

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н., доцент Барина О.П.

Москва – 2024

Оглавление		стр.
Введение.....		4
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ		
1	Современные материалы для насыщающихся поглотителей ИК лазеров и их функциональные свойства.....	11
1.1.	Модуляция добротности ИК лазеров, насыщающиеся поглотители.....	11
1.1.1.	Применение насыщающихся поглотителей для пассивной модуляции добротности.....	11
1.1.2.	Функциональные характеристики материалов для насыщающихся поглотителей.....	17
1.2.	Кобальтсодержащие материалы для насыщающихся поглотителей.....	20
1.2.1.	Характеристика прозрачных материалов, содержащих тетраэдрически координированные ионы кобальта.....	21
1.2.2.	Монокристаллы легированные Co^{2+}	23
1.2.3.	Стеклокристаллические материалы, легированные Co^{2+}	27
1.3.	Получение стеклокристаллических материалов по стекольной технологии.....	31
1.4.	Структурные особенности легированного кобальтом Zn_2SiO_4	38
1.5.	Физико-химические свойства стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$	40
1.6.	Заключение по обзору литературы.....	45
МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ		
2.	Методики получения и исследования кристаллических, стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$.....	47
2.1.	Исходные реактивы.....	47
2.2.	Методы получения стекловидных, стеклокристаллических и кристаллических материалов.....	47
2.3.	Физико-химические методы анализа и исследований.....	50
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ		
3.	Исследование особенностей получения стёкол в системе $ZnO-SiO_2-B_2O_3$ и кристаллического Zn_2SiO_4, легированных кобальтом.....	56
3.1.	Получение и исследование кристаллических порошков силиката цинка, легированных кобальтом.....	56
3.2.	Исследование особенностей получения стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, легированных кобальтом.....	66
3.3.	Определение характеристических температур стёкол в системе $ZnO-SiO_2-B_2O_3$	66
4.	Исследование физико-химических свойств цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол.....	70

4.1.	Исследование плотности цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол.....	70
4.2.	Исследование микротвёрдости цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол.....	73
4.3.	Исследование ТКЛР цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол.....	73
5.	Исследование спектральных характеристик цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол, легированных кобальтом.....	80
5.1.	Влияние состава на спектральные характеристики ZBS стёкол в системе ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ , легированных кобальтом.....	80
5.2.	Особенности координационного состояния ионов кобальта в стёклах системы ZnO-SiO ₂ -B ₂ O ₃	83
5.3.	Влияние состава цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол на ширину запрещённой зоны.....	91
5.4.	Влияние состава ZBS стёкол, легированных кобальтом, на полосу поглощения в ближней ИК-области (1,3 – 1,7 мкм).....	96
6.	Исследование получения стеклокристаллических материалов в системе ZnO-SiO₂-B₂O₃:Co²⁺.....	99
6.1.	Исследование кристаллизации стёкол в системе ZnO-SiO ₂ -B ₂ O ₃	100
6.2.	Исследование температурно-временных условий кристаллизации стёкол системы ZnO-SiO ₂ -B ₂ O ₃	110
6.3.	Исследование влияния кристаллизации на спектральные характеристики в видимой и ИК области (1,3 – 1,7 мкм).....	114
	Заключение.....	119
	Литература.....	121
	Список работ, опубликованных автором.....	135
	Приложение.....	137

Введение

Актуальность темы исследования.

Интерес к материалам, легированным тетраэдрически координированными ионами Co^{2+} , обусловлен наличием у них полос поглощения с очень высокой оптической плотностью [1 – 3]. В качестве поглотителя излучения в ближней ИК области такие материалы не имеют аналогов, как по интенсивности, так и по ширине полосы поглощения в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм, которая относится к электронному переходу ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ [4 – 11]. Они широко используются в качестве насыщающихся поглотителей для импульсных наносекундных ИК лазеров, применяемых в лазерной хирургии. В их рабочем диапазоне (1,5 – 1,6 мкм) безопасными для глаз являются интенсивности в тысячи раз выше, чем для лазеров, работающих в одномикронном диапазоне. 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 и природного контроля, локации летательных аппаратов и машинного зрения.

В настоящее время, в качестве насыщающихся поглотителей активно используют: $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$, $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$, $\text{YAG}:\text{V}^{3+}$ и другие монокристаллы из которых по совокупности параметров наиболее функциональным материалом считается $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ [17, 23, 29, 43, 57, 60, 62 – 69]. Производство монокристаллов является длительным и энергоёмким, поэтому применение в качестве насыщающихся поглотителей находят стеклокристаллические материалы с нанокристаллами легированными кобальтом, например: MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnO , Zn_2SiO_4 . В перечисленных кристаллических фазах при легировании кобальтом формируются тетраэдрические группировки $[\text{CoO}_4]$, которые и обеспечивают высокоинтенсивные полосы поглощения в видимом и ближнем ИК диапазоне данных матриц.

Для легирования кобальтом наилучшим образом подходят такие матрицы, в которых замещаемый элемент находится в том же зарядовом состоянии и имеет схожий ионный радиус. Примером структуры, в которой кобальт будет занимать тетраэдрически координированное положение, является Zn_2SiO_4 благодаря

близости ионных радиусов, но получение монокристаллов ортосиликата цинка затруднено.

Стёкла более технологичны по сравнению с монокристаллами, но вследствие аморфного строения, как правило, не удаётся получить достаточно высокие интенсивности полос поглощения при легировании кобальтом. Варьируя состав стекла, приближаясь к стехиометрическому составу кристаллической фазы, подходящей для легирования, можно добиваться необходимой координации ионов кобальта и интенсивности полос поглощения стекловидного материала.

Стёкла в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (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.

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. В. Gruber, А. W. Kennedy, В. Zandi, J. А. Hutchinson, Т. Е. 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 $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$, сравнимыми по интенсивности полос поглощения с применяемыми материалами для насыщающихся поглотителей.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являются стёкла и стеклокристаллические материалы в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, легированные кобальтом. Для исследований цинкборосиликатных стекол, легированных кобальтом, были использованы современные методы: Рентгенофазовый анализ (РФА) (EQUINOX 2000 (INEL Corp., Франция)), дифференциальная сканирующая калориметрия (STA 449 (Netzsch, Германия)), измерение плотности гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде («Sartorius» YDK 01-0D), 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).

Научная новизна.

1. Впервые получены стёкла в области кристаллизации Zn_2SiO_4 в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, легированные кобальтом, находящимся преимущественно в тетраэдрической координации.

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

3. Установлено влияние состава, областей кристаллизации на параметры

кристаллического поля, рассчитанные на основании положения полос поглощения $^{IV}Co^{2+}$: $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ и $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$, в ZBS стёклах: с приближением к полям кристаллизации Zn_2SiO_4 и ZnO параметр $10Dq$ возрастает от 3295 до 3349 cm^{-1} ; параметр Рака (B) уменьшается от 941 до 963 cm^{-1} ; ширина оптической запрещённой зоны уменьшается от 3,56 до 3,86 эВ (метод Тауца).

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 $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ $^{IV}Co^{2+}$ 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)B₂O₃-(0-20)SiO₂ (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.

На защиту выносятся:

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

[CoO₄].

2. Спектральные и физико-химические свойства стёкол и стеклокристаллических материалов в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂, легированных кобальтом 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 научно-квалификационной работы были 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.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, «Создание фундаментальных основ технологий структур с различной степенью упорядочения на основе неорганических и органических соединений для устройств фотоники и электроники», проект по созданию молодежной научной лаборатории в рамках выполнения государственного задания на оказание услуг № 075-00068-20-01 от 21.02.2020, шифр FSSM-2020-0005 (2020-2023 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, итогов и списка литературы. Общий объем диссертации – 137 страниц, включая 77 рисунков, 20 таблиц, 15 формул и библиографию, содержащую 125 наименования

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные материалы для насыщающихся поглотителей ИК лазеров и их функциональные свойства

В первой главе представлены теоретические и практические аспекты модуляции добротности ИК лазеров с применением насыщающихся поглотителей на основе прозрачных монокристаллов, стекловидных и стеклокристаллических материалов, их функциональные характеристики и особенности получения. Рассмотрены структура и спектральные свойства $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$. Приведены 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.

1.1. Модуляция добротности ИК лазеров, насыщающиеся поглотители

Лазеры, работающие на безопасных для глаз длинах волн 1,5–1,6 мкм, применяются в медицинских приборах, дальномерах, устройствах, системах локации летательных аппаратов и машинного зрения [1 – 3]. Для перечисленных областей практического применения наиболее подходят эрбиевые лазеры с пассивной модуляцией добротности [4 – 11], позволяющие создавать компактные устройства.

1.1.1. Применение насыщающихся поглотителей для пассивной модуляции добротности

Первые экспериментальные демонстрации лазеров, работающих в режиме модуляции добротности, генерирующих гигантские импульсы, были проведены в 1961 г. в компании Hughes Aircraft Company [12] (рисунок 1).

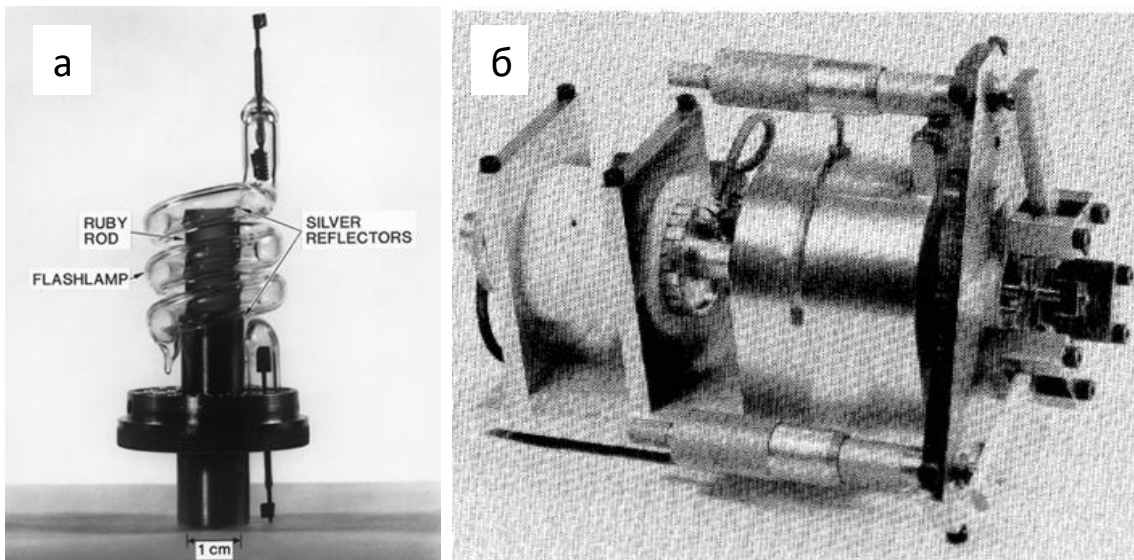


Рисунок 1 – (а) Первый лазер, сконструированный в 1960 г. (б) Первый лазер с модуляцией добротности (1961 г.) [12].

Модуляция добротности — это метод получения интенсивных коротких (в основном наносекундных) световых импульсов от лазера путем модуляции внутрирезонаторных потерь и, соответственно, добротности резонатора лазера. Добротность резонатора является мерой силы затухания его колебаний, отношением энергии, накопленной в резонаторе, к энергии, рассеянной за один период. Добротность определяется как отношение частоты резонанса ν_0 и полной ширины полосы излучения на полувысоте δ_ν резонанса:

$$Q = \frac{\nu_0}{\delta_\nu} \quad (1)$$

Добротность резонатора зависит от оптической частоты ν_0 , относительных потерь мощности l за один проход и времени прохождения туда и обратно T_{rt} :

$$Q = \frac{2\pi\nu_0 T_{rt}}{l} \quad (2)$$

(при условии, что $l \ll 1$).

Данный метод может осуществляться с применением насыщающегося поглотителя (НП), то есть материала, поглощение которого нелинейно зависит от интенсивности проходящего света. Лазер с НП называют лазером с пассивной модуляцией добротности (self Q switching или passive Q switching). В таком случае режим работы такого лазера называют пассивным.

Частота повторения импульсов обычно колеблется в диапазоне от 1 до 100 кГц, иногда выше. На сегодняшний день лазеры с пассивной модуляцией добротности позволяют получать длительности импульса много меньше 1 нс и частоты повторения до нескольких МГц (лазеры на микрочипах), крупногабаритные лазеры могут демонстрировать импульсы с энергией во много килоджоулей и длительностью в наносекундном диапазоне.

После того, как усиление лазера превышает потери в резонаторе, испускается короткий импульс. Как только поглотитель начинает насыщаться, мощность быстро возрастает, пока усиление не достигает уровня потерь в резонаторе (рисунок 2).

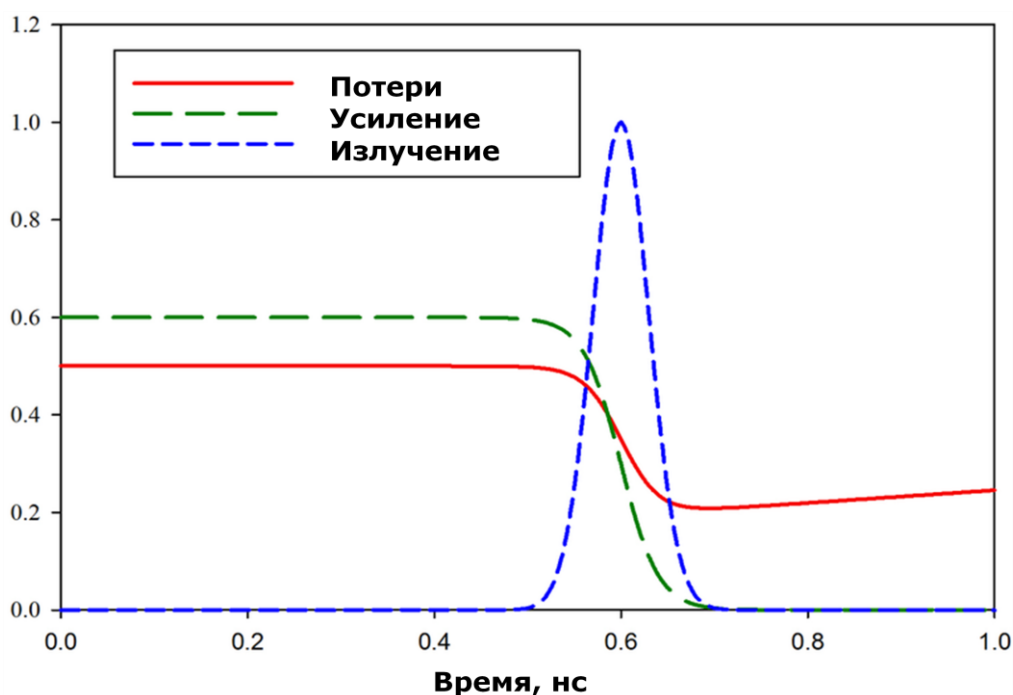


Рисунок 2 – Усиление и потери в лазере с пассивной модуляцией добротности.

Принципиальная схема лазера с пассивной модуляцией добротности представлена на рисунке 3. Насыщающийся поглотитель должен обладать полосой поглощения на длине волны генерации лазера (рисунок 4).

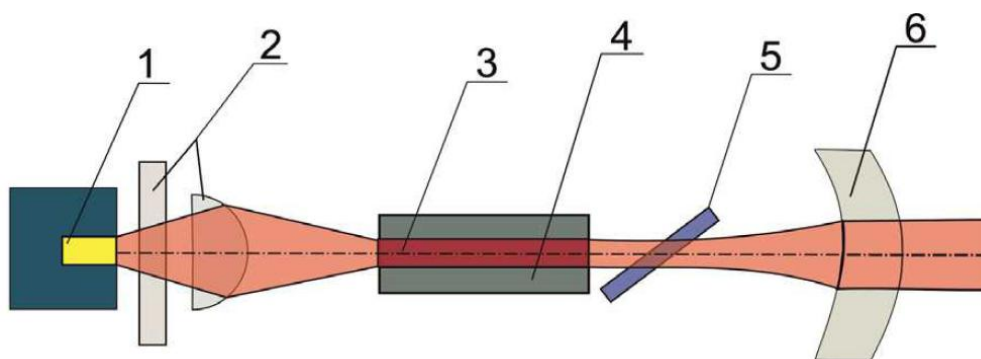


Рисунок 3 – Схема лазера с пассивной модуляцией добротности: 1 – лазерный диод накачки, 2 – стекловолоконная линза, 3 – активная среда; 4 – отражатель; 5 – насыщаемый поглотитель (PQS); 6 – выходное зеркало.

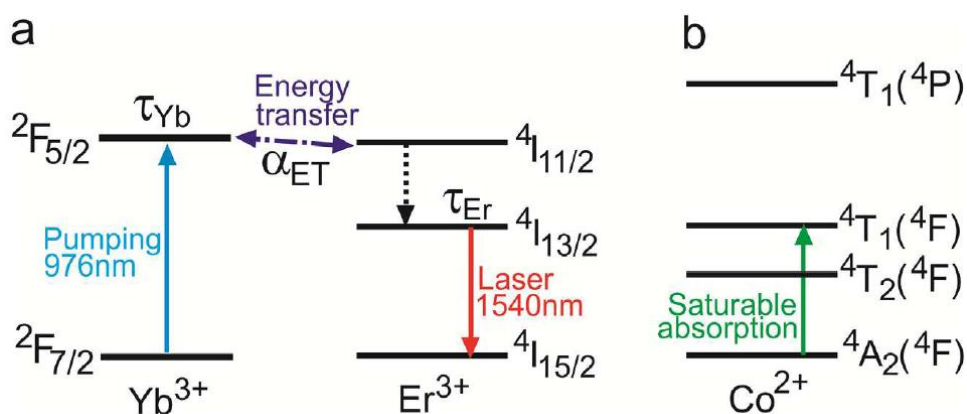


Рисунок 4 – Схема энергетических уровней (a) Yb^{3+} и Er^{3+} и (b) ионов Co^{2+} в тетраэдрической (T_d) координации.

