

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ НИКЕЛЯ

Аннотация.

Актуальность и цели. Стеклокерамика (СК) более 50 лет привлекает исследователей своими уникальными физическими свойствами. Основным способом получения прозрачной СК с наноразмерными включениями является термическая обработка исходного оптического стекла, прерванная на определенной стадии. Совместное исследование СК методами рентгенофазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния и оптической спектроскопии позволяет детально изучить протекающие процессы нуклеации и фазового разделения. Целью данной работы является получение прозрачной магний-алюмосиликатной СК, активированной ионами Ni^{2+} , и исследование ее физических свойств.

Материалы и методы. В качестве основы для получения стеклокерамики использовалось магний-алюмосиликатное стекло, синтезированное из шихты состава $28MgO-10Al_2O_3-8TiO_2-xGa_2O_3-(54-x)SiO_2+yNiO$ мол.%, где ($x = 0, 3, 5$; $y = 0,001, 0,01, 0,1$). Для создания наноструктурированной стеклокерамики основа была подвергнута последовательному высокотемпературному отжигу в течение 2–5 ч при температурах: 720, 740, 760 и 780 °C. Определение фазового состава образующихся кристаллитов проводилось на дифрактометре PANanalytical Empyrean. Измерения спектров поглощения осуществлялись на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950. Для исследования структурных особенностей стеклокерамики методом малоуглового рентгеновского рассеяния использовался дифрактометр Ncus S3-MICRO.

Результаты. В работе представлены результаты исследования процессов образования кристаллической фазы в магний-алюмосиликатной СК, активированной ионами Ni^{2+} , в процессе последовательной высокотемпературной обработки. Установлено, что добавление Ga_2O_3 в стекольную матрицу приводит к подавлению кристаллической фазы алюмотитаната магния и увеличению объема фазы алюмомагниевого шпинели. Показано, что с ростом температуры изохронного отжига возрастает концентрация кристаллической фазы в стекле, при этом радиус инерции неоднородностей увеличивается от 20 до 120 Å. Уменьшение концентрации оксида никеля приводит к увеличению радиуса инерции рассеивающих областей. Полученная СК обладает широким спектром люминесценции с максимумом в области 1300–1400 нм, полуширина контура люминесценции составляет 350 нм.

Выводы. Получена прозрачная наноструктурированная СК на основе магний-алюмосиликатной стеклокерамики, активированной ионами Ni^{2+} . Изучено влияние оксида галлия на кинетику выпадения кристаллической фазы в стекле. Показано, что СК, полученная при контролируемой термообработке исследуемых стекол, обладает широким спектром люминесценции с максимумом в области 1300–1400 нм, совпадающим с окном прозрачности телекоммуникационных волоконных световодов.

Ключевые слова: оптические стекла, стеклокерамика, изохронный отжиг, наноразмерные кристаллиты, малоугловое рентгеновское рассеяние, оптические спектры поглощения, люминесценция.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF NICKEL DOPED MAGNESIUM ALUMINOSILICATE GLASS-CERAMIC

Abstract.

Background. Glass-ceramics (GC) has attracted researchers for over 50 years due to its unique physical properties. Thermal treatment of initial glass interrupted at a particular stage is the main way to obtain transparent GC with nanoscale inclusions. Combined XRD, SAXS and optical spectroscopy studies allow to investigate the occurring processes of nucleation and phase separation of GC. The aim of this work is to obtain Ni^{2+} -doped transparent magnesium aluminosilicate GC and study its physical properties.

Materials and methods. Glasses of $28\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-8\text{TiO}_2-x\text{Ga}_2\text{O}_3-(54-x)\text{SiO}_2+y\text{NiO}$ mol% systems were used as the host of Ni^{2+} (where $x=0, 3, 5$; $y=0.001, 0.01, 0.1$). Nanostructured GC was obtained by sequential high temperature annealing of initial glass at temperatures 720°C and 740°C , 760°C and 780°C for 2-5 hours. The phase composition of formed crystallites was determined by diffractometer PANanalytical Empyrean. The absorption spectra were carried out by dual-beam spectrophotometer Perkin Elmer Lambda 950. The GC structure was investigated by the small-angle X-ray scattering (SAXS) diffractometer Hecus S3-MICRO.

Results. The article presents the results of the study of formation of the crystalline phase in Ni^{2+} -doped magnesium aluminosilicate GC in the course of sequential high temperature treatment. Addition of Ga_2O_3 in the glass matrix leads to suppression of the magnesium aluminotitanate crystalline phases and to the increase of the aluminum-magnesium spinel phase. It is shown that the crystalline phase concentration and radius of gyration of inhomogeneities increase with growth of temperature of isochoric annealing. The radius of gyration of inhomogeneities changes from 20 to 120 Å with temperature growth. Reduction of NiO concentration leads to the increase of the radius of gyration of scattering domains. The luminescence spectra of GC are characterized by width peak centered at 1300-1400 nm. The half-width of the peak is 350 nm.

Conclusions. The authors obtained the Ni^{2+} -doped transparent magnesium aluminosilicate GC. The influence of gallium oxide on the kinetics of crystalline phase deposition was investigated. It is shown that the GC, obtained by controlled crystallization of optical glasses, has a wide range of luminescence centered at 1300-1400 nm that matches with the telecommunication window.

Key words: glass-ceramics, small-angle X-ray scattering, nanoscale crystalline, isochoric annealing, absorption optical spectra, luminescence spectra.

Введение

В последнее время значительно возрос интерес к изучению прозрачных стеклокерамик, представляющих собой стеклянную матрицу, в которой путем специальной термической обработки созданы кристаллические включения с линейными размерами, существенно меньшими длин волн оптического диапазона. Данные оптические материалы уже нашли широкое практическое применение. Прозрачные стеклокерамики (СК) на основе литий-алюмосиликатного стекла применяются в телескопах, лазерных гироскопах и компонен-

тах оптических систем [1–3]. Стеклокерамики на основе фторидных [4, 5], оксифторидных [6–9], халькогенидных стекол [10, 11], активированных ионами переходных и редкоземельных элементов, успешно используются в качестве преобразователей частоты излучения и активной среды в волоконно-оптических усилителях. Разработаны СК для генерации второй гармоники лазерного излучения [12, 13], СК с высокой постоянной Керра для электрооптических устройств [14, 15].

Исследования прозрачных СК, активированных ионами переходных металлов, проводятся с 1980-х гг. [16, 17]. Интерес к таким материалам вызван тем, что ионы переходных металлов в кристаллическом окружении обладают уникальными оптическими свойствами: большим сечением поглощения (Co^{2+} : шпинель [18]), широкополосной люминесценцией в ближнем ИК диапазоне (Ni^{2+} : шпинель [19], Cr^{4+} : форстерит [20]). Например, в работах [19, 21] показано, что оптические центры ионов Ni^{2+} , ответственные за люминесценцию в диапазоне 1100–1700 нм, занимают октаэдрические позиции шпинели с общей формулой $^{\text{IV}}[\text{A}_{1-\delta}\text{B}_\delta]^{\text{VI}}[\text{B}_{2-\delta}\text{A}_\delta]\text{O}_4$, где δ – инверсный параметр, $^{\text{IV}}[\]$ и $^{\text{VI}}[\]$ представляют тетра- и октаэдрические позиции соответственно.

