

На правах рукописи



Кроль Игорь Михайлович

**Получение и функциональные свойства стекловидных и
стеклокристаллических материалов в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$**

2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: **Барина Ольга Павловна**
кандидат технических наук, доцент кафедры общей технологии силикатов РХТУ имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: **Корсаков Александр Сергеевич**
доктор технических наук, Институт новых материалов и технологий, профессор кафедры технологии стекла УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Моисеева Людмила Викторовна
Кандидат химических наук, научный сотрудник «Научного центра лазерных материалов и технологий» ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН»

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-исследовательский институт технического стекла им. В.Ф. Солинова», АО «НИТС им. В.Ф. Солинова»

Защита диссертации состоится «__» _____ 2023 г. в __:__ на заседании диссертационного совета 24.1.078.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН <https://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на официальных сайтах ИМЕТ РАН <https://www.imet.ac.ru> и ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Автореферат разослан «_____» ____ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.078.04,
кандидат геолого-минералогических наук

С.Н. Ивичева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Интерес к прозрачным материалам, легированным тетраэдрически координированными ионами Co^{2+} , обусловлен наличием полос с высокими сечениями поглощения. Такие материалы не имеют аналогов как по интенсивности, так и по ширине полосы поглощения ионов $^{IV}\text{Co}^{2+}$ в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм, относящейся к электронному переходу $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$. Благодаря этому они широко применяются в качестве насыщающихся поглотителей (НП) для импульсных наносекундных ИК лазеров с пассивной модуляцией добротности (ПМД) в диапазоне 1,5 – 1,6 мкм. В данном диапазоне безопасными для глаз являются интенсивности в тысячи раз выше, чем для лазеров, работающих в одномикронном диапазоне, что и обуславливает их эффективное применение в лазерной хирургии. За счёт нахождения диапазона излучения 1,5 – 1,6 мкм в окне прозрачности атмосферы такие лазеры нашли применение в качестве дальномеров и системах целеуказания, экологического контроля, локации летательных аппаратов, машинного зрения.

В настоящее время в качестве насыщающихся поглотителей активно используют монокристаллы $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$, $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$, $\text{YAG}:\text{V}^{3+}$ и другие, из которых по совокупности параметров наиболее функциональным является $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$. Также широко исследуются возможности стеклокристаллических материалов с нанокристаллами, легированными кобальтом, например: MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnO , Zn_2SiO_4 , в которых формируются тетраэдрические группировки $[\text{CoO}_4]$, что и обеспечивает высокоинтенсивные полосы поглощения в ближнем ИК диапазоне.

Стёкла в системе $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZBS), близкие по составу к Zn_2SiO_4 , представляют интерес для легирования кобальтом благодаря близости ионных радиусов и одинаковому зарядовому состоянию Co^{2+} и Zn^{2+} . Стёкла технологичны, но, вследствие аморфного строения, затруднено получение высоких интенсивностей полос поглощения в ближней ИК области при легировании кобальтом. Варьируя состав стекла, приближаясь к стехиометрическому составу кристаллической фазы, подходящей для легирования, возможно достижение необходимой координации ионов кобальта и интенсивности полос поглощения в стекле. Кроме того, ZBS стёкла характеризуются прозрачностью в широком диапазоне длин волн, что

указывает на перспективность стёкол и стеклокристаллических материалов в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для фотоники.

Таким образом, исследование получения и свойств легированных кобальтом стёкол и стеклокристаллических материалов в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ является **актуальной** задачей. Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту Госзадание FSSM-2020-0005 «Создание фундаментальных основ технологий структур с различной степенью упорядочения на основе неорганических и органических соединений для устройств фотоники и электроники».

Степень разработанности темы исследования.

Получение материалов для насыщающихся поглотителей было предметом изучения отечественных и зарубежных исследователей (А. М. Маляревич, Р.М. Бойко, О. С. Дымшиц, К. В. Юмашев, А.Г. Охримчук, П. И. Садовский, А.В. Шестаков, Н. А. Скопцов, И. А. Денисов, И. П. Алексеева, В. Т. Zhang, J. B. Gruber, A. W. Kennedy, B. Zandi, J. A. Hutchinson, T. E. Wilson и др.). Исследования показали возможность получения эффективных модуляторов добротности на основе монокристаллических и стеклокристаллических материалов, легированных ионами переходных металлов, в том числе кобальтом, в различных матрицах.

Проведены отдельные исследования по получению стекол и стеклокристаллических материалов, легированных кобальтом, в многокомпонентных системах на основе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для формирования насыщающихся поглотителей в ИК области. К настоящему времени исследовано фазообразование в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, возможность образования стекла и ряд его физико-химических свойств. Установлена хорошая технологичность цинк боросиликатных стекол: низкая температура плавления, термическая стабильность, низкий ТКЛР в сочетании с прозрачностью в широком диапазоне, благодаря чему они могут найти применение в качестве матриц для легирования переходными и редкоземельными элементами в фотонике.

Однако, границы стеклообразования, влияние состава стекла на координационное состояние ионов кобальта, интенсивность поглощения в ближней ИК области (1,3 – 1,7 мкм) и физико-химические свойства для легированных кобальтом цинк боросиликатных стекол исследованы

недостаточно.

Цель работы – получение легированных кобальтом стекол и стеклокристаллических материалов в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, близких по составу к Zn_2SiO_4 , исследование их функциональных свойств и спектральных характеристик для применения в качестве насыщающихся поглотителей инфракрасных лазеров, работающих в области 1,3 – 1,7 мкм.

В работе решались следующие **задачи**:

- синтез стёкол и уточнение области стеклообразования в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для получения легированных кобальтом ZBS стекол;
- исследование влияния состава на термические и физико-химические свойства стекол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;
- изучение влияния состава на спектральные характеристики (в видимой и ИК области) и координационное состояние ионов кобальта в цинк боросиликатных стеклах; выбор состава стекла по совокупности свойств для получения интенсивного поглощения в ближней ИК области;
- получение легированных ZBS стёкол, близких по составу к Zn_2SiO_4 , содержащих преимущественно тетраэдрически координированные ионы кобальта;
- изучение влияния температурно-временных условий кристаллизации на спектральные свойства (в видимой и ИК области) материалов на основе цинк боросиликатного стекла, легированного кобальтом;
- получение прозрачных материалов в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$, сравнимыми по интенсивности полос поглощения с применяемыми материалами для насыщающихся поглотителей.

Научная новизна.

1. Впервые получены стёкла в области кристаллизации Zn_2SiO_4 в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, легированные кобальтом, находящимся преимущественно в тетраэдрической координации.

2. Показана взаимосвязь состава, областей кристаллизации и спектральных характеристик (положение и интенсивность полос поглощения ${}^{\text{IV}}\text{Co}^{2+}$) легированных кобальтом ZBS стёкол.

3. Установлено влияние состава, областей кристаллизации на параметры кристаллического поля, рассчитанные на основании положения полос поглощения ${}^{\text{IV}}\text{Co}^{2+}$: ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ и ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$, в ZBS стёклах: с

приближением к полям кристаллизации Zn_2SiO_4 и ZnO параметр $10Dq$ возрастает от 3295 до 3349 $см^{-1}$; параметр Рака (B) уменьшается от 941 до 963 $см^{-1}$; ширина оптической запрещённой зоны уменьшается от 3,56 до 3,86 эВ (метод Гауца).