Процесс генерации импульса в лазерах модуляцией добротности описывается следующим образом:

1. Первоначально потери в оптическом резонаторе выше коэффициента усиления лазера, благодаря чему генерации не происходит: в резонаторе почти нет света. Энергия, подаваемая накачкой лазера, накапливается в активной среде. Количество накопленной энергии часто ограничивается только спонтанным излучением, или возникновением паразитной генерации, но чаще всего просто доступной энергией накачки самого лазера.

2. Затем потери в резонаторе резко уменьшаются до небольшой величины, которая значительно ниже коэффициента усиления лазерного резонатора, так что

мощность лазерного излучения очень быстро возрастает. В лазерах с пассивной модуляцией добротности это связано с эффектом насыщения поглощения материала, то есть переходом практически всех атомов, осуществляющих поглощение на рабочей длине волны лазера из основного в возбуждённое состояние. В таком случае насыщающийся поглотитель становится прозрачен для излучения лазера и не прерывает работу оптического резонатора. Происходит генерация гигантского импульса (рисунок 2).

3. Пик импульса достигается, когда коэффициент усиления равен оставшимся (низким) потерям в резонаторе. Большая внутрирезонаторная мощность, присутствующая в это время, приводит к дальнейшему истощению накопленной энергии в течение времени, когда мощность затухает. Энергия, извлекаемая после максимума импульса, аналогична энергии до максимума импульса, и его результирующая форма импульса примерно симметрична.

4. Длительность импульса, достигаемая при модуляции добротности, обычно находится в наносекундном диапазоне, что соответствует нескольким проходам излучения резонатора туда и обратно. Энергия генерируемого импульса, как правило, выше энергии насыщения усиливающей среды. Она составляет порядка миллиджоулей даже для компактных лазеров. Пиковая мощность может быть на несколько порядков выше, чем мощность, достижимая в непрерывном режиме.

В зависимости от выбора материала насыщающегося поглотителя, легирующей добавки в качестве моделей просветляющихся сред различают Трехуровневые (а) и четырехуровневые (б) (рисунок 5).

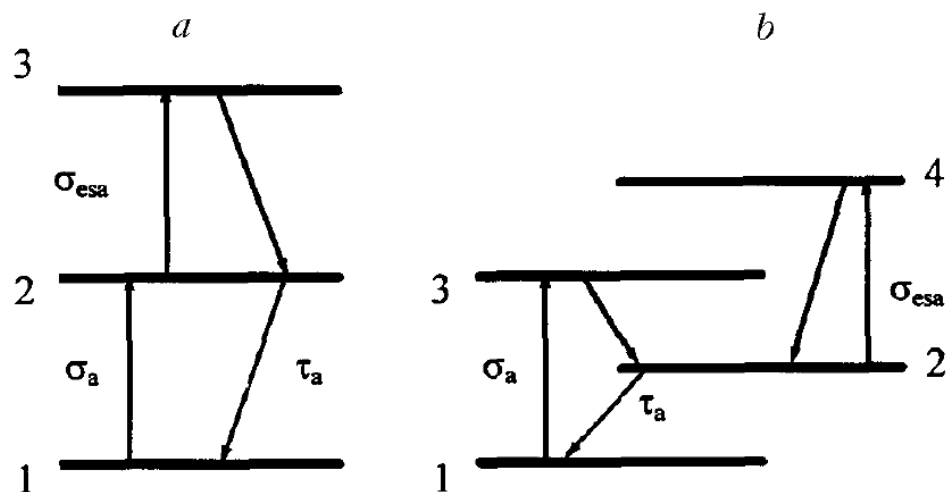


Рисунок 5 – Трехуровневые (а) и четырехуровневые (б) спектроскопические модели просветляемых сред с учетом поглощения в возбужденном состоянии (esa): а) время жизни для перехода $3 \rightarrow 2$ $\tau_{32} \rightarrow 0$, б) время жизни для перехода $3 \rightarrow 2$ и $4 \rightarrow 2$ $\tau_{32} \rightarrow 0$ и $\tau_{42} \rightarrow 0$. σ_a – поперечное сечение поглощения из основного состояния насыщающегося поглотителя; σ_{esa} – поперечное сечение поглощения из возбужденного состояния насыщающегося поглотителя [13].

Для модуляции добротности также используются полупроводниковые зеркала с насыщающимся поглотителем (также называемые SESAM). Они также подходят для пассивной модуляции добротности, особенно при более низких энергиях импульса. Разработаны насыщающиеся поглотители для синхронизации мод или переключения добротности основаны на квантовых точках сульфида свинца (PbS) в стеклах [13, 14].

Основное требование к насыщающимся поглотителям заключается в наличии полос поглощения на длине волны работы лазера. Поэтому наиболее широкое применение в качестве материалов для насыщающихся поглотителей получили оптически прозрачные материалы, содержащие ионы переходных и редкоземельных металлов, имеющие в видимой и ИК областях интенсивные полосы поглощения.

Для пассивной модуляции добротности твердотельных лазеров в ближней ИК области наиболее часто применяются монокристаллы: $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ [15] в

области 1 мкм. Для лазеров с длиной волны 1,3 – 1,7 мкм применяют монокристаллы $V^{3+}:YAG$ [16] или $Co^{2+}:MgAl_2O_4$ [17], а также другие кристаллические материалы, например: $Cr^{2+}:ZnS$ и $Cr^{2+}:ZnSe$. Насыщающиеся поглотители состава $Fe^{2+}:ZnSe$ применяются для эрбиевых лазеров с длиной волны 2,7 мкм [18].

На сегодняшний день, помимо классической схемы лазеров с пассивной модуляцией добротности существуют лазеры на монокристаллах, в которых рабочее тело лазера легировано поглощающими ионами переходного металла. Примером такого кристалла служит $Nd^{3+}:Cr^{4+}:YVO_4$ где Cr^{4+} играет роль поглотителя, а за генерацию отвечает Nd^{3+} [19].

Одной из первых сред, предложенных для ПМД эрбиевых лазеров, стали фосфатные стекла с ионами Er^{3+} с начальным пропусканием 82%, для чего была использована внутриврезонаторная фокусировка, так как плотность насыщения в таких материалах больше плотности насыщения в фосфатном $Yb:Er$ стекле [20].

1.1.2. Функциональные характеристики материалов для насыщающихся поглотителей

Интерес к насыщающимся поглотителям в последнее время заключается в применении таких оптических элементов в лазерах высокой мощности. В частности, в лазерах, работающих в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм которые применяются в дальнометрии и, как лазеры безопасные для глаз, в хирургии. К наиболее важным характеристикам насыщающегося поглотителя, относятся [21, 22]:

1. Наличие полосы поглощения на длине волны работы лазера,
2. Низкие ненасыщаемые потери (часть потерь, которая не может быть насыщена),
3. Высокая оптическая однородность,
4. Время восстановления начального поглощения,
5. Величина поперечного сечения поглощения в возбужденном и основном состоянии,

6. Низкий ТКЛР,
7. Устойчивость к воздействию лазерного излучения (высокий порог повреждения).

Для определения σ_a и σ_{esa} используют методику Z-сканирования [24, 25], которая состоит в измерении нелинейного пропускания (НП). Для этого используется одномодовый импульсный лазер с гауссовым поперечным распределением энергии и известной расходимостью, работающий на длине волны, для которой предназначен НП. Излучение лазера фокусируется линзой, а исследуемый образец перемещается вдоль оптической оси в сходящемся пучке; измеряется пропускание образца в зависимости от падающей на него плотности энергии (рисунок 7).

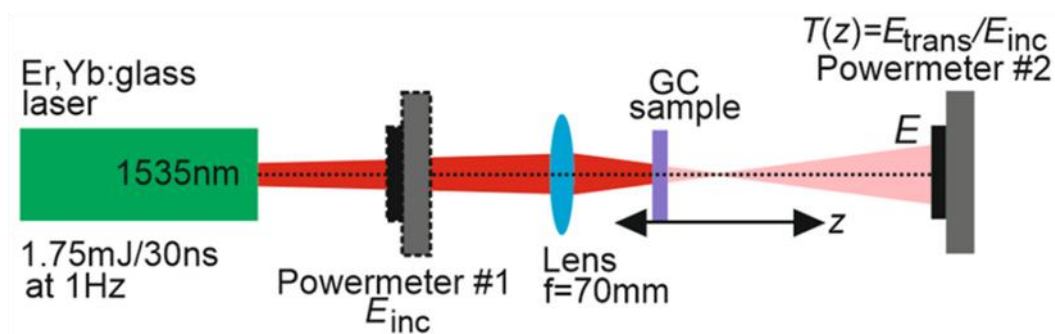


Рисунок 6 – Схема установки для измерения насыщения поглощения методом Z-сканирования [25].

Основным условием для получения эффекта насыщения поглощения является наличие полосы поглощения (рисунок 7) на длине волны работы лазера: для эрбиевого лазера она составляет 1,56 мкм. Поэтому в качестве насыщающихся поглотителей для лазеров данного диапазона используют прозрачные материалы содержащие ионы Co^{2+} или Cr^{4+} .

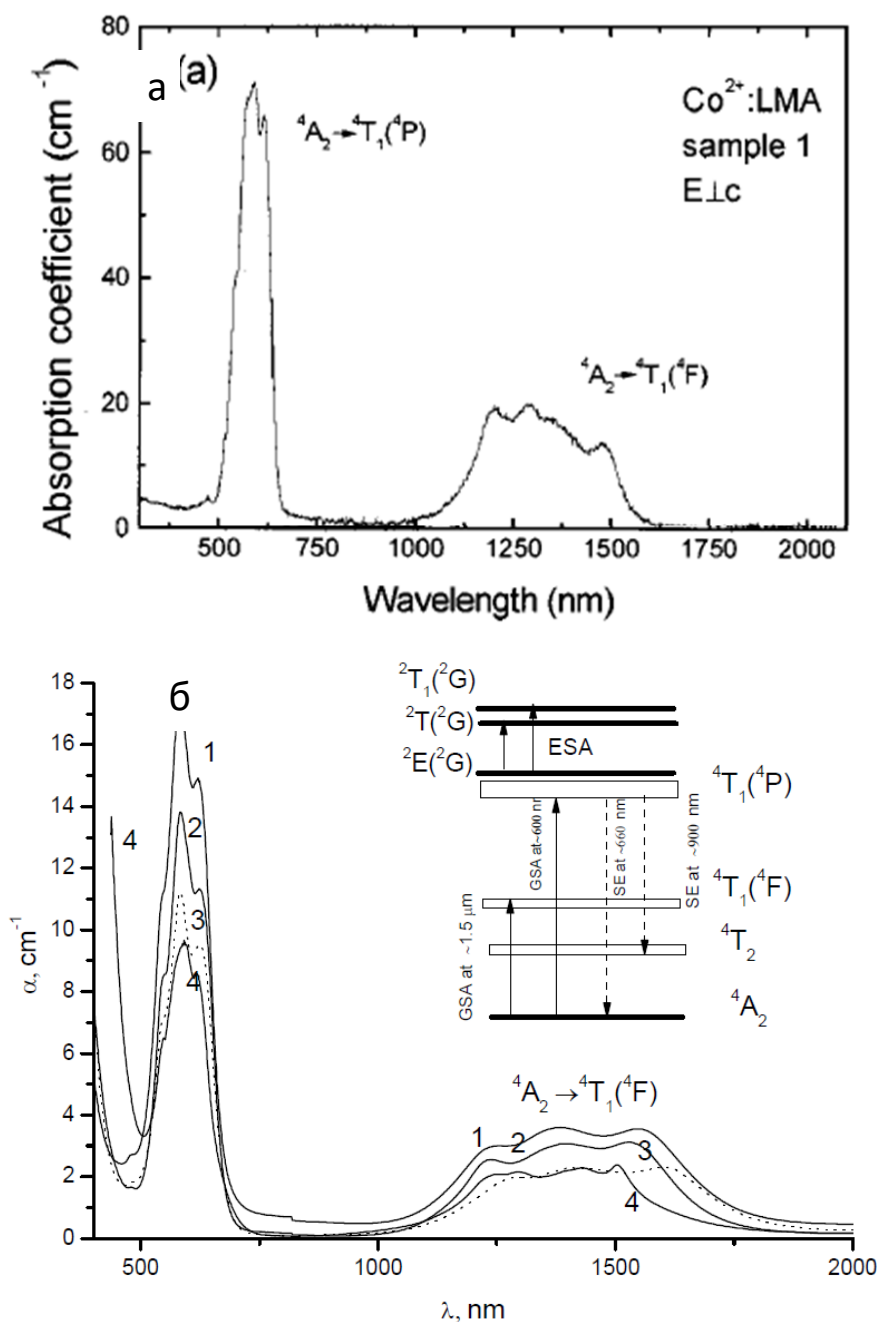


Рисунок 7 – (а) Спектр поглощения кристалла $\text{Co}^{2+}:\text{LMA}$ [23]. (б) Спектры поглощения алюмосиликатной стеклокерамики в системах: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (1, 3), $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (2), $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (4), легированной 0,1 % CoO . На вставке показана схематическая диаграмма энергетических уровней для иона Co^{2+} с электронной конфигурацией d^7 в тетраэдрическом кристаллическом поле.

Интенсивность поглощения в зависимости от падающего излучения нелинейно изменяется (рисунок 8), что позволяет применять такой материал в качестве насыщающегося поглотителя.

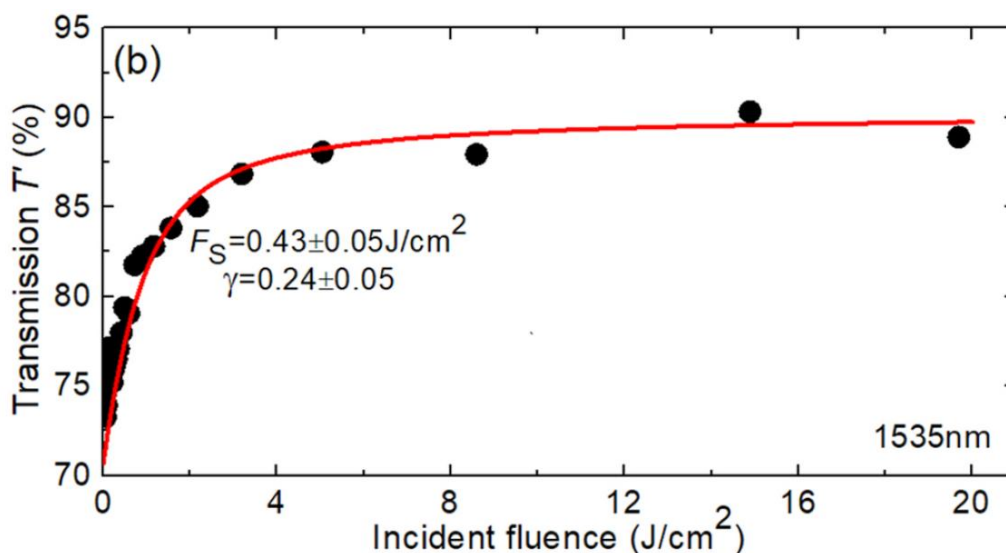


Рисунок 8 – Кривая насыщения поглощения стеклокерамики $12Li_2O-18Al_2O_3-6Ga_2O_3-64SiO_2$ легированной 0,1 моль % CoO [25].

Существуют и другие методы, позволяющие установить возможность применения прозрачного материала в качестве НП [26]. Все они основаны на определении нелинейной зависимости интенсивности проходящего от мощности падающего излучения и отличаются, в основном, только источником излучения.

На сегодняшний день пассивная модуляция добротности осуществляется с помощью насыщающихся поглотителей (НП) изготовленных из монокристаллических, стеклокерамических или керамических прозрачных материалов, легированных ионами переходных металлов. Небольшие габариты изделий и отсутствие необходимости подключения дополнительных систем питания и управления обеспечивают интерес к лазерам такого рода. Однако, стеклокристаллические материалы – многофазные и поэтому по своим оптическим характеристикам уступают монокристаллам, а лазеры, в которых применяют такие НП, характеризуются высоким уровнем ненасыщающихся потерь.

1.2. Кобальтсодержащие прозрачные материалы для насыщающихся поглотителей

В последние десятилетия возрастает интерес к кобальтсодержащим прозрачным материалам для нелинейной оптики [27–30]. Прозрачные материалы, содержащие ионы кобальта с тетраэдрической координации, характеризуются высокой интенсивностью полос поглощения в видимом и ИК диапазоне [29–31]. Поэтому такие материалы имеют яркую окраску даже при низкой концентрации ионов кобальта. Это позволяет снизить влияние легирующей добавки на структуру матрицы. Материалы с кристаллическими фазами, содержащими тетраэдрические ионы кобальта, также имеют полосы поглощения в ИК-диапазоне и могут быть использованы в компактных лазерных устройствах [31–34]. Кобальтсодержащие монокристаллы [29] и стеклокерамика [30–32] используются в качестве насыщающихся поглотителей в безопасных для глаз эрбиевых лазерах с наносекундной длительностью импульса.

