалки из кварцевой керамики, являющиеся комплектующими к тиглям;
- муфельные печи ТО фирмы Nabertherm.

Приборы для исследования исходных стекол и СКМ:

- дифференциальный сканирующий калориметр марки Netzsch STA 449 F3 Jupiter с рабочим интервалом температур T = 20-1500 °С;
- дифрактометр Shimadzu 6000, излучение Cu K α с Ni фильтром;
- спектрофотометр Shimadzu UV-3600, измерения в интервале длин волн 190-3300 нм;
- конфокальный InVia рамановский микроскоп Renishaw с объективом Leica \times 50 и режекторным фильтром;
- весы аналитические полуавтоматические АДВ-200, цена деления 10⁻⁴ г;
- дилатометр Linseis L75VS1000.
- микроскоп JEOL TEM-1011.

3.4 Схема синтеза исходных стекол

Синтез стекла и получение СКМ осуществились в АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова»

3.4.1 Материалы исследования

В рамках данной ВКР для синтеза СКМ на основе нанокристаллов $ZnAl_2O_4$ было выбрано ситаллизирующееся стекло состава (мол. %) 25 ZnO, 25 Al_2O_3 , 50 SiO_2 с 9 мол. % TiO_2 в качестве нуклеатора объёмной кристаллизации [16] и допировано ионами железа в интервале концентраций 0,2 до 2 мол. %. Для выявления влияния введения ионов железа на фазовый состав СКМ и для выделения спектральных признаков ионов железа на фоне поглощения света ионами титана были синтезированы также стекла, не содержащие ионов железа. Они были сварены в окислительных (ZAS_{ox}) и в восстановительных (ZAS_{red}) условиях. Для их синтеза были рассчитаны и составлены шихты.

3.4.2 Расчет шихты

Расчет шихты производился по следующим формулам для каждого компонента:

$$ZnO(\text{ мас. \%}) = \frac{25}{109} \cdot 100\% = 22,94, \quad (1)$$

$$ZnO = \frac{81,38 \cdot 22,94}{100} = 18,17, \quad (2)$$

$$m(ZnO \text{ на } 100\text{г}) = \left(\frac{18,17}{76,2}\right) \cdot 100 = 24,49 \text{ г}, \quad (3)$$

$$m(ZnO \text{ на } 400\text{г}) = 24,49 \cdot 4 = 97,97 \text{ г}. \quad (4)$$

Полученные значения для каждого компонента приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчет шихты для варки 400 г стекла состава 9ZAS без добавления железа в восстановительных условиях

Соединения	мол. %	M, g/mol	на 100 %	на 100 г		на 400 г
SiO_2	50	60,08	45,87	27,56	36,17	144,66
Al_2O_3	25	101,96	22,94	23,39	30,69	122,75
ZnO	25	81,38	22,94	18,67	24,49	97,97
TiO_2	9	79,86	8,26	6,59	8,65	34,61
Σ	109			76,2	100	400

Аналогично производился расчет шихты для варки стекла в окислительных условиях. Для создания окислительной атмосферы в шихту был добавлен As_2O_3 . Так как As_2O_3 добавлялся сверх 100% к основному составу, то для синтеза стекла в окислительных условиях можно взять рассчитанный состав из таблицы 1.

Таким же образом производился расчет шихты с добавлением железа в интервале концентраций 0,2 до 2 мол. %.

Таблица 2 – Расчет шихты для варки 400 г стекла состава 9ZAS с добавления железа

Соединения	мол. %	M, g/mol	на 100 %	на 100 г		на 400 г
SiO_2	50	60,08	45,79	27,51	36,12	144,47
Al_2O_3	25	101,96	22,89	23,34	30,65	122,59
ZnO	25	81,38	22,89	18,63	24,46	97,84
TiO_2	9	79,86	8,24	6,58	8,64	34,57
Fe	0,2	56	0,18	0,1	0,13	0,54
Σ	109,2			76,17	100	400

3.4.3 Варка стекол

После расчета составов стекол и взвешивания исходных компонентов были приготовлены шихты семи составов, а из шихт были приготовлены шликеры. Для приготовления шликера шихта была смешана с дистиллированной водой, тщательно перемешана в фарфоровом барабане с корундовыми шарами и затем высушена при температуре 100 °С. До начала варки стекол тигель из кварцевой керамики объемом 300 мл был помещен в стекловаренную печь при температуре 1450 °С для его кристобалитизации. Затем температура в печи была повышена до 1580 °С. Далее приготовленная шихта равными порциями была засыпана в тигель. Добавление каждой порции осуществлялось после полного расплавления предыдущей порции. Спустя час после начала выдержки расплава в расплав стекла опускалась мешалка из кварцевой керамики. Перемешивание осуществлялось со скоростью 40 об/мин в течение 1 часа. Затем стекло было выдержано при той же температуре в течение часа для осветления (удаления газов из расплава). Стекло вырабатывалось отливом на металлическую плиту. Стекла после отлива были помещены в печь отжига (муфель), нагретую до температуры 620 °С для снятия напряжений в стекле. Затем муфель был отключен, и стекла остывали инерционно (вместе с муфелем). Синтез допированных железом стекол имел следующую особенность: он осуществлялся по той же схеме в восстановительных условиях, но порошок железа был отдельно растерт и смешан с

предпоследней порцией шихты. Все синтезированные исходные стекла были прозрачными и не имели непровара.

Стекла, не содержащие ионов железа, были окрашены в бледно-желтый (окислительные условия синтеза) или бледно-серый (восстановительные условия синтеза) цвет; цвет стекол, допированных железом, изменялся от желто-коричневого (с содержанием 0,2 мол. % железа) до черного (с 2,0 мол. % железа).

Остывшие до комнатной температуры образцы были вынуты из муфеля и разрезаны алмазной пилой на необходимое количество образцов для последующих вторичной ТО и исследований.

3.4.4 Вторичная термообработка стекол

Исходные стекла термообрабатывались в камерных печах фирмы Nabertherm при температуре 720 °С с выдержкой 6 часов и по двухстадийному режиму при температуре 720 °С на первой стадии и в интервале температур 750 – 1200 °С на второй стадии с выдержкой 6 часов на каждой стадии. ТО необходима для проведения направленной кристаллизации для образования СКМ. В интервале температур 720 – 1050 °С образцы сохраняли прозрачность, а в интервале температур 1100 – 1200 °С образцы начинали опалесцировать и затем теряли прозрачность, рисунок 4 (а) – полученных в восстановительных условиях и (б) – фотографии образцов, полученных в окислительных условиях.

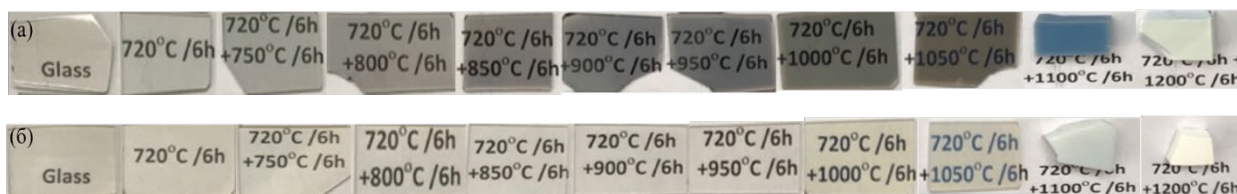


Рисунок 4 – Фотографии образцов стекол и СКМ

Стекла без добавления железа, полученные в восстановительных условиях, были окрашены в серый цвет. Образцы, полученные в результате ТО в интервале температур от 720 до 1050 °С с шагом в 50 °С, как отмечено выше, сохраняли прозрачность, серая окраска усиливалась. Образцы, полученные в результате ТО в интервале температур от 1100 до 1200 °С, становились непрозрачными, их цвет изменялся от синего до белого, рисунок 4 (а). Стекла, полученные в окислительных условиях, были окрашены в светло-желтый цвет. Желтая окраска образцов усиливалась с ростом температуры ТО в интервале 720 – 1050 °С, и образцы сохраняли прозрачность. Окраска образцов, полученных ТО в интервале температур от 1100 до 1200 °С, изменялась от светло-серой до белой, рисунок 4 (б).

Стекла с добавлением 0,2 – 2,0 мол. % железа после ТО в интервале температур от 750 до 1050 °С сохраняли способность к пропусканию света, а интенсивность их окраски усиливалась. Образцы, полученные ТО в интервале температур от 1100 до 1200 °С, становятся непрозрачными, рисунок 5 (а) – допированных 0,2 мол. % железа и (б) – допированных 2,0 мол. % железа.

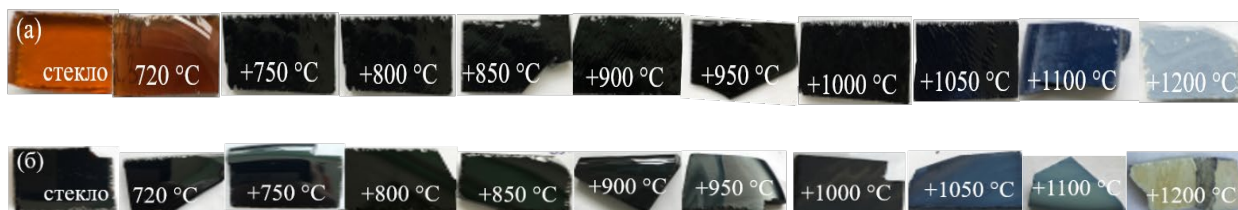


Рисунок 5 – Фотографии образцов стекол и СКМ

3.4 Физико-химические методы исследования стекол и СКМ

Исследование образцов методами дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом, электронной спектроскопии и дилатометрии проводилось в АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова». Спектроскопия комбинационного рассеяния света образцов проводилась в Университете ИТМО. Просвечивающая электронная микроскопия образцов осуществлялась в CIMAP, CNRS, Université de Caen Normandie, Кан, Франция.

3.4.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для изучения тепловых эффектов, происходящих в исходных стеклах и в стеклах, прошедших предситализацию при температуре 720 °С в течение 6 ч, использовался дифференциальный сканирующий калориметр марки Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Масса образцов составляла ~15 мг. Съёмка кривых производилась в температурном интервале $T = 20-1200$ °С со скоростью 10 °С в минуту. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии были получены для исходных стекол и стекол, прошедших предситализацию. Температура стеклования, температура начала кристаллизации, и температура максимума кристаллизации определялась в программном обеспечении Proteus с ошибкой ± 1 °С.

3.4.2 Рентгенофазовый анализ

Съёмка рентгеновских дифрактограмм производилась на дифрактометре Shimadzu 6000, излучение Cu K α с Ni фильтром в диапазоне углов $2\theta = 10 - 80^\circ$, с шагом $0,02^\circ$ и со скоростью 2° в минуту. Дифрактограммы снимались для всех образцов.

Размеры кристаллов $ZnAl_2O_4$ определялись по линии (440) $2\theta = 65,5^\circ$ по формуле Шеррера [21]:

$$D_{PFA} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos \theta}, \quad (5)$$

где D_{PFA} – средний размер кристаллов (в Å);

K – безразмерный коэффициент формы частиц ($K \approx 1$);

λ – длина волны рентгеновского излучения;

β – ширина рефлекса на полувысоте в радианах;

θ – угол дифракции, ° (брэгговский угол).

Ошибка определения среднего размера нанокристаллов зависит от их размеров и составляет 5 – 35%.

Параметры a элементарной ячейки $ZnAl_2O_4$ определялись по линии с индексом (440) $2\theta = 65,5^\circ$ по формуле:

$$a = d_{(440)} \cdot \sqrt{32}, \quad (6)$$

где a – параметр элементарной ячейки $ZnAl_2O_4$, Å;

$d_{(440)}$ – межплоскостное расстояние.

Ошибка определения параметров составляет ± 0.003 Å.

3.4.3 Оптические спектры поглощения

Спектры поглощения исходных и термообработанных стекол были записаны на спектрофотометре Shimadzu 3600 в спектральном диапазоне 250 – 3300 нм с шагом 1 нм. В качестве образцов использовались плоскопараллельные полированные пластины размером 25x15 мм толщиной 1 мм. Коэффициент поглощения определялся по формуле

$$\alpha_\lambda = 10 \cdot 2,3 \cdot \frac{(D_\lambda - \Delta)}{l} \quad (6)$$

где α_λ – натуральный коэффициент поглощения на длине волны λ , см^{-1} ;

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, см.

Величина Δ определялась экспериментально как потери света в исходном стекле в спектральной области, в которой отсутствует поглощение света центрами окраски (была выбрана длина волны 2400 нм) и использовалась для расчета коэффициента поглощения исходного и термообработанных стекол. Для характеристики положения края поглощения была выбрана длина волны, соответствующая коэффициенту поглощения 23 см^{-1} .

3.4.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) исходных стекол и СКМ были записаны при комнатной температуре на спектрометре микро-КРС InVia Renishaw в геометрии обратного рассеяния света с использованием режекторного фильтра. Запись спектров КРС произведена с 30 накоплениями сигнала. Спектры КРС возбуждались излучением Ar^+ лазера на длине волны 514 нм.

В связи с тем, что в ходе записи спектров КРС образцов с 0,2 и 2,0 мол. % железа было обнаружено увеличение интенсивности линий при увеличении температуры ТО, для наглядности эти интенсивности были пропорционально уменьшены. Таким образом, возможно сопоставлять только положение пиков в спектрах КРС этих образцов, полученных при различных температурах ТО, но не их интенсивности.

3.4.5 Дилатометрия

Коэффициент термического расширения (КТР) был получен на дилатометре фирмы Linseis L75VS1000. Измерения зависимости удлинения образца от температуры нагрева производились на специально изготовленных прямоугольных образцах длиной от 40 до 50 мм с квадратным сечением 4×4 или 5×5 мм. Нагрев образца происходил в температурной камере прибора до температуры $330 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $5^\circ/\text{мин}$. КТР рассчитывался в программном обеспечении прибора. Величина КТР была определена для исходных стекол составов ZAS_{red} , ZAS_{ox} и стекла с 2,0 мол. % железа, а также этих стекол, прошедших предситализацию, и СКМ, полученных ТО этих стекол в температурном интервале $950 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) производилась на микроскопе JEOL TEM-1011 с точечным разрешением 0.4 нм и ускоряющим напряжением 100 кВ для исходных стекол и СКМ, полученных ТО при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, состава ZAS_{red} , ZAS_{ox} и стекла с 1,0 мол. % железа. Образцы измельчались и диспергировались в этаноле. Полученный раствор был нанесен на ПЭМ-сетку.

3.5 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.5.1 Исследование стекол методом ДСК

3.5.1.1 Исходные стекла и СКМ без добавления железа

На рисунке 6 (а, б) представлены кривые ДСК исходных стекол, не содержащих ионов железа и полученных в восстановительных и окислительных условиях, и образцов этих стекол, прошедших предситализацию при 720 °С в течение 6 часов. Кривые ДСК исходных стекол близки между собой, на каждой кривой наблюдается один интенсивный и узкий экзотермический пик. Из кривой ДСК исходного стекла, полученного в восстановительных условиях, рисунок 6 (а), таблица 1, видно, что температура стеклования равна $T_g = 698$ °С, температура начала кристаллизации $T_{on} = 820$ °С, а температура максимума кристаллизации равна $T_{max} = 839$ °С. Наблюдается небольшой экзотермический пик с температурой максимума кристаллизации $T_{max} = 950$ °С. Из кривых ДСК исходного стекла, синтезированного в окислительных условиях, рисунок 6 (б), таблица 1, видно, что $T_g = 699$ °С, $T_{on} = 822$ °С, $T_{max} = 844$ °С. При сравнении кривых ДСК исходных стекол, синтезированных в восстановительных и окислительных условиях, видно, что температуры стеклования T_g и температуры максимума кристаллизации T_{max} в пределах ошибки определения не отличаются. Кривые ДСК образцов, полученных ТО при температуре 720 °С в течение 6 часов, также похожи между собой и демонстрируют один экзотермический пик, однако температура начала кристаллизации и форма пика заметно отличается от формы пика на кривых ДСК образцов, не прошедших предситализацию. Из кривых ДСК стекла, полученного в восстановительных условиях и прошедшего предситализацию, видно, что $T_g = 701$ °С, $T_{on} = 764$ °С и $T_{max} = 806$ °С. Для стекла, полученного в окислительных условиях и прошедшего предситализацию и видно, что $T_g = 704$ °С, $T_{on} = 764$ °С и $T_{max} = 800$ °С. На рисунке 6 (а) – стекло состава ZAS_{red} (б) – стекло состава ZAS_{ox} .

На рисунке 6 (а) – кривые ДСК исходного стекла, не содержащих ионов железа и полученных в восстановительных условиях, и стекло, прошедшее предситализацию при 720 °С в течение 6 часов, и (б) – кривые ДСК исходного стекла, не содержащих ионов железа и полученных в окислительных условиях, и стекло, прошедшее предситализацию при 720 °С в течение 6 часов, и стекол, прошедших предситализацию при 720 °С в течение 6 часов.