В связи с этим весьма актуальной задачей является осуществление контролируемой кристаллизации с целью получения наноразмерных кристаллических включений в прозрачной стеклокерамике. Образующиеся кристаллиты должны быть заданного фазового состава и распределения по размерам, при этом ионы активатора должны в процессе наноструктурирования практически полностью заселить кристаллографические позиции, в которых реализуется их координационно-валентное состояние, оптимальное для люминесценции.

1. Получение и физические свойства стеклокерамик (литературный обзор)

Стеклокерамика была открыта С. Стуки в конце 1950-х гг. [22] в экспериментах по осаждению частиц серебра в стекле с целью получения фотографического изображения. В частности, Стуки исследовал литий-силикатные стекла, которые подвергались термической обработке для осаждения частиц серебра. Параллельно со Стуки Хуммель [23] открыл стеклокерамику на основе β -эвк्रेптита ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) с отрицательным температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Уже в своих первых работах Стуки отметил определяющую роль оксида титана на процессы нуклеации в литий-алюмосиликатных системах. Позднее Билл и Дьюк показали, что для литий-алюмосиликатных и магний-алюмосиликатных систем в качестве гетерогенных нуклеаторов, влияющих на образование кристаллитов и фазовое разделение, могут выступать TiO , ZrO , P_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Fe_2O_3 , и F [24]. Большой вклад в разработку технологий получения прозрачной стеклокерамики внес И. И. Китайгородский [25], минимизировавший рассеяние света путем уменьшения разности показателей преломления кристаллической и стеклянной фаз в ситаллах.

С середины 1970-х гг. ведутся активные исследования прозрачной стеклокерамики на основе оксидных стекол. В работах [26, 27] авторами исследовались изменения интенсивности кривых малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) во время релаксационных процессов в стеклах. Установ-

лено, что структурная неоднородность стекол не может быть объяснена чисто флуктуационными явлениями. В малощелочных стеклах систем $B_2O_3-R_2O$ ($R = Na, K, Rb, Cs$) неоднородности являются следствием выделения структурных элементов, содержащих ионы щелочных металлов, в виде цепочек. В щелочно-боратных стеклах неоднородность связана с предкристаллизационными явлениями. Авторы [28, 29] методами МУРР исследовали изменения структуры и фазового состава стекол системы $R-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ ($R = MgO, Li_2O, ZnO$) при различных содержаниях TiO_2 . Было установлено, что при термообработке в высококремнеземной матрице появляются области двух рентгеноаморфных фаз – магнево-алюмотитанатной, обогащенной оксидами магния, алюминия, титана, и алюмомагнезиевой с повышенной концентрацией оксидов магния и алюминия. Тот факт, что скорости выпадения фаз не совпадают, связан с различной подвижностью структурных элементов фаз. Выпадение каждой из фаз происходит по механизму спинодального распада, в результате чего наблюдается регулярность распределения областей фаз, сохраняющаяся и на стадии кристаллизации.

Широкое использование волоконно-оптических линий связи и необходимость увеличения скорости передачи данных стимулировали изучение прозрачной стеклокерамики, активированной ионами редкоземельных и переходных элементов. Прогресс в этой области возможен при использовании в качестве активной среды наноструктурированной стеклокерамики, легированной ионами переходных металлов, что было продемонстрировано в работе Самсона и Пинкни [30]. Авторы показали, что оптическое волокно с нанокристаллами, активированными ионами Ni^{2+} , обладает оптическим усилением, несмотря на присутствие кристаллов, находящихся в пределах сердцевины волновода, что в свою очередь стимулировало многочисленные исследования прозрачной стеклокерамики с основной кристаллической фазой шпинели $MgAl_2O_4$ [31], $ZnAl_2O_4$ [32], $LiGa_5O_8$ и $\gamma-Ga_2O_3$ [33], $\beta-Ga_2O_3$ [34].

2. Методы получения наноструктурированной стеклокерамики

Простая, высокопроизводительная и недорогая технология получения стеклокерамики, по сравнению с выращиванием монокристаллов, обуславливает повышенный интерес к подобным материалам. Метод получения прозрачной наноструктурированной стеклокерамики основан на вторичной термической обработке оптического стекла при температуре выше температуры стеклования (T_g) [35]. Такая обработка приводит к появлению кристаллических зародышей и их росту в матрице стекла. Затем стекло нагревают до более высоких температур, после чего начинается рост кристаллов на поверхности образовавшихся зародышей. Высокая концентрация и равномерное распределение зародышей приводит к их незначительному росту. Для описания данного процесса применяют теорию кристаллизации расплавов, ключевыми понятиями которой являются скорость образования зародышей новой фазы (число центров кристаллизации (ЧЦК), образовавшихся в единицу времени) и скорость роста зародышей (линейная скорость кристаллизации (ЛСК)).

На рис. 1 схематически приведены типичные кривые ЧЦК и ЛСК для большинства стеклообразных систем. В области, где кривая ЛСК расположена правее кривой ЧЦК при кристаллизации исходного стекла, образуется небольшое число крупных кристаллитов. Однако при выполнении условия, когда скорость образования зародышей больше скорости их роста (кривая ЧЦК

левее ЛСК), в процессе кристаллизации получается большое число мелких кристаллитов.

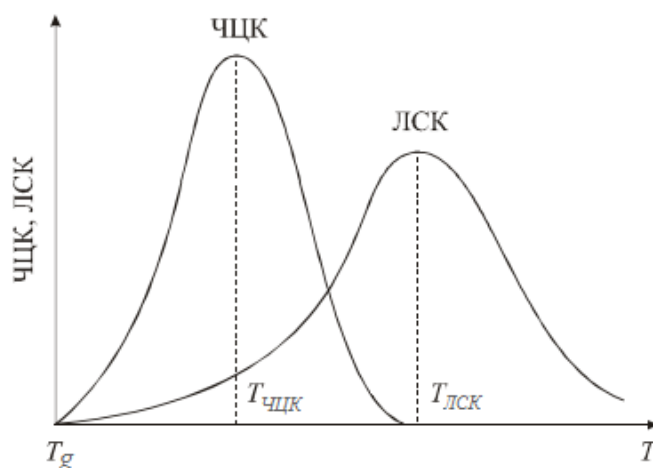


Рис. 1. Зависимость числа центров кристаллизации и линейной скорости кристаллизации от температуры

С целью получения стеклокерамики с заданными свойствами наиболее широко применяется двухступенчатый режим термической обработки, когда на первом этапе образуются зародыши кристаллов, а на втором происходит их рост до кристаллов требуемого размера. Для формирования наноразмерных кристаллических включений и подавления выпадающих паразитных фаз используют одностадийную термическую обработку [36].