1.2.1. Характеристика прозрачных материалов, содержащих тетраэдрически координированные ионы кобальта

Особый интерес представляют материалы, в которых ионы кобальта находятся в тетраэдрически координированном состоянии. Кобальт (d^7) представляет собой двухвалентный ион, имеющий состояния свободного иона 4F , 4P , 2P , 2D , 2G , 2H и 2F в октаэдрической или тетраэдрической координации.

В октаэдрической координации основное состояние $Co^{2+} \ ^4F$ распадается на два триплета $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$ и синглетное состояние $^4A_{2g}$, в то время как следующее низшее состояние свободного иона 4P остается расщепленным вверх с состоянием $^4T_{1g}$ как низшим. Ионы кобальта в этой координации имеют три основные полосы, соответствующие электронным переходам ионов Co^{2+} , а именно: $^4T_1(^4F) \rightarrow ^4T_2(^4F)$, $^4T_1(^4F) \rightarrow ^4A_2(^4F)$ и $^4T_1(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$. Переход $^4T_1(^4F) \rightarrow ^4A_2(^4F)$ имеет малую интенсивность из-за запрещенного двухэлектронного скачка [35, 36].

В тетраэдрической симметрии энергетические уровни иона Co^{2+} представляют собой $^2E(^2G)$, $^2T_1(^2G)$, $^4T_1(^4P)$, $^2A_1(^2G)$, $^2T_2(^2G)$, $^4T_1(^4F)$ и $^4T_2(^4F)$ с

основным состоянием ${}^4A_2({}^4F)$. Тетраэдрический ион кобальта в различных материалах демонстрирует две наиболее интенсивных полосы поглощения связанные с электронными переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ [36, 37]. Высокая интенсивность этих полос является следствием смешения 3d-орбиталей Co^{2+} с его 4p-орбиталями и орбиталями лиганда [38, 39]. Такие материалы имеют полосу поглощения в области 1,3-1,7 мкм за счет перехода ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, что является необходимым условием их использования в качестве насыщающихся поглотителей для лазеров с длиной волны в этой области [40 – 42].

Координационному состоянию ионов кобальта в различных матрицах посвящено множество исследований: монокристаллы [29, 40 – 44], стеклокерамика [32, 45, 46] и стекла [35, 47, 48]. Монокристаллы и стеклокерамика с ионами кобальта обладают конкурентоспособными оптическими свойствами [27], но преимущество технологии стеклокерамики заключается в ее масштабируемости, варьировании состава в широких пределах с возможностью снижения температуры обработки [28, 37, 49, 50]. При легировании монокристаллов ионы кобальта могут замещать ионы металлов с близкими ионными радиусами и с одинаковым валентным состоянием. В этом случае координационное состояние ионов кобальта будет таким же, как и у ионов-хозяев. Например, ионы Co^{2+} с радиусом 0,72 Å при замещении тетраэдрических ионов Zn^{2+} с радиусом 0,74 Å также будут иметь тетраэдрически координированное состояние.

Для описания спектрометрических данных прозрачных материалов, легированных переходными металлами, зачастую прибегают к параметрам Рака и диаграммам Танабе-Сугано. Это позволяет говорить о расщеплении кристаллического поля лигандов ($10Dq$), межэлектронном отталкивании (B), а также устанавливать связь между строением легированной матрицы и ионами переходных металлов. На этом отчасти основан способ описания строения различных материалов путём введения в их состав переходных металлов и последующем изучении спектральных характеристик данных материалов. Ось x

на диаграмме Танабе-Сугано соответствует расщеплению кристаллического поля, $10Dq$, масштабированного параметром B . По оси Y отложена энергия электронного перехода в масштабе параметра B . Каждая линия представляет собой энергию электронного состояния при изменении напряженности поля лигандов. На диаграмме отмечены электронные переходы как разрешенных, так и запрещённых переходов. Диаграмма в начале оси X представляет собой описание расположения электронных переходов в сферической симметрии, по увеличению напряженности кристаллического поля на диаграмме отмечается расщепление электронных уровней.

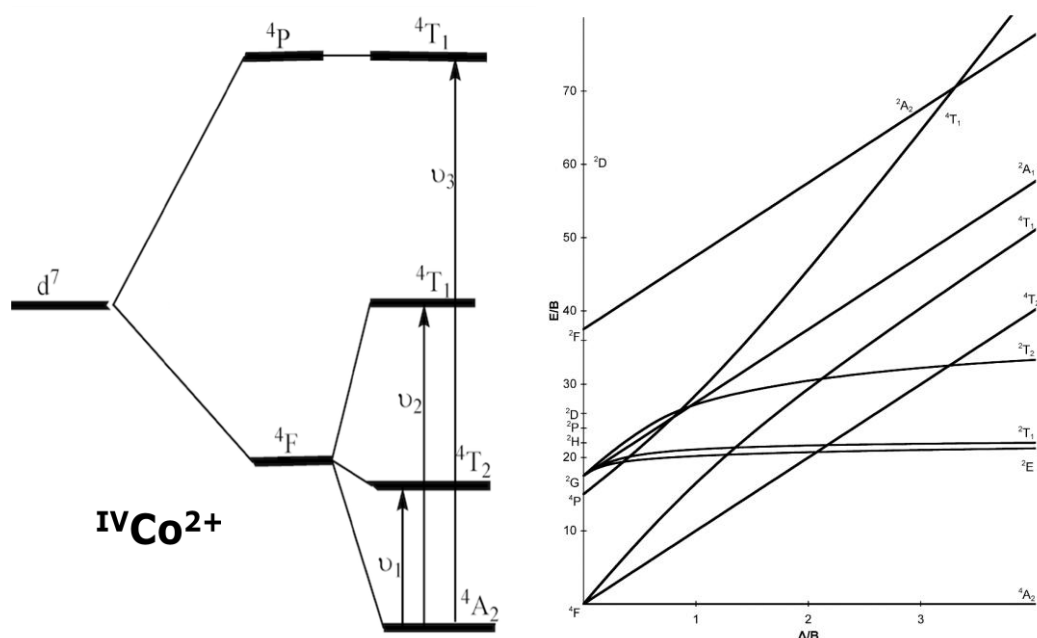


Рисунок 9 – Схема электронных уровней Co^{2+} и диаграмма Танабе-Сугано.

Уменьшение параметра Рака B показывает, что в комплексе уменьшается отталкивание между двумя электронами на данной дважды занятой d -орбитали металла, чем в соответствующем свободном ионе, то есть расширение данной орбитали (распределение электронов) за счёт комплекса. Данный эффект может возникать из-за изменения величины положительного заряда Me^{n+} и образования ковалентных связей, поскольку результирующая орбиталь складывается из двух других, атомных орбиталей. Следовательно, рассчитав параметры Рака, можно

сделать выводы о связи Me–O в оксидных стёклах, о ковалентности данной связи и, соответственно, об изменении фазового состава.

1.2.2. Монокристаллы легированные Co^{2+}

Легированные кобальтом монокристаллы характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в видимой области и ближнем ИК диапазоне. В данном разделе приведены некоторые легированные тетраэдрически координированным кобальтом монокристаллы и представлены их спектральные характеристики и особенности строения.

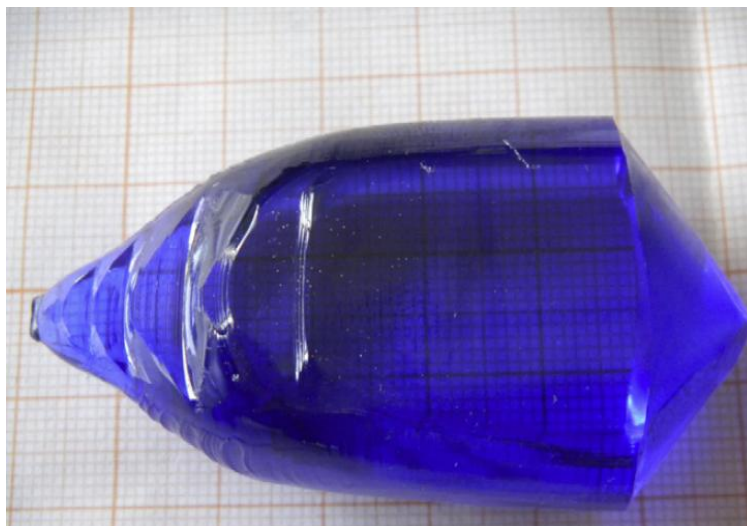


Рисунок 10 – Внешний вид легированного кобальтом монокристалла $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$.

Для характеристики материалов для пассивных модуляторов добротности имеют значения кристаллохимические характеристики (пространственная группа, точечная группа симметрии), сила кристаллического поля ($10Dq$). Данные характеристики для исследованных соединений, содержащих тетраэдрически координированный кобальт, приведены в таблице 1. Спектры поглощения различных монокристаллов, легированных ионами переходных металлов представлены на рисунке 11.

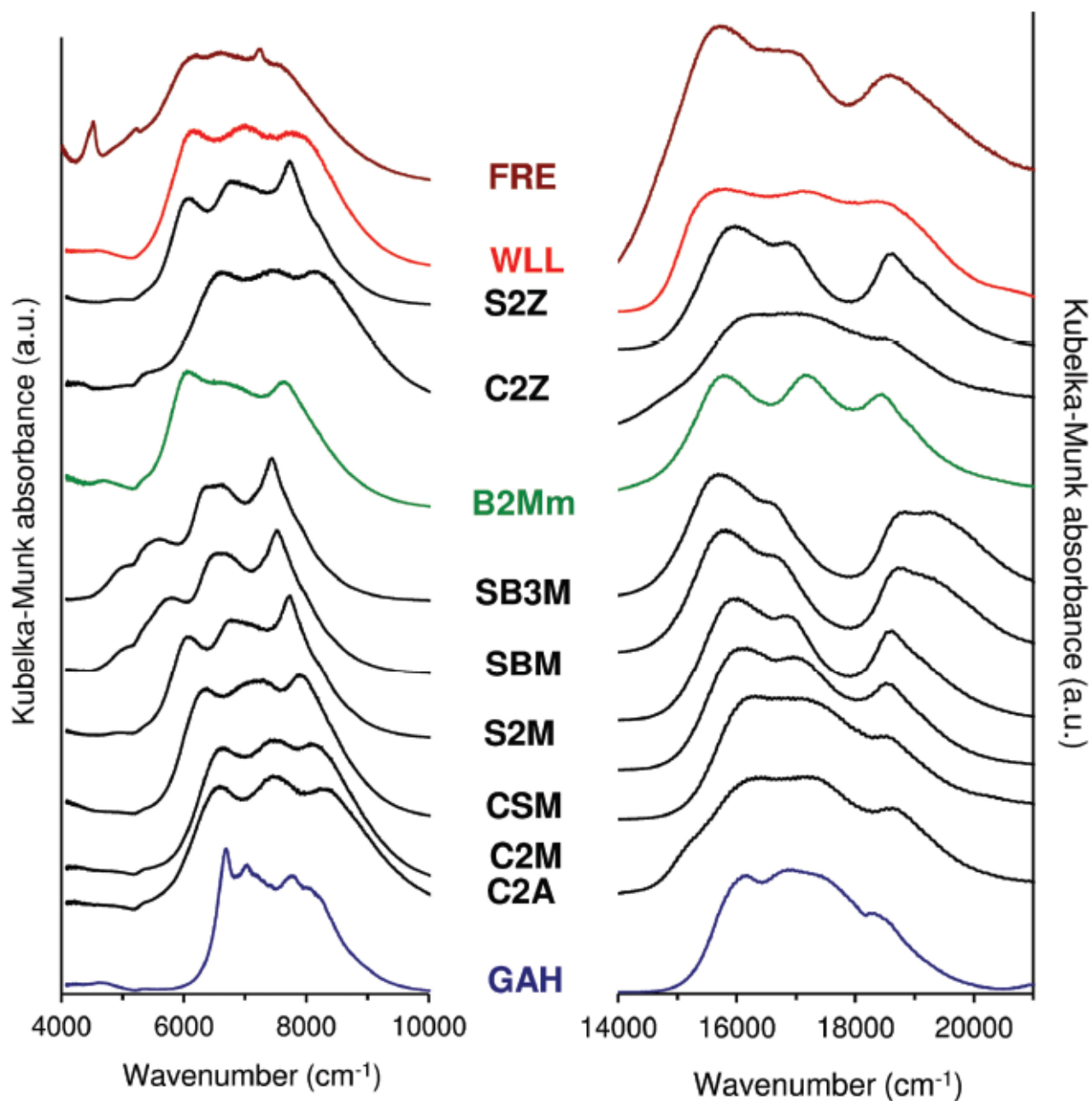


Рисунок 11 – Спектры поглощения силикатов и оксидов, содержащих Co^{2+} [53].

Применение монокристаллов для ПМД основано на высокой стабильности свойств и качестве оптических характеристик. Безусловно, монокристаллы являются одними из лучших оптических материалов. Монокристаллы для ПМД (легированные кобальтом) получают в основном методом Чохральского.

Таблица 1 – Содержащие тетраэдрически координированный кобальт монокристаллы.

Код	Формула	Пространственная группа симметрии	Точечная группа симметрии	$10Dq, \text{ см}^{-1}$	Лит.
GAN	ZnAl_2O_4	Fd3m	T_d	4178	[51]
C2Z	$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	P421m	S_4	4261	[52]
CSZ	$(\text{Ca},\text{Sr})\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	P421m	S_4	4127	[53]
S2Z	$\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	P421m	S_4	3982	[29]
C2A	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{O}_7$	P421m	S_4	4269	[53]
C2M	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	P421m	S_4	4274	[53]
CSM	$(\text{Ca},\text{Sr})\text{MgSi}_2\text{O}_7$	P421m	S_4	4125	[53]
S2M	$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	P421m	S_4	3967	[29]
SBM	$(\text{Sr},\text{Ba})\text{MgSi}_2\text{O}_7$	P421m	S_4	3817	[29]
SB3M	$(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{1.5})\text{MgSi}_2\text{O}_7$	P421m	S_4	3777	[29]
B2Mm	$\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	C2/c	C_2	3913	[29]
WLL	Zn_2SiO_4	R3	C_1	4001	[54]
FRE	$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$	P4bm	C_4	3878	[29]
HIB	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	P63/mmc	C_{3v}	4324	[55]
YAG	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Ia3d	S_4	4251	[29, 56, 57]
YGG	$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	Ia3d	S_4	4696	[29]
ZNG	ZnGa_2O_4	Fd3m	T_d	4000	[58]
LMA	$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	P63/mmc	C_{3v}	4391	[23, 45, 57, 60]
ZNO	ZnO	P63mc	C_{3v}	3861	[61, 70]
SPI	MgAl_2O_4	Fd3m	T_d	4274	[17, 29, 43, 57, 62 – 69]

Среди материалов для ПМД монокристаллы, например, MgAl_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и т.д. обладают большей стабильностью свойств и устойчивостью к воздействию излучения, а также химической устойчивостью. Диаграммы уровней энергии для $\text{Er}, \text{Yb}: \text{AЭ}$ из фосфатного стекла и насыщающийся поглотитель $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [7] приведены на рисунке 12. Монокристаллы, применяемые в качестве насыщающихся поглотителей приведены в таблице 2. Наиболее подробно

вопросы применения монокристаллов для ПМД рассмотрена авторами [29].

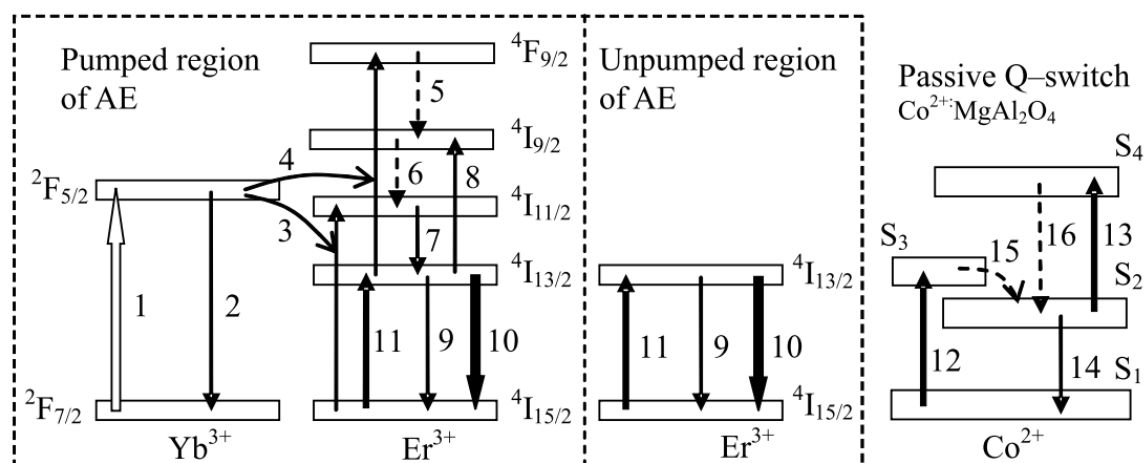


Рисунок 12 – Диаграммы уровней энергии для Er, Yb: АЭ (накачиваемая и не накачиваемая области) из фосфатного стекла и насыщающийся поглотитель $Co^{2+}:MgAl_2O_4$ [7].

Таблица 2 – Применяемые для пассивной модуляции добротности монокристаллы, легированные кобальтом.