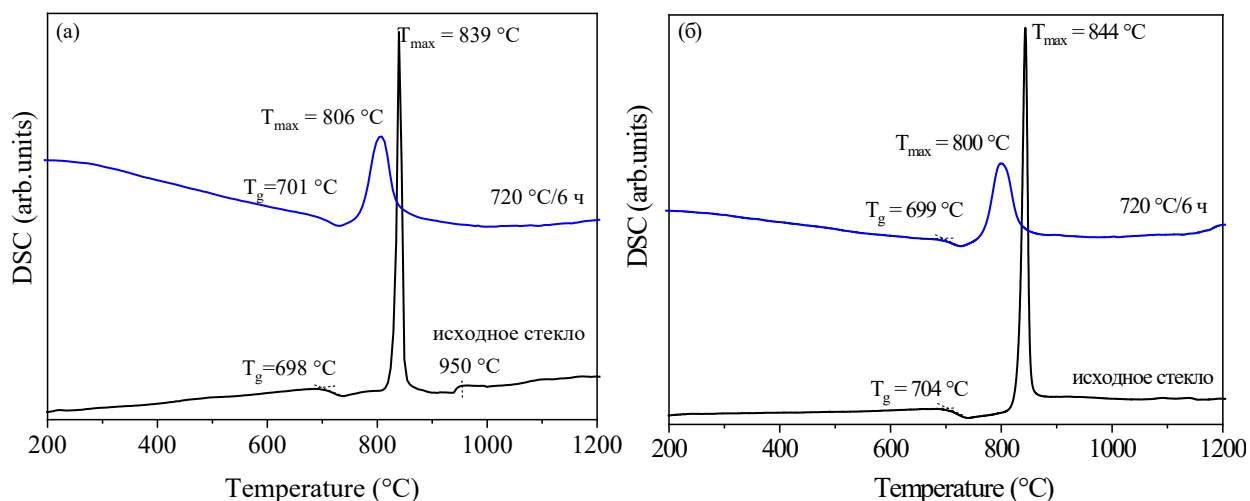


Рисунок 6 – Кривые ДСК образцов

Таблица 3 – Характеристические температуры по данным ДСК для исходных стекол, полученных в восстановительных и окислительных условиях, и этих стекол, прошедших предситализацию

Режим термообработки	ZAS _{red}			ZAS _{ox}		
	T _g , °C	T _{on} , °C	T _{max} , °C	T _g , °C	T _{on} , °C	T _{max} , °C
Исходное стекло	698	820	839	699	822	844
720 °C/6 ч	701	764	806	704	764	800

При сравнении характеристических температур для стекол, прошедших предситализацию, видно, что и для них T_g , T_{on} и T_{max} отличаются незначительно. Разница в кинетике кристаллизации образцов, не прошедших и прошедших предситализацию, проявляется в величинах температур начала и максимума кристаллизации, при этом предситализация не оказывает влияния на температуру стеклования. Из таблицы 3 видно, что разница между T_g и T_{on} для стекол, не прошедших предситализацию и прошедших предситализацию, состава ZAS_{red} равна 122 °C и 63 °C соответственно. Для стекол не прошедших предситализацию и прошедших предситализацию, состава ZAS_{ox} эта разница равна 121 °C и 60 °C соответственно.

3.5.1.2 Исходные стекла и СКМ с добавлением железа

На рисунках 7 представлены кривые ДСК (а) – исходных стекол и (б) – стекло, допированных ионами железа в интервале концентраций 0,2 – 2,0 мол. % и прошедших предситализацию.

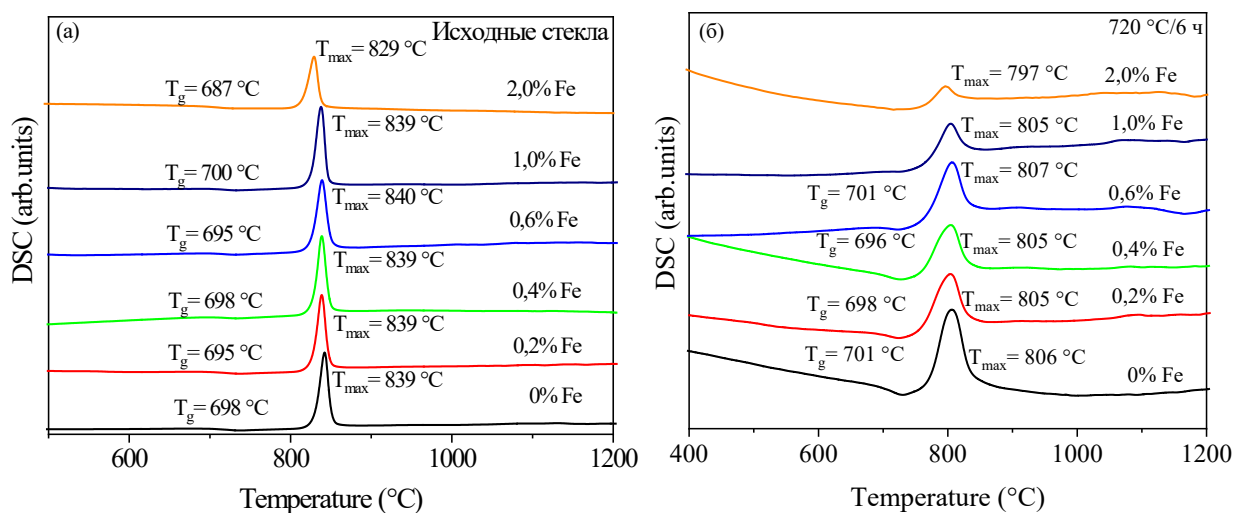


Рисунок 7 – Кривые ДСК образцов

Вид кривых ДСК исходных стекол подобен, на каждой кривой наблюдается один интенсивный и узкий экзотермический пик. Из рисунка 7 (а) и таблицы 4 видно, что T_g и T_{max} стекол допированных 0,2 – 1,0 мол. % железа, незначительно отличаются от T_g и T_{max} недопированного стекла. Однако, T_g и T_{max} стекла, содержащего 2,0 мол. % железа, значительно отличаются от T_g и T_{max} остальных стекол (таблица 4). Из анализа кривых ДСК стекол, допированных железом в интервале концентраций 0,2 – 1,0 мол. %, можно сделать вывод, что увеличение содержания железа в исходных стеклах в указанных пределах не приводят к изменению температуры стеклования и температуры максимума кристаллизации.

Согласно данным таблицы 4, более информативным параметром для оценки влияния концентрации ионов железа на кристаллизацию ганита является температура начала кристаллизации, T_{on} . Для стекол, содержащих 0,2 и 0,4 мол. % железа, величина T_{on} близка (817 и 818 °C, соответственно) и лишь незначительно меньше, чем T_{on} для стекла, не содержащего железа (820 °C). С увеличением содержания железа до 0,6 мол. % T_{on} резко падает и становится равной 808 °C, а при дальнейшем увеличении содержания железа до 2,0 мол. % T_{on} постепенно уменьшается до величины $T_{on} = 802$ °C (таблица 4). Из вида кривой ДСК стекла, содержащего 2,0 мол. % железа, видно, что и форма экзотермического пика изменилась, рисунок 7 (а).

Таблица 4 – Характеристические температуры по данным ДСК для исходных стекол, допированных ионами железа

Содержание железа, мол. %	T_g , °C	T_{on} , °C	T_{max} , °C
0,0	698	820	839
0,2	695	817	839
0,4	698	818	839
0,6	695	808	839
1,0	700	804	839
2,0	687	802	829

Сравнение вида кривых ДСК образцов, прошедших предситализацию, показало, что величина экзотермического пика заметно уменьшается с увеличением содержания железа в стекле (исключение представляет только кривая ДСК образца, содержащего 0,6 мол. % железа. Обращает на себя внимание особое поведение T_g , которая не обнаруживается на кривых ДСК образцов с 1,0 и 2,0 мол. % железа (по крайней мере в том интервале температур, в котором она обнаруживается для образцов с меньшим содержанием железа). Как и в случае исходных стекол, T_{max} минимальна для образца с содержанием 2,0 мол. % железа.

Таблица 5 – Характеристические температуры по данным ДСК для исходных стекол, допированных ионами железа и прошедших предситализацию при 720 °C в течение 6 ч

Содержание железа, мол. %	T_g , °C	T_{on} , °C	T_{max} , °C
0,0	701	766	806
0,2	698	753	805
0,4	696	758	804
0,6	688	758	806
1,0	-	758	805
2,0	-	758	797

3.5.2 РФА исходных стекол и СКМ

3.5.2.1 Исходные стекла и СКМ без добавления железа

На рисунках 8 представлены (а) – дифрактограммы исходных стекол, синтезированных в восстановительных условиях, и СКМ, полученных ТО в температурном интервале 720 – 1200 °С, и (б) – дифрактограммы исходных стекол, синтезированных в окислительных условиях, и СКМ, полученных в том же температурном интервале. Символ «+» означает, что образец прошел ТО на первой стадии при 720 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 ч.

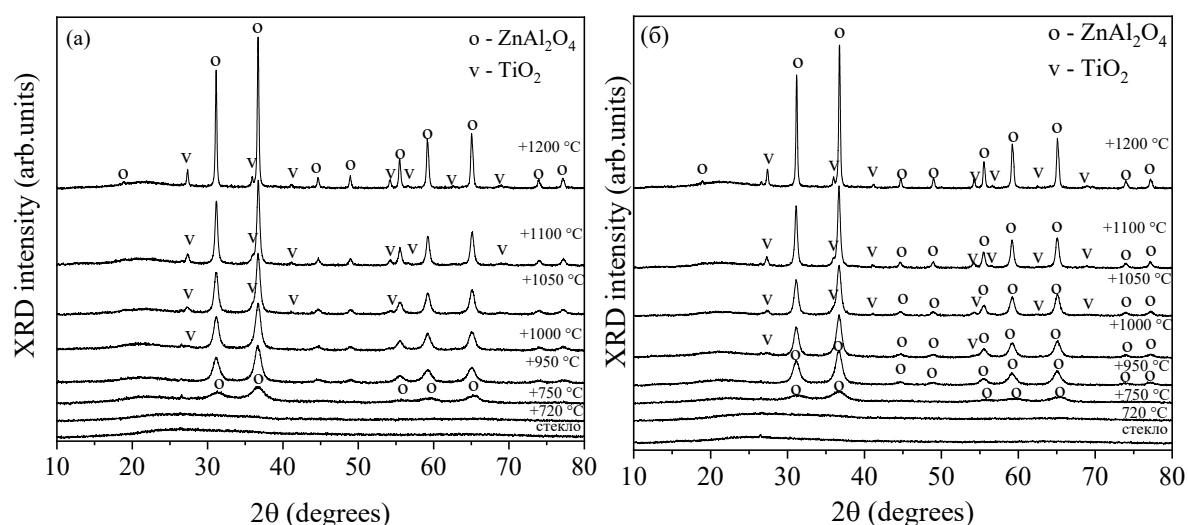


Рисунок 8 – Дифрактограммы образцов

Исходные стекла и стекла, прошедшие предситализацию, рентгеноаморфны, положение максимума аморфного гало $2\theta = 25,5^\circ$, рисунок 8 (а, б).

После двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С СКМ обоих составов содержат наноразмерные кристаллы ганита ($ZnAl_2O_4$), что проявляется в присутствии на дифрактограммах характерных пиков этой кристаллической фазы. В образцах СКМ состава ZAS_{red} и ZAS_{ox} , полученных двухстадийной ТО в интервале температур на второй стадии 800 – 950 °С, присутствует только одна кристаллическая фаза – ганит. После двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 1000 °С были получены СКМ, содержащие две кристаллические фазы – $ZnAl_2O_4$ и TiO_2 (рутил). Количество и размер кристаллов TiO_2 растут с увеличением температуры ТО в интервале 1000 – 1200 °С для СКМ обоих составов (таблица 6). После ТО в интервале температур 750 – 1200 °С на второй стадии состав остаточного стекла постепенно приближается к составу кварцевого стекла, что отражается в рентгенограммах в смещении максимума аморфного гало с $25,5$ до 22° угла 2θ .

Таблица 6 – Параметр, a , и средний размер, D , кристаллов ганита и рутила в СКМ

Режим термообработки,*	ZAS _{red}					ZAS _{ox}				
	ZnAl ₂ O ₄		TiO ₂ (rutile)			ZnAl ₂ O ₄		TiO ₂ (rutile)		
°C	a , Å	D , нм	a , Å	c , Å	D , нм	a , Å	D , нм	a , Å	c , Å	D , нм
+750	8,089	6	-	-	-	8,085	5	-	-	-
+800	8,101	7	-	-	-	8,105	6	-	-	-
+850	8,109	8	-	-	-	8,111	7	-	-	-
+900	8,110	8	-	-	-	8,109	8	-	-	-
+950	8,113	9	-	-	-	8,108	9	-	-	-
+1000	8,107	11	-	-	12	8,105	11	-	-	11
+1050	8,104	15	4,618	2,950	15	8,105	16	4,613	2,959	14
+1100	8,104	22	4,621	2,949	21	8,108	23	4,611	2,961	24
+1200	8,113	39	4,618	2,952	37	8,101	40	4,611	2,957	38

* первая стадия ТО при 720 °С, длительность каждой стадии 6 ч

На рисунках 9 приведены (а) – зависимость интенсивности пика ганита с индексом (hkl) (311) и (б) – средний размер кристаллов ганита от температуры ТО исходного стекла от температуры ТО исходных стекол на второй стадии. Температура ТО на первой стадии составляет 720 °С, длительность ТО на каждой стадии 6 часов. Из рисунков 9 (а, б) следует, что объёмная доля и размер фазы ганита увеличивается с увеличением температуры в интервале температур ТО 750 – 1200 °С.

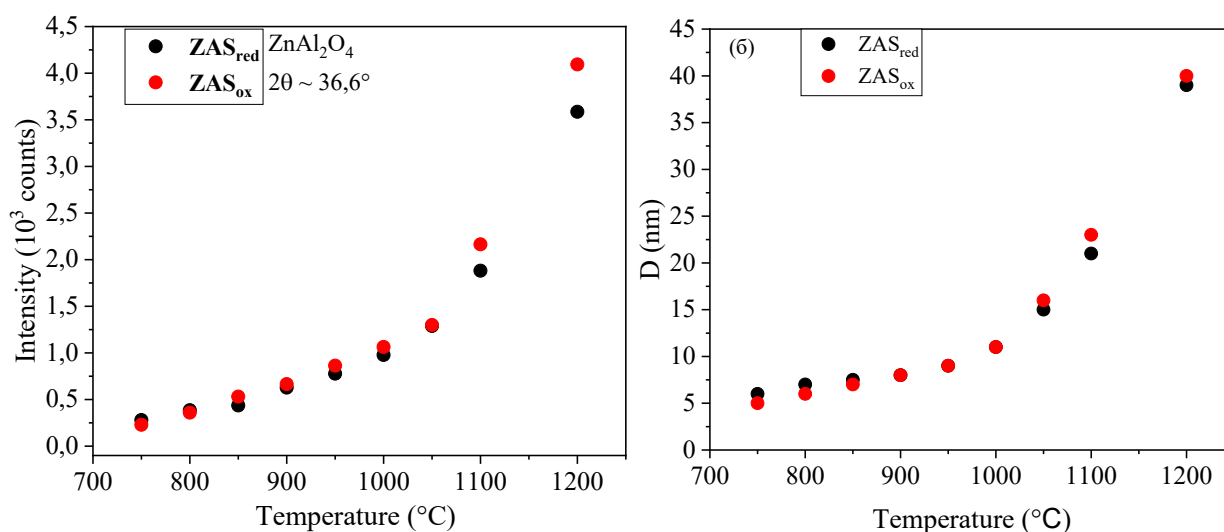


Рисунок 9 – Зависимость интенсивности пика ганита с индексом (hkl) (311) и среднего размера кристаллов ганита

Размер кристаллов ганита растет с увеличением температуры в интервале температур ТО 750 – 1000 °С от 6 до 11 нм и от 5 до 11 нм для СКМ состава ZAS_{red} и ZAS_{ox}, соответственно (таблица 6). В образцах СКМ обоих составов, полученных в интервале температур ТО 1050 – 1200 °С, размер кристаллов изменяется от ~15 до ~40 нм. Количество

кристаллов ганита резко увеличивается по сравнению с таковыми в образцах СКМ, полученных в интервале температур ТО на второй стадии 750 – 1000 °С.

На рисунке 10 представлены зависимости параметра a элементарной ячейки ганита от температуры ТО исходных стекол составов ZAS_{red} и ZAS_{ox} .

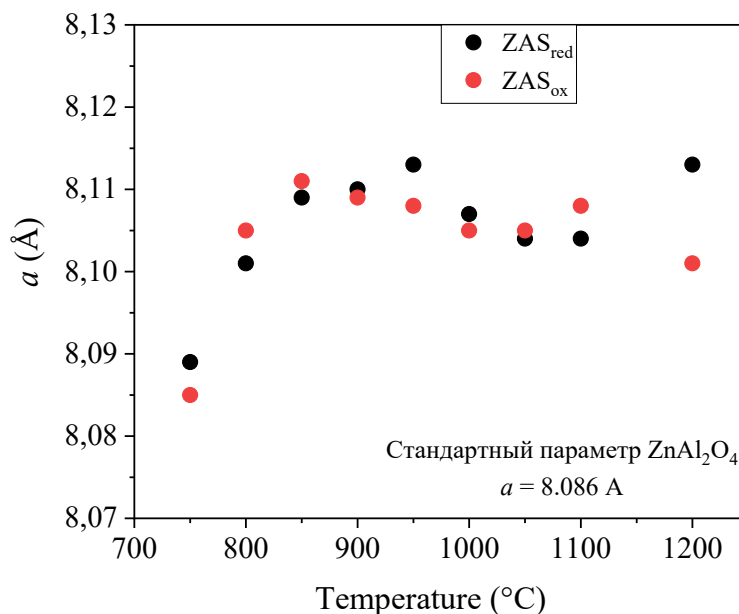


Рисунок 10 – Зависимость параметра a элементарной ячейки ганита от температуры на второй стадии ТО стекол состава ZAS_{red} и ZAS_{ox} . Температура ТО на первой стадии составляет 720 °С, длительность ТО на каждой стадии 6 часов

Параметр элементарной ячейки ганита, согласно литературным данным, (PDF 74-1136) $a = 8.086 \text{ \AA}$. Параметр a элементарной ячейки ганита в СКМ состава ZAS_{red} , прошедшего ТО при температуре 750 °С, имеет значение 8,089 Å. С последующим увеличением температуры ТО в интервале температур 800 – 950 °С параметр увеличивается от 8,101 до 8,113 Å. При дальнейшем увеличении температуры ТО от 950 до 1100 °С параметр ганита уменьшается до 8,104 Å. Параметр ячейки снова увеличивается до 8,113 Å после ТО при температуре 1200 °С.