4. Уточнены границы области стеклообразования в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$ и определены основные кристаллизующиеся фазы: Zn_2SiO_4 , ZnO , $Zn_4B_6O_{13}$ и $Zn_3B_2O_6$.

5. Установлено, что площадь полосы поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм) перехода ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ $IVCo^{2+}$ в поле кристаллизации Zn_2SiO_4 в 7 раз больше, чем в области $Zn_4B_6O_{13}$ при равной концентрации Co^{2+} .

6. Определена зависимость спектральных характеристик от условий термообработки стекла состава ZBS 65-15-20 (CoO 0,02 моль %) для получения прозрачных стеклокристаллических материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Впервые получены легированные Co^{2+} ZBS стёкла с высоким содержанием оксида цинка (40-70) ZnO -(10-60) B_2O_3 -(0-20) SiO_2 (масс. %). Определены составы, технологически позволяющие проводить варку стекла при температурах от 1050 до 1450 °С.

2. Получены данные справочного характера зависимостей характеристических температур (T_g , T_c , T_d), ТКЛР, плотности, микротвёрдости и спектральных характеристик от состава ZBS стёкол, легированных кобальтом.

3. Показана возможность получения ZBS:Co стёкол, обладающих интенсивными полосами поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм), сопоставимыми с применяемыми в качестве пассивных модуляторов добротности материалами.

Методология и методы исследования.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных: рентгенофазовый анализ (РФА) (EQUINOX 2000, INEL Corp.), дифференциальная сканирующая калориметрия (STA 449, Netzsch), измерение плотности гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде (YDK 01-0D, Sartorius), сканирующая электронная микроскопия (Jeol JSM-6480LV), измерение спектров оптического поглощения

(Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent Technologies Inc.), измерение инфракрасных (ИК) спектров (ИК-Фурье спектрофотометр Nicole 380), обработка результатов (программное обеспечение OriginPro 8).

На защиту выносятся:

1. Составы и условия получения легированных кобальтом ZBS стекол и стеклокристаллических материалов с высоким содержанием ZnO технологически позволяющие проводить варку при температурах 1050 – 1450 °С, имеющие полосу поглощения, соответствующую тетраэдрически координированным группам [CoO₄].

2. Спектральные и физико-химические свойства легированных кобальтом стёкол и стеклокристаллических материалов в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂, и их зависимость от состава.

3. Результаты исследования влияния состава ZBS стекол и полей кристаллизации на формирование полосы поглощения ^{IV}Co²⁺ в ИК области (1,3 – 1,7 мкм) ⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F).

Личный вклад автора

Сбор и анализ литературных данных, постановка задач исследований, планирование, проведение, обработка и анализ экспериментальных данных осуществлялись автором диссертационной работы. Лично или при непосредственном участии автора были подготовлены материалы статей и конференций, проведены исследования свойств полученных материалов методами РФА, ИК спектроскопии, а также спектроскопии в УФ и видимой области. В соавторстве выполнены анализы полученных материалов методами дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии.

Надежность и достоверность результатов, включенных в диссертационную работу, основана на применении взаимодополняющих современных стандартных методик определения физико-химических свойств с применением современных инструментальных методов анализа, таких как ИК-Фурье спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и рентгенофазовый анализ. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы представлены на конференциях: XII Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ" (Россия, Москва, 2016 г.); XVI Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ" (Россия, Москва, 2020 г.); X Международной конференции по фотонике и информационной оптике (Россия, Москва, 2021 г.); XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых (Россия, Томск, 2021 г.); Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) (Франция, 2021 г.); XVIII Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ" (Россия, Москва, 2022 г.); XII Международной конференции по фотонике и информационной оптике (Россия, Москва, 2023 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК, 2 из которых в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 137 страниц, включая 77 рисунков, 20 таблиц, 15 формул и библиографию, содержащую 125 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность проведенного исследования, определены цели и задачи работы, изложена научная и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе представлены теоретические и практические аспекты модуляции добротности ИК лазеров с применением насыщающихся поглотителей на основе прозрачных монокристаллов, стёкол и стеклокристаллических материалов, их функциональные характеристики и особенности получения. Рассмотрены особенности структуры и спектральные свойства кристаллического $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$. Проанализированы особенности фазообразования, стеклообразования и физико-химические свойства стекол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, показана перспективность данной системы как матрицы для легирования кобальтом.

Во второй главе представлена информация об использованных в работе реактивах и материалах, приведено описание методик получения и исследования физико-химических, спектральных характеристик стекол, стеклокристаллических и кристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$.

Третья глава посвящена особенностям синтеза и свойствам кристаллического $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$ и стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$.

С целью подтверждения вхождения ионов кобальта в структуру ортосиликата цинка синтезирован ряд составов $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$, где $x = 0,005 - 1,00$ со структурой виллемита, что подтверждено РФА и анализом морфологии (рисунок 1). Анализ спектров диффузного отражения (рисунок 2) кристаллических порошков $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ ($x = 0,005 - 1,00$) показал наличие полосы поглощения 500-700 нм, что подтверждает тетраэдрическую координацию ионов кобальта при легировании Zn_2SiO_4 .

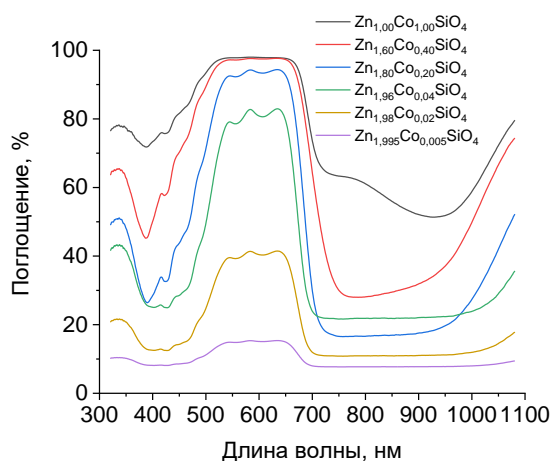
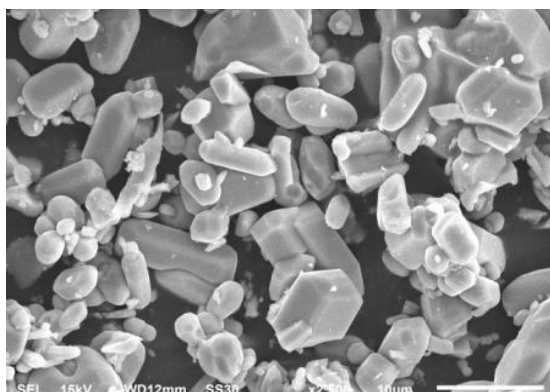


Рисунок 1 – Морфология $Co_{0.04}Zn_{1.96}SiO_4$, увеличение $\times 2500$ (СЭМ).