Гетерогенное зародышеобразование может осуществляться за счет введения нуклеаторов или процесса микроликвации. Особенности такого процесса являются: уменьшение поверхностной энергии за счет образования границы раздела фаз, постепенное изменение состава образующихся фаз до достижения равновесного состояния, тенденция к беспорядочному распределению включений по размерам и по положению в объеме матрицы. В связи с этим в ходе кристаллизации вероятно выпадение паразитных кристаллических фаз, которого можно избежать путем подбора определенного химического состава исходного стекла и режимов термической обработки.

3. Синтез, структура и спектрально-люминесцентные свойства магний-алюмосиликатной стеклокерамики, активированной ионами никеля

3.1. Образцы и методы исследования

В качестве основы для получения стеклокерамики использовалось магний-алюмосиликатное стекло, синтезированное из шихты состава $28\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-8\text{TiO}_2-x\text{Ga}_2\text{O}_3-(54-x)\text{SiO}_2+y\text{NiO}$ мол.%, где ($x = 0, 3, 5$; $y = 0,001, 0,01, 0,1$). Синтез стекол проводился в корундовых тиглях в воздушной атмосфере в температурном интервале $1500-1550^\circ\text{C}$ с выдержкой расплава при максимальной температуре в течение 2 ч. Расплав выливался на предварительно нагретую массивную металлическую изложницу и охлаждался до комнатной температуры. Для снижения остаточных термических напряже-

ний, остывшие формованные слитки отжигались в течение 2 ч при температуре 550 °С.

Внешний вид и составы синтезированных стекол представлены в табл. 1.

Таблица 1

Внешний вид и составы синтезированных стекол

28MgO–10Al ₂ O ₃ – 8TiO ₂ –54SiO ₂	(MATS) без Ga ₂ O ₃	(MAGTS) 3Ga ₂ O ₃	(MAGTS) 5Ga ₂ O ₃
+0.1NiO			
+0.01NiO			
+0.001NiO			

Для определения основных характеристических температур полученных оптических стекол (температуры стеклования T_g , температуры начала процесса кристаллизации T_x и температуры кристаллизации T_c) использовалась термоаналитическая установка Mettler Toledo TGA/SDTA851^с. Исследования фазового состава термообработанных стекол проводились на дифрактометре PANanalytical Empyrean с использованием Cu K α излучения ($\lambda = 0,154$ нм). Для исследований изменений структуры стекол в процессе высокотемпературной обработки применялся метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Измерения проводились на дифрактометре Hecus S3-MICRO. Использовалось CuK α излучение ($\lambda = 0,154$ нм) с коллиматором по Кратки. Интенсивность рассеянного пучка при прохождении через тонкий образец стекла (около 100 мкм) измерялась в интервале углов 0,1–10°. В этом интервале углов модуль волнового вектора рассеяния $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ изменяется в пределах $0,008 < q < 0,59$ 1/Å, что позволяет регистрировать неоднородности с линейным размером в пределах 1–100 нм.

Измерения оптических спектров поглощения осуществлялись на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 в спектральном диапазоне 350–1500 нм с разрешением 1 нм. Спектры и кинетики затухания люминесценции регистрировались с использованием спектрофлюориметра Edinburgh Instruments FLS920.

3.2. Результаты и их обсуждение

Для создания наноструктурированной стеклокерамики с заданными свойствами необходимо определить основные характеристические температуры исходных оптических стекол – температуры: стеклования (T_g), начала процесса кристаллизации (T_x), кристаллизации (T_c). Значения и относительное положение этих параметров на температурной шкале определяют способность стекольной системы к управляемой кристаллизации. В связи с этим были исследованы термомеханические свойства синтезированных стекол методом дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 2).

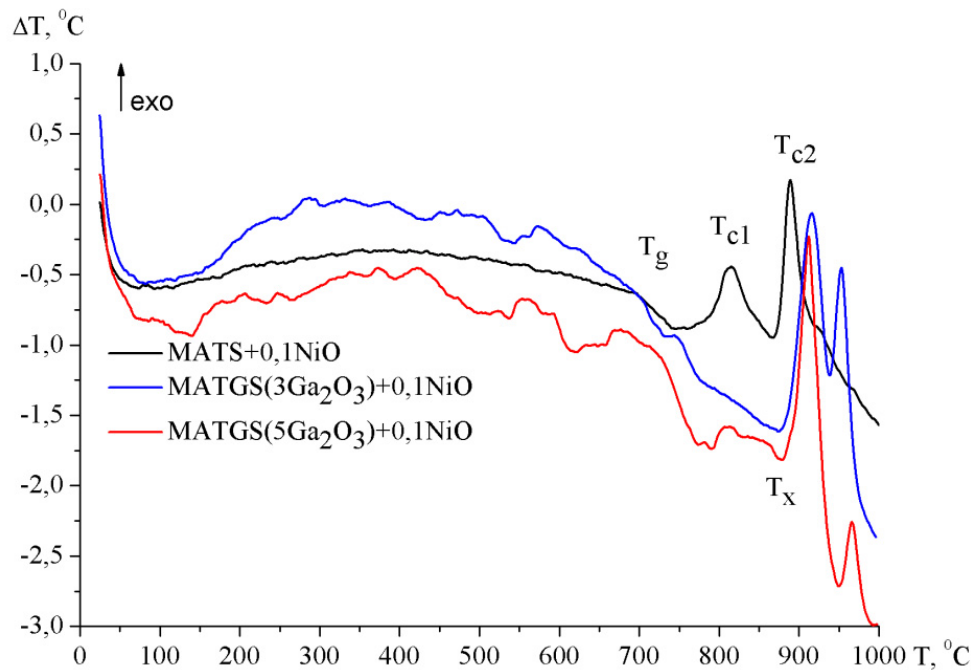


Рис. 2. Кривые ДТА исследуемых стекол

В табл. 2 представлены характеристические температуры образцов. Экзотермические эффекты, наблюдаемые на кривых ДТА, соответствуют процессам кристаллизации, происходящим в матрице стекла при температурах T_{c1} и T_{c2} . Таким образом, в исследуемых образцах при термообработке до 1000 °С формируются две кристаллические фазы. Введение в состав стекла оксида галлия приводит к смещению экзотермических процессов в высокотемпературную область, а увеличение температурного интервала $T_x - T_g$ ведет к уменьшению спонтанной кристаллизации стекольной системы в процессе термической обработки.