Характер зависимости параметра a ганита в СКМ состава ZAS_{ox} от температуры ТО совпадает с зависимостью, описанной выше для параметра ганита в СКМ состава ZAS_{red} для всех температур ТО, кроме 1200 °С. Минимальное значение параметр ячейки ганита в СКМ состава ZAS_{ox} имеет после ТО при температуре 750 °С. Оно составляет 8,085 Å. При увеличении температуры ТО от 800 до 950 °С параметр a увеличивается и в указанном интервале (таблица 6) изменяется в пределах ошибки измерения ($\pm 0,003 \text{ \AA}$). Последующее увеличение температуры ТО от 950 до 1100 °С приводит к некоторому уменьшению параметра элементарной ячейки ганита до 8,105 Å, хотя эти изменения наблюдаются в

пределах ошибки измерения. После ТО при 1200 °С параметр ячейки ганита уменьшается и принимает значение 8.101 Å.

Анализ зависимостей параметра a элементарной ячейки ганита от температуры ТО СКМ составов ZAS_{red} и ZAS_{ox} , рисунок 10, показал, что параметр a ганита в СКМ как состава ZAS_{red} , так и ZAS_{ox} , выделившегося на начальной стадии кристаллизации (750 °С), имеет минимальные значения 8.089 Å (ZAS_{red}) и 8.085 Å (ZAS_{ox}), которые соответствуют литературным данным. Увеличение температуры ТО до 800 °С приводит к увеличению параметра ячейки ганита до 8.101 Å (ZAS_{red}), 8,105 Å (ZAS_{ox}). Дальнейшее увеличение температуры ТО в интервале 850 – 1050 °С приводит к увеличению значений параметра ячейки до 8.109 – 8.113 Å. Видно (таблица 6, рисунок 10), что значения параметра a ганита в образцах составов ZAS_{red} и ZAS_{ox} изменяются в пределах погрешности измерения. До температуры ТО 1100 °С зависимости параметра a ганита от температуры ТО в СКМ состава ZAS_{red} и ZAS_{ox} совпадают (рисунок 10). Различия в поведении параметра a наблюдаются только в интервале температур ТО 1100 – 1200 °С. При температуре ТО 1200 °С значение параметра a ганита в СКМ состава ZAS_{red} равно 8.113 Å, а в СКМ состава ZAS_{ox} – 8.101 Å.

Анализ изменения параметра ячейки ганита в СКМ, полученных из стекол, синтезированных при различных условиях (восстановительных и окислительных), показал, что условия синтеза стекла не оказывают влияния на структуру ганита, образующегося при температуре ТО вплоть до 1100 °С. Только при температуре ТО 1200 °С наблюдается влияние условий синтеза стекла на структуру ганита. Независимо от условий синтеза, на структуру ганита оказывает влияние температура ТО. После ТО при температуре 750 °С, образуется ганит с параметром, близким к литературным данным, что указывает на образование нормальной шпинели $ZnAl_2O_4$. Увеличение параметра a ганита, полученного ТО в температурном интервале 800 – 1200 °С, указывает на структурные изменения ганита, вызванные перераспределением катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям.

Размер кристаллов рутила растет с увеличением температуры ТО с 12 до 37 нм (ZAS_{red}) и с 11 до 38 нм (ZAS_{ox}) (таблица 6).

Из таблицы 6 видно, что с увеличением температуры ТО от 1050 до 1200 °С параметры a и c элементарной ячейки рутила в СКМ составов ZAS_{red} и ZAS_{ox} изменяются в пределах ошибки измерения ($\pm 0,003$ Å) (таблица 6). Сравнение параметров a и c рутила в образцах СКМ составов ZAS_{red} и ZAS_{ox} с литературными данными ($a = 4.616$ Å, $c = 2.977$ Å (PDF 76-1940) показало, что параметр a выше в образцах СКМ состава ZAS_{red} и ниже в образцах СКМ состава ZAS_{ox} , а параметр c ниже в образцах СКМ обоих составов. Сравнение параметра a TiO_2 в СКМ состава ZAS_{red} и ZAS_{ox} , видно, показало, что значение

4.621 Å параметра TiO_2 в СКМ состава ZAS_{red} выше, чем значение 4.613 Å параметра TiO_2 в СКМ состава ZAS_{ox} (таблица 6). Значение 2.952 Å параметра c ниже для СКМ, полученного в восстановительных условиях, чем значение 2.961 Å параметра рутила в СКМ, полученном в окислительных условиях.

Анализ изменения параметров ячейки рутила в СКМ, полученных из стекол, синтезированных при различных условиях (восстановительных и окислительных), показал, что условия синтеза стекла оказывают влияния на структуру рутила, образующегося после ТО при температурах с 1050 до 1200°C. Элементарная ячейка рутила в СКМ, полученных из стекол, синтезированных в окислительных условиях, имеет более вытянутую форму, чем элементарная ячейка рутила в СКМ, полученных из стекол, синтезированных в восстановительных условиях. Такое изменение параметров, возможно, связано с тем, что ионы Ti^{3+} присутствуют в рутиле в виде примеси. На размер кристаллов рутила, образующихся в СКМ после ТО в интервале температур 1050 – 1200 °С, условия синтеза не оказывают влияния.

Итак, данные РФА показали, что условия синтеза не влияют на фазовый состав исходных стекол и СКМ, полученных ТО в температурном интервале 720 – 1200 °С, но влияют на параметры элементарной ячейки кристаллов ганита и рутила, что обусловлено вхождением ионов Ti^{3+} в кристаллы ганита и рутила, и вхождением ионов Ti^{4+} в кристаллы ганита.

3.5.2.2 Исходные стекла и СКМ с добавлением железа

На рисунке 11 (а, б) представлены дифрактограммы исходных стекол и СКМ, полученных ТО в температурном интервале 720 – 1200 °С и содержащих для примера 0,2 и 1,0 мол. % железа. Характер фазовых превращений в исходных стеклах с содержанием 0,4, 0,6 и 2,0 мол. % железа в целом аналогичен приведенному ниже, особенности влияния концентрации ионов железа будут рассмотрены в дальнейшем, рисунки 12-14.

Исходные стекла рентгеноаморфны, положение максимума аморфного гало $2\theta = 25,5^\circ$, рисунок 11 (а, б). После ТО на стадии предситаллизации в образцах появляется небольшое количество наноразмерных кристаллов ганита. В образцах СКМ, полученных двухстадийной ТО в интервале температур на второй стадии 750 – 1200 °С, количество и размер кристаллов ганита растут с увеличением температуры ТО. В интервале ТО 950 – 1200 °С дополнительно кристаллизуется рутил. В СКМ с 1,0 мол. % железа рутил начинает кристаллизоваться с 950 °С, а в СКМ с 0,2 мол. % железа с 1000 °С. Количество и размер кристаллов TiO_2 растут с увеличением температуры ТО до 1200 °С. После ТО в интервале температур 750 – 1200 °С на второй стадии состав остаточного стекла постепенно

приближается к составу кварцевого стекла, что отражается в смещении максимума аморфного гало на рентгенограммах с 25,5 до 22° угла 2θ .

На рисунке 11 (а) – дифрактограммы исходного стекла и СКМ, содержащих 0,2 мол. % железа и полученных двухстадийной ТО в интервале температур 720 – 1200 °С, и (б) – дифрактограммы исходного стекла и СКМ, содержащих 1,0 мол. % железа и полученных двухстадийной ТО в интервале температур 720 – 1200 °С.

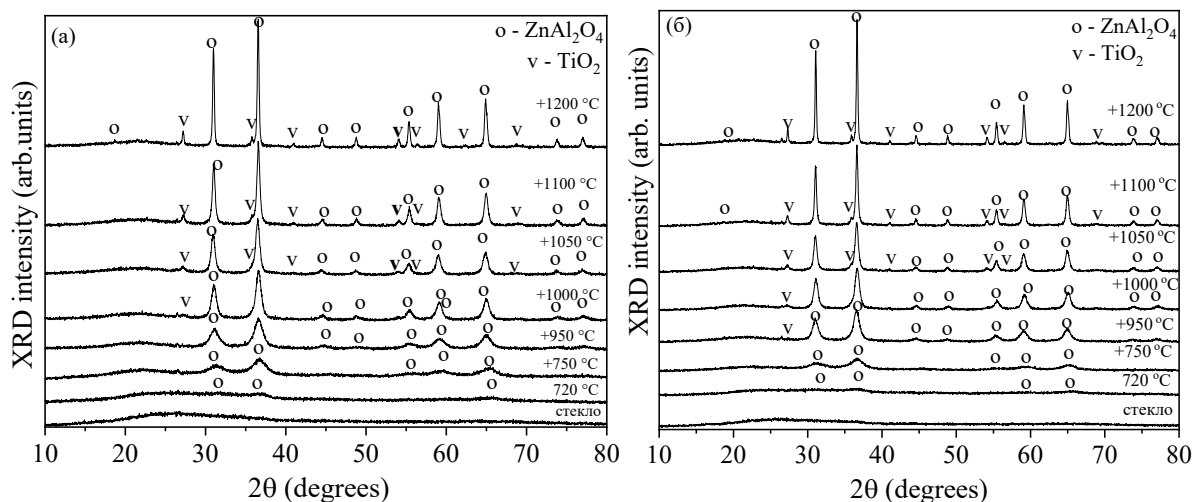


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов

На рисунках 12 (а, б) представлены дифрактограммы образцов исследуемых (а) – стекло, допированных ионами железа в интервале концентраций от 0,0 до 2,0 мол. %, и (б) – стекло, допированных 0,0 – 2,0 мол. % железа и прошедшие предситализацию. На дифрактограммах исходных стекол (рисунок 12 (а)) присутствует только аморфное гало, положение максимума которого $2\theta = 25,5^\circ$. Как видно из дифрактограмм стекол, прошедших предситализацию (рисунок 12 (б)), увеличение концентрации железа приводит к ускорению кристаллизации $ZnAl_2O_4$, что отражается в появлении пиков ганита и увеличении их интенсивности при увеличении содержания железа в исходных стеклах. Средний размер кристаллов $ZnAl_2O_4$ для образца, допированного 2,0 мол. % железа, составляет 4 нм. Размер кристаллов в остальных образцах, полученных при этой ТО, не может быть определен из-за их небольшого количества.

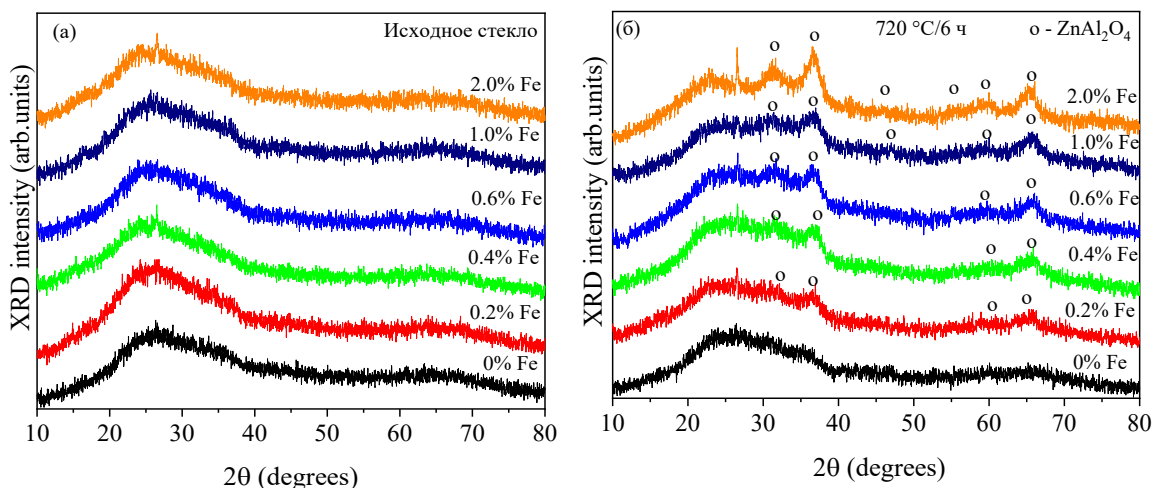


Рисунок 12 – Диффрактограммы образцов, допированных железом

После двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С (рисунок 13 (а), таблица 7) происходит увеличение количества кристаллической фазы $ZnAl_2O_4$ и средних размеров кристаллов ганита. (а) – диффрактограммы СКМ, допированных 0,0 – 2,0 мол. % железа и полученных ТО при температуре 750 °С, (б) – диффрактограммы СКМ, допированных 0,0 – 2,0 мол. % железа и полученных ТО при температуре 950 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 ч. Увеличение содержания ионов железа в образцах, прошедших двухстадийную ТО при температуре на второй стадии 750 °С, не приводит к фазовым изменениям в СКМ.

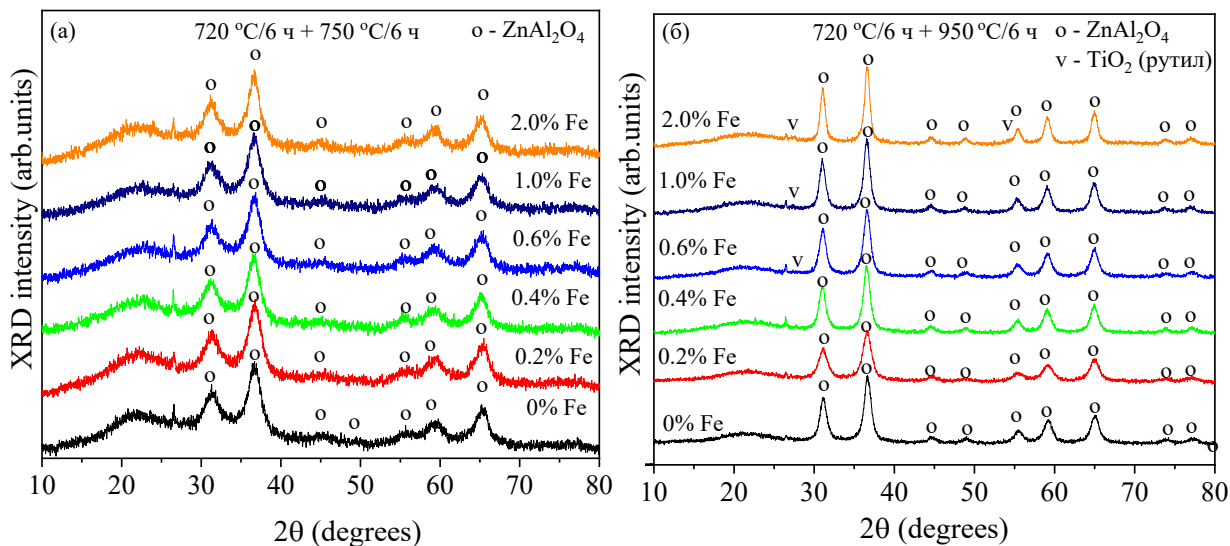


Рисунок 13 – Диффрактограммы СКМ, допированных железом

На рисунке 13 (б) представлены диффрактограммы СКМ, полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 950 °С. На диффрактограммах СКМ, содержащих 0,0 – 0,4 мол. % железа, присутствует только одна кристаллическая фаза – ганит. На диффрактограммах СКМ, 0,6 – 2,0 мол. % железа, дополнительно кристаллизуется TiO_2

(рутил) (рисунок 13 (б)). Таким образом, обнаружено, что увеличение концентрации железа до 0,6 – 2,0 мол. % приводит к кристаллизации рутила после ТО при температуре 950 °С.