Рисунок 2 – Спектры диффузного отражения $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$, $x = 0,005 - 1,00$

С целью уточнения области стеклообразования проводилась варка ZBS стекла в диапазоне составов $(40-75)ZnO-(10-60)B_2O_3-(0-20)SiO_2$ (масс. %) при температуре от 1050 до 1450 °С. Уточнена область стеклообразования (рисунок 3), ограниченная при высоких концентрациях ZnO (более 70 масс. %) кристаллизацией, при низких – ликвацией: менее 55 масс. % ZnO для составов, содержащих 10-20 масс. % SiO_2 и менее 45 масс. % ZnO для составов, содержащих менее 10 масс. % SiO_2 . При высоких концентрациях SiO_2 ограничением является температура варки 1450 °С. Область устойчивого

стеклообразования охватывает поля кристаллизации Zn_2SiO_4 , $Zn_4B_6O_{13}$ и $Zn_3B_2O_6$.

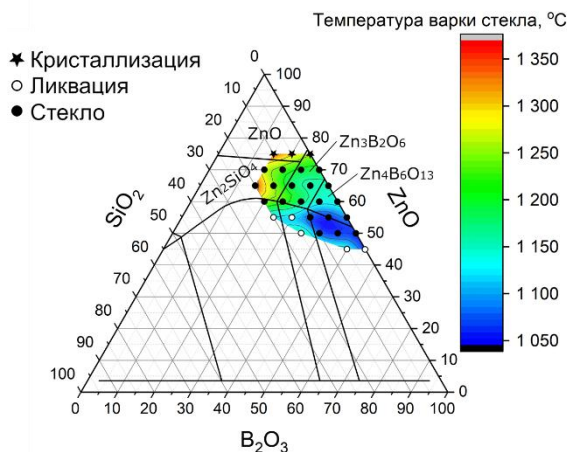


Рисунок 3 – Зависимость температуры варки стёкол от состава (масс. %) в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$.

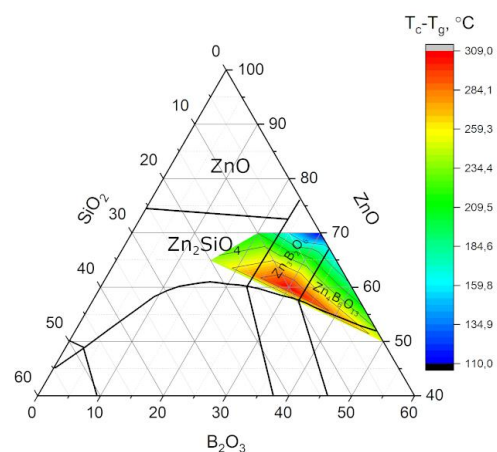


Рисунок 4 – Зависимость значений $(T_c - T_g)$ от состава (масс. %) ZBS стекла.

На основании данных ДСК определены характеристические температуры: стеклования T_g и кристаллизации T_c . В зависимости от состава ZBS стекла они составляют: T_g от 538 до 597 °С, T_c от 648 до 877 °С. Установлено, что склонность к стеклообразованию ($T_c - T_g$) зависит от соотношения ZnO/SiO_2 в составе и уменьшается с возрастанием концентрации ZnO (рисунок 4). Определена возможность получения ZBS стёкол близких по составу к ортосиликату цинка.

В четвёртой главе описаны результаты исследований физико-химических свойств стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$. Для составов в области кристаллизации Zn_2SiO_4 определена микротвердость, которая составила 646 – 709 $кг \times мм^{-2}$. Плотность ZBS стекла варьируется от 2,91 до 4,05 $г/см^3$, установлена её зависимость от состава и областей кристаллизации фаз Zn_2SiO_4 , $Zn_4B_6O_{13}$ и $Zn_3B_2O_6$ (рисунок 5).

При dilatометрических исследованиях установлены зависимости от состава dilatометрической температуры размягчения (T_d) и температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) ZBS стёкол. Показано, что T_d для всех исследованных образцов находится в диапазоне от 540 до 594 °С (рисунок б). Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в диапазоне 200 – 500 °С показало, что его величина изменяется от $0,60 \cdot 10^{-6}$ до $3,06 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ с преимущественным влиянием B_2O_3 .

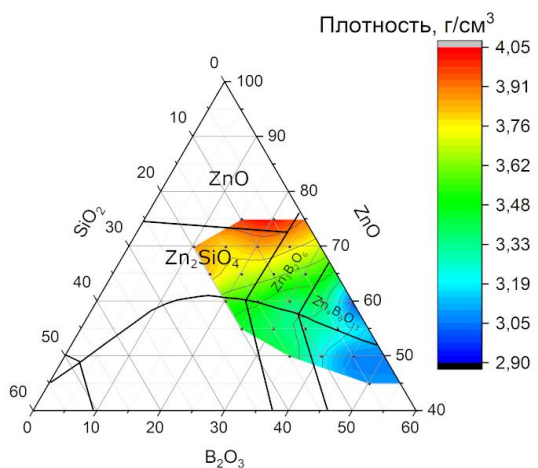


Рисунок 5 – Зависимость плотности ZBS стёкол от состава (масс. %)

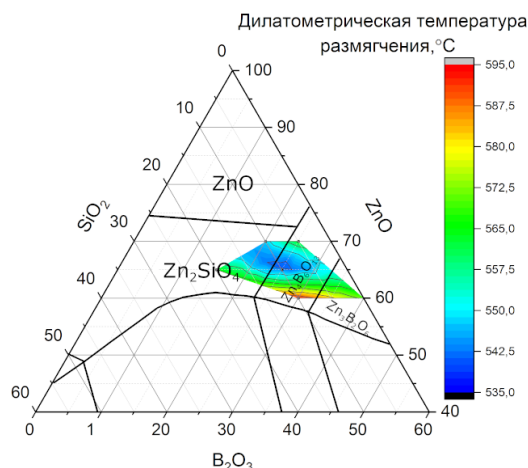


Рисунок 6 – Зависимость T_d стёкол от состава ZBS стёкол (масс. %).

В пятой главе исследованы спектральные характеристики ZBS стёкол, легированных кобальтом (0,02 моль %), в видимой и ближней ИК области (рисунки 7–10). Установлено наличие сложной полосы поглощения в видимой области спектра, состоящей из пяти полос, относящихся к электронным переходам $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_1(^2G)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_2(^2G)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2A_1(^2G)$ и $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2E(^2G)$ (рисунок 7). Показано, что интенсивность данных полос поглощения существенно зависит от состава матрицы (рисунок 8, оценка проведена по площади полосы). Широкая полоса поглощения в ближней ИК области (рисунок 9) относится к электронному переходу $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$.

При одинаковой концентрации (0,02 моль %) кобальта в зависимости от состава ZBS стёкол изменяется интенсивность и положение полос поглощения в видимой (рисунок 7, 8) и ИК (рисунок 9, 10) областях. Это можно объяснить влиянием матрицы стекла на координационное окружение кобальта: возрастание интенсивности полос поглощения свидетельствует об увеличении доли $^{IV}Co^{2+}$ в стекле. Площадь данных полос поглощения принимает наибольшие значения для составов ZBS стёкол, расположенных в области с концентрацией ZnO более 60 масс. %. Области составов стёкол с наиболее интенсивными полосами поглощения соответствуют полям кристаллизации фаз $Zn_3B_2O_6$ и Zn_2SiO_4 по диаграмме состояния.