№	Формула кристалла	Литература	№	Формула кристалла	Литература
1.	MgO	[70]	8.	ZnO	[70]
2.	MgF ₂	[112]	9.	LaMgAl ₁₁ O ₁₉	[45, 23, 60, 57, 29]
3.	ZnGa ₂ O ₄	[58, 29]	10.	LaGaO ₃	[39]
4.	ZnS;	[29]	11.	ZnAl ₂ O ₄	[68]
5.	ZnSe;	[113, 57, 29, 44]	12.	MgAl ₂ O ₄	[17, 29, 43, 57, 62 – 69]
6.	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ ;	[56, 29, 57]	13.	LiGa ₅ O ₈ ;	[41, 29]
7.	Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	[42, 57, 113]	14.	Zn ₂ SiO ₄	[54]

1.2.3. Стеклокристаллические материалы легированные Co^{2+}

Исторически, одной из первых сред, предложенных для пассивных модуляторов добротности эрбиевых лазеров, стали фосфатные стекла с ионами Er^{3+} с начальным пропусканием 82% [20]. Основной проблемой для таких сред

является большая плотность насыщения поглощения, что обязывает применение внутрирезонаторной фокусировки, следовательно, способствует увеличению нагрузки на насыщающийся поглотитель. То есть для применений в лазерах с большой интенсивностью излучения такие среды не вполне подходят. По данному параметру, и по ряду некоторых физико-химических свойств и оптических свойств, отличаются стеклокристаллические материалы.

Таблица 3 – Применяемые для пассивной модуляции добротности стеклокристаллические материалы, легированные кобальтом.

№	Состав материала	Литература
1	12-25MgO (or ZnO, or Li ₂ O), 20-25Al ₂ O ₃ , 50-65SiO ₂	[28]
2	ZnO-MgO-Al ₂ O ₃ (CK - (Mg, Zn)Al ₂ O ₄)	[32]
3.	51SiO ₂ -24.5Al ₂ O ₃ -23MgO-1.5K ₂ O	[46]
4	89SiO ₂ -5.9-Al ₂ O ₃ -4.9ZnO	[75]
5	ZnO-MgO-Al ₂ O ₃ (CK - (Mg, Zn)Al ₂ O ₄)	[32]
6	SiO ₂ -ZnO-Al ₂ O ₃	[76]
7	12K ₂ O-28ZnO-12Al ₂ O ₃ -48SiO ₂	[77]
8	15.1K ₂ O-30ZnO-16.4 Al ₂ O ₃ -38.5SiO ₂	[47]
9	4Li ₂ O-8Ga ₂ O ₃ -88SiO ₂	[78]
10	(Co ₃ O ₄) _{0.01} [(ZnO) _{0.55} (WHA) _{0.45}] _{0.99}	[79]
11	12K ₂ O-28ZnO-12Al ₂ O ₃ -48SiO ₂	[77]
12	15K ₂ O-30ZnO-16Al ₂ O ₃ -39SiO ₂	[40]
13	12Li ₂ O-18Al ₂ O ₃ -6Ga ₂ O ₃ -64SiO ₂	[25]

Стеклокристаллические материалы сравнимы по своим спектральным и физико-химическим свойствам с монокристаллами. На данный момент, для формирования кобальтсодержащей оптической стеклокерамики выбирались системы MgO-Al₂O₃-SiO₂, ZnO-Al₂O₃-SiO₂, K₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂, Li₂O-Ga₂O₃-SiO₂ и другие (см. таблицу 3). Кристаллические фазы в данных стеклокристаллических материалах легируются кобальтом в тетраэдрически координированном состоянии, что обуславливает высокие значения сечений поглощения в ближней ИК области, характерные для ^{IV}Co²⁺.

В стеклокерамике ионы переходных металлов могут находиться в стеклянной фазе или в кристаллической фазе. В стекле ионы кобальта могут находиться как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации. В кристаллической фазе ионы кобальта, как правило, имеют определенную координацию. В зависимости от степени кристаллизации кобальтсодержащей стеклокерамики оптические свойства также будут изменяться за счет изменения соотношения тетраэдрических и октаэдрических ионов кобальта в разных фазах.

Координационное окружение ионов переходных металлов в стеклах зависит от структуры сетки стекла и ее модификаторов [37]. Ионы одного и того же переходного металла могут образовывать в стекле разные координационные полиэдры; их соотношение определяется составом стекла и концентрацией ионов переходных металлов. Ионы кобальта в стекле образуют тетраэдрические и октаэдрические полиэдры [48, 71]. Координационное состояние ионов переходных металлов можно определить, анализируя спектры поглощения. Оптические свойства некоторых стекол, содержащих ионы кобальта в тетраэдрически координированном состоянии, описаны в [17, 48].

Ионы кобальта существуют в двухвалентном состоянии (наиболее стабильном) и могут иметь тетраэдрическую или октаэдрическую координационную геометрию. При растворении CoO в стекле $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ионы Co^{2+} включаются в борокислородную сетку как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом состояниях [71]. Стекла, содержащие ионы кобальта преимущественно в тетраэдрически координированном состоянии, имеют специфическую синюю окраску [72].

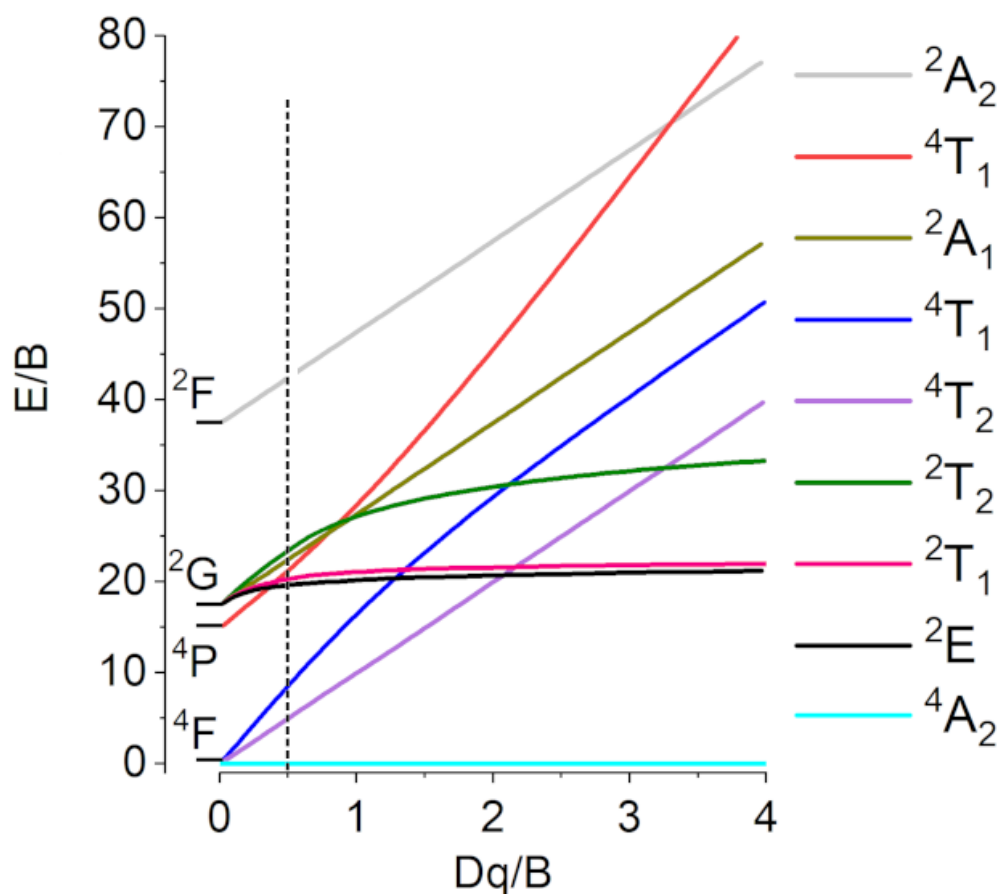


Рисунок 13 – Диаграмма Танабе-Сугано для тетраэдрического Co^{2+} с позициями полос поглощения при $B = 787 \text{ cm}^{-1}$, $10Dq = 4040 \text{ cm}^{-1}$.

Стекла, содержащие преимущественно октаэдрические ионы кобальта, окрашены в пурпурный цвет. Некоторые авторы обращают внимание на нарушение октаэдрической и тетраэдрической симметрии узлов CoO_4 и CoO_6 в стекле [71 – 73]. При высоких концентрациях CoO (~20 мас.%) симметрия тетраэдрического CoO_4 может сильно искажаться. Образуются соединенные ребрами группы $\text{CoO}_6\text{-CoO}_6$ и $\text{CoO}_6\text{-CoO}_4$ [71].

К характеристикам, обуславливающим интерес к стеклокристаллическим материалам, относятся:

1. Стеклокерамика технологичнее и дешевле в изготовлении, чем монокристаллы;
2. По стекольной технологии можно получить стеклокерамику высокого

оптического качества;

3. Возможность получать изделие практически любых форм и размеров;
4. Возможность введения более высоких концентраций переходных металлов для придания материалу оптической активности, чем в случае монокристаллов;
5. Получение на основе данной системы (даже на основе одного исходного стекла) составов ряда стеклокристаллических материалов с различными физико-химическими свойствами (показатель преломления, ТКЛР и т.д.), а также оптическими свойствами (выделение различных кристаллизующихся фаз);
6. Возможность получения стеклокристаллического материала, содержащего фазы, получение которых в виде монокристаллов затруднительно.

1.3. Получение стеклокристаллических материалов по стекольной технологии

Стеклокерамика представляет собой поликристаллический материал с тонкой микроструктурой, которые получают путём термообработки стекол подходящего состава и, таким образом, подвергающийся контролируемой кристаллизации до более низкоэнергетического, кристаллического состояния [80].

Осуществляют производство стеклокерамики, как правило, применяя технологию стекольного производства, в некоторых случаях керамическую технологию (порошковый метод). Для производства ситаллов используют как легкоплавкие, так и тугоплавкие стёкла. Повышают кристаллизационную способность стёкол добавлением катализаторов кристаллизации, о чём будет более подробно рассказано далее по тексту. Разумеется, катализатор должен неограниченно растворяться в расплаве стекла. Стёкла склонные к кристаллизации (подходящие для получения ситаллов) чаще всего получают литьём что бы избежать неконтролируемой кристаллизации изделия. Иногда ситаллизацию изделий производят непосредственно после формования, тогда отжиг для снятия термических напряжений не проводится – стекло после

формования помещают в печь с температурой максимальной скорости роста числа зародышей кристаллов.

Только определенные составы стекла являются подходящими исходными материалами для стеклокерамики; некоторые стекла слишком стабильны и трудно кристаллизуются, другие слишком легко и неконтролируемым образом. Термообработка имеет решающее значение для получения стеклокерамики [80, 81], особенно если речь идёт о прозрачных материалах. Стеклокерамика не является полностью кристаллической, степень кристалличности может варьироваться в широких пределах и достигать 95 %, а оставшая часть представляет собой стекло. Во время термообработки может образоваться одна или несколько кристаллических фаз, и, состав которых, как правило, отличается от исходного стекла. Состав остаточного стекла, вследствие различия между исходным стеклом и кристаллизуемой фазой (или фазами) также отличается от исходного стекла. Для стеклокерамики характерно отличаться от исходного стекла по ряду параметров (плотность, ТКЛР, термостойкость, спектральные характеристики и т.п.), разумеется, связанных с наличием той или иной кристаллической фазы.

Традиционный метод производства стеклокерамики заключается в двухэтапной термообработке исходного стекла (рисунок 14 (b)). Первый этап представляет собой термообработку, обеспечивающую высокую скорость зародышеобразования (около температуры T_N на рисунок 14), что приводит к формированию высокой плотности зародышей по всему объёму стекла. Высокая плотность зародышей играет важную роль, поскольку она приводит к желательной микроструктуре стеклокерамики, большому количеству мелких кристаллов-зародышей. Второй этап представляет собой высокотемпературную термообработку при температуре около T_c для обеспечения роста зародышей со скоростью, позволяющей получать стеклокерамику с необходимыми свойствами, например, чрезмерно высокая скорость разращивания кристаллов зачастую приводит к потере прозрачности. Исходное стекло может быть получено любым доступным способом, как правило, это закалка расплава.

Двухэтапная термообработка стекла реализуется в случае ограниченного перекрытия кривых зарождения и скорости роста (рисунок 14 (а)). Если имеется значительное перекрытие кривых скоростей роста числа зародышей и разрачивания кристаллов, то зародышеобразование и рост могут иметь место во время одностадийной термообработки при температуре T_{NC} , как показано на рисунок 15.

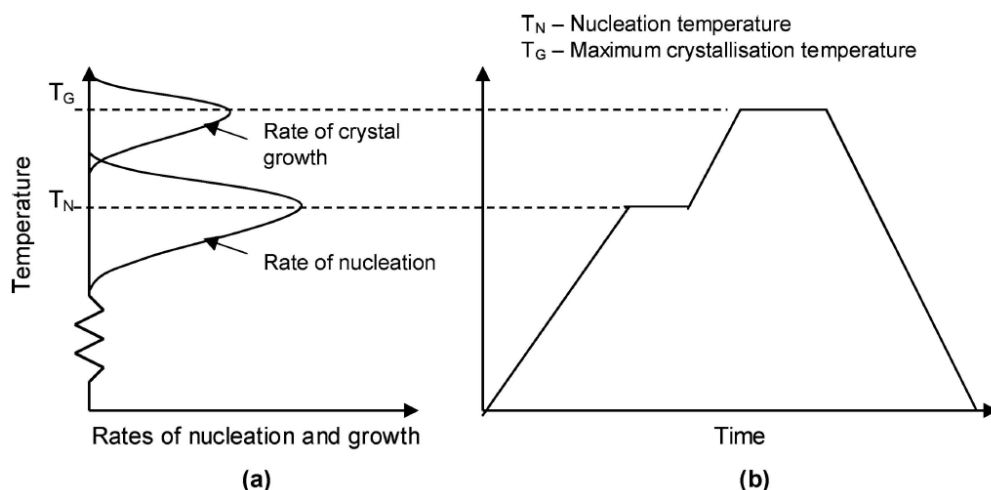


Рисунок 14 – Кристаллизация стекла с образованием стеклокерамики. (а) Температурная зависимость скоростей зарождения и роста с незначительным перекрытием и (б) двухстадийная термообработка.

Кривые скорости, особенно кривая скорости зародышеобразования, существенно зависят от состава, а потому, оптимизируя состав стекла, в некоторых случаях можно получить необходимое перекрытие. Выбор зародышеобразователя так же может позволить проведение термообработки стекла для получения стеклокерамики при одной температуре [13]. Для такого метода не имеет большого значения, нагревали ли стекло до нужной температуры или охлаждали расплавленное стекло. Это весьма привлекательно для промышленности и потому привело к развитию производства некоторых видов стеклокерамики путем очень медленного охлаждения исходного стекла из расплавленного состояния.

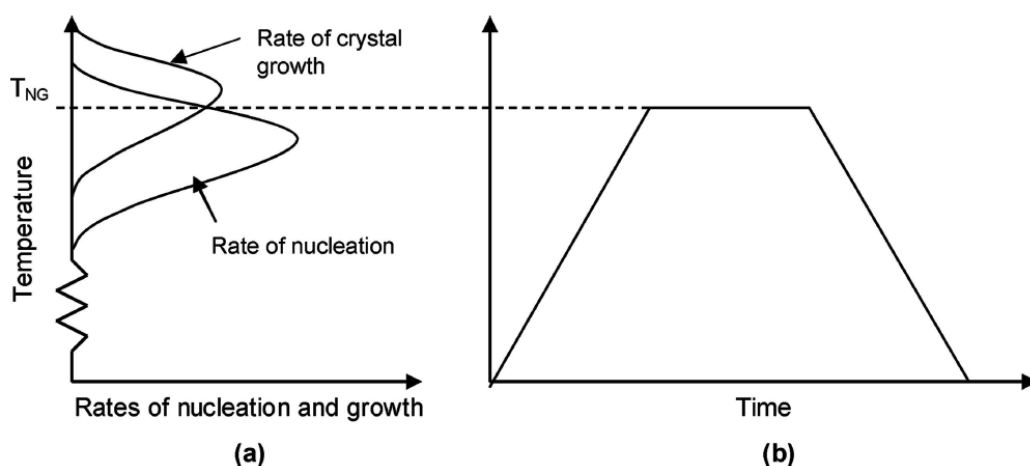


Рисунок 15 – Кристаллизация стекла с образованием стеклокерамики путем одностадийной термообработки. (а) Температурная зависимость скоростей зарождения и роста со значительным перекрытием и (б) одностадийная термообработка.

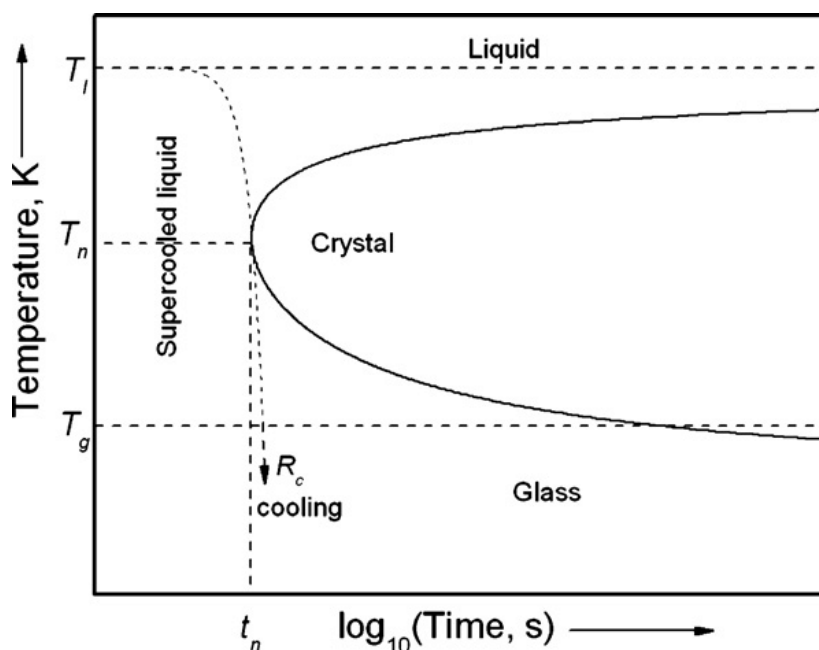


Рисунок 16 – Кривая время-температура-трансформация (time-temperature-transformation TTT).