На рисунках 14 (а, б) представлены дифрактограммы образцов СКМ, полученных после серии двухстадийной ТО при температуре 1000 и 1200 °С на второй стадии. Как видно из рисунка 14 (а), рутил кристаллизуется во всех образцах, которые прошли двухстадийную ТО при температуре на второй стадии 1000 °С. После ТО при температуре 1200 °С в СКМ, допированных 0,4 – 2,0 мол. % железа, происходит кристаллизация остаточной стеклофазы с образованием модификации SiO₂ кристобалит с положением максимума на дифрактограмме при $2\theta = 21,6^\circ$, причем интенсивность этого пика увеличивается с увеличением концентрации ионов железа в СКМ. Дифрактограмма СКМ, допированного 2,0 мол. % железа, свидетельствует о том, что из остаточной стеклофазы кристаллизуется не только кристобалит, но и α -кварц, что проявляется в присутствии пиков при $2\theta \sim 20,6, 26,5, 41,1, 50,0^\circ$ и других более слабых пиков этой кристаллической фазы.. Дифрактограммы показали, что увеличение содержания ионов железа в исходных стеклах не влияет на природу выделяющихся фаз, но ускоряет кристаллизацию ганита, рутила и остаточной стеклофазы в кристобалит и α -кварц. (а) – дифрактограммы СКМ, допированных 0,0 – 2,0 мол. % железа и полученных ТО на второй стадии при температуре 1000 °С, (б) – дифрактограммы СКМ, допированных 0,0 – 2,0 мол. % железа, и полученных ТО на второй стадии при температуре 1200 °С. Продолжительность ТО на каждой стадии 6 ч

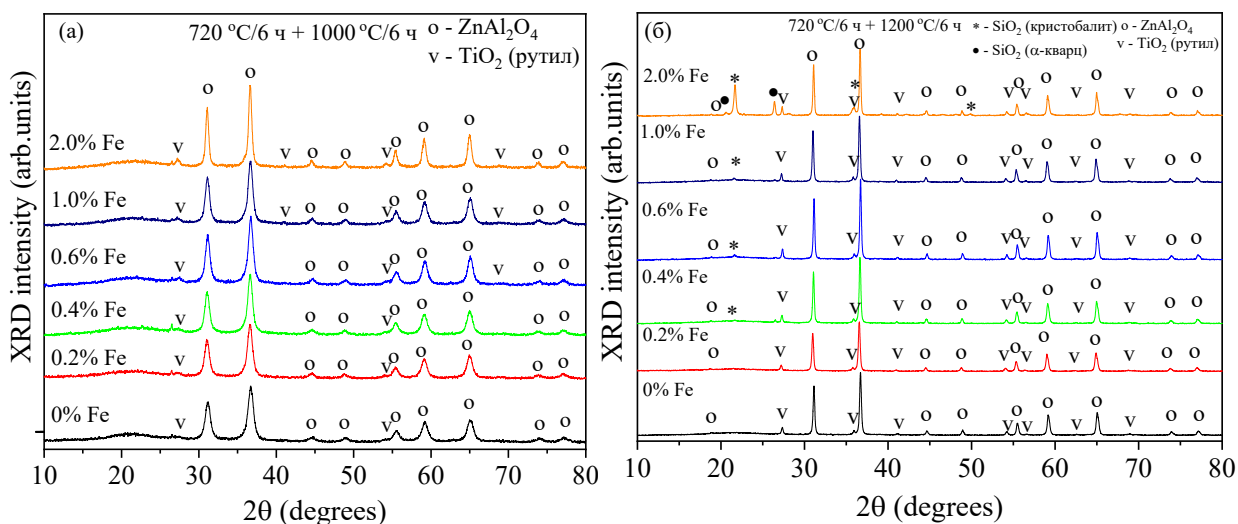


Рисунок 14 – Дифрактограммы СКМ, допированных железом

На рисунках 15 (а, б) представлены зависимости интенсивности пика ганита с индексом (hkl) (311) в СКМ, полученных ТО при 720 °С и двухстадийной ТО в интервале температур на второй стадии 750 – 1200 °С. Ганит, как уже было отмечено выше, не

кристаллизуется в стекле, не содержащем железа и полученном ТО при температуре 720 °С. На дифрактограммах остальных образцов, прошедших эту ТО, интенсивность пика ганита с индексом (311) увеличивается с увеличением концентрации железа (рисунок 15 (а)). (а) – полученных ТО при 720 °С и двухстадийной ТО в интервале температур на второй стадии 750 – 1000 °С, (б) – полученных двухстадийной ТО в интервале температур на второй стадии 1050 – 1200 °С. ТО на первой стадии при 720 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 ч. Пунктирные линии проведены для наглядности

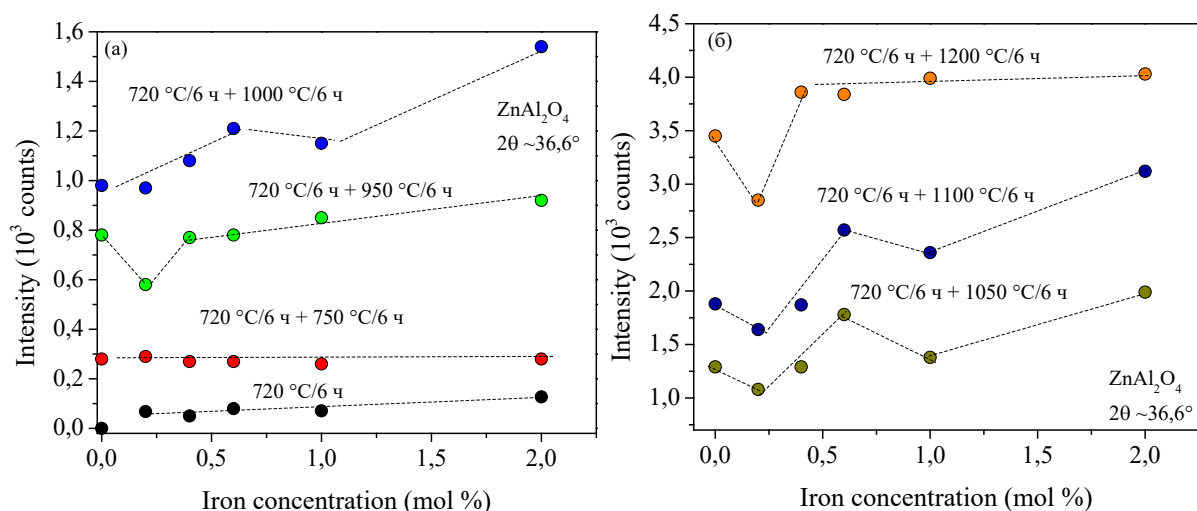


Рисунок 15– Зависимость интенсивности пика ганита с индексом (hkl) (311) в СКМ от концентрации железа

Интенсивность пика ганита с индексом (311) в СКМ, полученных ТО при температуре 750 °С, не зависит от концентрации железа. При повышении температуры ТО до 800 – 900 °С зависимость интенсивности пика ганита с индексом (311) от концентрации железа имеет неявный характер. При дальнейшем повышении температуры ТО до 950 – 1200 °С минимальное количество ганита наблюдается в СКМ, содержащих 0,2 мол. % железа. Величина интенсивности пика ганита (311) в СКМ, содержащих 0,4 – 2,0 мол. % железа, увеличивается с увеличением температуры ТО.

На рисунках 16 (а, б) представлены зависимости среднего размера кристаллов ганита от концентрации железа в (а) – СКМ, полученных двухстадийной ТО при температуре в интервале 750 – 1000 °С, и (б) – СКМ, полученных двухстадийной ТО при температуре в интервале 1050 – 1200 °С. ТО на первой стадии при 720 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 ч. Пунктирные линии проведены для наглядности.

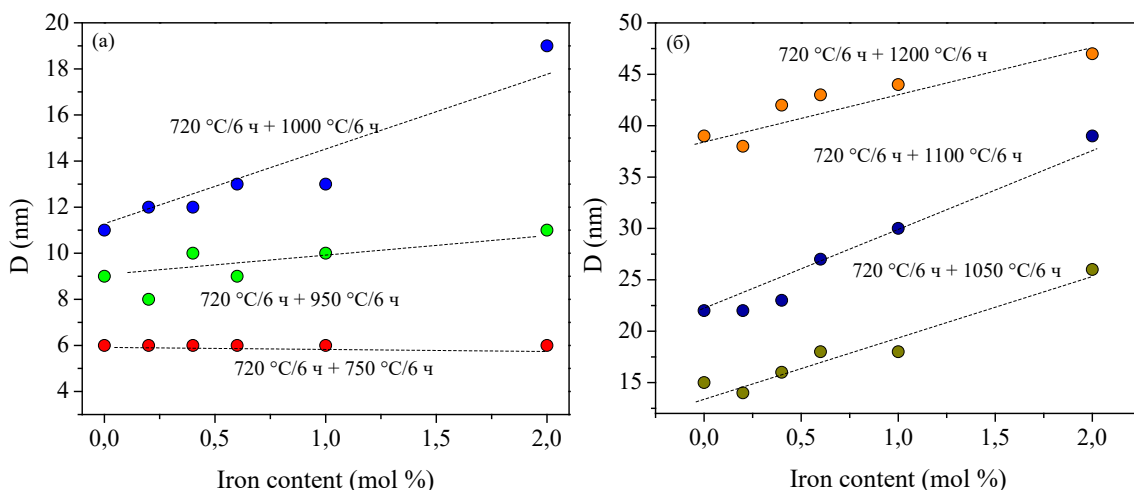


Рисунок 16 – Зависимость среднего размера кристаллов ганита в СКМ от концентрации железа

При увеличении температуры ТО от 750 до 1200 °С размеры кристаллов ганита растут в образцах со всеми рассмотренными концентрациями железа (таблица 7).

Рассмотрим зависимость размера кристаллов ганита от температуры ТО на второй стадии. Средние размеры кристаллов ганита в СКМ, полученных ТО при температурах 750 – 900 °С, не зависят от концентрации железа и изменяются от 6 до 8 нм при увеличении температуры ТО (таблица 7). Характер зависимости изменяется при увеличении температуры ТО, что видно из рисунка 16 (а, б) и таблицы 7. Значительное влияние концентрации железа на размеры кристаллов ганита наблюдается в СКМ, полученных ТО в интервале температур 1000 – 1200 °С (таблица 7). Также из таблицы 7 видно, что размеры кристаллов ганита в СКМ, допированных железом в интервале концентраций 0,0 мол. % – 1,0 мол. % плавно растут до температуры ТО 1050 °С, но после ТО при температуре 1100 °С виден резкий рост размеров кристаллов ганита (таблица 7).

Таблица 7 – Средние размеры кристаллов ганита в СКМ, допированных ионами железа и без добавления железа

Содержание железа, мол. %	Температура термообработки*, °С								
	+750	+800	+850	+900	+950	+1000	+1050	+1100	+1200
	D _{рфа} , нм								
0	6	7	8	8	9	11	15	22	39
0,2	6	7	7	8	8	12	14	22	38
0,4	6	7	7	8	10	12	16	23	42
0,6	6	7	7	8	9	13	18	27	43
1,0	6	7	7	8	10	13	18	30	44
2,0	6	7	8	9	11	19	26	39	47

* первая стадия ТО при 720 °С, длительность каждой стадии 6 ч

В таблице 8 представлена зависимость параметра a элементарной ячейки ганита от концентрации железа в СКМ, полученных двухстадийной ТО в интервале температур на второй стадии 750 – 1200 °С. Параметр a ганита увеличивается с повышением температуры ТО с 750 °С до 1000 °С во всех СКМ, содержащих ионы железа в интервале концентраций 0,2 – 2,0 мол. %. Он также увеличивается с увеличением концентрации ионов железа. В СКМ, полученных после ТО в интервале температур 1050 – 1200 °С, параметр ганита меняется сложным образом в зависимости от температуры ТО и концентрации добавленного железа (таблица 8).

Параметр ячейки ганита является показателем структурных изменений кристаллов. Однако отсутствие четкой закономерности в изменении значений параметра a ганита от содержания железа в стекле свидетельствует о влиянии нескольких причин на структурные преобразования ганита, которые не удастся определить. К таким причинам можно отнести: изменения соотношения трехвалентного железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях ганита, изменение соотношения двух- и трехвалентного железа, изменение соотношения трех- и четырёхвалентного титана в октаэдрических позициях. Возможно несколько схем изоморфного замещения:

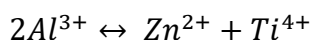
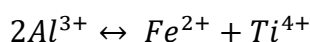
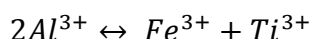
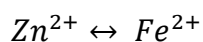


Таблица 8 – Параметр элементарной ячейки ганита, a , в СКМ, допированных ионами железа, и без добавления железа

Содержание железа, мол. %	Температура термообработки*, °С					
	+750	+950	+1000	+1050	+1100	+1200
	a , Å					
0,0	8,089	8,112	8,107	8,104	8,104	8,113
0,2	8,085	8,119	8,117	8,13	8,12	8,124
0,4	8,104	8,123	8,116	8,117	8,115	8,115
0,6	8,093	8,119	8,108	8,102	8,103	8,119
1,0	8,102	8,122	8,111	8,119	8,118	8,117
2,0	8,102	8,121	8,118	8,122	8,121	8,114

* первая стадия ТО при 720 °С, длительность каждой стадии 6 ч

Таким образом, увеличение содержания железа в СКМ, полученных ТО в интервале температур на второй стадии 750 – 950 °С, не влияет на средний размер кристаллов ганита для концентраций железа 0,2 – 1,0 мол. %, но средний размер кристаллов ганита в СКМ, допированных 2,0 мол. % железа, оказался выше, чем в других СКМ, полученных при той

же температуре ТО. Размеры кристаллов ганита в СКМ, полученных ТО при температурах 1000 – 1200 °С, увеличиваются с увеличением содержания железа в образцах.

Обнаруженное ранее уменьшение величины пика ДСК образцов, прошедших предиталлизацию, с увеличением концентрации железа (рисунок 7 (б)), объясняется тем, что образцы с концентрацией железа 0,2 – 2,0 мол. % Fe уже содержат кристаллы ганита. Чем выше содержание ганита в образцах, тем меньше экзотермический пик на кривых ДСК этих образцов.

3.5.3 Исследование исходных стекол и СКМ методом ПЭМ

На рисунке 17 (а-з) изображены снимки ПЭМ исходных стекол, стекол после предситализации, и СКМ, полученных двухстадийной ТО стекол составов ZAS_{red} , ZAS_{ox} и с 1,0 мол. % железа с температурой 1000 °С на второй стадии. (а, г, ё) Данные ПЭМ исходных стекол, (б, д, ж) стекол, прошедших предситализацию при температуре 720 °С с выдержкой 6 часов, и СКМ, полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 1000 °С и выдержкой 6 часов; (а, б, в) образцы состава ZAS_{red} ; (г, д, е) образцы состава ZAS_{ox} ; (ё, ж, з) образцы, допированные 1,0 мол. % железа

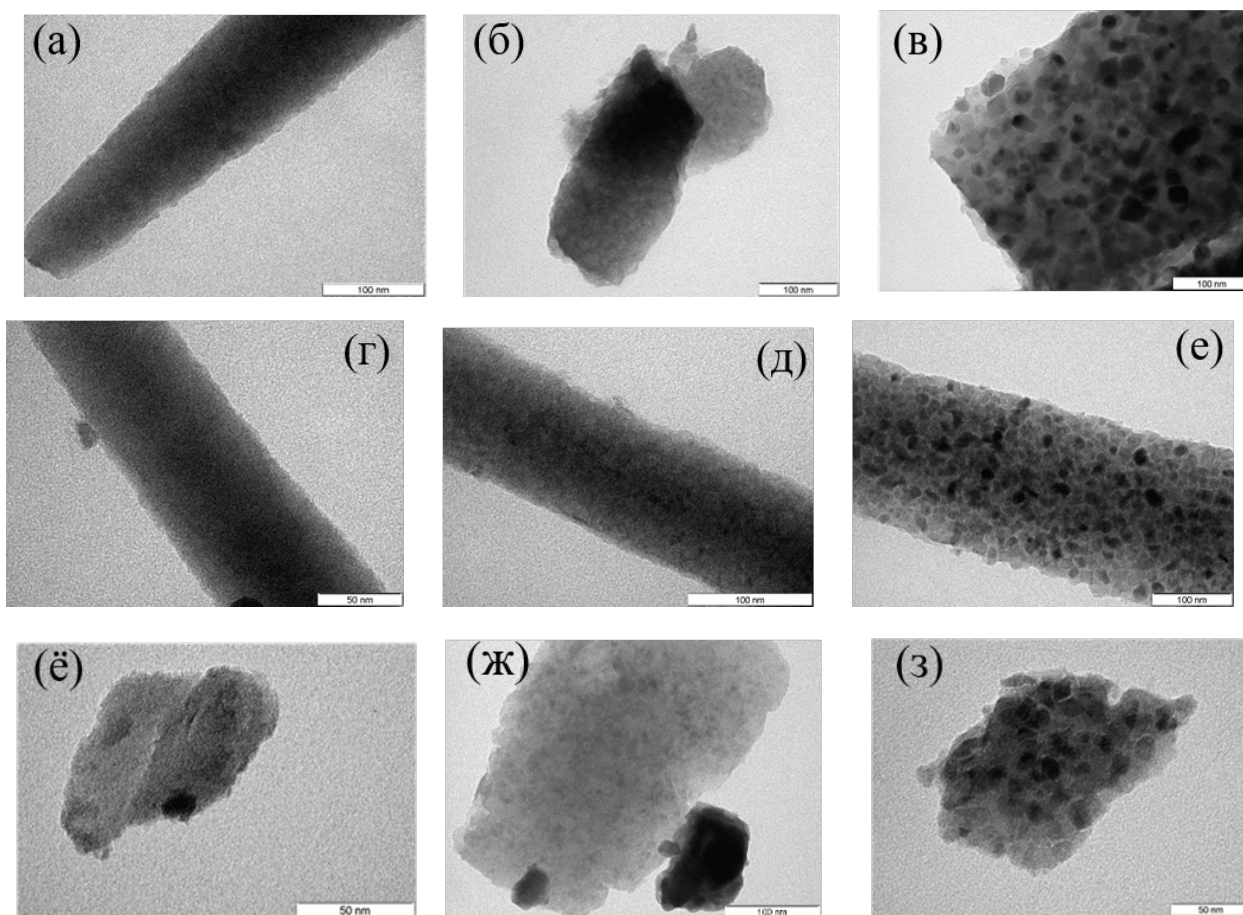


Рисунок 17 – Данные ПЭМ

Из рисунка 17 (а,г,ё) видно, что в исходных стеклах присутствуют мелкие структурно неоднородные области. Дифрактограммы этих стекол показывают отсутствие какой-либо кристаллической фазы. После предситализации при температуре 720 °С фазовые неоднородности развиваются в образцах всех трех составов (рисунок 17 (б, д, ж)). Стекла состава ZAS_{red} и ZAS_{ox} остаются рентгеноаморфными, согласно данным РФА, но в образце, содержащем 1,0 мол. % железа, обнаруживается кристаллическая фаза, принадлежащая $ZnAl_2O_4$, по данным РФА этого образца. На ПЭМ-изображениях образцов СКМ, полученных при ТО при 1000 °С, наблюдаются нанокристаллы прямоугольной и

вытянутой формы, которые принадлежат, судя по данным РФА этих СКМ, $ZnAl_2O_4$ и TiO_2 (рутилу) (рисунок 17 (в, е, з)).