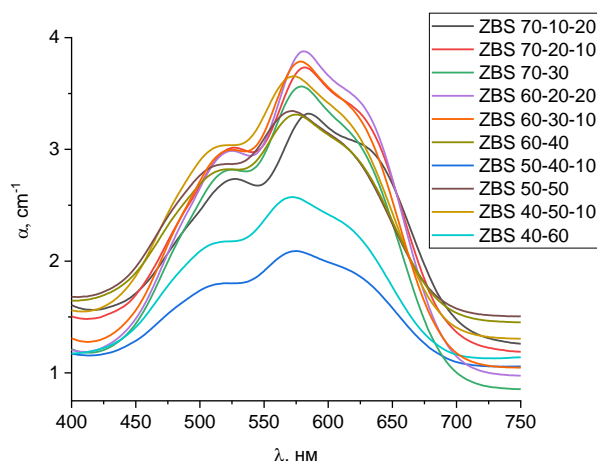


Рисунок 7 – Спектры поглощения в видимой области ZBS стекла, легированных 0,02 моль % CoO.

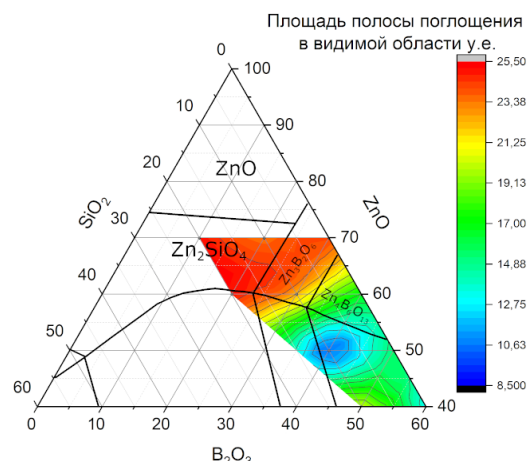


Рисунок 8 – Зависимость площади полосы поглощения видимой области ZBS стекла, легированных 0,02 моль % CoO.

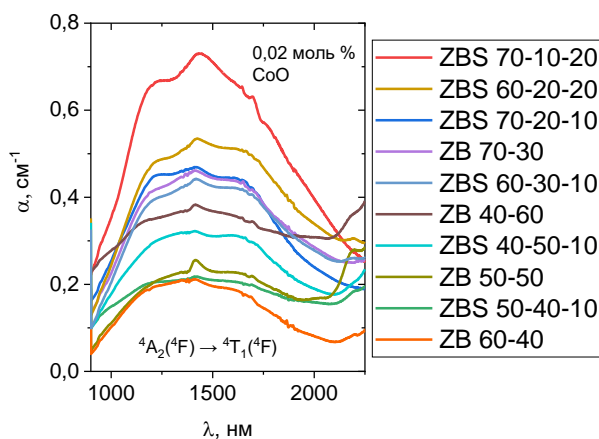


Рисунок 9 – Полоса поглощения в ближней ИК области ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ для ZBS стёкол (масс. %), легированных кобальтом (CoO 0,02 моль %).

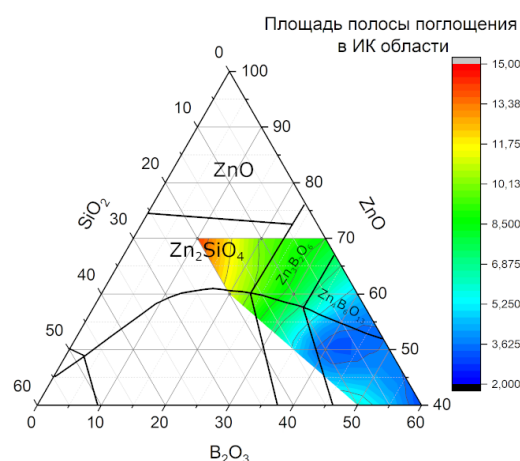


Рисунок 10 – Зависимость площади полосы поглощения в ближней ИК области ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ для ZBS стёкол (масс. %), легированных кобальтом (CoO 0,02 моль %).

Для установления зависимости координационного состояния ионов кобальта от состава ZBS стекла оценивали напряжённость кристаллического поля лигандов ($10Dq$), отнесённую к параметру Рака В (рисунки 11 – 12). По распределению значений напряженности кристаллического поля по диаграмме состояния можно охарактеризовать влияние координационного окружения на тетраэдры $[CoO_4]$, наиболее короткие связи Co–O расположены в областях кристаллизации ZnO и Zn_2SiO_4 , что связано с формированием тетраэдров $[CoO_4]$.

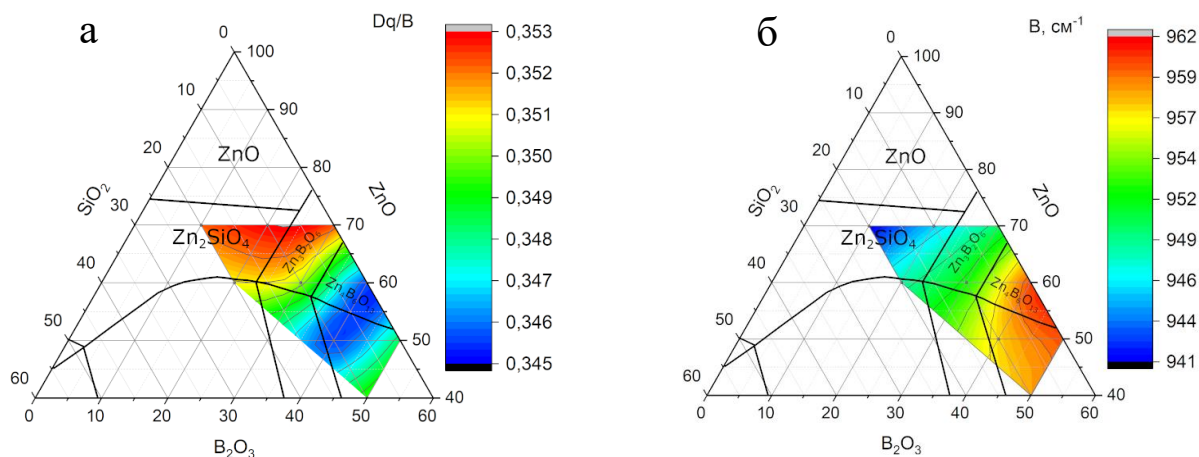


Рисунок 11 – Распределение напряжённость кристаллического поля лигандов ($10Dq$), отнесённую к параметру Рака В (а) и значения параметра Рака В (б) по исследованной области стеклообразования системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ (масс. %).

Сопоставление полученных значений (пунктирная линия) напряженности кристаллического поля ($10Dq/B$) и диаграммы Танабе-Сугано (рисунок 12) показало совпадение положений полос поглощения электронных переходов в спектрах исследуемых стёкол. Это указывает на достоверность рассчитанных параметров кристаллического поля.