С целью определения влияния термической обработки на изменения в структуре стекла исследуемые образцы были подвергнуты последовательному высокотемпературному отжигу в течение 5 ч при температурах: 720, 740, 760 и 780 °С. Было установлено, что на дифрактограмме образца, не содержащем оксид галлия, присутствуют дифракционные отражения как алюмотитаната магния $Mg_3Al_4Ti_3O_{25}$ (ASTM 00-005-0636), так и алюмомагни-

евои шпинели MgAl_2O_4 (ASTM 00-047-0254) (рис. 3). Введение оксида галлия в матрицу приводит к подавлению кристаллической фазы алюмотитаната магния. В то же время наблюдается увеличение объема фазы MgAl_2O_4 , что хорошо заметно на дифрактограмме стекла, содержащего 5 мол.% Ga_2O_3 .

Таблица 2

Характеристические температуры образцов.

№	Образец	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$	$T_x, ^\circ\text{C}$	$T_x - T_g, ^\circ\text{C}$
1	MATS+0,1NiO	735	819	888	780	45
2	MAGTS(3Ga ₂ O ₃)+0,1NiO	770	915	953	870	100
3	MAGTS(5Ga ₂ O ₃)+0,1NiO	775	913	965	870	95

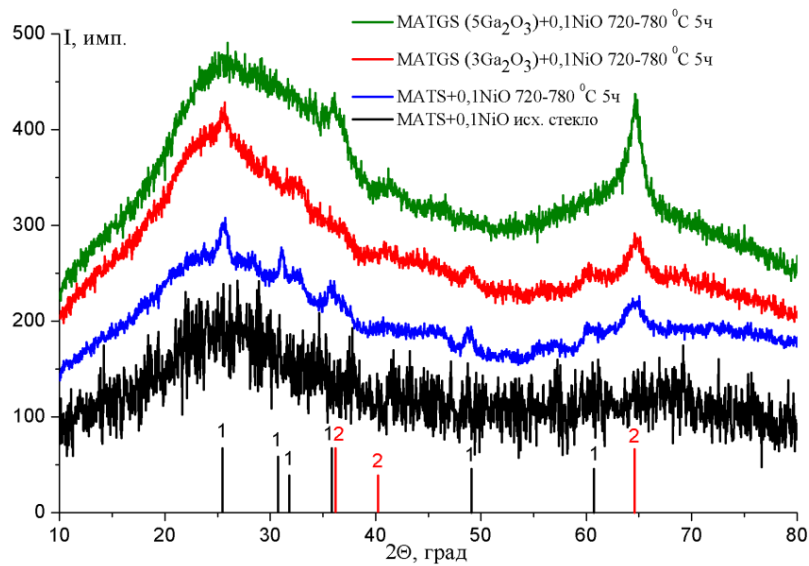


Рис. 3. Рентгенограмма стекла состава MATS с различной концентрацией оксида галлия: 1 – $\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Ti}_3\text{O}_{25}$; 2 – MgAl_2O_4

Результаты исследований малоуглового рассеяния рентгеновского излучения образцов, содержащих 0,1 мол.% NiO, представлены на рис. 4. Для стекол с концентраций 0,01, 0,001 мол.% NiO кривые рассеяния имеют аналогичный вид. Широкая область рассеяния на малоугловых дифрактограммах в координатах $I(q)$ обусловлена явлением межчастичной интерференции. Данный эффект наблюдается в случаях, когда рассеяние происходит не от отдельной неоднородности, а от совокупности близко расположенных рассеивающих областей. При этом если на зависимостях $I \cdot q(q)$ наблюдается максимум, то радиус инерции неоднородности можно найти из выражения

$$R_g = (5/2)^{1/2} \cdot q_0^{-1},$$

где R_g – радиус инерции неоднородностей; q_0 – вектор рассеяния, при котором наблюдается максимум в координатах $I \cdot q(q)$ [37].

Смещение центра области рассеяния в направлении меньшего значения векторов q при увеличении температуры отжига в координатах $I-q(q)$ указывает на монотонное увеличение размеров рассеивающих неоднородностей.

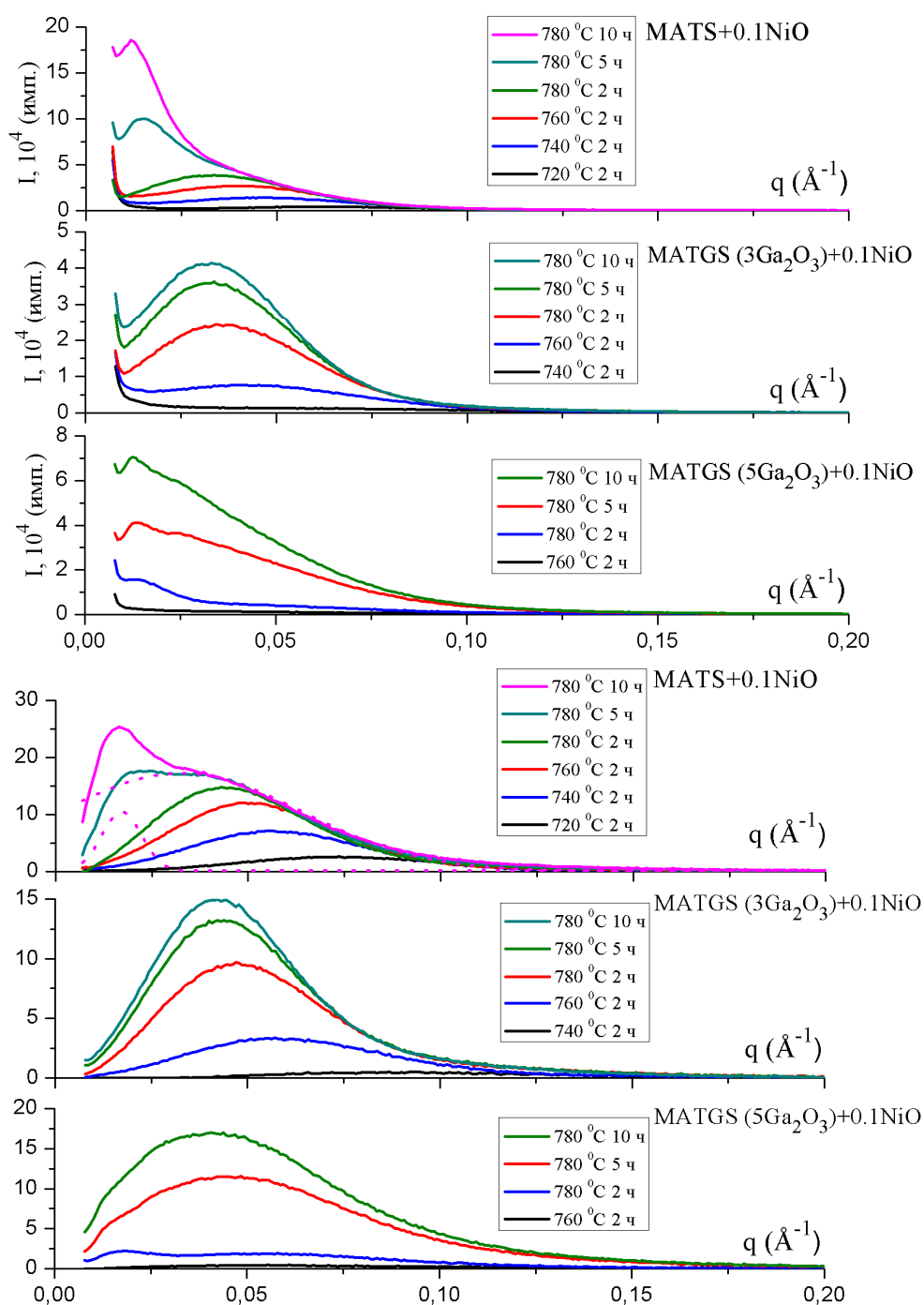


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния в координатах $I(q)$ и $I \cdot q(q)$