3.5.4 Комбинационное рассеяние света исходных стекол и СКМ

3.5.2.1 Исходные стекла и СКМ без добавления железа

Спектры КРС исходных стекол, стекол, прошедших предситализацию, и СКМ составов ZAS_{red} и ZAS_{ox} , полученных ТО в интервале температур на второй стадии 750 – 1200 °С, изображены на рисунке 18 (а, б).

Спектр КРС исходного стекла состава ZAS_{red} содержит слабо выраженные широкие полосы: низкочастотную ~ 460 cm^{-1} и две высокочастотные ~ 800 и ~ 930 cm^{-1} (рисунок 18 а). Полосы ~ 460 и ~ 800 cm^{-1} относятся к колебаниям тетраэдров алюмосиликатной сетки в структуре стекла, а полоса ~ 930 cm^{-1} связана с колебаниями тетраэдров $[TiO_4]$, встроившихся в эту сетку [16].

После ТО исходного стекла при 720 °С в течение 6 ч происходит небольшое смещение положения низкочастотной полосы ~ 460 к ~ 450 cm^{-1} и меняется распределение интенсивностей в высокочастотных полосах: 800 cm^{-1} усиливается по сравнению с 930 cm^{-1} . Это говорит о начале ликвационного фазового распада исходного стекла.

После двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С в спектрах КРС СКМ состава ZAS_{red} продолжается смещение ряда полос КРС по сравнению с их положением в спектре образца, прошедшего предситализацию: полоса ~ 450 cm^{-1} смещается к ~ 440 cm^{-1} , а полоса ~ 800 cm^{-1} к ~ 790 cm^{-1} . При этом полоса ~ 930 cm^{-1} практически исчезает. Эти изменения обычно связывают с продолжением процесса фазового распада стекла и образованием ликвационных цинковоалюмотитановых областей [16]. Интенсивная полоса ~ 790 cm^{-1} , связанная с колебаниями группировок $[TiO_5]$ и $[TiO_6]$ в этих областях, накладывается на слабую полосу 800 cm^{-1} , отвечающую колебаниям тетраэдров алюмосиликатной сетки в исходном стекле. В спектрах КРС СКМ, полученных ТО на второй стадии при температуре 950 °С, кроме двух широких полос с частотами ~ 790 cm^{-1} и ~ 440 cm^{-1} фиксируются слабые полосы с частотами ~ 420 , ~ 490 и ~ 657 cm^{-1} , которые принадлежат колебаниям в кристаллах ганита [22]. Видны также более узкий слабый максимум ~ 440 cm^{-1} на широкой полосе, обусловленной колебаниями алюмосиликатной сетки, и слабая полоса ~ 605 cm^{-1} , которые соответствуют колебаниям в кристалле рутила TiO_2 . Следы полос ~ 940 cm^{-1} и ~ 1106 cm^{-1} в высокочастотной области спектра КРС связаны с колебательными модами изолированных титановых центров Ti^{4+} в остаточной стеклофазе [16]. В области низких частот виден след полосы ~ 144 cm^{-1} , положение которой совпадает

с частотой самого интенсивного колебания в спектре анатаза (метастабильной модификации TiO_2), а также самого слабого колебания в спектре рутила (стабильной модификации TiO_2). Спектры КРС исходных стекол и СКМ, термообработанных в температурном интервале 750 – 1200 °C (а) – состава ZAS_{red} и (б) – состава ZAS_{ox} , $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм.

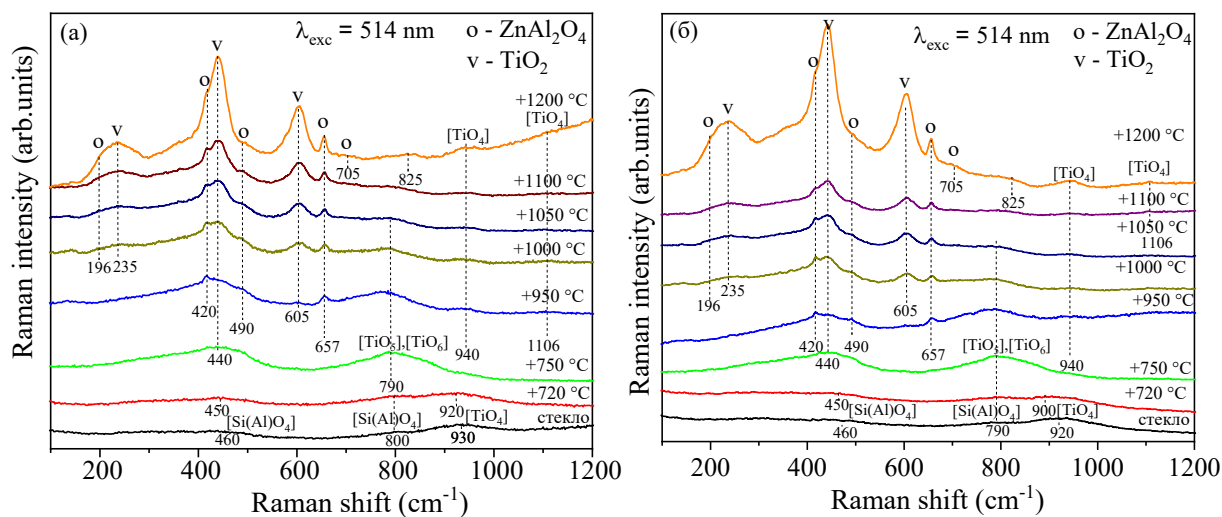


Рисунок 18 – Спектры КРС образцов

После ТО исходных стекол в интервале температур 1000 – 1200 °C в спектрах интенсивность широкой полосы 790 cm^{-1} постепенно уменьшается, а интенсивность полос ганита и рутила растет. Следует отметить, что после ТО при температуре 1000 °C обнаруживаются и более слабые полосы ганита (~196 cm^{-1}) и рутила (~235 cm^{-1}), свидетельствующие об увеличении количества этих кристаллов в СКМ.

Спектры КРС стекла состава ZAS_{ox} (рисунок 18 б), меняются после ТО стекла так же, как спектры образцов ZAS_{red} , но есть небольшие отличия в положении некоторых широких полос. В спектре КРС исходного стекла состава ZAS_{ox} присутствуют те же широкие высокочастотные полосы, что и в спектре стекла состава ZAS_{red} , но их частоты ~790 и ~920 cm^{-1} уменьшены на 10 cm^{-1} по сравнению с частотами в спектре образца состава ZAS_{red} , где они имеют величины ~800 и ~930 cm^{-1} .

В спектрах КРС стекла состава ZAS_{ox} , прошедшего предситализацию, широкие полосы также отличаются по положению от полос в спектре КРС образца ZAS_{red} . Высокочастотная полоса находится при ~900 cm^{-1} , а не при ~920 cm^{-1} (положение в спектре образца состава ZAS_{red}), полоса в средней части спектра находится при ~450 cm^{-1} , а не при ~460 cm^{-1} , и только полоса ~790 cm^{-1} не меняет своего положения.

Данные КРС не только подтверждают данные РФА, но и свидетельствуют об образовании ликвационных титансодержащих областей при одностадийной обработке и

сохранение этих областей до температур выделения рутила. Следует отметить, что метод РФА более чувствителен к присутствию небольших количеств наноразмерных кристаллов ганита. Методом РФА они обнаруживаются после двухстадийной ТО с температурой на второй стадии 750 °С (рисунок 8 (а, б)), когда метод КРС их еще не фиксирует.

3.5.4.2 Исходные стекла и СКМ с добавлением железа

На рисунках 19 (а, б) изображены спектры КРС исходных стекол, допированных ионами железа в интервале концентраций 0,0 – 2,0 мол. %, и стекол, прошедших одностадийную ТО при температуре 720 °С. Их спектры КРС образованы двумя широкими полосами, одна с двумя локальными максимумами при ~300 и ~460 см⁻¹, а другая с двумя максимумами при ~800 и ~930 см⁻¹, рисунок 19 (а). Сдвиг положений полос КРС с центрами ~930 и ~800 см⁻¹ для нелегированного стекла в сторону более низких частот (~920 и ~790 см⁻¹) с добавлением ионов железа свидетельствует о начале ликвационного фазового распада на стадиях отлива и отжига исходных стекол.

Как видно из рисунка 19 (б), добавление железа приводит к заметному изменению спектров КРС. Между полосами ~790-920 см⁻¹ наблюдается перераспределение интенсивности в пользу полосы ~790 см⁻¹. Эти изменения связаны с ускорением ликвационного фазового распада с образованием аморфной фазы ZAT в присутствии ионов железа.

Увеличение концентрации железа до 2,0 мол. % приводит уже после одностадийной ТО при температуре 720 °С к появлению в спектре КРС СКМ полос ~196 см⁻¹, ~420 см⁻¹ и ~653 см⁻¹, которые принадлежат кристаллам ганита. При этом становятся заметны следы полосы ~146 см⁻¹, а также ещё одной характеристической полосы ~1106 см⁻¹, связанной с колебаниями тетраэдров [TiO₄] в сетке остаточного стекла. Спектры КРС (а) – исходных стекол, допированных ионами железа в интервале концентраций 0,0 – 2,0 мол. %, (б) – тех же стекол, прошедших одностадийную ТО при температуре 720 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 ч.

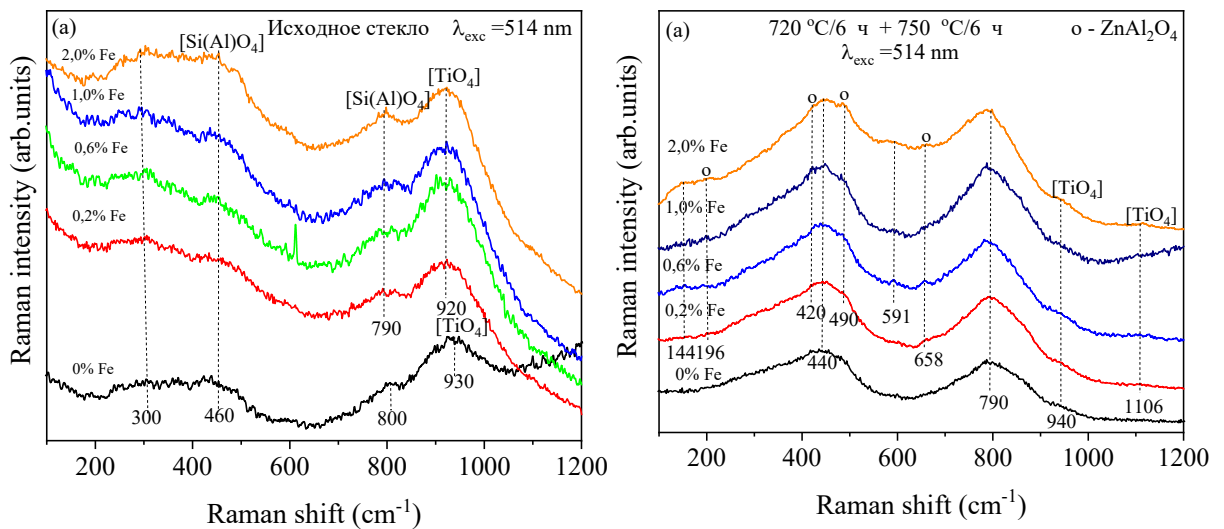


Рисунок 19 – Спектры КРС образцов

На рисунках 20 (а, б) представлены спектры КРС СКМ, допированных ионами железа в интервале концентраций 0,0 – 2,0 мол. % и полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С и 950 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 ч. После двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С в спектрах КРС всех легированных образцов кроме интенсивных широких полос ~ 440 и ~ 790 cm^{-1} и следов ~ 940 cm^{-1} и 1106 cm^{-1} , фиксируются в отличие от нелегированного образца основные полосы ганита ZnAl_2O_4 ~ 196 , ~ 420 , ~ 490 и ~ 657 cm^{-1} . Из рисунка 20 (б) видно, что после двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 950 °С увеличение содержания железа в СКМ в интервале концентраций 0,6 – 2,0 мол. % в спектрах всех легированных образцов приводит к появлению полос рутила ~ 235 , 440 и 605 cm^{-1} . Широкая полоса ~ 790 cm^{-1} в спектрах СКМ, нелегированных и легированных 0,2 мол. % железа, смещается в сторону низких частот. Так для образцов, допированных железом в интервале концентраций 0,6 – 1,0 мол. %, она находится при ~ 760 cm^{-1} . Смещение продолжается и для СКМ с 2,0 мол. % железа с ~ 760 cm^{-1} до ~ 745 cm^{-1} , и в спектре этого образца заметен след пика ~ 870 cm^{-1} . Спектры КРС (а) – СКМ, допированных ионами железа в интервале концентраций 0,0 – 2,0 мол. % и полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С и (б) – СКМ этих составов, полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 950 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 ч.

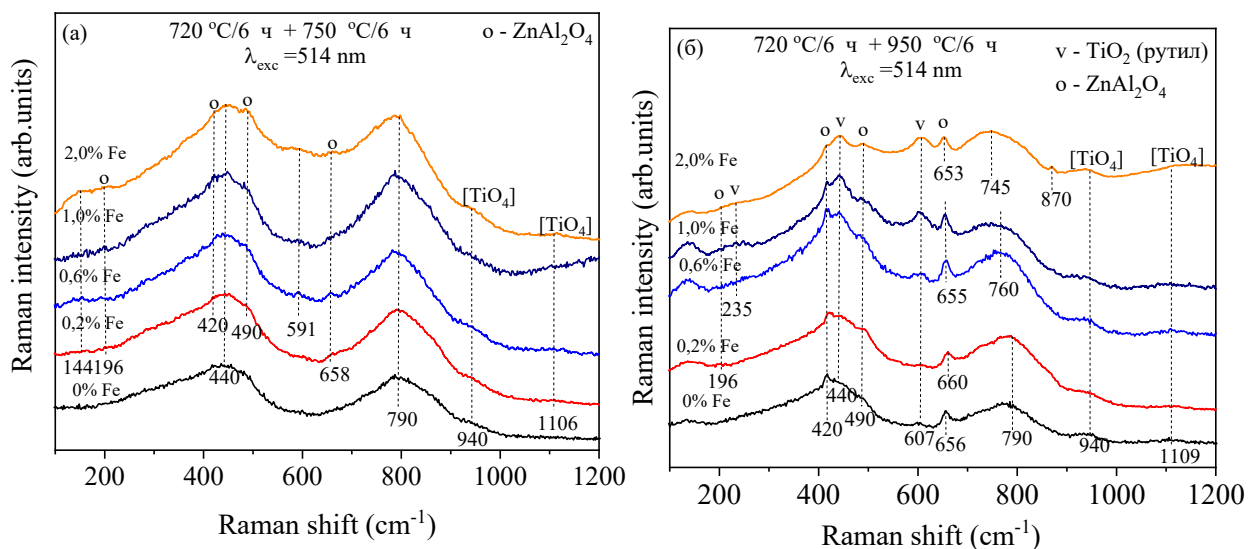


Рисунок 20 – Спектры КРС образцов

На рисунках 21 (а, б) изображены спектры КРС СКМ, допированных ионами железа в интервале концентраций 0,0 – 2,0 мол. % после двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 1000 °С; для ТО при температуре второй стадии 1200 °С были выбраны образцы СКМ, допированные ионами железа в интервале концентраций 0,0–1,0 мол. %. Спектры КРС (а) – СКМ, допированных ионами железа в интервале концентраций 0,0 – 2,0 мол. %, и полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 1000 °С, и (б) – СКМ, допированных ионами железа в интервале концентраций 0,0 – 1,0 мол. %, полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 1200 °С.

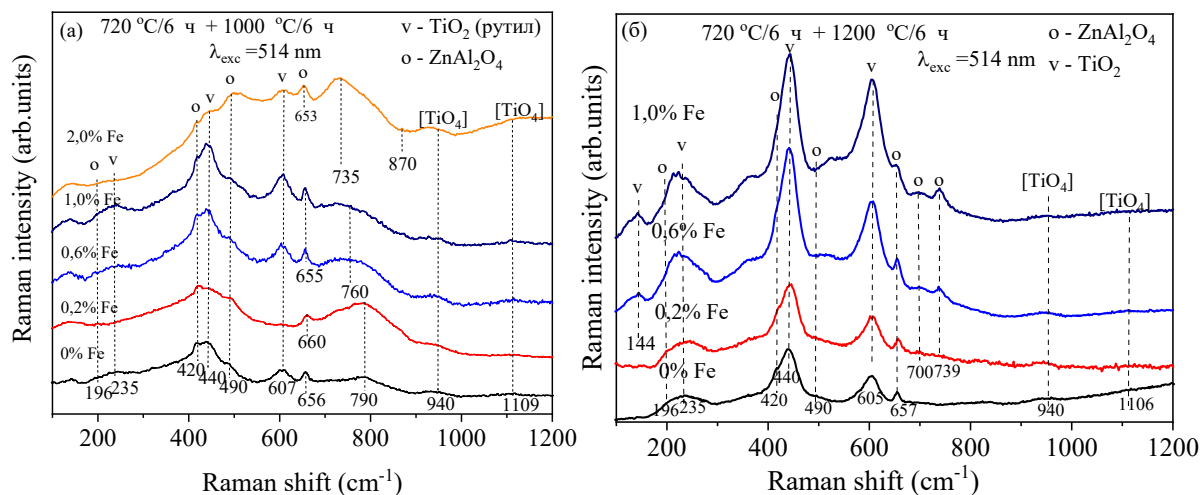


Рисунок 21 – Спектры КРС образцов

Из рисунка 21 (а) видно, что увеличение содержания железа в образцах приводит к росту интенсивностей основных линий ганита и рутила, видно, как истощается ZAT фаза, что отражается в уменьшении интенсивности и в смещении положения полосы $\sim 790 \text{ см}^{-1}$ к $\sim 760 \text{ см}^{-1}$ (0,6 – 1,0 мол. % железа), и к $\sim 735 \text{ см}^{-1}$ (2,0 мол. % железа).