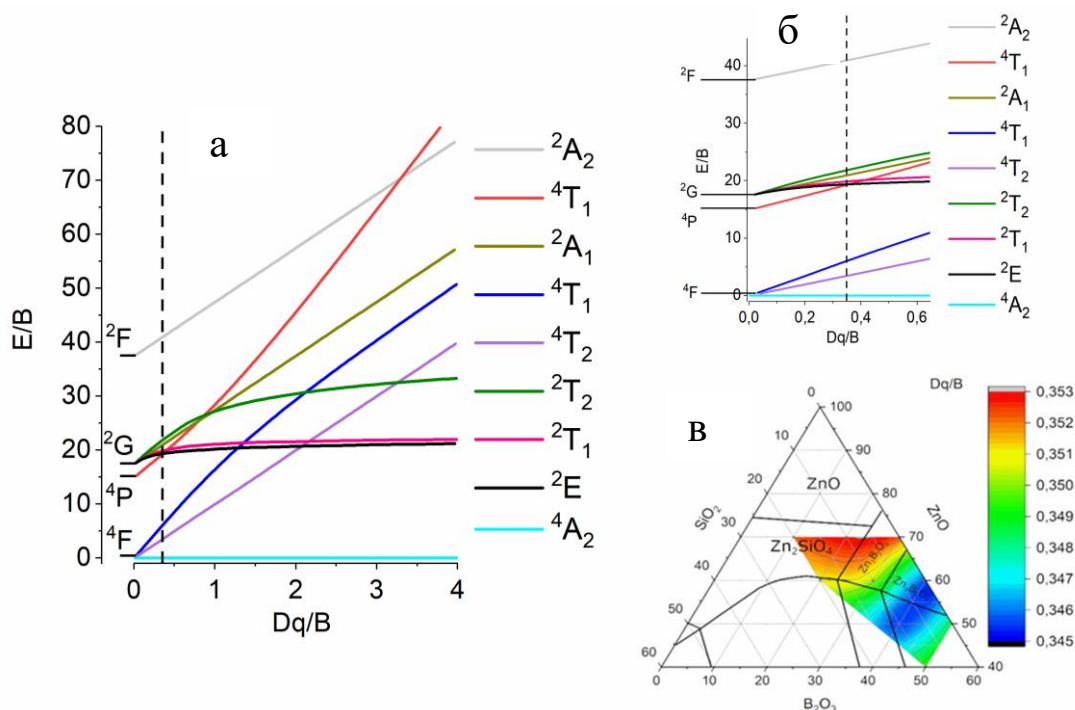


Рисунок 12 – Значения напряженности кристаллического поля на диаграмме Танабе-Сугано для образцов стекла (а, б), легированных 0,02 моль % CoO по исследованной области стеклообразования системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ (масс. %).

При анализе зависимости энергии оптической запрещённой зоны (E_g) от состава ZBS стёкол установлено, что с увеличением концентрации B_2O_3 она возрастает, а с увеличением концентрации SiO_2 уменьшается (рисунок 13). Исследование концентрации кобальта на энергию оптической запрещённой зоны проведено для трёх серий образцов ZBS стекла: ZBS 60-30-10, ZBS 65-25-10, ZBS 70-20-10, концентрация кобальта: 0,02; 0,10; 0,20; 0,4 моль. % (рисунок 14). Для стекла состава ZBS 70-20-10 легирование кобальтом оказывает наибольшее влияние.

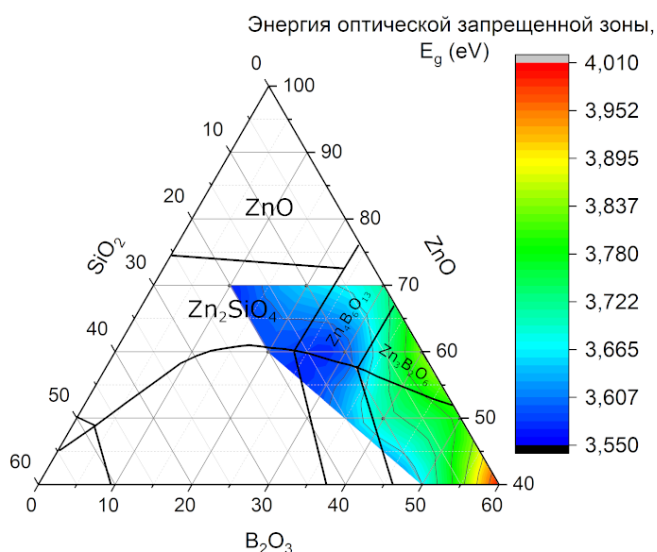


Рисунок 13 – Зависимость ширины оптической запрещённой зоны стёкол, легированных кобальтом (0,02 моль % CoO) от состава по области стеклообразования.

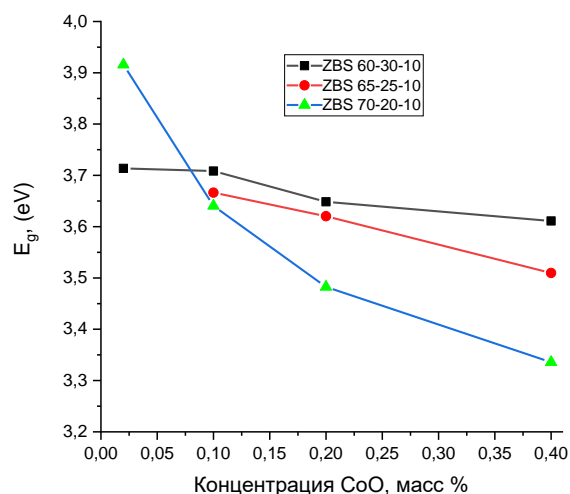


Рисунок 14 – Зависимость ширины оптической запрещённой зоны (метод Тауца) ZBS 70-20-10, ZBS 65-25-10, ZBS 60-30-10 от концентрации CoO (0,02; 0,10; 0,20; 0,4 моль %)

Увеличение концентрации ионов кобальта в ZBS стёклах способствует уменьшению ширины оптической запрещённой зоны, что указывает на убывание степени ковалентности связей $Co-O$.

Шестая глава посвящена исследованию кристаллизационной способности в области стеклообразования системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ и влиянию температурно-временных условий термообработки на спектральные свойства состава ZBS 65-15-20, легированного CoO (0,02 моль %).

Образцы ZBS стекла были термообработаны при $650\text{ }^\circ C$ и времени выдержки 2 часа. По данным РФА определено фазовое состояние материала и

кристаллизующиеся фазы (таблица 1). Установлено, что основной фазой для составов ZBS 70-10-20 и ZBS 70-20-10 является Zn_2SiO_4 .

Таблица 1 – Кристаллизация стёкол при 650 °С в течении 2 часов.