При этом изменение формы и площади под кривой рассеяния в координатах $I \cdot q(q)$ указывает на увеличение рассеивающей способности стекла, что связано с увеличением общей площади поверхности рассеивающих областей (т.е. образованием новых областей рассеяния). Увеличение времени термообработки стекла при температуре 780 °С до 5 и 10 ч приводит к появлению на кривых рассеяния двух интерференционных максимумов (на рис. 4 штриховыми линиями показано разделение кривой рассеяния для образца MATS+0,1NiO 780 °С 10 ч). Это свидетельствует о бидисперсности структуры, т.е. о присутствии двух типов областей неоднородности – крупных и мелких. Наличие бидисперсности в структуре стекла может указывать как на образование новой кристаллической фазы, так и на процессы переоконденсации, связанные с ростом среднего квадрата разности электронных плотностей матрицы и неоднородностей. В то же время для образца, содержащего в своем составе 3 мол.% Ga_2O_3 , на кривых малоуглового рассеяния присутствует только один интерференционный максимум. Полученные значения радиуса инерции неоднородностей в стеклах представлены на рис. 5 (на вставке – значения радиуса инерции мелких областей неоднородностей).

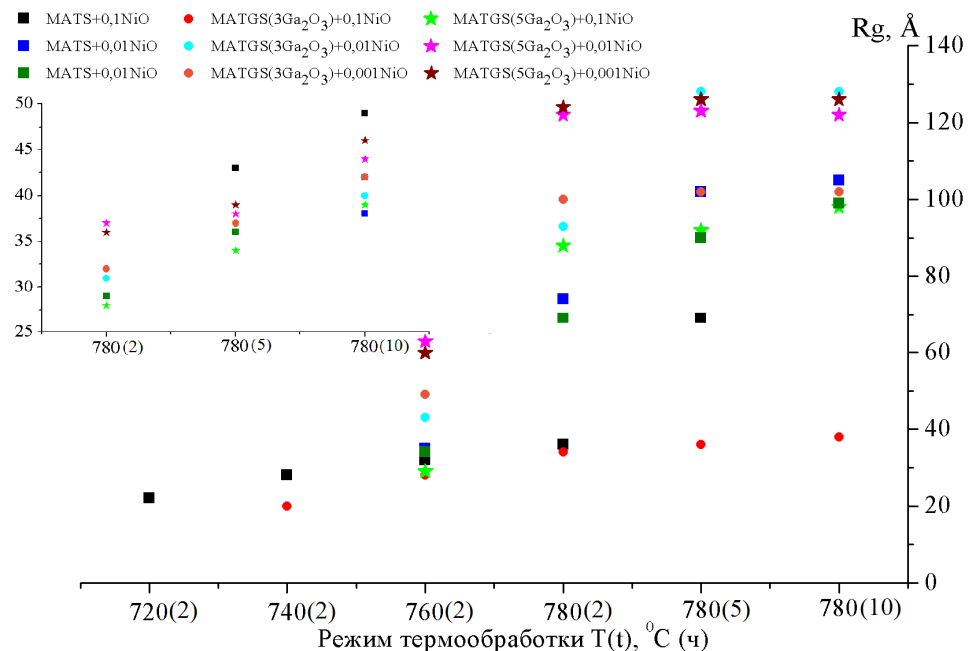


Рис. 5. Зависимости радиуса инерции неоднородностей исследуемых стекол от режима термообработки

Для образцов, не содержащих в своем составе Ga_2O_3 , наблюдается монотонный рост радиуса инерции крупных областей неоднородности от 25–30 до 100 Å. При введении оксида галлия температурный интервал процессов фазового разделения смещается в сторону больших значений, что хорошо заметно для серии стекол, содержащих 0,1 мол.% NiO. Уменьшение концентрации оксида никеля приводит к увеличению скорости роста кристаллитов. Так

как при этом рассеивающая способность стекла не изменяется, то можно предположить, что оксид никеля является центром кристаллизации. После термической обработки при 780 °С в течение 2 ч наблюдается рост радиуса инерции рассеивающих областей от 40–60 до 100–120 Å, увеличение времени отжига при данной температуре практически не сказывается на изменении размеров неоднородностей, что указывает на достижение равновесного состояния структуры стеклокерамики. На рис. 6 представлены спектры поглощения ионов Ni^{2+} в исходном стекле и стеклокерамике. Полосы поглощения с центрами в области 435, 890 и 1750 нм соответствуют разрешенным переходам ${}^3E'({}^3F) \rightarrow {}^3A'_2({}^3P)$, ${}^3E'({}^3F) \rightarrow {}^3A'_2({}^3F)$ и ${}^3E'({}^3F) \rightarrow {}^3E''({}^3F)$ пятикоординированного иона Ni^{2+} в окружении тригональной бипирамиды.