Появление отдельных полос при $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 739 \text{ см}^{-1}$, рисунок 21 (б), в спектрах КРС СКМ, легированных железом, показывает разупорядочение структуры ганита в результате внедрения ионов Fe^{2+} и, вероятно, Ti^{4+} в его кристаллы. Слабый пик $\sim 144 \text{ см}^{-1}$ отсутствует в спектрах КРС образца с 0,2 мол. % железа и виден только в спектрах СКМ с 0,6 и 1,0 мол. % железа. Скорее всего, он обусловлен малоинтенсивным колебанием в кристаллах рутила.

Из анализа спектров КРС исходных стекол, допированных железом, и образцов СКМ в сравнении с недопированными образцами при одинаковых условиях ТО можно сделать вывод, что введение ионов железа и увеличение их содержания в исходных стеклах ускоряет процессы их ликвационного фазового распада и последующей кристаллизации. Увеличение содержания железа, возможно, приводит к появлению инверсных кристаллов ганита, колебаниям в которых отвечают новые полосы в спектрах КРС СКМ $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 739 \text{ см}^{-1}$.

3.5.5 Электронная спектроскопия исходных стекол и СКМ

3.5.5.1 Исходные стекла и СКМ без добавления железа

Спектры поглощения исходных стекол, стекол, прошедших предситаллизацию, и СКМ составов ZAS_{red} и ZAS_{ox} , полученных двухстадийной ТО в интервале температур на второй стадии 750 – 1050 °С, представлены на рисунках 22 и 23 (а-в). В спектре исходного стекла ZAS_{red} край поглощения, определенный как длина волны, соответствующая оптической плотности, равной единице (коэффициент поглощения равен 23 см^{-1}), находится на длине волны 335 нм. В этом спектре также наблюдается неструктурированная полоса поглощения в области от 335 до 1000 нм, связанная с поглощением ионов Ti^{3+} в октаэдрической координации (переход $T_{2g} \rightarrow E_g$) в алюмосиликатном стекле. Также наблюдается широкая неструктурированная полоса поглощения в области 2700 – 3200 нм, обусловленная поглощением ОН-групп в исходном стекле. После предситаллизации исходных стекол в их спектрах поглощения наблюдается незначительный сдвиг края поглощения с 335 до 338 нм, увеличение интенсивности и уширение полосы поглощения, расположенной в видимой и ближней ИК области спектра (до 1250 нм).

(а) – Спектры поглощения исходного стекла и СКМ состава ZAS_{red} , полученных ТО по двухстадийному режиму в интервале температур на второй стадии 750 – 1050 °С, и (б) – спектры поглощения в интервале длин волн 300 – 2000 нм; (в) – спектры поглощения в интервале длин волн 2500 - 3300 нм. Температура ТО на стадии предситаллизации составляет 720 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 часов.

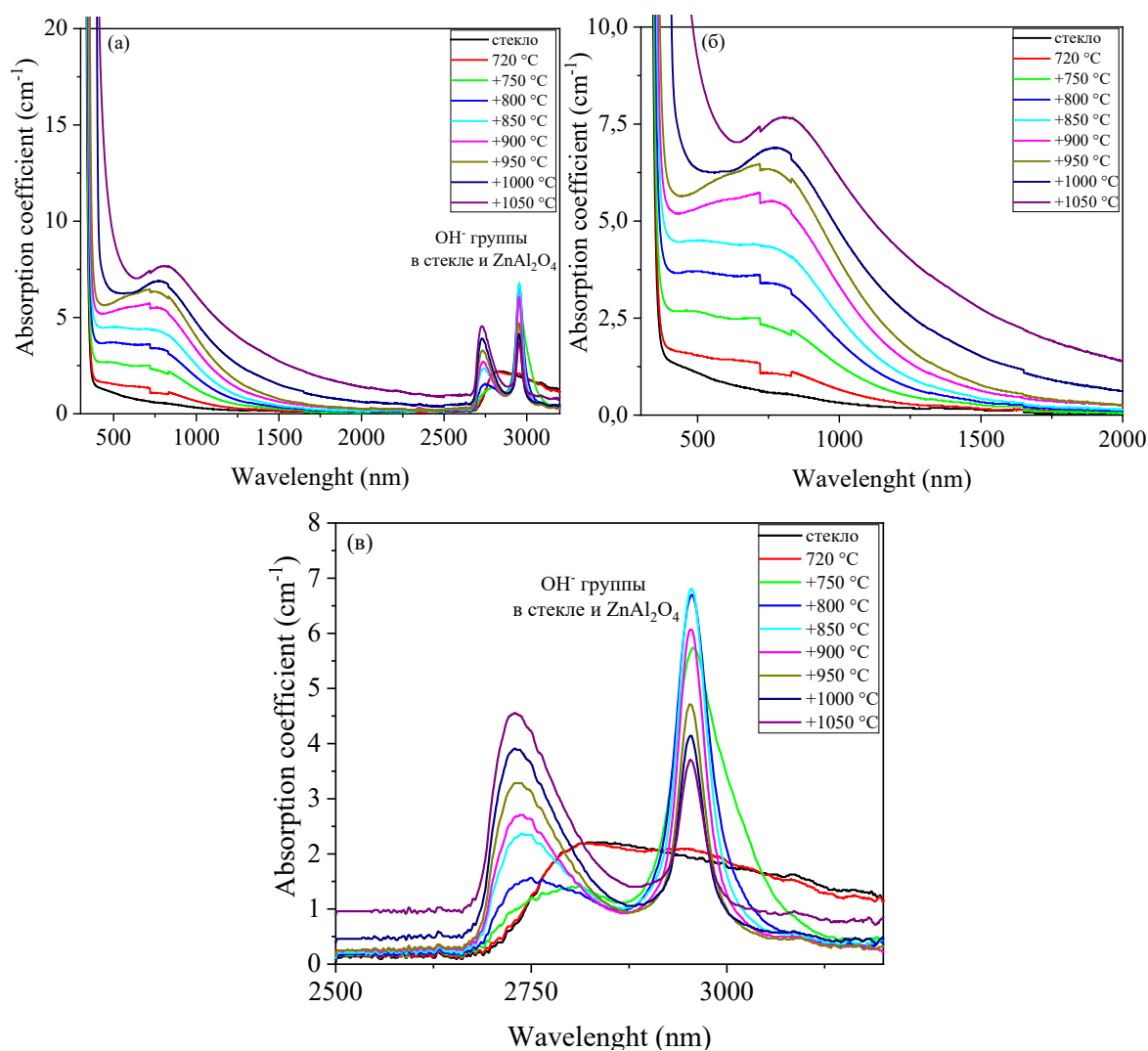


Рисунок 22 – Спектры поглощения образцов

Наблюдается незначительное структурирование полосы поглощения, обусловленной присутствием ОН-групп (появление слабовыраженного максимума при 2957 нм).

Край поглощения в спектре СКМ состава ZAS_{red} , полученного двухстадийной ТО с температурой 750 °C на второй стадии, не меняет положения относительно края поглощения в спектре стекла, прошедшего предситализацию. Край поглощения в спектрах СКМ, полученных двухстадийной ТО в интервале температур 800 – 950 °C на второй стадии, меняет свое положение с увеличением температуры ТО с 342 нм (800 °C) до 354 нм (950 °C). Край поглощения в спектрах СКМ, полученных двухстадийной ТО в интервале температур 1000 – 1050 °C на второй стадии, резко сдвигается до 397 нм (1000 °C) и до 406 нм (1050 °C).

В спектрах СКМ неструктурированное и широкополосное поглощение в видимой и ближней ИК области интенсифицируется с ростом температуры ТО на второй стадии. Эта широкая полоса поглощения формируется коротковолновой полосой с максимумом при

~500 нм и более длинноволновой, положение максимума которой постепенно смещается от ~770 нм до ~810 нм с ростом температуры ТО на второй стадии, а коэффициент поглощения возрастает быстрее, чем коэффициент поглощения полосы с максимумом при длине волны ~500 нм. Широкая полоса от видимого до ближнего ИК-диапазона, как утверждают в работе [23], связана с поглощением, обусловленным ионами Ti^{3+} в октаэдрической координации (переход $T_{2g} \rightarrow E_g$), и интервалентным переносом заряда (IVCT) $Ti^{3+} - Ti^{4+}$.

После двухстадийной ТО с температурой 750 °С на второй стадии широкая и неструктурированная полоса, связанная с поглощением ОН-групп, структурируется и, вероятно, представляет собой суперпозицию полосы, обусловленной поглощением ОН-групп в стекле (положение максимума на длине волны ~2800 нм), и в кристаллах $ZnAl_2O_4$ (появление двух полос с максимумами на длинах волн ~2730 нм, и 2957 нм). В спектрах образцов СКМ, полученных двухстадийной ТО с температурами на второй стадии в интервале 800 – 900 °С, наблюдается рост интенсивности поглощения полос с максимумами ~2730 нм и ~2957 нм. В спектрах этих образцов полосу поглощения, обусловленную поглощением ОН-групп в стекле, сложно заметить. Интенсивность поглощения полосы с максимумом на длине волны ~2957 нм в спектрах СКМ, полученных ТО в интервале температур 950 – 1050 °С резко уменьшается (величина коэффициента поглощения падает почти в два раза, с $6,8 \text{ см}^{-1}$ (900 °С) до $3,6 \text{ см}^{-1}$ (1050 °С)), интенсивность поглощения полосы с максимумом на длине волны ~2730 нм постепенно увеличивается с 1 см^{-1} (750 °С) до $4,57 \text{ см}^{-1}$ (1050 °С), а ширина уменьшается с ростом температуры ТО. Разный характер изменения интенсивности этих полос поглощения в спектрах образцов, полученных при увеличении температуры ТО говорит о том, что они имеют различную природу.

В спектре исходного стекла ZAS_{ox} край поглощения находится при длине волны 337 нм и обусловлен полосой переноса заряда $Ti^{4+} - O^{2-}$, рисунок 23 (б). Поглощение в видимой области спектра отсутствует. Широкая неструктурированная полоса поглощения в области 2700 – 3200 нм обусловлена поглощением ОН-групп в исходном стекле, рисунок 23 (в). Край поглощения незначительно сдвигается после предситализации исходного стекла с 337 до 339 нм. Наблюдается также незначительное структурирование полосы поглощения, обусловленной присутствием ОН-групп (появление слабовыраженного максимума при 2957 нм). Край поглощения в спектре СКМ состава ZAS_{ox} , полученного двухстадийной ТО с температурой 750 °С на второй стадии, практически не меняет положения (наблюдается сдвиг на 1 нм, с 339 нм до 340 нм) относительно края поглощения в спектре стекла, прошедшего предситализацию. Край поглощения в спектрах СКМ, полученных двухстадийной ТО в интервале температур 800 – 950 °С на второй стадии, меняет свое положение с увеличением температуры ТО с 344 нм (800 °С) до 361 нм (950 °С). Край

поглощения в спектрах СКМ, полученных двухстадийной ТО в интервале температур 1000 – 1050 °С на второй стадии, резко сдвигается до 398 нм (1000 °С) и до 412 нм (1050 °С). Интенсификация и структурирование полос поглощения ОН-групп в спектрах СКМ, полученных двухстадийной ТО в интервале температур 750 – 1050 °С на второй стадии, происходит так же, как для СКМ состава ZAS_{red} .

(а) – Спектры поглощения исходного стекла и СКМ состава ZAS_{ox} , полученных ТО по двухстадийному режиму в интервале температур на второй стадии 750 – 1050 °С, и (б) – спектр поглощения в интервале длин волн 300 – 1500 нм и (в) – спектр поглощения в интервале длин волн 2500 - 3300 нм. Температура ТО на стадии предситализации 720 °С. Длительность ТО на каждой стадии 6 часов.

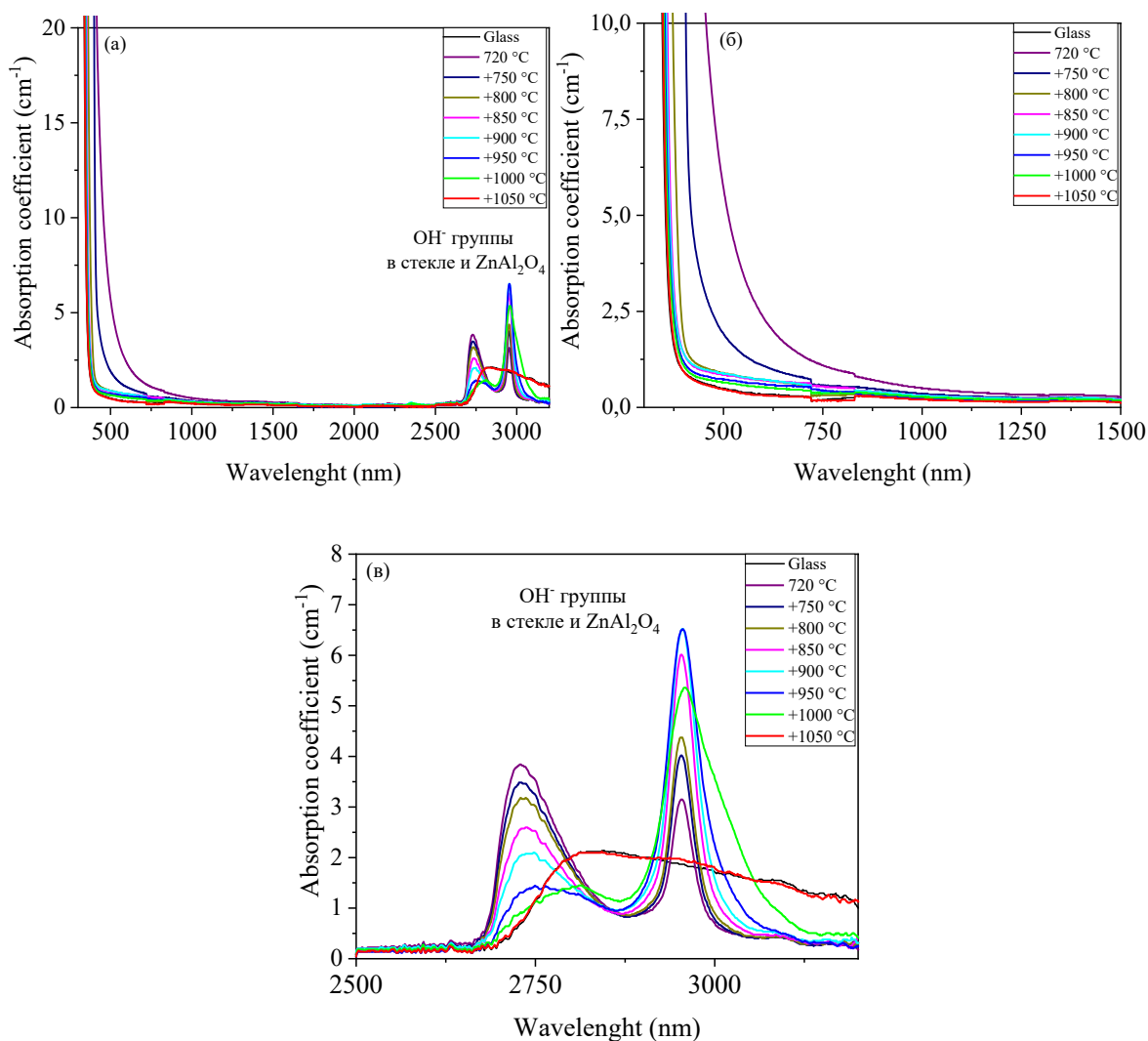


Рисунок 23 – Спектры поглощения образцов

Сопоставление спектров поглощения исходного стекла, стекла, прошедшего предситализационную ТО, и СКМ состава ZAS_{red} со спектрами исходного стекла, стекла, прошедшего предситализационную ТО, и СКМ состава ZAS_{ox} свидетельствует о том, что спектры различаются в области от 335 до 1700 нм. Различие в спектрах поглощения связано

с различной природой поглощающих центров в образцах. Так, в спектрах образцов, полученных в окислительных условиях, преобладают ионы Ti^{4+} . В спектрах образцов, полученных в восстановительных условиях, широкополосное поглощение обусловлено переходом ${}^2T_{2g} \rightarrow E_g$ ионов Ti^{3+} в октаэдрических позициях кристаллов ганита, а также с полосой, обусловленной интервалентным переносом заряда (IVCT) $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$.

3.5.5.2 Исходные стекла и СКМ с добавлением железа

Спектры поглощения исходного стекла и СКМ, содержащих 1,0 мол. % железа и полученных ТО по двухстадийному режиму в интервале температур на второй стадии 750 – 1050 °С, изображены на рисунке 24. Спектр поглощения исходного стекла образован коротковолновым краем поглощения, двумя широкими неструктурированными полосами с максимумами около 1070 нм (переход ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ (5D)) и около 1850 нм (переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (5D) переход), обусловленными поглощением ионов Fe^{2+} в октаэдрической и тетраэдрической координации, соответственно, и широкой неструктурированной полосой в области 2700-3300 нм из-за поглощения ОН-групп в стекле.