Маркировка	Состав			Анализ фаз		
	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Основные	Побочные	Следовые
ZBS 40-50-10	40	50	10	Аморфное		
ZBS 40-40-20	40	40	20	Аморфное		
ZB 50-50	50	50	0	Аморфное		
ZBS 50-40-10	50	40	10	Аморфное		
ZB 60-40	60	40	0	Zn ₃ B ₂ O ₆ ; ZnO	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	-
ZBS 60-10-30	60	30	10	Аморфное		
ZBS 60-20-20	60	20	20	Аморфное		
ZB 70-30	70	30	0	Zn ₃ B ₂ O ₆ ; ZnO	-	Zn ₄ B ₆ O ₁₃
ZBS 70-20-10	70	20	10	ZnO; Zn ₂ SiO ₄	Zn ₃ B ₂ O ₆	Zn ₄ B ₆ O ₁₃
ZBS 70-10-20	70	10	20	Zn ₂ SiO ₄	Zn ₃ B ₂ O ₆	ZnO

Структурные особенности термообработанных ZBS стёкол исследовали методом ИК–спектроскопии в диапазоне 400 – 1600 см⁻¹. Установлено образование функциональных группировок [ZnO₄], [SiO₄], [BO₃] и [BO₄], соотношение которых зависит от состава и полей кристаллизации. В области кристаллизации Zn_2SiO_4 преобладают тетраэдрические группировки [ZnO₄], [SiO₄] (рисунок 15), что способствует формированию функциональных группировок [CoO₄] при легировании, для сравнения приведён ИК спектр кристаллического Zn_2SiO_4 .

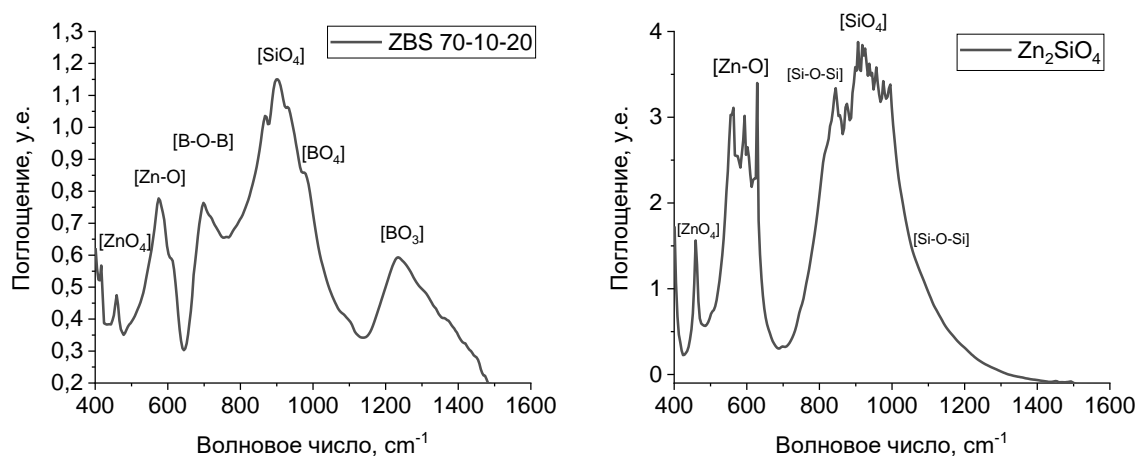


Рисунок 15 – Сравнение ИК спектров закристаллизованного стекла состава, близкого к ортосиликату цинка, и кристаллического порошка Zn_2SiO_4 .

С целью изучения влияния условий кристаллизации на оптические свойства стекла выбран состав ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO), расположенный между ZBS 70-10-20 с высокой склонностью к кристаллизации и ZBS 60-20-20, на основе которого были получены устойчивые стёкла (рисунок 16). Исследование его кристаллизации проводили при термообработке 560 – 640 °С в течении 8 часов (рисунок 17). Формирование кристаллической фазы в стекле установлено после термообработки при 620 и 640 °С в течение 8 часов, основной кристаллизующейся фазой является Zn_2SiO_4 .

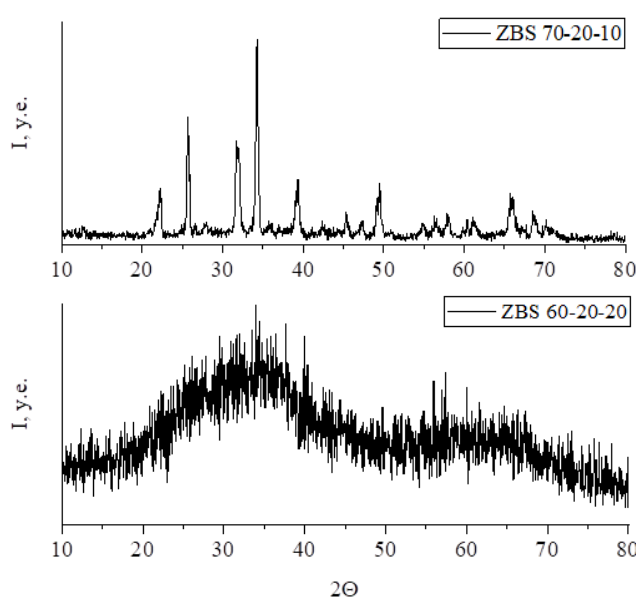


Рисунок 16 – Дифрактограммы образцов ZBS стёкол после термообработки при 650 °С в течении 2 часов.

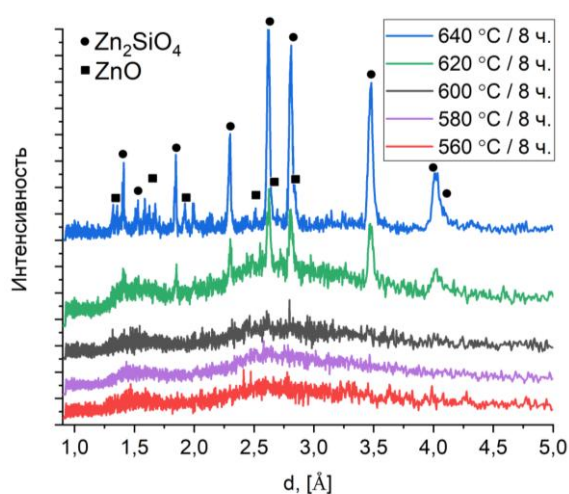


Рисунок 17 – Дифрактограммы образцов стекла ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO), термообработка 560 – 640 °С, 8 часов.

Влияние условий термообработки на кристаллизацию образца ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO) исследовали также в условиях градиента температур 450 – 650 °С при выдержке 8 часов с последующим контролем внешнего вида в поляризованном свете и сопоставлением его с результатами ДСК (рисунок 18). Установлено, что термические напряжения снимаются при 520 °С, кристаллизация в ZBS 65-15-20 стекле начинается при 550 °С, а объёмная кристаллизация начинается при температуре выше T_g (605 °С), что подтверждается результатами ДСК.