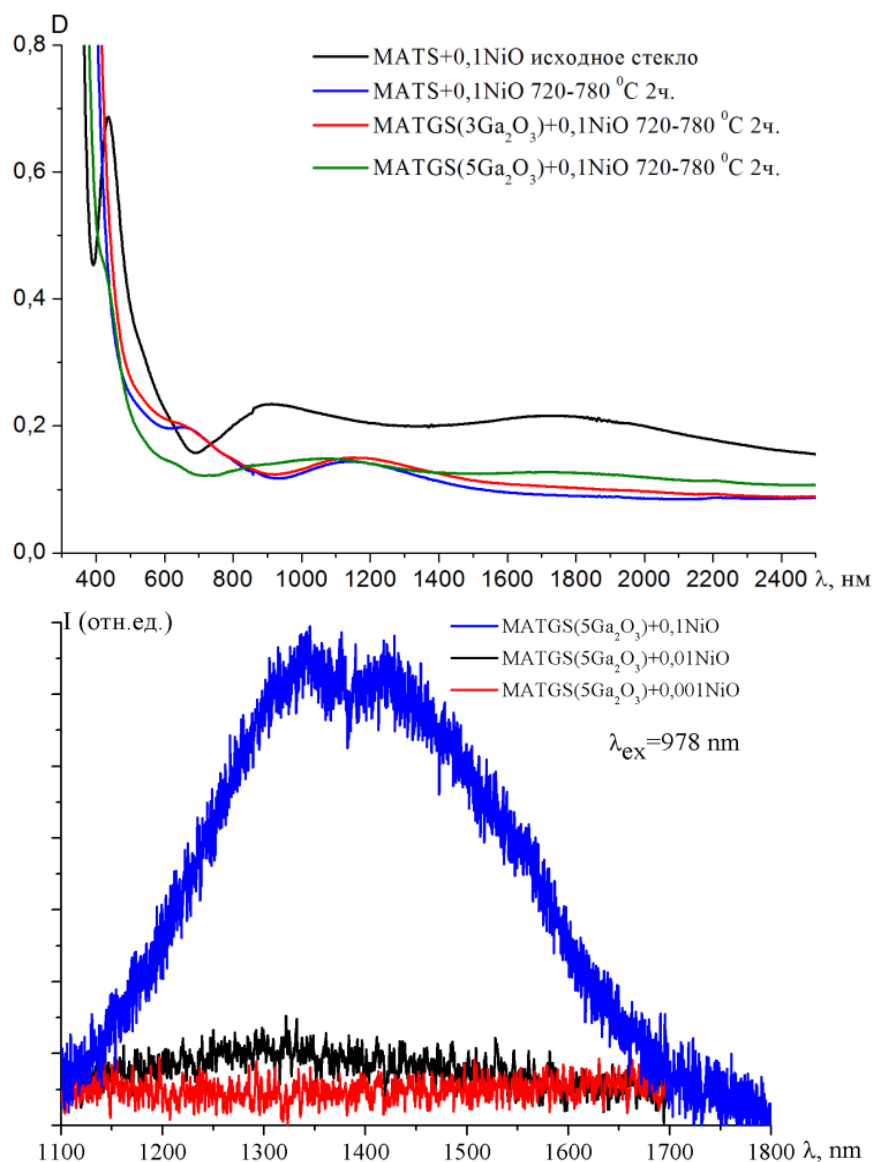


Рис. 6. Спектры поглощения (слева) и спектры люминесценции (справа) образцов

Плечо в районе 500 нм связано с поглощением четырехкоординированного иона Ni^{2+} в тетраэдрической позиции [31]. Последовательная термическая обработка приводит к изменению формы спектров поглощения. Полосы поглощения с центрами на 680 и 1130 нм соответствуют разрешенным переходам ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$ и ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$ иона Ni^{2+} в октаэдрических позициях [31].

Для полученной стеклокерамики, содержащей 0,1 мол.% NiO, отмечена широкополосная люминесценция в ближней ИК-области спектра с максимумом в области 1350 нм (рис. 6), соответствующая переходу ${}^3\text{T}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$. Полуширина контура люминесценции составляет 350 нм. Провал на контуре люминесценции в области 1380 нм связан с поглощением гидроксильными группами, присутствующими в стеклокерамике. Характеристическое время затухания люминесценции составляет 160 мкс.

Заключение

В работе продемонстрирована возможность получения прозрачной наноструктурированной стеклокерамики на основе магний-алюмосиликатных оптических стекол, активированных ионами Ni^{2+} . Установлено, что добавление Ga_2O_3 в стекольную матрицу приводит к подавлению кристаллической фазы алюмотитаната магния и увеличению концентрации фазы алюмомagneзевой шпинели. Установлено увеличение среднего радиуса инерции неоднородностей в объеме стекла от 20 до 120 Å в процессе последовательного изохронного отжига в интервале температур 720–780 °C. Отмечено влияние концентрации оксида никеля на кристаллизационную способность стекла. Уменьшение концентрации оксида никеля приводит к увеличению радиуса инерции рассеивающих областей.

Полученная стеклокерамика обладает широким спектром люминесценции с максимумом в области 1300–1400 нм, совпадающим с окном прозрачности телекоммуникационных волоконных световодов.

Список литературы

1. **Duke, D. A.** Glass-ceramics for high precision reflective-optic applications / D. A. Duke, G. A. Chase // *Applied Optics*. – 1968. – Vol. 7, № 5. – P. 813–818.
2. **Petzoldt, J.** Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications / J. Petzoldt, W. Pannhorst // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – Vol. 129, № 1. – P. 191–198.
3. **Samson, B. N.** Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier / B. N. Samson, P. A. Tick, N. F. Borrelli // *Optics Letters*. – 2001. – Vol. 26, № 3. – P. 145–147.
4. **Lipinska-Kalita, K. E.** Raman and spectroscopic studies of the early steps of crystallization in $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-ErF}_3$ glass / K. E. Lipinska-Kalita, F. Auzel, P. Santa-Cruz // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1996. – Vol. 204, № 2. – P. 188–195.
5. **Auzel, F.** A new Er^{3+} -doped vitreous fluoride amplification medium with crystal-like cross-sections and reduced inhomogeneous line width / F. Auzel, K. E. Lipinska-Kalita, P. Santa-Cruz // *Optical Materials*. – 1996. – Vol. 5, № 1. – P. 75–78.
6. **Wang, Y.** New transparent vitroceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion / Y. Wang, J. Ohwaki // *Applied Physics Letters*. – 1993. – Vol. 63, № 24. – P. 3268–3270.
7. **Tick, P. A.** Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications / P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius, M. A. Newhouse // *Journal Applied Physics*. – 1995. – Vol. 78, № 11. – P. 6367–6374.