Исследования, посвящённые кинетике кристаллизации стёкол и механизма кристаллизации, представлены в работах [83, 82].

Кристаллизацию стекла осуществляют и при помощи лазера. На рисунке 17 показана (а) типичная зависимость температуры от кривых зарождения и

скорости роста и (b) схема температурных полей, индуцированных непрерывным лазером в фокальном пятне на поверхности стекла, с температурными линиями на (a), представляющими нижние пределы температурного диапазона зарождения и роста кристаллов. Маленькие ромбы указывают на область нежелательных зародышей, а большие ромбы указывают на область формирования монокристалла. T_m , T_x , T_n и T_g указывают температуры плавления, начала роста кристаллов, начала зародышеобразования и перехода в стеклообразное состояние.

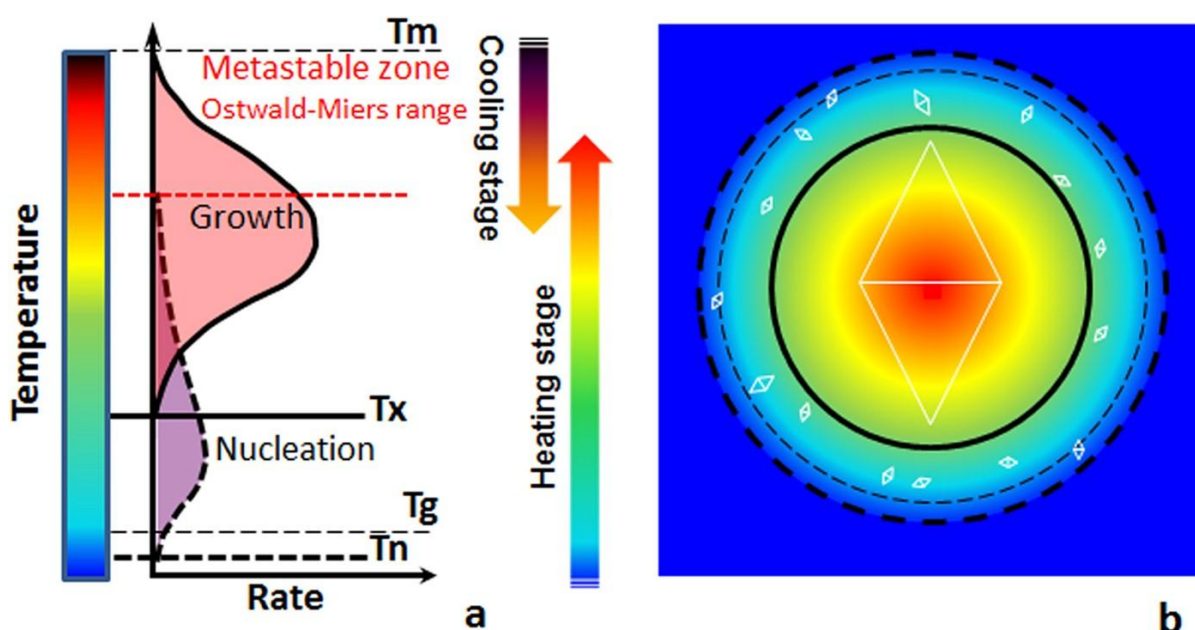


Рисунок 17 – Температурная зависимость скорости зарождения и роста кристаллов в стеклообразующих. (a): типичная зависимость температуры от кривых зарождения и скорости роста. (b): схема температурных полей, индуцированных непрерывным лазером в фокальном пятне на поверхности стекла, с температурными линиями на (a), представляющими нижние пределы температурного диапазона зарождения и роста кристаллов.

Для создания прозрачной стеклокерамики предпочтительно объёмное зародышеобразование, так как кристаллизация поверхности негативно сказывается на качестве изделий, влияет на масштабирование процесса получения стеклокерамики, а также вынуждает проводить дополнительную постобработку изделий. Термообработку проводят в температурном интервале контролируемой

кристаллизации (рисунок 18). Для стимуляции объёмного зародышеобразования в состав исходного стекла включают зародышеобразователи. Они могут быть металлическими (например, Au, Ag, Pt и Pd) или неметаллическими (например, TiO_2 , P_2O_5 и фториды). Результаты ДСК показывают, что добавление зародышеобразователей влияет на интенсивность экзотермических пиков кристаллизации – объёмная кристаллизация становится основным механизмом [84]. Обычно добавляют от 1 до 5 % масс. зародышеобразователей. Возможно добавление нескольких зародышеобразователей сразу.

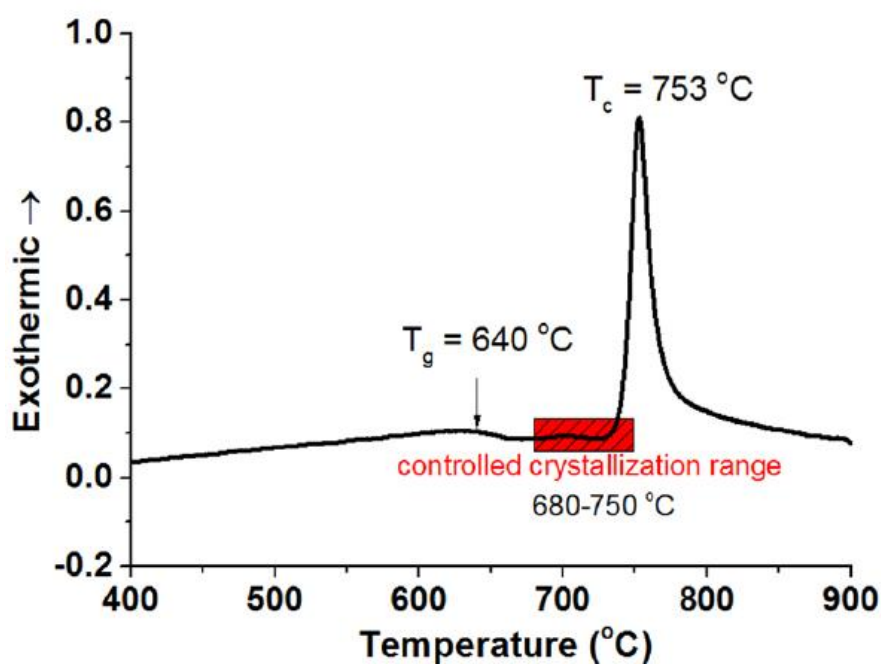


Рисунок 18 – Кривая ДСК исходного стекла. Указаны температура стеклования (T_g) и температура пика кристаллизации (T_c). Контролируемый диапазон кристаллизации означает температурное окно, в котором могут быть получены TGC. [85]

Существуют и другие методы получения стеклокерамики. Формование путем холодного прессования порошка с последующей высокотемпературной термообработкой для спекания прессовки является распространенным способом изготовления керамики, а также используется для производства стеклокерамики [86 – 88]. Поскольку существуют ограничения на размер и форму компонентов, которые могут быть подвергнуты холодному прессованию, а также стоимость

производства порошка, этот метод используется только в случае, когда требуемые свойства крайне затруднительно получить другими методами. Как правило компактирование и спекание стеклокерамического порошка не эффективно, так как требуется спекание при высокой температуре, а свойства полученной стеклокерамики почти не отличаются от свойств стеклокерамики полученной традиционным способом.

Решая задачу получения ситалла с нужными свойствами, как правило, рекомендуется выбрать основные свойства, например, оптическое поглощение, люминесценцию, механические характеристики и т.д. и выбирать состав будущего ситалла исходя из систем и фаз, которые так или иначе обладают подобными свойствами. В начале выбирают кристаллическую фазу (одну или несколько), а исходя из данного этого выбирают состав исходного стекла, на основе которого можно получать ситаллы, при кристаллизации которого будет преобладать фаза, обладающая искомыми свойствами. Для этого необходимо изучить диаграммы состояния систем, в которых возможно получение данных фаз. Разумеется, диаграмма содержит информации о возможности выделения фаз при данных температурах, а не о получении стекла, однако, подбор систем составов для ситаллизации всегда осуществляют так, чтобы в состав входил один или несколько стеклообразователей. Состав для получения стекла должен быть выбран из области кристаллизации фазы, получение которой желательно, иногда выбирается эвтектический состав как обладающий большей легкоплавкостью, что важно в технологическом аспекте. Тем не менее, не всегда удаётся соотнести фазы отмеченные на диаграммах состояния с фазами, получаемыми при термообработке стекла, поскольку кристаллизация стёкол зачастую проводится при более низких температурах и иных временных условиях нежели синтез фаз в исследованной системе. Далее необходимо провести пробу на кристаллизационную способность – несколько часов при температуре до температуры плавления. Выбирают составы, показывающие при этом объёмную кристаллизацию. Следует отметить, что из одного и того же состава можно получить серию ситаллов, которые будут обладать различными фазовым составом

и свойствами. Самой сложной задачей является выбор температурно-временных характеристик термообработки для получения непосредственно ситалла.

1.4. Структурные особенности легированного кобальтом Zn_2SiO_4

Виллемит неоднократно привлекал внимание исследователей как матрица для легирования различными переходными и редкоземельными металлами для получения перспективных оптических свойств в сочетании с привлекательными физико-химическими параметрами. Среди ионов переходных и редкоземельных металлов, легированных в Zn_2SiO_4 , находятся Ni^{2+} [89 – 91], Cu^{2+} [91], Mn^{2+} [92 – 94], Eu^{3+} [95, 96], Pr^{3+} [97], Er^{3+} [98, 99], Tm^{2+} [100], Nd^{2+} [101]. Более общая информация об особенностях различных металлов в силикатах и стёклах изложена в работах [29, 53, 102].

Созданы прозрачные материалы с люминесценцией в различных областях видимого излучения [92, 96, 97, 103 – 105]. Зеленое излучение можно получить, используя в качестве легирующей добавки такие ионы как Mn^{2+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} и Er^{3+} . Желтую эмиссию можно получить путем легирования Zn_2SiO_4 Eu^{3+} и Mn^{2+} , а красное излучение обычно получали путем легирования Zn_2SiO_4 Eu^{3+} , Mn^{2+} и Pr^{3+} . Получение синей эмиссии, обусловленной наличием кристаллов Zn_2SiO_4 легированных Co^{2+} описано в частности в работе [106]. Для легирования кобальтом наилучшим образом подходят такие матрицы, в которых замещаемый металл находится в том же зарядовом состоянии и имеет схожий ионный радиус. Примером структуры, в которой кобальт будет занимать тетраэдрически координированное положение, является Zn_2SiO_4 ($r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$; $r(Co^{2+}) = 0,72 \text{ \AA}$) (таблица 4), но получение монокристаллов ортосиликата цинка затруднено.

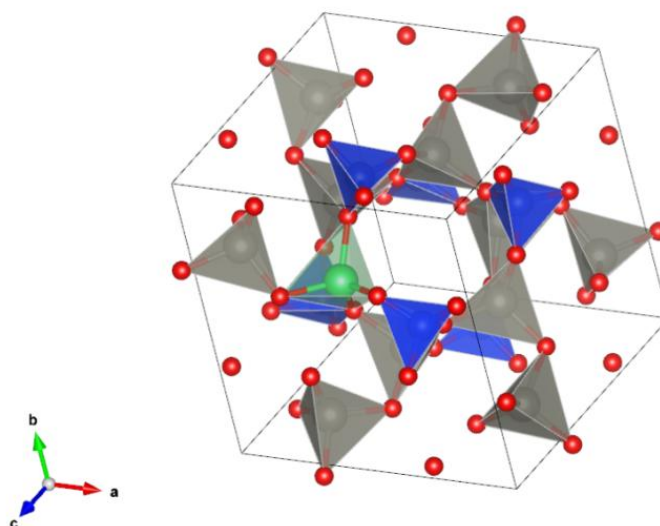


Рисунок 19 – Структура Zn_2SiO_4 , зеленым цветом обозначен Co^{2+} .

Монокристалл $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$ [54] был получен и описан в 1996 году. Структура $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$ приведена на рисунке 19. Впоследствии были получены как кристаллические порошки легированного кобальтом виллемита, но и стеклокерамика, содержащая данную фазу.

Таблица 4 – Кристаллохимические характеристики виллемита Zn_2SiO_4

Сингония	тригональная
Пространственная группа	R 3
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 13,948 \text{ \AA}$; $c = 9,315 \text{ \AA}$
К. ч. Zn^{2+} ,	4
К. ч. Si^{4+}	4
r, Zn^{2+}	$0,74 \text{ \AA}$
r, Co^{2+}	$0,72 \text{ \AA}$

Хорошо известно, что при легировании Zn_2SiO_4 ионами кобальта кобальт замещает цинк в тетраэдрических позициях [31, 35, 53]. Это означает, что если в качестве матрицы для легирования кобальтом выбрать цинковое боросиликатное стекло, близкое по составу к Zn_2SiO_4 , то этот материал будет содержать

тетраэдрические группы CoO_4 . Чем ближе состав стекла соответствует стехиометрическому составу Zn_2SiO_4 , тем выше будет концентрация тетраэдрически координированных ионов кобальта.

1.5. Физико-химические свойства стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Цинк боросиликатные стекла прозрачны во всем видимом диапазоне и ближней инфракрасной области спектра. Оксид бора и оксид кремния являются одними из самых применяемых стеклообразователей. В системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ оксид бора снижает температуру плавления стекла, а оксид цинка является оксидом-модификатором. Возможность получения стекол и фазы в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ были предметом изучения ряда авторов [107 – 111]. Среди прочего показана возможность получения стекол в этой системе при температуре 1450 °С и ниже [111]. Фазы, образующиеся в этой системе, наиболее подробно описаны в [107, 108]. Некоторые характеристики фаз в данной системе представлены в таблице 5. Стекла в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ являются перспективными материалами для фотоники благодаря ряду свойств, таких как прозрачность, низкие температуры плавления и термическая стабильность.

В системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ температура размягчения стёкол, в зависимости от состава, принимает значения от 540 °С до 600 °С, благодаря чему данные стёкла занимают промежуточное положение между легкоплавкими и тугоплавкими стёклами [120]. Зависимость от состава температуры размягчения связана со степенью экранирования катиона электронами или анионами [121, 122], которая зависит от степени поляризуемости иона. В данном случае стёкла содержат сильно поляризованный катион Zn^{2+} , что обуславливает низкую температуру размягчения. Так же такие стёкла, как правило, имеют низкий ТКЛР. Анализ фаз в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ представлен в таблице 6.

Свойства цинкборосиликатных стекол подробно описаны в [111] (см. рисунки 20 - 23): показатель преломления увеличивается с 1,6409 до 1,6772 с увеличением содержания оксида цинка. Коэффициент теплового расширения (ТКЛР) цинкборосиликатных стекол в интервале 25 - 100 °С составляет $3,21 \times 10^{-6}$ –

$3,77 \times 10^{-6}$, а выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ $5,01 \times 10^{-6} - 5,28 \times 10^{-6}$. Коэффициент Пуассона колеблется в пределах 0,20 - 0,25; Стекла химически стабильны в диапазоне pH от 6 до 10. Стекла в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ являются перспективными материалами для фотоники благодаря ряду свойств, таких как прозрачность, низкие температуры плавления и термическая стабильность.