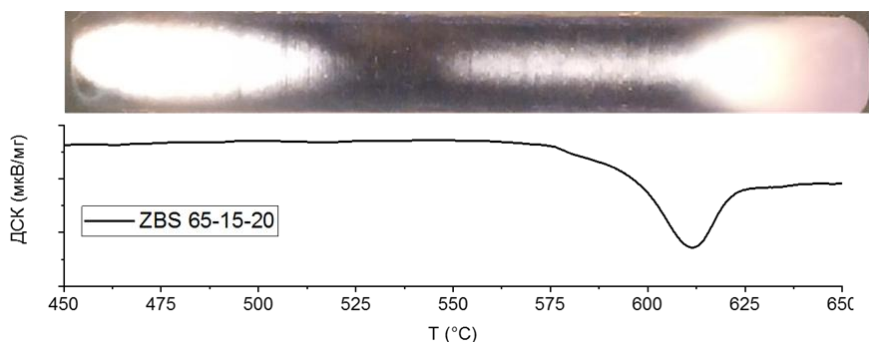


Рисунок 18 - Стекло ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO) в поляризованном свете (ПКС-250М) после термообработки в градиентной печи в течении 8 часов и фрагмент кривой ДСК для данного состава.

Исследование влияния кристаллизации на спектральные характеристики в ближней ИК области в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм проводили на стекле состава ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO) при термообработке 615 °С в течение 0 – 840 мин. Установлено, что при термообработке 615 °С в течение 150 – 300 мин. интенсивность полосы поглощения, которая относится к электронному переходу ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, возрастает (рисунок 20).

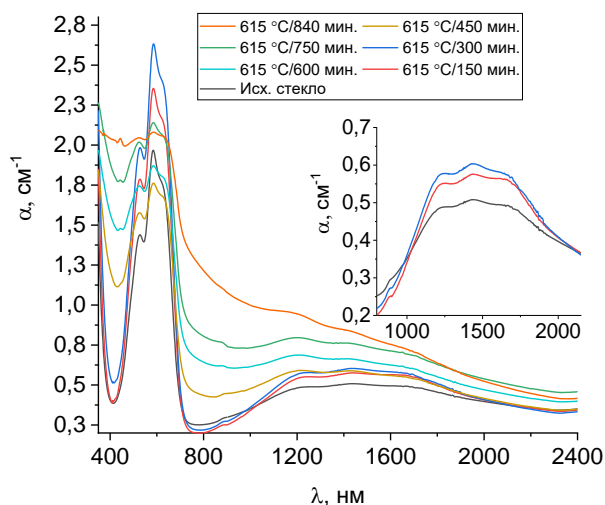


Рисунок 20 – Спектры поглощения стёкол состава ZBS 65-15-20, легированного CoO (0,02 моль %), исходного и после термообработки при 615 °С в течение 0 – 840 мин.

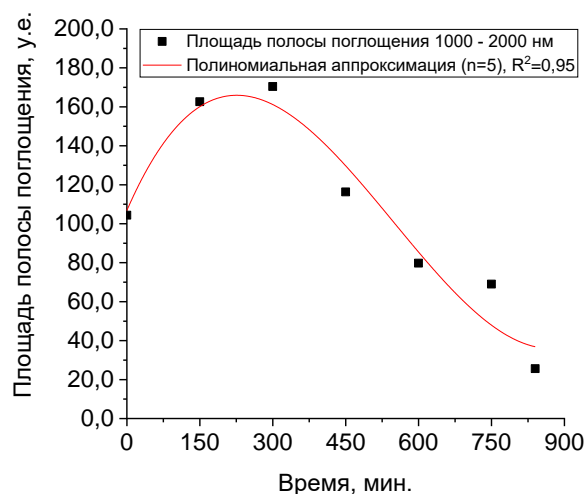


Рисунок 21 – Зависимость площади полосы поглощения в ближней ИК области состава ZBS 65-15-20, легированного CoO (0,02 моль %), от времени термообработки при 615 °С.

Это указывает на увеличение доли ${}^{IV}Co^{2+}$, что может быть объяснено кристаллизацией Zn_2SiO_4 , в структуру которого ионы кобальта входят в тетраэдрически координированном состоянии. При дальнейшем увеличении

времени выдержки при 615 °С (450 – 840 мин.) наблюдается относительное уменьшение площади полос поглощения, что связано с потерей прозрачности стекла (рисунок 20, 21).

С целью оценки функциональных свойств разработанных ZBS стёкол проведено сравнение спектров поглощения монокристалла $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$, стеклокерамики MAS:Co^{2+} (по данным литературы), применяемых в настоящее время в качестве насыщающихся поглотителей, и составов ZB 40-60, ZBS 70-10-20 и ZBS 65-15-20, легированных 0,02 моль % CoO (рисунок 22).

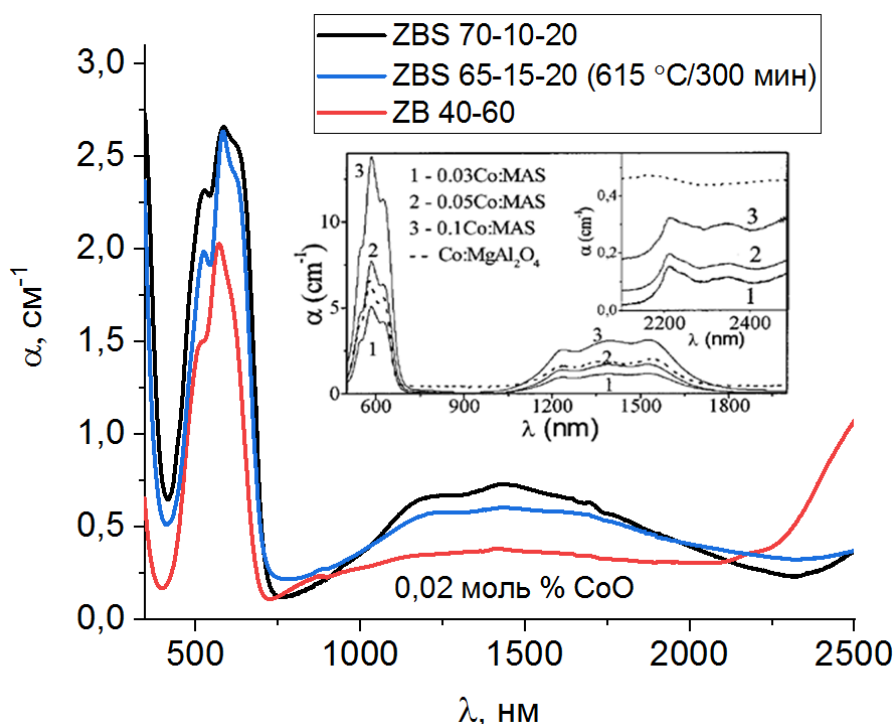


Рисунок 22 – Сравнение спектров поглощения стеклокерамики, монокристалла $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$, (литературные данные) и образцов, легированных 0,02 моль % CoO , стекла ZBS 70-10-20, ZB 40-60 и образца ZBS 65-15-20 термообработанного (615 °С / 300 мин).