8. **Tikhomirov, V. K.** On a qualitative model for the incorporation of fluoride nano-crystals within an oxide glass network in oxy-fluoride glass-ceramics / V. K. Tikhomirov, A. B. Seddon, M. Ferrari, M. Montagna, L. F. Santos, R. M. Almeida // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 337, № 2. – P. 191–195.
9. **Nemova, G.** Laser cooling with Tm³⁺-doped oxy-fluoride glass ceramic / G. Nemova, R. Kashyap // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2012. – Vol. 12, № 11 – P. 3034–3038.
10. **Seznec, V.** Preparation and luminescence of new Nd³⁺ doped chloro-sulphide glass-ceramics / V. Seznec, H. L. Ma, X. H. Zhang, V. Nazabal, J.-L. Adam, X. S. Qiao, X. P. Fan // *Optical Materials*. – 2006. – Vol. 29, № 4 – P. 371–376.
11. **Lin, C.** Mechanism of the enhancement of mid-infrared emission from GeS₂-Ga₂S₃ chalcogenide glass-ceramics doped with Tm³⁺ / C. Lin, S. Dai, C. Liu, B. Song, Y. Xu, F. Chen, J. Heo // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100, № 23. – P. 231910–231914.
12. **Komatsu, T.** Transparent tellurite-based glass-ceramics with second harmonic generation / T. Komatsu, H. G. Kim, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka, K. Hirao // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1996. – Vol. 208, № 3 – P. 303–307.
13. **Guignard, M.** Chalcogenide glass-ceramics for second harmonic generation / M. Guignard, V. Nazabal, H. L. Ma, X. H. Zhang, H. Zeglache, G. Martinelli, Y. Quiquempois, F. Smektala // *European Journal of Glass Science and Technology Part B*. – 2007. – Vol. 48, № 1. – P. 19–22.
14. **Borrelli, N. F.** Electro-optic effects in transparent niobate glass-ceramic systems / N. F. Borrelli // *Journal Applied Physics*. – 1967. – Vol. 38, № 11. – P. 4243–4247.
15. **Zhilin, A. A.** Vitreous materials for electrooptics / A. A. Zhilin, G. O. Karapetyan, A. A. Lipovskii, L. V. Maksimov, G. T. Petrovskii, D. K. Tagantsev // *Glass Physics and Chemistry*. – 2000. – Vol. 26, № 3. – P. 242–246.
16. **Andrews, L. J.** Luminescence of Cr³⁺ in mullite transparent glass ceramics / L. J. Andrews, G. H. Beall, A. Lempicki // *Journal of Luminescence*. – 1986. – Vol. 36, № 2. – P. 65–74.
17. **Doenitz, F.-D.** The coordination of NiII in glasses and glass-ceramics of the system MgO-Al₂O₃-SiO₂ / F.-D. Doenitz, C. Russ, W. Vogel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1982. – Vol. 53, № 3 – P. 315–324.
18. **Kuleshov, N. V.** Absorption and luminescence of tetrahedral Co²⁺ ion in MgAl₂O₄ / N. V. Kuleshov, V. P. Mikhailov, V. G. Scherbitsky, P. V. Prokoshin, K. V. Yumashev // *Journal of Luminescence*. – 1993. – Vol. 55, № 5–6. – P. 265–269.
19. **Donegan, J. F.** The optical spectroscopy of LiGa₅O₈: Ni²⁺ / J. F. Donegan, F. J. Bergin, T. J. Glynn, G. F. Imbusch, J. P. Remeika // *Journal of Luminescence*. – 1986. – Vol. 35, № 1. – P. 57–63.
20. **Petricevic, V.** Laser action in chromium-activated forsterite for near infrared excitation / V. Petricevic, S. K. Gayen, R. R. Alfano // *Applied Optics*. – 1988. – Vol. 27, № 20. – P. 4162–4163.
21. **Kuleshov, N. V.** Spectroscopy and excited-state absorption of Ni²⁺-doped MgAl₂O₄ / N. V. Kuleshov, V. G. Shcherbitsky, V. P. Mikhailov, S. Kück, J. Koetke, K. Petermann, G. Huber // *Journal of Luminescence*. – 1997. – Vol. 71, № 4. – P. 265–268.
22. **Stookey, S. D.** Catalyzed crystallization of glass in theory and practice / S. D. Stookey // *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*. – 1959. – Vol. 51, № 7, P. 805–808.
23. **Hummel, F. A.** Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals / F. A. Hummel // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1951. – Vol. 34, № 8. – P. 235–239.
24. **Beall, G. H.** Glass-Ceramic Technology / G. H. Beall, D. A. Duke // *Glass Science and Technology* / ed. D. R. Uhlmann, N. J. Kreidl. – 1983. – Vol. 1. – P. 404–445.

25. Справочник по производству стекла. Т. 2 / под ред. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича. – М. : Госстройиздат, 1963 – 820 с.
26. **Порай-Кошиц, Е. А.** О ликвации и субмикронеоднородной структуре стекол системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ / Е. А. Порай-Кошиц, Т. Н. Василевская, В. В. Голубков // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6, № 1. – С. 51–59.
27. **Голубков, В. В.** Проблема неоднородного строения стекол / В. В. Голубков // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24, № 3. – С. 289–304.
28. **Голубков, В. В.** Исследование кинетики фазового распада в стеклах системы $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ методом РМУ / И. П. Алексеева, В. В. Голубков, Т. И. Чуваева // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7, №1. – С. 47–54.
29. **Голубков, В. В.** Фазовое разделение в стеклах системы $\text{Mg}(\text{Ca}, \text{Zn})\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2(\text{ZrO}_2)$ и их кристаллизация по данным рентгеновского рассеяния под малыми углами / В. В. Голубков, Бек Донг Су, О. С. Дымшиц, А. А. Жилин, Т. И. Чуваева // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23, № 4. – С. 374–388.
30. **Samson, B. N.** Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber / B. N. Samson, L. R. Pinckney, J. Wang, G. H. Beall, N. F. Borelli // Optic Letters. – 2002. – Vol. 27, № 15. – P. 1309–1311.
31. **Wu, B.** Enhanced luminescence from transparent Ni_2^+ -doped $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass ceramics by Ga_2O_3 addition / B. Wu, S. Zhou, J. Ren, Y. Qiao, D. Chen, C. Zhu, J. Qiu // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – Vol. 69, № 4. – P. 891–894.
32. **Dymshits, O. S.** Influence of NiO on phase transformations and optical properties of $\text{ZnO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass-ceramics nucleated by TiO_2 and ZrO_2 . 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. – Vol. 376, № 4. – P. 99–105.
33. **Sigaev, V. N.** Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission / V. N. Sigaev, N. V. Golubev, E. S. Ignat'eva, V. I. Savinkov, M. Campione, R. Lorenzi, F. Meinardi, A. Paleari // Nanotechnology. – 2012. – Vol. 23, № 1. – P. 015708–015715.
34. **Wu, B.** Broadband infrared luminescence from transparent glass-ceramics containing Ni_2^+ -doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanocrystals / B. Wu, S. Zhou, J. Ren, D. Chen, X. Jiang, C. Zhu, J. Qiu // Appl. Phys. B. – 2007. – Vol. 87, № 4. – P. 697–699.
35. Химическая технология стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкина. – М. : Стройиздат, 1983. – 429 с.
36. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М. : Физматлит, 2000. – 224 с.
37. **Голубков, В. В.** О фазовом разделении и кристаллизации стекол системы $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ / В. В. Голубков, О. С. Дымшиц, А. А. Жилин // Физика и химия стекла. – 2003. – Vol. 29, № 3. – P. 359–377.

References

1. Duke D. A., Chase G. A. *Applied Optics*. 1968, vol. 7, no. 5, pp. 813–818.
2. Petzoldt J., Pannhorst W. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991, vol. 129, no. 1, pp. 191–198.
3. Samson B. N., Tick P. A., Borrelli N. F. *Optics Letters*. 2001, vol. 26, no. 3, pp. 145–147.
4. Lipinska-Kalita K. E., Auzel F., Santa-Cruz P. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, vol. 204, no. 2, pp. 188–195.
5. Auzel F., Lipinska-Kalita K. E., Santa-Cruz P. *Optical Materials*. 1996, vol. 5, no. 1, pp. 75–78.