Таблица 5 – Характеристики фаз, содержащих цинк, в системе ZnO-SiO₂-B₂O₃

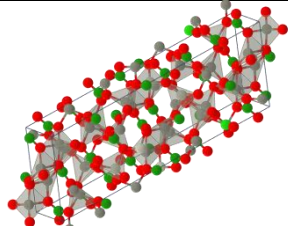
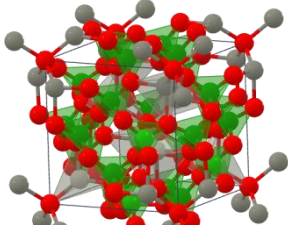
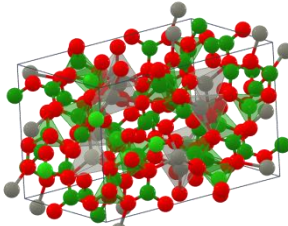
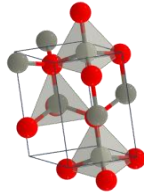
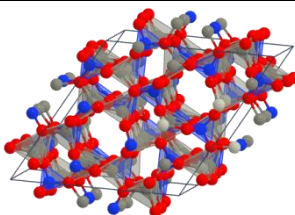
	Фаза	Сингония	Параметры элементарной ячейки
	Zn ₃ B ₂ O ₆	Моноклинная	$a = 24,56\text{ \AA}$, $b = 5,09\text{ \AA}$ $c = 8,48\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103,46^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1030,62\text{ \AA}^3$, $\rho = 3.98\text{ г/см}^3$
	Zn ₄ B ₆ O ₁₃	Кубическая	$a = c = b = 7,4800\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 416,93\text{ \AA}^3$, $\rho = 4,26\text{ г/см}^3$
	ZnB ₄ O ₇	Ромбическая	$a = 8,13\text{ \AA}$, $b = 8,65\text{ \AA}$, $c = 13,76\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 966,64\text{ \AA}^3$, $\rho = 3,03\text{ г/см}^3$
	ZnO	Гексагональная	$a = 3,24\text{ \AA}$, $b = 3,24\text{ \AA}$, $c = 5,22\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 47.40\text{ \AA}^3$, $\rho = 5,70\text{ г/см}^3$
	Zn ₂ SiO ₄	Тригональная	$a = 13,96\text{ \AA}$, $b = 13,96\text{ \AA}$, $c = 9,30\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1569,22\text{ \AA}^3$, $\rho = 4,25\text{ г/см}^3$

Таблица 6 – Анализ фаз в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ [107]

Маркировка	Компоненты, масс %			Фазовый анализ		
	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Основные	Вторичные	Следовые
ZnO	100,0	0	0	ZnO		
SiO ₂	0	0	100,0	α-cristobalite	Tridymite	
3ZnO·B ₂ O ₃	77,8	22,2		α-3ZnO·B ₂ O ₃		
4ZnO·3B ₂ O ₃	60,9	39,1	0	4ZnO·3B ₂ O ₃	α-3ZnO·B ₂ O ₃	
ZnO·2B ₂ O ₃	36,9	63,1		4ZnO·3B ₂ O ₃		
2ZnO·SiO ₂	73,0	0	27,0	α-2ZnO·SiO ₂		ZnO
1	0	63,1	36,5	Amorphous		
2	0	10,0	90,0	Amorphous		Tridymite
3	10,0	20,0	70,0	Amorphous	α-2ZnO·SiO ₂	
4	15,0	10,0	75,0	Tridymite α-2ZnO·SiO ₂		
5	15,0	70,0	15,0	Amorphous		
6	20,0	35,0	45,0	Amorphous	α-2ZnO·SiO ₂	
7	35,0	22,0	43,0	α-2ZnO·SiO ₂		
8	40,0	11,0	49,0	α-2ZnO·SiO ₂		
9	45,0	5,0	50,0	α-2ZnO·SiO ₂	Tridymite	
10	45,0	20,0	35,0	α-2ZnO·SiO ₂		
11	60,0	7,0	33,0	α-2ZnO·SiO ₂		
12	30,0	59,0	11,0	Amorphous		4ZnO·3B ₂ O ₃
13	49,6	31,9	18,5	α-2ZnO·SiO ₂		
14	60,7	17,0	22,3	α-2ZnO·SiO ₂		
15	25,0	70,0	5,0	4ZnO·3B ₂ O ₃		
16	45,0	45,0	10,0	Amorphous		4ZnO·3B ₂ O ₃
17	55,0	40,0	5,0	4ZnO·3B ₂ O ₃	α-2ZnO·SiO ₂	
18	58,0	30,0	12,0	4ZnO·3B ₂ O ₃	α-2ZnO·SiO ₂	
19	65,0	15,0	20,0	α-2ZnO·SiO ₂	4ZnO·3B ₂ O ₃	
20	63,0	32,0	5,0	Amorphous		
21	67,0	19,0	14,0	α-2ZnO·SiO ₂		
22	70,0	10,0	20,0	α-2ZnO·SiO ₂		α-3ZnO·B ₂ O ₃
23	76,0	15,0	9,0	α-3ZnO·B ₂ O ₃ α-2ZnO·B ₂ O ₃		
24	80,0	5,0	15,0	α-2ZnO·SiO ₂ ZnO		α-3ZnO·B ₂ O ₃
25	82,0	13,0	5,0	ZnO	α-3ZnO·B ₂ O ₃ α-2ZnO·SiO ₂	
26	90,0	5,0	5,0	ZnO		α-2ZnO·SiO ₂ α-3ZnO·B ₂ O ₃

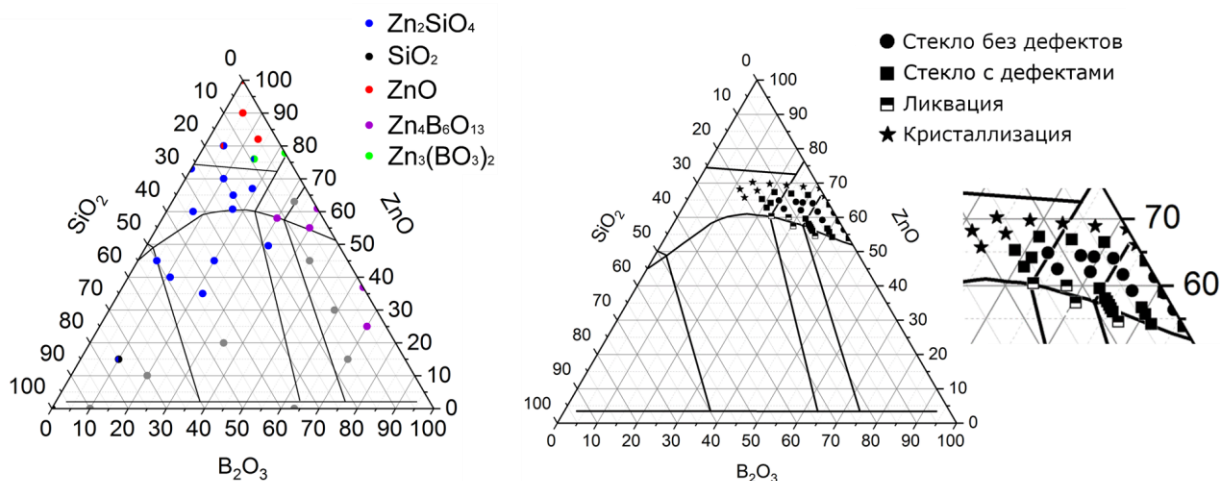


Рисунок 20 – Изотермическое сечение тройной системы ZnO–B₂O₃–SiO₂ при 950 °С и полями кристаллизации [108] различных соединений [107], областью стеклообразования при 1100–1200 °С и точками, соответствующими исследуемым составам стекол работах [109, 110]. Концентрация SiO₂, B₂O₃ и ZnO представлена в масс. %.

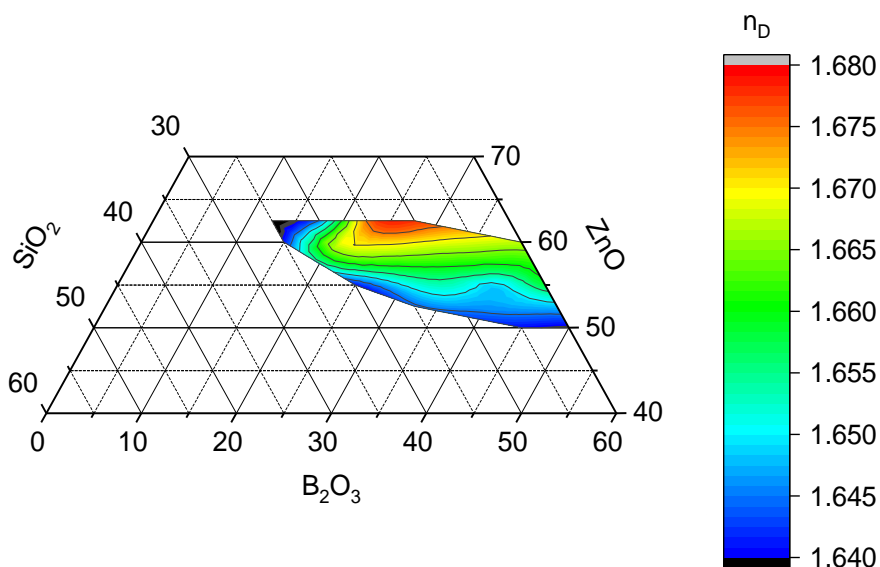


Рисунок 21 – Распределение значений показателя преломления исследованной части области стеклообразования системы ZnO-B₂O₃-SiO₂ по данным [109].

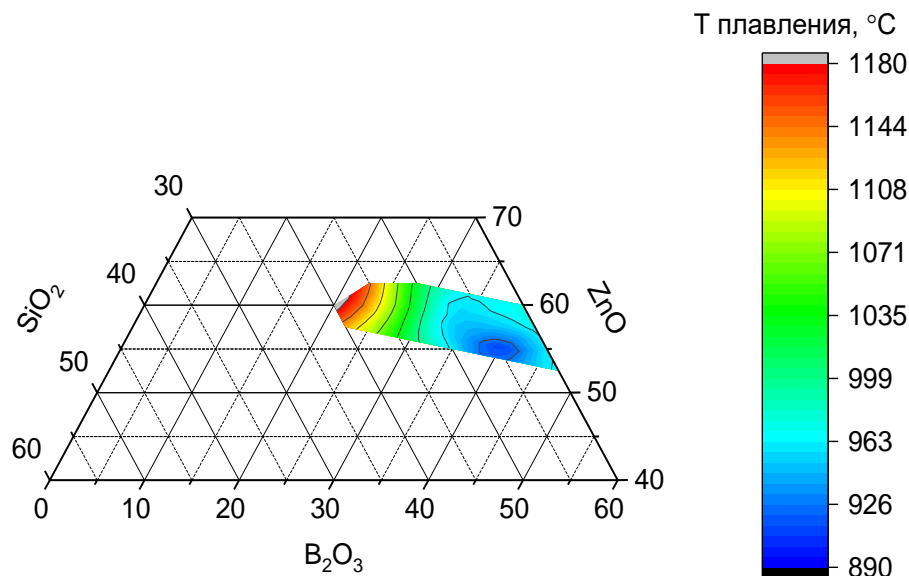


Рисунок 22 – Распределение значений температуры плавления исследованной части области стеклообразования системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по данным [109].

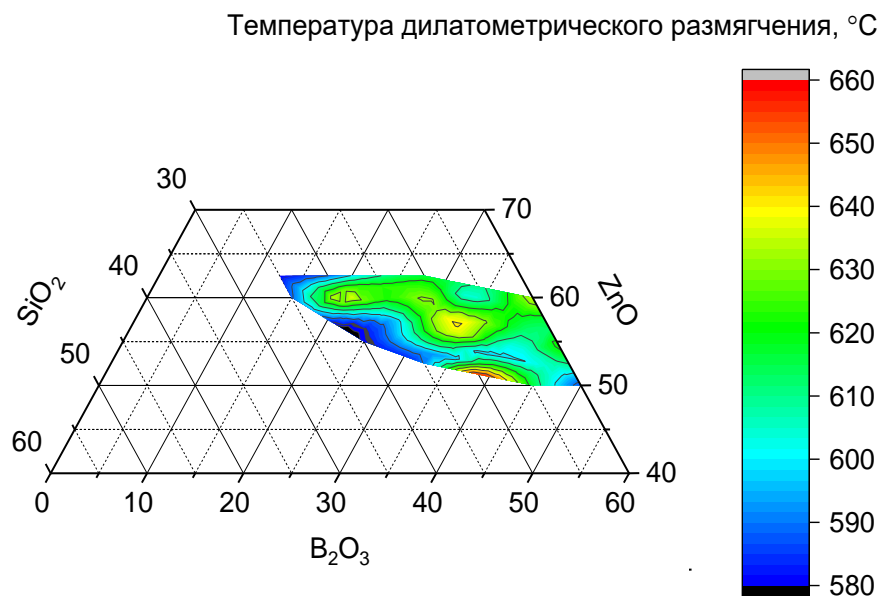


Рисунок 23 – Распределение значений температуры дилатометрического размягчения исследованной части области стеклообразования системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по данным [109].

Некоторые свойства стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, на примере ряда составов $(60+x)\text{ZnO}-(30-x)\text{B}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ ($x = 0, 5, 10$), масс. % и $(70-50)\text{ZnO}-(50-30)\text{B}_2\text{O}_3$ также представлены в работах [114, 115].

Стекла просты в изготовлении и масштабируемость их производства практически не имеет ограничений. Кроме того, существует возможность изменения оптических свойств стекол путем легирования переходными металлами без серьезных структурных изменений. Все это делает стёкла очень привлекательными оптическими материалами.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств кобальтсодержащих стекол и стеклокерамики в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Будет представлена зависимость оптических свойств от состава матрицы стекла и концентрации ионов кобальта. Будет показано, что ионы Co^{2+} в этих составах находятся преимущественно в виде тетраэдрических комплексов, и будет проанализировано влияние ионов кобальта на структуру стекла.

Заключение по обзору литературы

Легированные кобальтом прозрачные стекла, стеклокристаллические и монокристаллические материалы, характеризующиеся интенсивными полосами поглощения в ближней ИК области и видимом диапазоне, находят применение в качестве материалов для оптоэлектроники и лазеров, в том числе в качестве пассивных модуляторов добротности ИК лазеров, работающих в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм.

Основное требование к таким материалам – наличие интенсивных полос поглощения, обусловленных содержанием тетраэдрически координированного кобальта. Ионы кобальта в этой координации имеют две интенсивные полосы, соответствующие электронным переходам ионов Co^{2+} , а именно: ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ и ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$. Как правило, матрицы для легирования — это различные монокристаллы (YAG, MgAl_2O_4 , ZnS, ZnSe, и т.д.), а также стеклокерамика (в системах: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), полученная по порошковой или стекольной технологии.

Цинк боросиликатные стекла прозрачны во всем видимом диапазоне и ближней инфракрасной области спектра и потому представляют интерес в качестве матрицы для легирования ионами кобальта. Из-за близких ионных

радиусов ($r(\text{Zn}^{2+})=0,74 \text{ \AA}$; $r(\text{Co}^{2+}) =0,72 \text{ \AA}$) ионы кобальта, образуя группы $[\text{CoO}_4]$ встраиваются в структуру подобно $[\text{ZnO}_4]$.

Стекла просты в изготовлении и масштабируемость их производства практически не имеет ограничений. Особый интерес представляет получение стёкол, содержащих группы $[\text{CoO}_4]$, обеспечивающие спектральные характеристики, сопоставимые с применяющимися в качестве пассивных модуляторов добротности стеклокристаллическими материалами и монокристаллами.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2. Методики получения и исследования кристаллических, стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂

В данной главе представлено описание методик получения и исследования физико-химических и спектральных характеристик стекловидных, стеклокристаллических и кристаллических материалов в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂:Co²⁺, а также приведена информация о реактивах и материалах, использованных в данной работе.

2.1. Исходные реактивы

В работе использовали следующие реактивы, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики исходных веществ

Химическая формула	Классификация	Техническое условие
ZnO	хч	ГОСТ 10262-73
SiO ₂	чда	ГОСТ 9428-73
CoO	чда	ГОСТ 4467-79
H ₃ BO ₃	хч	ГОСТ 9656-75
B ₂ O ₃	осч	ТУ 6-09-3558-78
NaCl	хч	ГОСТ 4233-77

2.2. Методы получения стекловидных, стеклокристаллических и кристаллических материалов

Стёкла в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ получали в лабораторной электрической печи с карбид кремниевыми нагревателями, в корундовых тиглях объёмом 50-150 мл. Режим варки определялся для экспериментально для каждого стекла в исследуемой области составов.

В системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ область стеклообразования включает в себя

диапазон составов, синтез которых возможен при температурах ниже 1450 °С, что позволяет в лабораторных условиях проводить варку таких стёкол в печах с карбидокремниевыми нагревательными элементами и с использованием корундовых тиглей.

Исходные вещества взвешивали на аналитических весах (класс точности I); тщательно перемешивали в течение 15 минут в фарфоровой ступке. Порции шихты рассчитывали на 20 – 50 г стекла. Шихту загружали в корундовые тигли. Поскольку одним из компонентов шихты является борная кислота, перед варкой осуществляли прокаливание с подъёмом температуры от 20 до 600 °С в течение 5 часов с последующим выходом на 300 °С и выдержкой в эксикаторе в течении 2 суток. В зависимости от состава температура варки варьировалась от 1050 до 1450 °С, а время от 60 до 180 минут. Расплав выработывали на металлическую поверхность и формовали. Для снятия термических напряжений отливки стекла помещались в муфельную печь, предварительно нагретую до 580 – 600 °С (в зависимости от состава) на 2 часа с последующим понижением температуры в режиме остывающей печи.

Стеклокристаллические материалы из исходного стекла получали путём одностадийной термообработки при температуре 615 °С в течение 150 – 480 минут. Для получения ситаллов из полученных кобальтсодержащих стёкол, выбирали состав, в котором, при кристаллизации, преобладает фаза, содержащая ионы цинка в тетраэдрически координированном состоянии для замещения их на ионы кобальта (Zn_2SiO_4). Для изучения кристаллизации также применялся метод термообработки в градиентной печи в диапазоне температур 450 – 650 °С и времени выдержки 2 – 8 часов.

Синтез кристаллических материалов проводили для получения силиката (Zn_2SiO_4).

Методика спонтанной кристаллизации $Co_xZn_{2-x}SiO_4$ из раствора в расплаве (блок схема приведена на рисунок 24).

Для минимизации контакта шихты с материалом тигля разработана методика компактирования шихты методом шликерного литья. Компактирование

шихты включает в себя следующие стадии:

1. Смешение исходных оксидов соответственно составам $Zn_{2-x}Co_xSiO_2$ ($x = 0,000 \div 1,000$)
2. Введение расплавленного растворителя NaCl;
3. Гомогенизация (перемешивание);
4. Введение временной связки (H_2O);
5. Отливка полученного шликера в силиконовые формы;
6. Сушка для удаления временной связки (H_2O) и формирования таблеток;
7. Извлечение таблеток из силиконовых форм.