С повышением температуры ТО край поглощения смещается в ИК-область, препятствуя наблюдению полосы поглощения при 1000 нм; интенсивность полосы поглощения в области 2000 нм заметно увеличивается, положение ее максимума смещается к ~2030 нм; полоса поглощения ОН-групп структурируется, и ее интенсивность увеличивается. Резкое увеличение поглощения в видимой области может быть связано с интервалентными переходами $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$ и запрещенными по спину d-d переходами ионов Fe^{3+} в поле лигандов в аморфной фазе ЗАТ и в ганите. Поглощение около 2000 нм связано с ионами Fe^{2+} в нанокристаллах ганита в тетраэдрических положениях (переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (5D)). Структурирование полосы ИК-поглощения, обусловленное ОН-группами, также связано с кристаллизацией ганита, поскольку ОН-группы входят в структуру ганита.

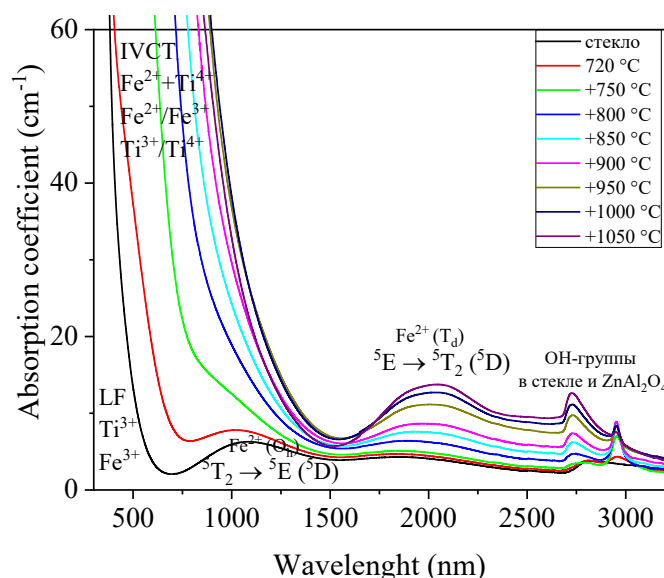


Рисунок 24 – Спектры поглощения исходного стекла и СКМ, содержащих 1,0 мол. % железа и полученных ТО по двухстадийному режиму в интервале температур на второй стадии 750 – 1050 °С.

Спектры поглощения исходных стекол, допированных и недопированного железом, изображены на рисунке 25 (а). Из рисунка видно, что спектры допированных стекол значительно отличаются от спектра недопированного стекла. Они образованы краем УФ-поглощения, вероятно, вызванным наложением полос переноса заряда $O-Ti^{4+}$, $O-Fe^{2+}$ и $O-Fe^{3+}$ (ОМСТ), интенсивной, широкой и неструктурированной полосой поглощения в видимой области, вызванной запрещенным по спине $d \rightarrow d$ переходом ионов двухвалентного и трехвалентного железа, а также полосами с максимумами при ~ 1045 нм (переход ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ (5D)) и ~ 1877 нм (переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (5D)), связанными с поглощением ионов Fe^{2+} с октаэдрической (O_h) и тетраэдрической (T_d) координацией, соответственно. Широкая асимметричная полоса в спектральной области 2.7–3.1 мкм обусловлена колебаниями гидроксильных групп $O-H$ в стекле.

Из рисунка 25 (б), на котором изображена зависимость коэффициентов поглощения в максимумах полос поглощения при $\lambda=1045$ нм (${}^{(Oh)}Fe^{2+}$) и $\lambda=1877$ нм (${}^{(Td)}Fe^{2+}$) от содержания ионов железа в исходном стекле, видно, что зависимости практически линейные. Линейность указывает на выполнение закона Бера, то есть распределение ионов Fe^{2+} между O_h и T_d позициями в исходных стеклах не зависит от концентрации ионов железа в стекле.

(а) – Спектры поглощения исходных стекол и (б) – зависимость коэффициента поглощения в максимумах полос поглощения при 1877 и 1045 нм (переходы ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (5D) и 5T_2 (5D) $\rightarrow {}^5E$ ионов Fe^{2+} , соответственно) от содержания железа в исходном стекле

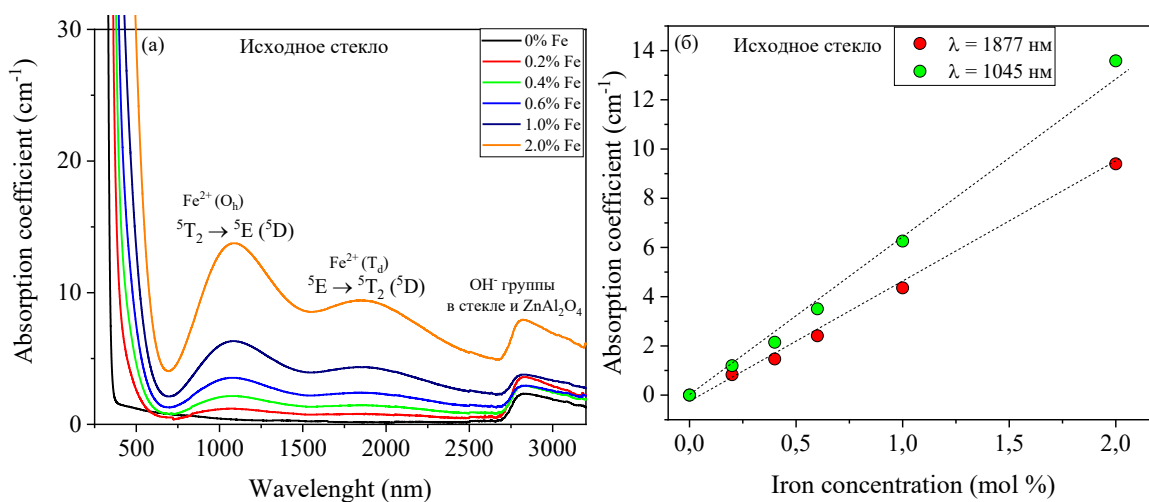


Рисунок 25 – Спектры поглощения и зависимость коэффициента поглощения от содержания железа

В спектрах поглощения образцов, допированных ионами железа и прошедших предситализацию, рисунок 26 (а), широкая полоса в видимом диапазоне спектра связана с интервалентными переходами $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ и запрещенными по спину d-d переходами ионов Fe^{3+} в поле лигандов. Интенсивность полос в максимумах поглощения при ~1045 и ~1877 нм увеличилась. Структурирование полос поглощения, связанных с колебаниями O–H, объясняется вхождением OH-групп в структуру ганита в СКМ, допированных железом.

Из рисунка 26 (б) видно, что закон Бера выполняется для перехода ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2({}^5\text{D})$ ионов Fe^{2+} в тетраэдрических позициях ($\lambda = 1877$ нм). Отклонение от линейности наблюдается для зависимости коэффициента поглощения от концентрации железа при $\lambda = 1045$ нм (переход ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ ионов Fe^{2+} в октаэдрических позициях). Это отклонение может быть обусловлено наложением «хвоста» интенсивного поглощения, наблюдаемого в видимой области спектра и особенно заметного в спектрах поглощения образцов с высокой концентрацией ионов железа, рисунок 26 (а). Закон Бера для $\lambda = 1045$ нм выполняется только для небольших концентрации железа 0 – 0,4 мол.%, для которых отсутствует наложения этого интенсивного поглощения.

(а) – Спектры поглощения стекла, прошедшего предситализацию и недопированного железом, и спектры стекол, прошедших предситализацию и допированные железом, и (б) – зависимость коэффициента поглощения в максимумах полос поглощения при 1877 и 1045 нм (переходы ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2({}^5\text{D})$ и ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}$ ионов Fe^{2+} , соответственно) от содержания железа в исходном стекле.

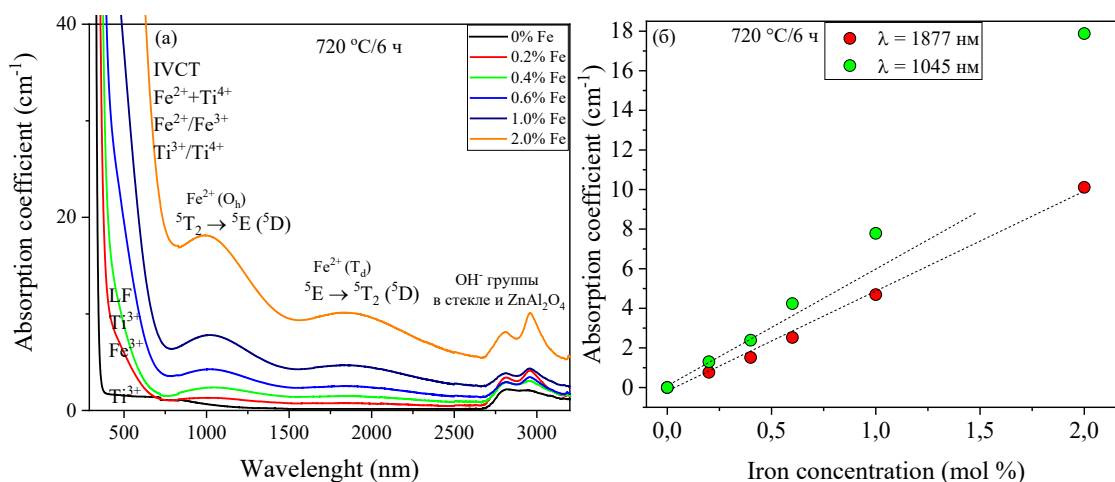


Рисунок 26 – Спектры поглощения и зависимость коэффициента поглощения от содержания железа

В спектрах поглощения СКМ, содержащих 0,2 – 2,0 мол. % железа и полученных двухстадийной ТО в интервале температур на второй стадии 750 – 1050 °С, рисунки 27-30 (а), край поглощения настолько сильно смещается в ближнюю ИК-область, что максимум полосы поглощения при ~1000 нм оказывается скрытым этой полосой. Интенсивность полосы поглощения около ~2000 нм значительно увеличивается с увеличением содержания железа (рисунки 27-30 (б)) и температуры ТО. Положение максимума полосы поглощения ионов Fe^{2+} в позициях T_d смещается с ~1877 нм (750 °С) до ~2035 нм (950 °С) и ~2056 нм (1000 – 1050 °С). Кроме того, полоса поглощения ОН-групп структурируется и ее интенсивность возрастает с увеличением температуры ТО и содержания железа. Широкая полоса поглощения ионов Fe^{2+} в тетраэдрических позициях в кристалле ганита с максимумом при ~2050 нм накладывается на полосы поглощения ОН-групп. Резкое увеличение поглощения в видимой области спектра может быть связано с ИВСТ переходами $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $d \rightarrow d$ переходами ионов Fe^{3+} в аморфной ЗАТ фазе, в ганите и остаточном стекле. Полоса поглощения с максимумом ~2056 нм связана с встраиванием ионов Fe^{2+} в нанокристаллы ганита в позиции T_d (переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (5D)).

Для поглощения ионов Fe^{2+} в T_d узлах ганита в СКМ, полученных ТО при температуре 750 °С, закон Бера выполняется для концентраций железа 0 – 0,6 мол. %, рисунок 27 (б), т.к. для более высоких концентраций железа интенсивность этой полосы, оказывается завышенной из-за наложения поглощения, природа которого рассмотрена выше. В случае спектров поглощения в СКМ, полученных ТО при температуре 950 °С, рисунок 28 (б), видно отклонение от линейности начиная с 0,6 мол. % железа. Закон Бера в случае СКМ, полученных ТО в интервале температур 1000 – 1050 °С, рисунки 29-30 (б), выполняются в интервале концентраций от 0 до 0,6 мол. % и от 0 до 1 мол% железа,

соответственно, при высоких концентрациях поглощающих ионов происходит отклонение от линейности из-за наложения края поглощения.

(а) – Спектры поглощения СКМ, недопированного железом, и спектры поглощения СКМ, допированных железом, полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С, и (б) – зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения при 1877 нм (переход ${}^5E \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$) ионов ${}^{56}\text{Fe}^{2+}$) от содержания железа в исходном стекле.

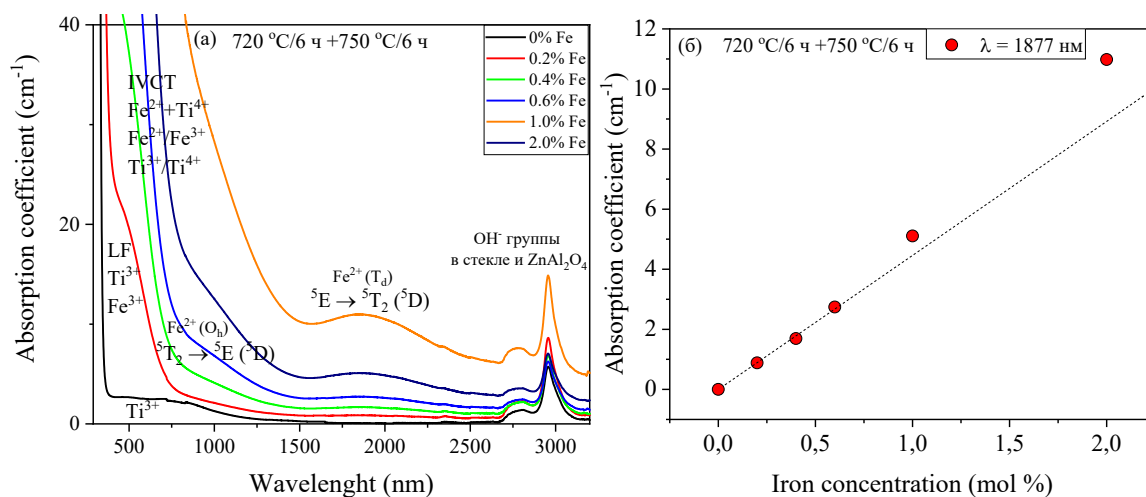


Рисунок 27 – Спектры поглощения и зависимость коэффициента поглощения от содержания железа

(а) – Спектры поглощения СКМ, недопированного железом, и спектры поглощения СКМ, допированных железом, полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 750 °С, и (б) – зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения при 2035 нм (переходы ${}^5E \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$) ионов Fe^{2+}) от содержания железа в исходном стекле.

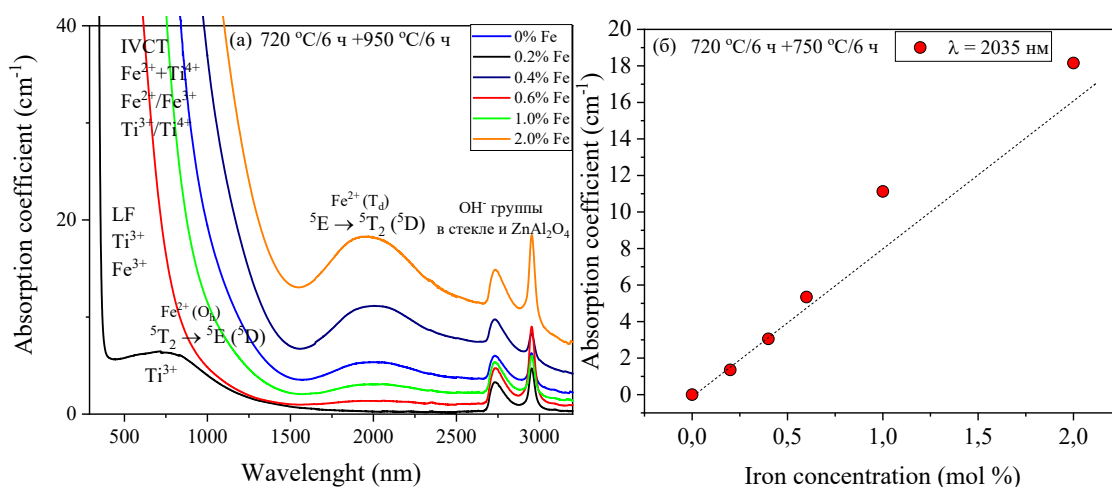


Рисунок 28 – Спектры поглощения и зависимость коэффициента поглощения от содержания железа

(а) – Спектры поглощения СКМ, недопированного железом, и спектры поглощения СКМ, допированных железом, полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 1000 °С, и (б) – зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения при 2056 нм (переходы ${}^5E \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ ионов Fe^{2+}) от содержания железа в исходном стекле

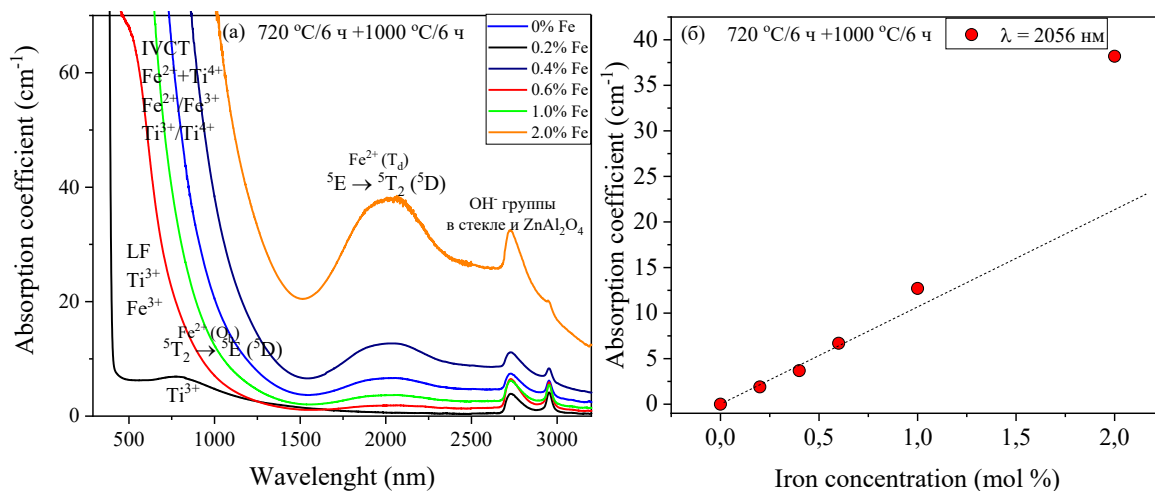


Рисунок 29 – Спектры поглощения и зависимость коэффициента поглощения от содержания железа

(а) – Спектры поглощения СКМ, недопированного железом, и спектры поглощения СКМ, допированных железом, полученных двухстадийной ТО при температуре на второй стадии 1000 °С, и (б) – зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы поглощения при 2056 нм (переходы ${}^5E \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$ ионов Fe^{2+}) от содержания железа в исходном стекле.