6. Wang Y., Ohwaki J. *Applied Physics Letters*. 1993, vol. 63, no. 24, pp. 3268–3270.
7. Tick P. A., Borrelli N. F., Cornelius L. K., Newhouse M. A. *Journal Applied Physics*. 1995, vol. 78, no. 11, pp. 6367–6374.
8. Tikhomirov V. K., Seddon A. B., Ferrari M., Montagna M., Santos L. F., Almeida R. M. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004, vol. 337, no. 2, pp. 191–195.
9. Nemova G., Kashyap R. *Journal of the Optical Society of America B*. 2012, vol. 12, no. 11, pp. 3034–3038.
10. Seznec V., Ma H. L., Zhang X. H., Nazabal V., Adam J.-L., Qiao X. S., Fan X. P. *Optical Materials*. 2006, vol. 29, no. 4, pp. 371–376.
11. Lin C., Dai S., Liu C., Song B., Xu Y., Chen F., Heo J. *Applied Physics Letters*. 2012, vol. 100, no. 23, pp. 231910–231914.
12. Komatsu T., Kim H. G., Shioya K., Matusita K., Tanaka K., Hirao K. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, vol. 208, no. 3, pp. 303–307.
13. Guignard M., Nazabal V., Ma H. L., Zhang X. H., Zeghlache H., Martinelli G., Quiquempois Y., Smektala F. *European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2007, vol. 48, no. 1, pp. 19–22.
14. Borrelli N. F. *Journal Applied Physics*. 1967, vol. 38, no. 11, pp. 4243–4247.
15. Zhilin A. A., Karapetyan G. O., Lipovskii A. A., Maksimov L. V., Petrovskii G. T., Tagantsev D. K. *Glass Physics and Chemistry*. 2000, vol. 26, no. 3, pp. 242–246.
16. Andrews L. J., Beall G. H., Lempicki A. *Journal of Luminescence*. 1986, vol. 36, no. 2, pp. 65–74.
17. Doenitz F.-D., Russ C., Vogel W. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1982, vol. 53, no. 3, pp. 315–324.
18. Kuleshov N. V., Mikhailov V. P., Scherbitsky V. G., Prokoshin P. V., Yumashev K. V. *Journal of Luminescence*. 1993, vol. 55, no. 5–6, pp. 265–269.
19. Donegan J. F., Bergin F. J., Glynn T. J., Imbusch G. F., Remeika J. P. *Journal of Luminescence*. 1986, vol. 35, no. 1, pp. 57–63.
20. Petricevic V., Gayen S. K., Alfano R. R. *Applied Optics*. 1988, vol. 27, no. 20, pp. 4162–4163.
21. Kuleshov N. V., Shcherbitsky V. G., Mikhailov V. P., Kück S., Koetke J., Petermann K., Huber G. *Journal of Luminescence*. 1997, vol. 71, no. 4, pp. 265–268.
22. Stookey S. D. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*. 1959, vol. 51, no. 7, pp. 805–808.
23. Hummel F. A. *Journal of the American Ceramic Society*. 1951, vol. 34, no. 8, pp. 235–239.
24. Beall G. H., Duke D. A. *Glass Science and Technology*. 1983, vol. 1, pp. 404–445.
25. *Spravochnik po proizvodstvu stekla. T. 2* [Glass production handbook]. Ed. I. I. Kitaygorodsky and S. I. Sil'vestrovich. Moscow: Gosstroyizdat, 1963, 820 p.
26. Poray-Koshits E. A., Vasilevskaya T. N., Golubkov V. V. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass]. 1980, vol. 6, no. 1, pp. 51–59.
27. Golubkov V. V. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass]. 1998, vol. 24, no. 3, pp. 289–304.
28. Golubkov V. V., Alekseeva I. P., Chuvaeva T. I. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass]. 1981, vol. 7, no. 1, pp. 47–54.
29. Golubkov V. V., Bek Dong Su, Dymshits O. S., Zhilin A. A., Chuvaeva T. I. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass]. 1997, vol. 23, no. 4, pp. 374–388.
30. Samson B. N., Pinckney L. R., Wang J., Beall G. H., Borelli N. F. *Optic Letters*. 2002, vol. 27, no. 15, pp. 1309–1311.
31. Wu B., Zhou S., Ren J., Qiao Y., Chen D., Zhu C., Qiu J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008, vol. 69, no. 4, pp. 891–894.
32. Dymshits O. S., Loiko P. A., Zhilin A. A., Alekseeva I. P., Yumashev K. V. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013, vol. 376, no. 4, pp. 99–105.

33. Sigaev V. N., Golubev N. V., Ignat'eva E. S., Savinkov V. I., Campione M., Lorenzi R., Meinardi F., Paleari A. *Nanotechnology*. 2012, vol. 23, no. 1, pp. 015708–015715.
34. Wu B., Zhou S., Ren J., Chen D., Jiang X., Zhu C., Qiu J. *Appl. Phys. B*. 2007, vol. 87, no. 4, pp. 697–699.
35. *Khimicheskaya tekhnologiya stekla i sitallov* [Chemical technology of glass and glass-ceramics]. Ed. N. M. Pavlushkina. Moscow: Stroyizdat, 1983, 429 p.
36. *Nanokristallicheskie materialy* [Nanocrystalline materials]. Ed. A. I. Gusev, A. A. Rempel'. Moscow: Fizmatlit, 2000, 224 p.
37. Golubkov V. V., Dymshits O. S., Zhilin A. A. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and chemistry of glass]. 2003, vol. 29, no. 3, pp. 359–377.
-

Нищев Константин Николаевич

кандидат физико-математических наук,
доцент, кафедра общей физики,
директор Института физики и химии,
Мордовский государственный
университет имени Н. П. Огарева
(Россия, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68)

E-mail: nishchev@inbox.ru

Nishchev Konstantin Nikolaevich

Candidate of physical and mathematical
sciences, associate professor, sub-
department of general physics, director
of the Institute of physics and chemistry,
Ogarev Mordovia State University
(68 Bolshevistskaya street, Saransk, Russia)

Панов Андрей Александрович

аспирант, Мордовский государственный
университет имени Н. П. Огарева
(Россия, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68)

E-mail: aapanov@yandex.ru

Panov Andrey Aleksandrovich

Postgraduate student, Ogarev Mordovia
State University (68 Bolshevistskaya
street, Saransk, Russia)

Заикин Артем Игоревич

аспирант, Мордовский государственный
университет имени Н. П. Огарева
(Россия, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68)

E-mail: artem_zaikin@hotmail.com

Zaikin Artem Igorevich

Postgraduate student, Ogarev Mordovia
State University (68 Bolshevistskaya
street, Saransk, Russia)

УДК 535.33.34; 535.37; 548.73

Нищев, К. Н.

Синтез, структура и спектрально-люминесцентные свойства магний-алюмосиликатной стеклокерамики, активированной ионами никеля / К. Н. Нищев, А. А. Панов, А. И. Заикин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2014. – № 1 (29). – С. 97–112.