Спонтанную кристаллизацию проводили в муфельной печи марки SNOOL 8,2/1100, в интервале температур $950\text{ }^\circ\text{C}$ при времени выдержки 2 часа.

Температурный режим спонтанной кристаллизации включал следующие стадии:

1. нагрев со скоростью $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $350\text{ }^\circ\text{C}$;
2. изотермическая температурная выдержка при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа;
3. подъём до температуры синтеза $1000\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$,
4. изотермическая выдержка при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$;
5. охлаждение до температуры $20\text{ }^\circ\text{C}$ в режиме остывающей печи.

Синтезированный порошок ортосиликата кобальта-цинка $Zn_{2-x}Co_xSiO_2$ ($x = 0,000 \div 1,000$) отделяли в дистиллированной воде с последующей фильтрацией и сушкой. Для отделения сплавленные образцы помещали в стеклянный стакан объёмом $V=800$ мл и кипятили в дистиллированной воде 10 минут. Для обеспечения полного растворения NaCl в воде операцию растворения повторяли шесть раз при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$. Для определения принадлежности полученных составов силиката кобальта-цинка к структурному типу виллимита использовали метод РФА.

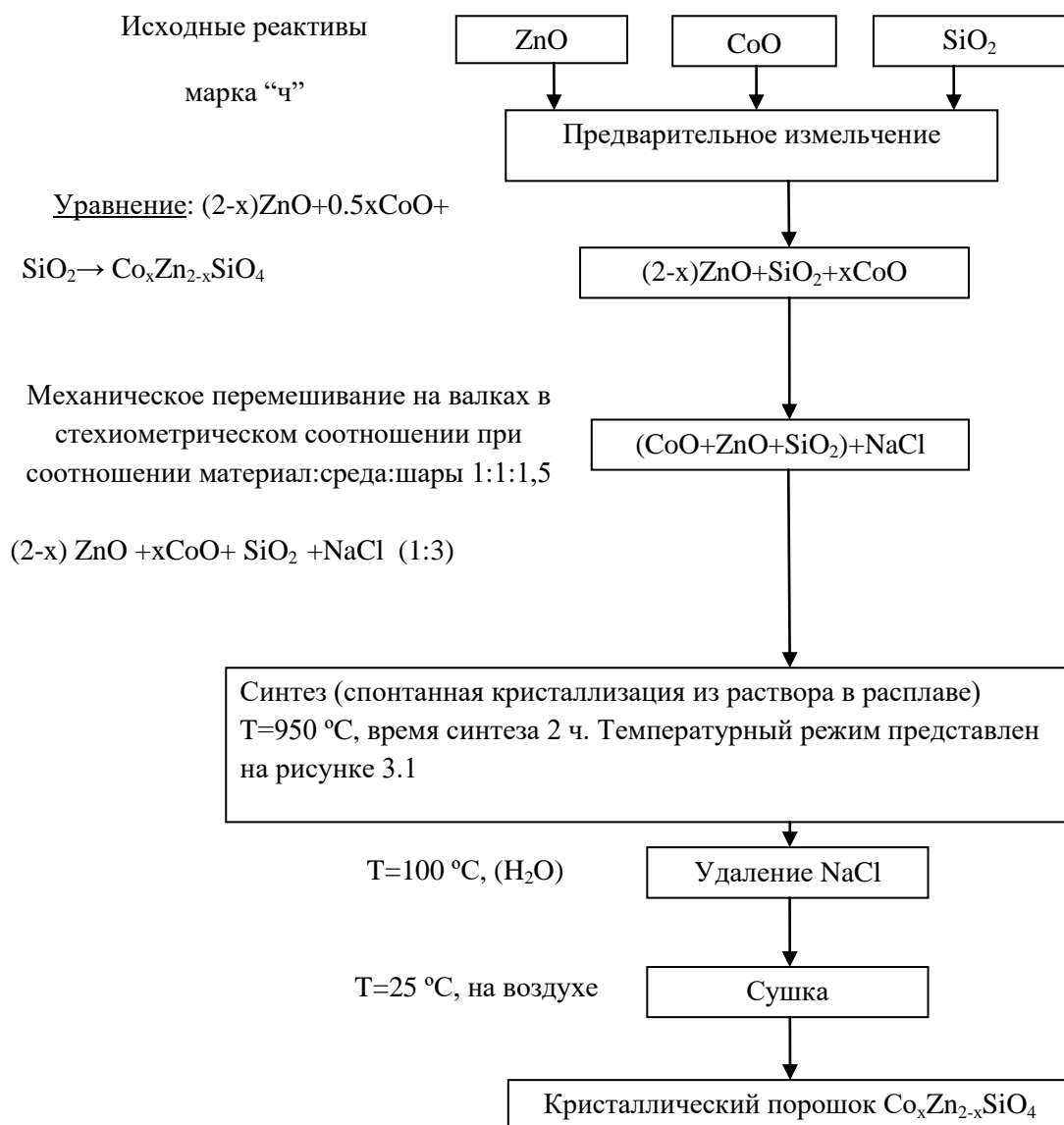


Рисунок 24 – Блок-схема методики синтеза кристаллических порошков ортосиликата цинка $Zn_{2-x}Co_xSiO_2$ ($x = 0,000 \div 1,000$) спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве $NaCl$.

2.3. Физико-химические методы анализа и исследований

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определяли температуру стеклования (T_g) и температуру кристаллизации (T_c) с использованием прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter: скорость нагрева составляла $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $40 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона (платиновый тигель).

Для проведения анализа готовились образцы стекла в виде

полированных пластин средней массой $15 \text{ мг} \pm 2$.

Контроль состава стекла производили двумя методами:

1. ИСП-ОЭС (Индуктивно-связанная плазма – оптический эмиссионный спектрометрический анализ): для растворения образцов стекла методом автоклавной минерализации (MILESTONE ETHOS UP (CCS Services). Швейцария) использовали навеску стекла, растворенную в 1,5 мл HF, 1 мл HNO₃, 3 мл H₂O (деионизированная), масса образца стекла 0,5 г. Для определения истинного состава стекла полученные данные были пересчитаны на соответствующие оксиды.

2. Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX) (INCA Energy 3D MAX. Oxford Instruments. Великобритания) в сочетании с сканирующим электронным микроскопом VEGA-3 LMU (TESCAN Corp., Чехия).

Измерение коэффициента термического линейного расширения (ТКЛР) стёкол проводили с применением прецизионного dilatометра марки Netzsch DIL 402 PC на предварительно отоженных образцах стекла длиной 20 ± 2 мм и с квадратным сечением со стороной $4 \pm 0,4$ мм. После отжига торцы образца шлифовали, чтобы они были перпендикулярны оси образца. ТКЛР измеряли в интервале температур 200-500 °C при скорости нагрева $5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. По данным удлинения образца строили dilatометрическую кривую и рассчитывали ТКЛР. Значение dilatометрической температуры размягчения определяли по максимуму на dilatометрической кривой.

Рентгенофазовый анализ проводили на измельчённых образцах стекла для контроля степени аморфности исходных стекол и идентификации кристаллических фаз, выделяющихся при термообработках, а также анализа кристаллических фаз, получаемых методом из раствора в расплаве. Образцы измельчали в агатовой ступке. Данный метод реализовывали на дифрактометре Inel Equinox-2000. Рентгенограммы снимались со скоростью 1 градус/мин при вращении образца в собственной плоскости. Съёмка проводилась в интервале углов $2\Theta = 20-80^\circ$, с шагом съёмки $0,0293^\circ$, используя излучение CuK α с длиной волны $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. Точность отсчета углов при масштабе съёмки $5 \text{ мм} = 2\Theta$

составила $\Theta = 6'$ (точность определения $\Delta = 0,5$ мм). При этом точность определения межплоскостных расстояний составляет $\pm 0,1\%$ d. Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием базы данных прибора Inel Equinox-2000.

Для оценки изменения элементарной ячейки твердого раствора $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ проведен **расчёт параметров и объема элементарной ячейки** в структурном типе виллемита. Для расчёта параметров элементарной ячейки $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ в гексагональной установке использовали формулу:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(h^2 + k^2 + h \cdot k)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

где:

hkl – индексы Миллера;

d_{hkl} – межплоскостное расстояние, Å;

a, c – параметры элементарной ячейки, Å.

Для расчёта объёма элементарной ячейки Zn_2SiO_4 , с использовали формулу:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c \quad (4)$$

где V – объём элементарной ячейки, Å³, a, c – параметры ячейки, Å.

Расчет **рентгеновской плотности** проводили с использованием формулы:

$$\rho = \frac{Z \cdot M \cdot A}{V} \quad (5)$$

где:

ρ – рентгеновская расчётная плотность г/Å³;

M – молекулярный вес;

Z – число формульных единиц;

A – пересчётный коэффициент,

$1,66 \cdot 10^{-24}$;

V – объём элементарной ячейки, Å³;

a, c – параметры элементарной ячейки Å.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания.

Измерения проводили с помощью аналитических лабораторных весов SartoriusGC803S-OCE с погрешностью не более 0,001 г/см³.

Плотность материала определяли по формуле:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot (\rho(fl) - \rho(a))}{(W(a) - W(f)) \cdot k} + \rho(a), \quad (6)$$

где $W(a)$ – вес тела в воздухе, г; $W(fl)$ – вес тела в жидкости, г; $\rho(fl)$ – плотность жидкости, г/см³; $\rho(a)$ – плотность воздуха (при нормальных условиях $\rho(a) = 0,0012$ г/см³); k – поправочный коэффициент, учитывающий влияние выталкивающей силы ($k = 0,9998$).

Микротвердость цинк боросиликатных стекол исследовали методом Виккерса путём вдавливания алмазной пирамидки с углом 136°. Измерения проводили при нагружении 100, 150 и 200 г, для каждого образца измерение проводили 5 раз. Микротвердость стекла рассчитывали по формуле:

$$H_p = \frac{1854P}{L^2} \text{ кг/мм}^2 \quad (7)$$

Где P – нагрузка индентора, г; L – длина диагонали отпечатка, мкм.

Фотографии поверхности образцов получали с помощью микроскопов МБС-9 и Altami с компьютерной системой визуализации микроизображения.

Спектры оптического поглощения измеряли на спектрофотометре Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technologies Inc.). Спектральные измерения в диапазоне от 0,175 до 3,3 мкм были получены с шагом 0,001 мкм. Обработку спектров проводили в программе OriginPro 8 (OriginLab Corporation).

Спектры диффузного отражения кристаллических порошков $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$ исследовали с использованием спектрофотометрического комплекса Ocean Optics (UV/VIS) в диапазоне длин волн 300-1100 нм (волновое число ν – от 9091 см⁻¹ до 33333 см⁻¹).

Определение морфологии кристаллизующихся фаз стекла проводили на оптическом микроскопе «Olympus» при увеличении в 4, 10, 20 и 50 раз.

Инфракрасные спектры были измерены на спектрофотометре IRAffinity-

1S (Shimadzu Europa GmbH, Германия).

Для определения **ширины оптической энергетической щели** (запрещенной зоны) использовали оценочный метод [123]:

$$E_g = \frac{1241}{\lambda_{кр}} \quad (8)$$

где E_g – ширина запрещённой зоны, эВ; $\lambda_{кр}$ – коротковолновый край поглощения, нм, и более точный закон Тауца для прямых разрешенных переходов:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \sqrt{h\nu - E_g} \quad (9)$$

где α - коэффициент поглощения материала, см^{-1} ; $h\nu$ - энергия кванта света, эВ; α_0 - коэффициент, который можно считать не зависящим от $h\nu$. Этот закон хорошо выполняется, если распределения плотности состояний в делокализованных состояниях описываются простым параболическим законом. Для определения E_g в этом случае спектр пропускания перестраивают в координатах Тауца и проводят касательные к графикам, E_g определяют по отсечке на шкале энергий.

Разложение спектров на гауссианы проводили в программе OriginPro 8, с применением функции Fit Single Peak.

Параметры Рака для $d^7 \text{Co}^{2+}$ рассчитывали по методике описанной в работах [37, 111, 124]. Электронные системы d^n и d^{10-n} эквивалентны, а это означает, что конфигурации d^3 и d^7 генерируют одинаковое количество и тип термов. Это означает, что уравнения (1), определяющие энергии трех разрешенных по спину d-d-переходов (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$, ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$) можно использовать для расчета напряжённости поля лигандов (10Dq) и параметра межэлектронного отталкивания Рака (B) в случае тетраэдрической конфигурации d^7 [37, 111, 124]. Эти переходы помечены как ν_1 , ν_2 и ν_3 соответственно.

$$v_1 = 10Dq \quad (10)$$

$$v_2 = 0.5 \cdot (15B + 30Dq) - 0.5[(15B - 10Dq)^2 + 12B \cdot 10Dq]^{0.5} \quad (11)$$

$$v_3 = 0.5 \cdot (15B + 30Dq) + 0.5[(15B - 10Dq)^2 + 12B \cdot 10Dq]^{0.5} \quad (12)$$

10Dq можно было бы определить по энергии перехода ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$, но в спектре поглощения он не наблюдается. Поэтому для расчета параметров 10Dq и B использовались энергии переходов ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ and ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ (17000 и 7000 cm^{-1} соответственно) по уравнениям (2):

$$B = \{7(v_2 + v_3) + [49(v_2 + v_3)^2 + 680(v_2 - v_3)^2]^{0.5}\}/510 \quad (13)$$

$$10Dq = (v_2 + v_3)/3 - 5B \quad (14)$$

Коэффициент нефелауксетического эффекта рассчитывался по формуле (3), как отношение параметров межэлектронного отталкивания Рака (B) комплекса $[\text{CoO}_4]$ и свободного иона кобальта ($B_f(\text{Co}^{2+}) = 971 \text{ cm}^{-1}$).

$$\beta = \frac{B_c}{B_f} \quad (15)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В разделе описаны особенности получения стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, анализ фаз, кристаллизующихся в области стеклообразования данной системы, получение стеклокристаллических материалов на основе выбранного состава, а также спектральные и физико-химические свойства полученных стёкол и ситаллов.

3. Исследование особенностей получения стёкол в системе $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, и кристаллического Zn_2SiO_4 , легированных кобальтом

Глава посвящена особенностям синтеза кристаллического $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$ ($x = 0,005 - 1,000$) и получения стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$.

3.1. Получение и исследование кристаллических порошков силиката цинка, легированных кобальтом

Ортосиликат цинка Zn_2SiO_4 имеет высокую температуру плавления $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Однако получение стёкол, близких по составу к ортосиликату цинка возможно при температурах $1200 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$. Например в системе $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. В области стеклообразования системы $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ по литературным данным [107] возможно образование кристаллических фаз боратов цинка $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$, $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, ZnB_4O_7 и силиката цинка Zn_2SiO_4 , а также ZnO . В данной работе представляют интерес фазы, в которых возможно замещение ионов Zn^{2+} на ионы Co^{2+} в тетраэдрической координации.

Для установления возможности вхождения ионов кобальта в тетраэдрически координированном состоянии в структуру ортосиликата цинка был проведён синтез $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Co}^{2+}$ методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 27). Полученные кристаллические порошки имели характерный синий цвет, что указывает на вхождение кобальта в тетраэдрической координации (рисунок 27).

Результаты РФА показывают образование $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ ($x = 0,02$) со структурой виллемита (рисунок 28). Как видно, по данным электронной микроскопии (рисунок 29) основными формами ограничения являются гексагональная призма и ромбоэдр. Морфология полученных кристаллических порошков соответствуют кристаллизации виллемита.

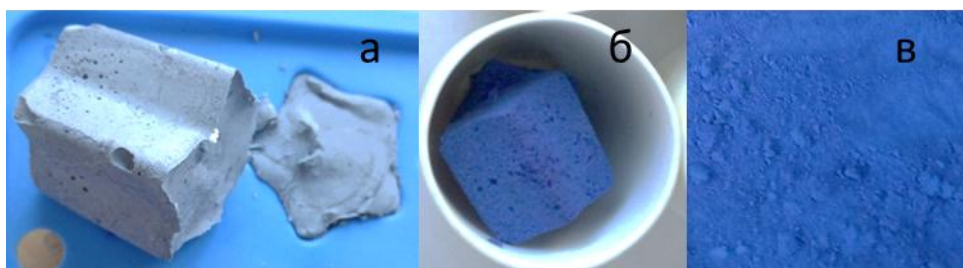


Рисунок 27 – Полученный методом шликерного литья образец компактированной шихты (а), образец после синтеза (б), внешний вид полученного кристаллического порошка (в).