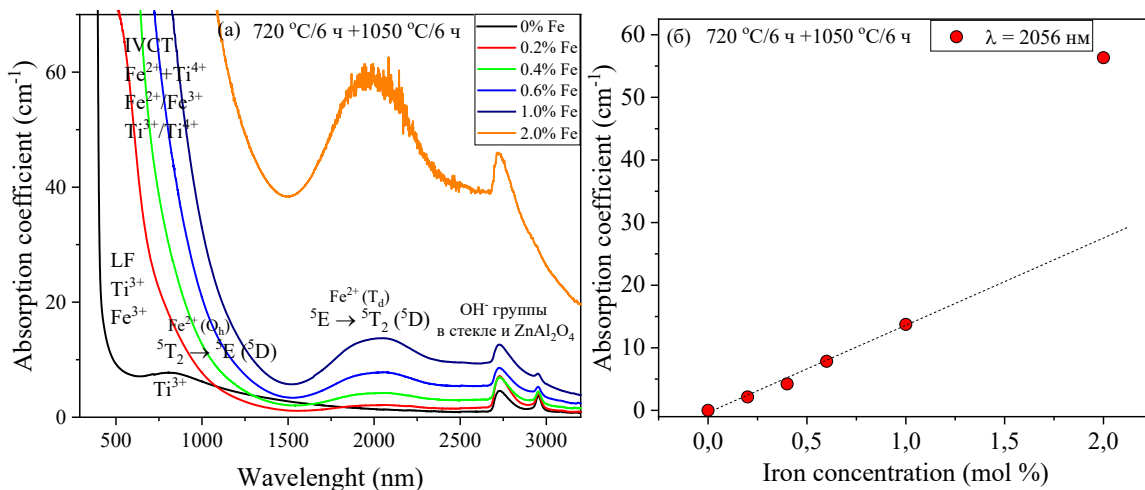


Рисунок 30 – Спектры поглощения и зависимость коэффициента поглощения от содержания железа

3.5.6 Определение коэффициента термического расширения исходных стекол и СКМ

КТР – термомеханический параметр материалов, важных для их практического использования. Измерения КТР производились на одних и тех же образцах составов ZAS_{red} , ZAS_{ox} и образце, содержащем 2,0 мол. % железа. После измерения КТР исходных стекол образцы были термообработаны при температуре 720 °С. Были определены величины КТР для этих образцов. Затем эти образцы были термообработаны при температуре 950 °С, и были определены величины их КТР. Эти же образцы были последовательно нагреты до 1050, а затем и до 1200 °С. Величины КТР этих образцов представлены на рисунке 31 и в таблице 9. Из рисунка 31 и таблицы 9 видно, что КТР исходных стекол всех трех составов равен $\sim 30 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, то есть он не зависит от окислительно-восстановительных условий синтеза и введения 2 мол. % Fe. После предситализации КТР стекол незначительно увеличивается, таблица 9, причем КТР $ZAS+2,0Fe$ увеличивается с 30 до $39 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ из-за появления наноразмерных кристаллов ганита, КТР которого равен $\sim 85 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$. КТР СКМ, полученных ТО в интервале температур 950 – 1200 °С, состава ZAS_{red} и ZAS_{ox} равен $\sim 44 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а КТР СКМ, полученных ТО в интервале температур 950 – 1200 °С, состава $ZAS+2,0Fe$ равен $43 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (950 – 1050 °С) и резко возрастает до $211 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (1200 °С). Такое высокое значение КТР для СКМ, полученного ТО при температуре 1200 °С и содержащего 2,0 мол. % железа, связано с появлением кристобалита, имеющего КТР $\sim 200 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ появление которого фиксируется на дифрактограммах (рисунок 31).

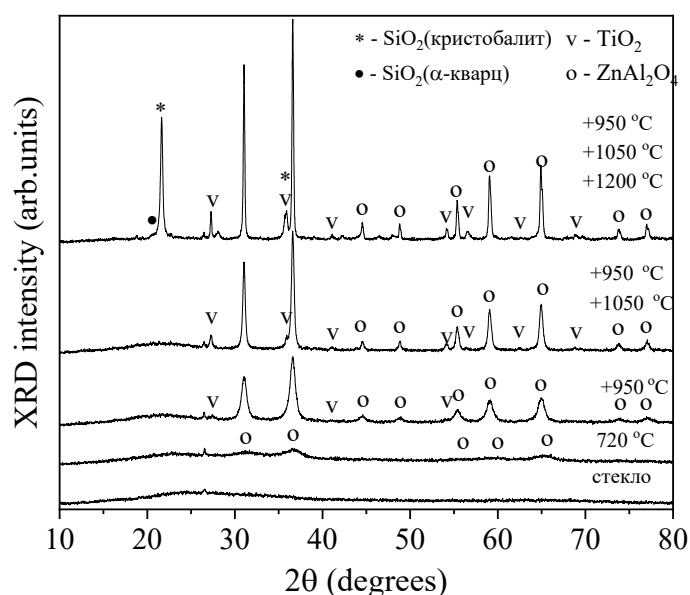


Рисунок 30 – Дифрактограммы исходного стекла и СКМ, полученных ТО в температурном интервале 720 – 1200 °С и содержащих 2,0 мол. % железа

Влияние содержания железа на величину КТР заметно в СКМ, полученных после предситализации и ТО при температуре 1200 °С.

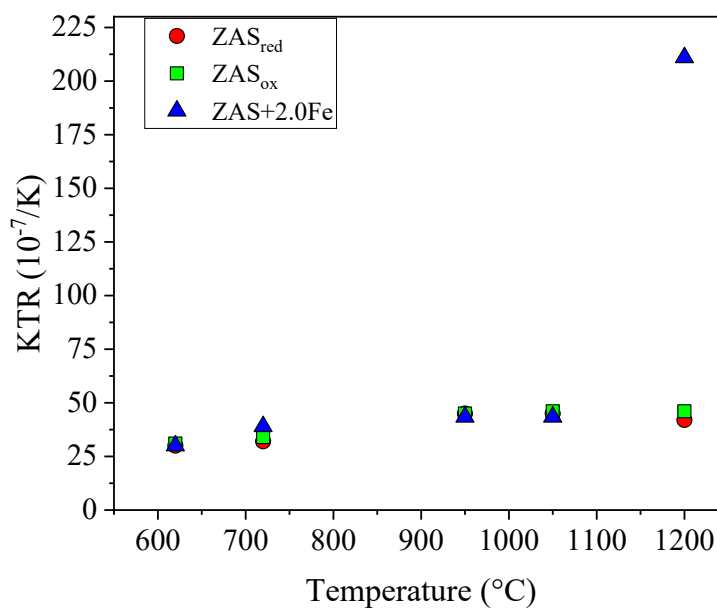


Рисунок 32 – Зависимость КТР, исходных стекол, стекол, прошедших предситализацию, и СКМ, полученных из этих стекол последовательными ТО в интервале температур 950 – 1200 °С, от температуры ТО. Температура ТО на стадии предситализации 720 °С.

Длительность ТО на каждой стадии 6 часов

Таблица 9 – Значения КТР для исходных стекол, стекол, прошедших предситализацию, и СКМ, полученных ТО на второй стадии в температурном интервале 950 – 1200 °С

Состав стекла	Температура термообработки, °С*				
	-	720	720+950	720+950+1050	720+950+1050+1200
	КТР, 10 ⁻⁷ /К				
ZAS _{red}	30	32	45	45	42
ZAS _{ox}	31	34	45	46	46
ZAS+2,0Fe	30	39	43	43	211

* длительность ТО на каждой стадии 6 ч.

4 ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые проведен синтез стекол состава (мол. %) 25 ZnO, 25 Al₂O₃, 50 SiO₂, 9 TiO₂ в окислительных и восстановительных условиях и серии стекол состава (мол. %) 25 ZnO, 25 Al₂O₃, 50 SiO₂, 9 TiO₂, допированных ионами железа различной концентрации в восстановительных условиях.
2. Получены прозрачные и непрозрачные СКМ, содержащие 0,0 – 2,0 мол. % железа.
3. Исследовано влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на процессы фазовых превращений, структуру и спектральные свойства титансодержащих СКМ с наноразмерными кристаллами ганита методами ДСК, РФА, КРС, электронной спектроскопии, ПЭМ и дилатометрии.
4. Показано, что окислительно-восстановительные условия синтеза стекол влияют на кинетику ликвидационного фазового распада, кристаллизацию остаточной стеклофазы и не влияют на кинетику выделения наноразмерных кристаллов ганита.
5. Показано, что окраска ситаллов, полученных из стекла, синтезированного в восстановительных условиях, обусловлена поглощением октаэдрически координированных ионов Ti³⁺ в кристаллах ганита (в позициях Al³⁺).
6. Изменение условий синтеза стекол позволяет управлять содержанием ионов титана в различных степенях окисления в нанокристаллах ганита.
7. Обнаружено, что увеличение содержания ионов железа в исходных стеклах ускоряет процессы ликвидационного фазового распада этих стекол и их кристаллизацию.
8. Показано, что СКМ демонстрирует широкополосное (1,5-2,5 мкм) поглощение за счет ⁵E→⁵T₂(⁵D) перехода ионов Fe²⁺ в тетраэдрических позициях в нанокристаллах ганита. Интенсивность поглощения возрастает с ростом содержания железа в исходном стекле, с увеличением количества наноразмерных кристаллов ганита и температуры ТО.
9. Разработаны прозрачные СКМ, перспективные для создания насыщающихся поглотителей лазеров, работающих в области ~2 мкм.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность О. С. Дымшиц и В.И. Попкову за постоянный интерес, отзывчивость и внимание к работе. Автор благодарит О. С. Дымшиц за помощь в освоение приборов и оборудования.

Автор благодарит И.П. Алексеевну и М.Я. Центер за помощь в интерпретации результатов.

Автор благодарит сотрудников АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова» за помощь в синтезе стекол, которые были исследованы в данной работе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Frolov, M.P. 3 J pulsed Fe: ZnS laser tunable from 3.44 to 4.19 μm / M.P. Frolov, Yu.V.Korostelin, V.I. Kozlovsky, Yu.P. Podmar'kov, S.A. Savinova, and Ya.K. Skasyrsky // *Laser Phys. Lett.* – 2015. – V.12. – P. 1 – 6.
- [2] Воронов, А. А. Пассивный затвор на основе монокристалла Fe^{2+} : ZnSe для модуляции добротности лазеров трехмикронного диапазона / А.А. Воронов, В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин, А. И. Ландман, Ю. П. Подмарьков, В. Г. Полушкин, М. П. Фролов // *Квантовая электроника.* – 2006. – № 1. – С. 1 – 2.
- [3] Mirov S. Progress in Cr^{2+} and Fe^{2+} doped mid-IR laser materials / S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin and Ch. Kim // *Laser & Photonics Reviews.* – 2010. –V.1. – P. 21-41.
- [4] Ganesh, I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications / I. Ganesh // *International Materials Reviews.* – 2013. –V.58. – P. 63–112.
- [5] Bubnova, A.S. Luminescence analysis of ceramic magnesium aluminum spinel Fe^{2+} : MgAl_2O_4 synthesized from nanosized powders via sintering in air and vacuum / A.S. Bubnova, V.I. Solomonov // *Proceedings of the VI International Young Researchers' Conference (20-23 May 2019).* Ekaterinburg, Russia: AIP Conference Proceedings, – 2020. – V. 2174. – P. 020087-1-5.
- [6] Osipov V.V. Fabrication and characterization of IR-transparent Fe^{2+} doped MgAl_2O_4 ceramics / V.V. Osipov, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, K.E. Lukyashin, V.I. Solomonov, A.V. Ishchenko // *Journal of The American Ceramic Society.* – 2019. –V.102. – P. 4757–4764.
- [7] Немилов, С. Научные основы материаловедения стекол / С. Немилов – СПб: Издательство «Лань», 2018. – 360 с. - ISBN 978-5-8114-2905-9.
- [8] Zachariasen, W. The atomic arrangement in glass / W. Zachariasen, // *Journal of the American Chemical Society.* – 1932. – V. 54. – P. 3841-3851.
- [9] Шульц, М.М. Современные представления о строении стекол и их свойствах / М.М. Шульц, О.В. Мазурин. — Ленинград.: Наука. Ленинградское отделение, 1988. —197 с. — ISBN 5-02-024564-X.
- [10] Stryjak, A.J. Microstructure and properties of transparent glass-ceramics / A.J. Stryjak, P.W. McMillan // *Journal of Materials Science.* – 1978. – V.13. – P. 1275-1281.
- [11] Beall, G.H. Nanophase Glass-Ceramics / G.H. Beall, L. R. Pinckney // *Journal of The American Ceramic Society.* – 1999. – V.82. – P. 5-16.
- [12] Boiko, R. M. Glass Ceramics Co^{2+} Saturable Absorber Q-switch for 1.3 -1.6 μm spectral region / R. M. Boiko, A. G. Okhrimchuk, and A. V. Shestakov // *OSA Trends in Optics and Photonics Series (Optical Society of America (2 february 1998).* Coeur d'Alene, Idaho United States: *Advanced Solid-State Lasers,* – 1998. – V.19. – P. 1-6.

- [13] Патент № 4687750 США, МПК С03С 10/02, С03С 3/085. Transparent glass-ceramics containing gahnite: № US4687750A: заявл. 08.09.1987: опубл. 18.08.1987 / Pinckney L.R. - 6 с.
- [14] Cormier, L. Vitrification, crystallization behavior and structure of zinc aluminosilicate glasses / L. Cormier, L. Delbes, B. Baptiste, V. Montouillout // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – V.555. – P. 120609.
- [15] Pinckney, L.R. Transparent, high strain point spinel glass-ceramics / L.R. Pinckney // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – V.255. – P. 171-177.
- [16] Golubkov, V. V. Small-Angle X-ray Scattering and Low-Frequency Raman Scattering Study of Liquid Phase Separation and Crystallization in Titania-Containing Glasses of the ZnO-Al₂O₃-SiO₂ System / V. V. Golubkov, O. S. Dymshits, V. I. Petrov, A. V. Shashkin, M. Ya. Tsenter, A. A. Zhilin, Uk. Kang // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – V.351. – P. 711-721.
- [17] Fedorov, V. Spectroscopic characterization of Fe:ZnAl₂O₄, Fe:MgAl₂O₄ and Fe:InP crystals for mid-IR laser applications / V. Fedorov, B.K. Coyne, K. Karki, S. Balabanov, A. Belyaev, V. Smolski, S. Subedi, S. Mirov // *Solid State Lasers XXIX: Technology and Devices (1-6 february 2020)*. San Francisco, California: SPIE LASE, – 2020. – V. 11259. – P. 61-68.
- [18] Loiko, P. Synthesis, characterization and absorption saturation of Co:ZnAl₂O₄ (gahnite) transparent ceramic and glass-ceramics: A comparative study / P. Loiko, A. Belyaev, O. Dymshits, I. Evdokimov, V. Vitkin, K. Volkova, M. Tsenter, A. Volokitina, M. Baranov, E. Vilejshikova, A. Baranov, A. Zhilin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. –V.725. – P. 998-1005.
- [19] Loiko, P.A. Influence of NiO on phase transformations and optical properties of ZnO–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics nucleated by TiO₂ and ZrO₂. Part II. Optical absorption and luminescence / P.A. Loiko, O.S. Dymshits, A.A. Zhilin, I.P. Alekseeva, K.V. Yumashev // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. –V.376. – P. 99-105.
- [20] Fregola, R.A. Optical absorption spectroscopy study of the causes for color variations in natural Fe-bearing gahnite: Insights from iron valency and site distribution data / R.A. Fregola, H. Skogby, F. Bosi, V. D’Ippolito, G. B. Andreozzi and U. Hälenius // *Journal of American Mineralogist*. – 2014. –V.99. – P. 2187-2195.
- [21] Scherrer, P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen / P. Scherrer // *Mathematisch-Physikalische Klasse*. – 1918. –V.2. – P. 98-100.
- [22] D’ippolito, V. Crystallographic and spectroscopic characterization of a natural Zn-rich spinel approaching the endmember gahnite (ZnAl₂O₄) composition / V. D’Ippolito, G. B. Andreozzi, F. Bosi, U. Halenius, L. Mantovani, D. Bersani, R. A. Fregola // *Mineralogical Magazine*. – 2013. – V.77. – P. 2941-2953.

[23] Moulton, P.V. Characterization of absorption bands in Ti:sapphire crystals / P.V. Moulton, J. G. Cederberg, K. T. Stevens, G. Foundos, M. Koselja, J. Preclikova // *Optical Materials Express*. – 2019. –V.9. – P. 2216-2251.