Сопоставление спектров показало, что интенсивность поглощения разработанных составов стекла, расположенных в области кристаллизации Zn_2SiO_4 , сопоставима с применяемыми в настоящее время материалами ПМД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность получения технологичных цинк боросиликатных стекол с высоким содержанием ZnO , легированных кобальтом, имеющих полосу

поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм), перспективных для получения пассивных оптозатворов ИК лазеров.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены легированные кобальтом стёкла в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$ (ZBS) с высоким содержанием ZnO . Определены составы, технологически позволяющие проводить варку стекла при температурах от 1050 до 1450 °С. Уточнены границы области стеклообразования в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$.

2. Исследовано фазообразование при термообработке ZBS стёкол, установлены основные кристаллизующиеся фазы: Zn_2SiO_4 , ZnO , $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ и $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, имеющие тетраэдрически координированные структурные группировки $[\text{ZnO}_4]$, способствующие формированию $[\text{CoO}_4]$.

3. Показана взаимосвязь состава, областей кристаллизации и спектральных характеристик (положение и интенсивность полос поглощения ${}^{\text{IV}}\text{Co}^{2+}$) легированных кобальтом ZBS стёкол.

4. Впервые установлено влияние состава, областей кристаллизации на оптические характеристики легированных кобальтом ZBS стёкол: положение и интенсивность полос поглощения ${}^{\text{IV}}\text{Co}^{2+}$ (${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ и ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$); напряженность кристаллического поля 10Dq , параметр Рака B ; ширину оптической запрещённой зоны. Показано, что с приближением к полям кристаллизации Zn_2SiO_4 и ZnO параметр 10Dq возрастает от 3295 до 3349 см^{-1} ; параметр Рака (B) уменьшается от 941 до 963 см^{-1} ; ширина оптической запрещённой зоны уменьшается от 3,56 до 3,86 эВ (метод Тауца).

5. Установлены зависимости термических и физико-химических свойств от состава ZBS стекла. Характеристические температуры варьируются: T_g от 538 до 597 °С, T_c от 648 до 877 °С, T_d от 540 до 594 °С, основное влияние оказывает соотношение ZnO/SiO_2 . ТКЛР (200 – 500 °С) варьируется от $0,60 \cdot 10^{-6}$ до $3,06 \cdot 10^{-6}$ ${}^\circ\text{C}^{-1}$ с преимущественным влиянием B_2O_3 . Плотность (2,91 – 4,05 г/см^3) определяется составом и полями кристаллизации. Микротвердость составляет 646 – 709 $\text{кг} \times \text{мм}^{-2}$.

6. По увеличению интенсивности полосы поглощения (1,3 – 1,7 мкм), которая возрастает за счёт увеличения доли ионов кобальта в тетраэдрически координированном состоянии, определено влияние условий термообработки

стекла состава ZBS 65-15-20 CoO 0,02 моль % (615 °С в течение 0 – 300 мин) для получения прозрачных стеклокристаллических материалов.

7. Показана возможность получения стёкол в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂:Co²⁺, обладающих интенсивными полосами поглощения, сопоставимыми с материалами, применяемыми в качестве ПМД. Установлено, что для составов в области кристаллизации Zn₂SiO₄ площадь полосы поглощения в ИК области (1,3 – 1,7 мкм) в 7 раз больше, чем в области Zn₄B₆O₁₃.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи

1. **Krol, I.** Zinc borosilicate glasses doped with Co²⁺ ions: Synthesis and optical properties / **Krol, I.**, Avetisov, R., Zykova, M., Kazmina, K., Barinova, O. // *Optical Materials*. 2022. – Vol. 132. – P. 112768. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112768 (**Web of Science, Scopus**).

2. **Кроль И.М.** Цинкборатные стекла, легированные кобальтом: получение и спектральные свойства / **Кроль И.М.**, Сергун И.Г., Зыкова М.П., Клименко Н.Н., Кучук Ж.С., Баринаова О.П. // *Стекло и керамика* – 2022 – Т. 95. – №. 9. – С. 3-12 (**Список журналов ВАК**).

Krol I. M. Cobalt-Doped Zinc-Borate Glasses: Preparation and Spectral Properties / **Krol I. M.**, Sergun I. G., Zykova M. P., Klimenko N. N., Kuchuk Zh. S., Barinova O. P. // *Glass and Ceramics*. 2023. Vol. 79. – P. 351-357. DOI: 10.1007/s10717-023-00512-w (**Web of Science, Scopus**).

3. **Кроль, И. М.** Влияние ионов переходных металлов на оптические свойства цинк боросиликатных стёкол эвтектического состава / **Кроль, И. М.**, Баринаова, О. П., Зыкова, М. П., Кирсанова, С. В. // *Техника и технология силикатов* – 2022. – Т. 29. – №. 2. – С. 119-126 (**Список журналов ВАК**).

4. **Krol, I.**, Effect of cobalt doping on the optical properties of glasses in the ZnO-B₂O₃ system / **Krol, I.**, Sergun, I., Barinova, O., Kuchuk Zh. S. Effect of cobalt doping on the optical properties of glasses in the ZnO-B₂O₃ system // *Sciences of Europe*. – 2021. – №. 68. – P. 8-13.

5. **Кроль, И. М.** Спектральные и морфологические характеристики керамических термостойких синих пигментов на основе легированного кобальтом виллемита / Жиров, С. Д., **Кроль, И. М.**, Баринаова, О. П., Макарова, Е. В. // *Тенденции развития науки и образования*. – 2018. – №. 45-7. – С. 26-30.

Тезисы докладов

1. **Кроль, И. М.** Особенности инфракрасных спектров фаз в системе ZnO-CoO-SiO₂ / Макарова, Е. В., **Кроль, И. М.**, Баринаова, О. П., Васильков, О. О., Иванов, П. И. // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – №. 7. – С. 63-65.
2. **Кроль, И. М.** Получение и исследование свойств стекловидных материалов в системе ZnO-B₂O₃-CoO / **Кроль, И. М.**, Сергун, И. Г., Баринаова, О. П., Зыкова, М. П. Получение и исследование свойств стекловидных материалов в системе ZnO-B₂O₃-CoO // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 5 (228). – С. 41-43.
3. **Krol I.M.** Optical characteristics of glass-ceramics doped with Co²⁺ ions based on zinc borosilicate glass. / **Krol I.M.**, Barinova O.P., Zyкова M.P. // European Materials Research Society (E-MRS). – 2021.
4. **Кроль И. М.** и др. Исследование спектров поглощения в видимой и ИК-областях кобальтсодержащего цинк боросиликатного стекловидного материала / **Кроль, И.М.**, Баринаова, О.П., Зыкова, М.П., Петрова, О.Б. // X международная конференция по фотонике и информационной оптике. – 2021. – с. 349-350.
5. **Кроль, И. М.**, Исследование влияния соотношения ZnO/B₂O₃ на оптические свойства цинк боросиликатных стёкол, легированных кобальтом / **Кроль, И. М.**, Баринаова, О. П., Зыкова, М. П., Акимова, Е. М. // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – №. 3(176). – С. 92-95.
6. **Кроль И. М.**, Влияние ионов переходных металлов на оптические характеристики цинк боросиликатного стекла эвтектического состава / **Кроль И. М.**, Баринаова О. П., Зыкова М. П. // XI международная конференция по фотонике и информационной оптике. – 2022. – С. 287-288.