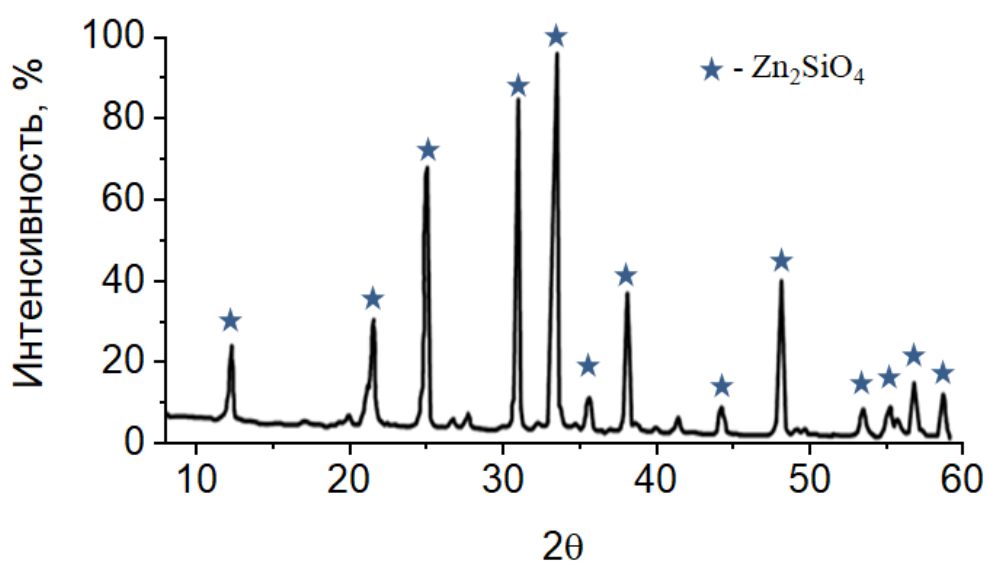


Рисунок 28 – Дифрактограмма кристаллического порошка $Zn_{1,98}Co_{0,02}SiO_4$.

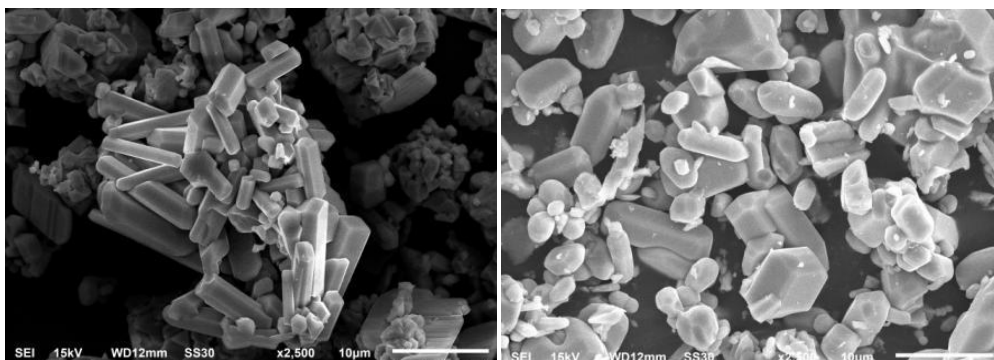


Рисунок. 29 – Морфология полученных кристаллических порошков $\text{Co}_{0,04}\text{Zn}_{1,96}\text{SiO}_4$, увеличение $\times 2500$ раз (СЭМ).

По результатам РФА была рассчитана рентгеновская плотность полученных кристаллических порошков. Показано, что введение ионов кобальта в структуру Zn_2SiO_4 снижает плотность (рисунок 30), что объясняется разницей молярных масс Zn и Co.

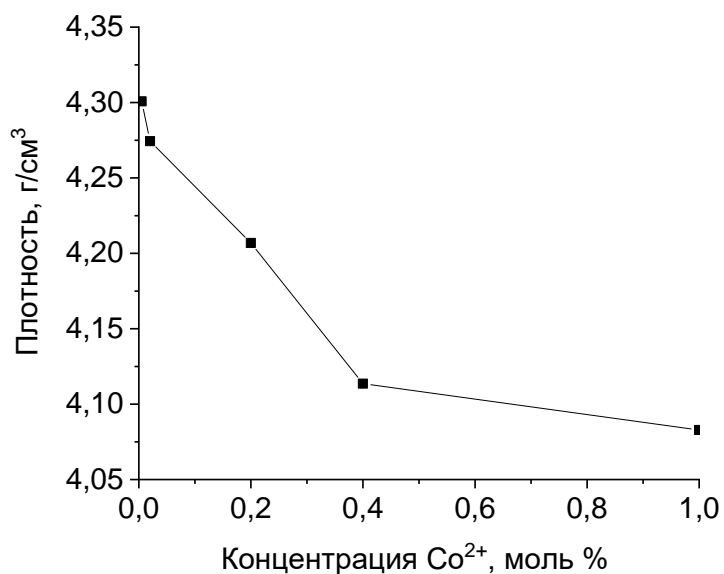


Рисунок 30 – Зависимость рентгеновской плотности $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Co}^{2+}$ от концентрации Co^{2+} .

Наличие полосы поглощения 500-700 нм, обуславливающей синий цвет синтезированных кристаллических порошков указывает на сохранение структуры виллемита и замещение ионов Zn^{2+} ионами Co^{2+} с координационным числом 4 при

легировании в Zn_2SiO_4 . Спектры диффузного отражения кристаллических порошков $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$, $x = 0,005 - 1,000$ исследованы в диапазоне от 300 – 1100 нм (рисунок 31).

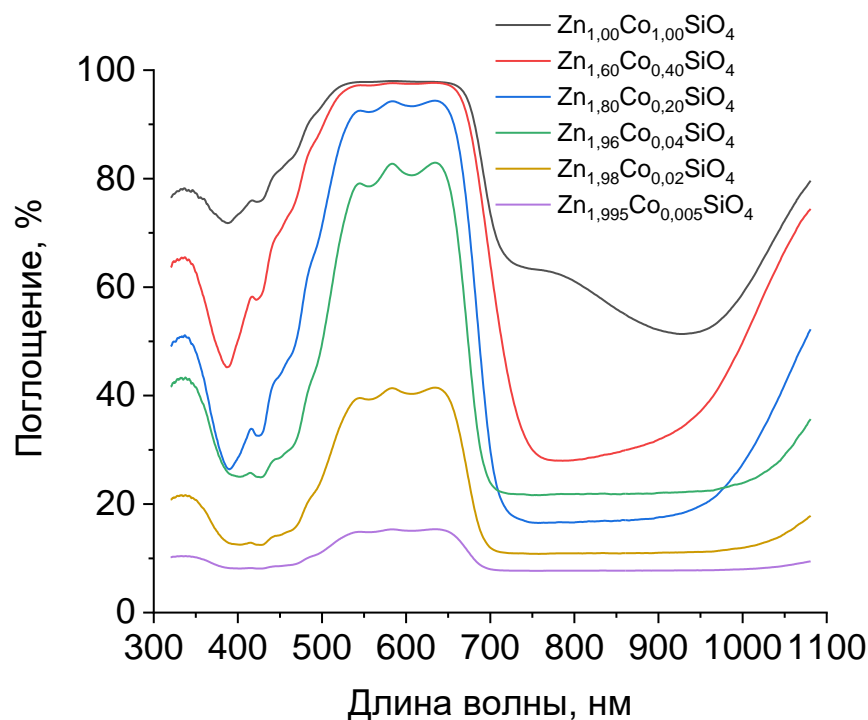


Рисунок 31 – Спектры диффузного отражения синтезированных кристаллических порошков $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$.

За счёт высокой красящей способности интенсивность поглощения полос, относящихся к электронным переходам ионов кобальта, принимает большие значения даже при сравнительно низких концентрациях кобальта: уже при концентрации 0,2 моль % интенсивности поглощения приближается к верхнему рабочему диапазону измерения прибора (рисунок 31).

Оценку интенсивности полосы поглощения проводили путём расчёта её площади (рисунок 32). Установлено, что площадь полосы поглощения с увеличением концентрации кобальта линейно возрастает до 0,05 моль %.

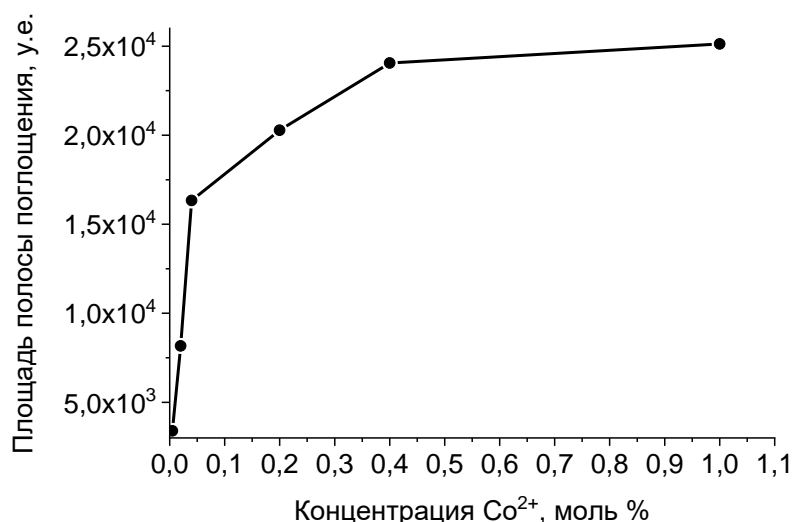


Рисунок 32 – Зависимость относительной площади полосы поглощения в диапазоне 450 – 750 нм в спектре диффузного отражения синтезированных кристаллических порошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Co}^{2+}$.

Анализ формы и положения полос поглощения показал, что до концентрации ионов Co^{2+} , равной 0,4 моль %, можно говорить о преимущественном формировании в данной структуре кобальта в тетраэдрически координированном состоянии. При концентрации 1,0 моль % начинает формироваться полоса поглощения в диапазоне 750 – 850 нм. Она относится к переходу ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ионов кобальта в октаэдрической координации. Это связано с образованием силиката кобальта Co_2SiO_4 (структурный тип оливина), в котором ионы Co^{2+} имеют координационное число 6. Возможность формирования твёрдых растворов на основе оливина подтверждает диаграмма состояния $\text{Co}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ [125] (рисунок 33).

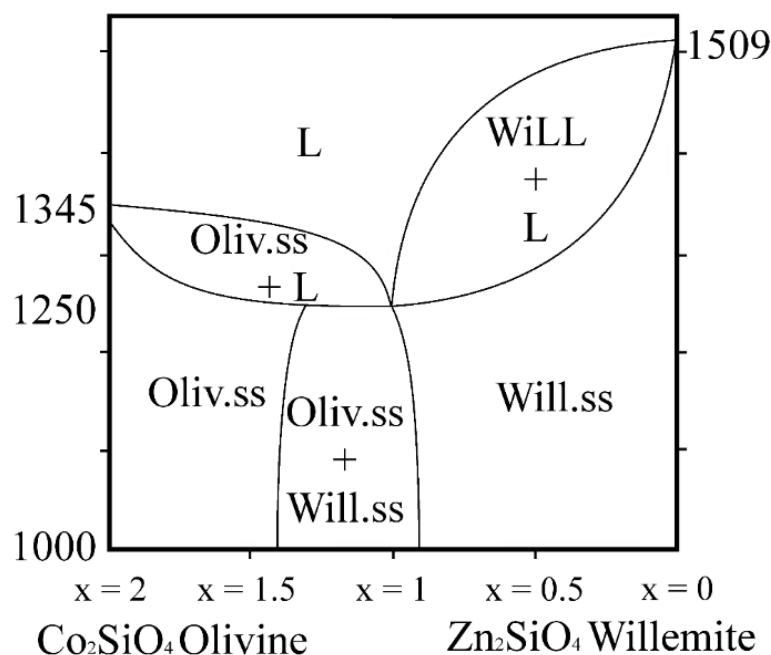


Рисунок 33 – Диаграмма состояния $\text{Co}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ [125].

Таким образом, при легировании Zn_2SiO_4 ионами кобальта формируются твёрдые растворы на основе структуры виллемита по крайней мере до концентрации кобальта 0,4 моль %, что подтверждается данными РФА, СЭМ и спектрами диффузного отражения. Как правило, для получения прозрачных оптических материалов на основе монокристаллов или стеклокерамики концентрации кобальта не превышают 0,1 моль %.

3.2. Исследование особенностей получения стёкол в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, легированных кобальтом

В данной работе были синтезированы стекла в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Co}^{2+}$, составы и маркировка которых приведены таблице 8. Варку стекла осуществляли в корундовых тиглях в печи с силитовыми нагревателями.

Контроль состава стекла производили двумя методами: ИСП-ОЭС и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для анализа методом ИСП-ОЭС образцы стекла подвергали кислотному растворению (1,5 мл HF, 1 мл HNO_3 , 3 мл H_2O). Данные методы применяли как для контроля основных

компонентов, так и примесей. Поскольку варку стекла осуществляли в корундовых тиглях, необходимо производить контроль концентрации алюминия.

Таблица 8 – Маркировка и составы матриц стекла для легирования кобальтом, полученные в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$

Маркировка образца	Состав стекла, масс%		
	ZnO	B_2O_3	SiO_2
ZB 75-25	75	25	0
ZBS 75-20-5	75	20	5
ZBS 75-15-10	75	15	10
ZB 70-30	70	30	0
ZBS 70-25-5	70	25	5
ZBS 70-20-10	70	20	10
ZBS 70-15-15	70	15	15
ZBS 70-10-20	70	10	20
ZB 65-35	65	35	0
ZBS 65-30-5	65	30	5
ZBS 65-25-10	65	25	10
ZBS 65-20-15	65	20	15
ZB 60-40	60	40	0
ZBS 60-35-5	60	35	5
ZBS 60-30-10	60	30	10
ZBS 60-25-15	60	25	15
ZBS 60-20-20	60	20	20
ZB 55-45	55	45	0
ZBS 55-40-5	55	40	5
ZBS 55-35-10	55	35	10
ZBS 55-30-15	55	30	15
ZBS 55-25-20	55	25	20
ZB 50-50	50	50	0
ZBS 50-45-5	50	45	5
ZBS 50-40-10	50	40	10
ZBS 50-35-15	50	35	15
ZB 45-55	45	55	0
ZBS 45-50-5	45	50	5

Благодаря подбору условий варки (рисунок 26, таблица 9) при которых минимизировалось растворение тигля для всех составов стёкол концентрация алюминия в пересчёте на оксид Al_2O_3 составляла не более 2-3 % масс. Причём, по

мере возрастания концентрации SiO_2 в шихте стекла, степень повреждения материала тигля была всё менее значительна. Что можно объяснить большей реакционной способностью борного ангидрида по сравнению с SiO_2 .

Стёкла в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ получали в интервале температур 1050 – 1450 °С. Время варки всех составов стёкол на максимальной температуре составляло 1 – 2 часа. Вырабатывали стёкла на металлическую пластину, затем прессовали до толщины 2 – 2,5 мм. Для исследуемых составов ZBS стёкол температуры варки не превышают 1450 °С (таблица 9), приведены на диаграмме (рисунок 26). При оценке склонности к стеклообразованию в исследуемой области составов учитывали: кристаллизацию, ликвацию и стеклообразование, результаты приведены на рисунке 26. Составы с высоким содержанием ZnO склонны к кристаллизации при выработке, а составы, согласно диаграмме состояния, расположенные в области двух несмешивающихся жидкостей, демонстрировали ликвацию.

При сопоставлении температуры варки ZBS стёкол и полей кристаллизующихся фаз на диаграмме состояния системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ показано: наиболее низкие температуры варки имеют стёкла составов, расположенных в областях кристаллизации боратов цинка; наиболее высокие температуры варки характерны для составов с кристаллизацией силиката цинка и оксида цинка (рисунок 26).

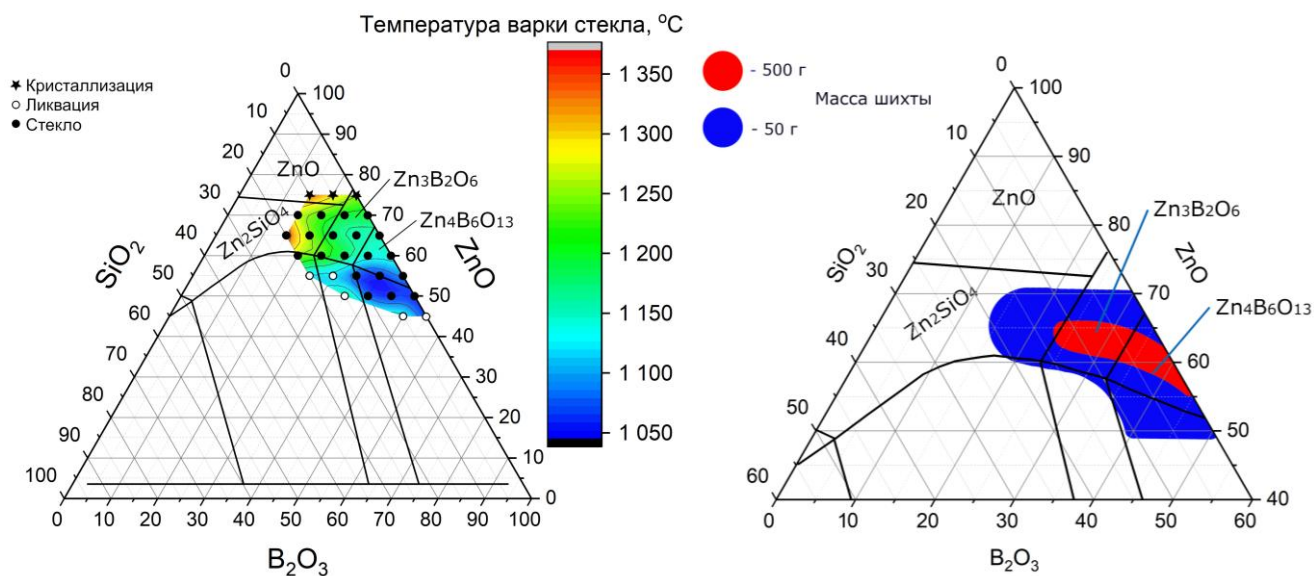


Рисунок 26 – Зависимость температуры варки стёкол от состава в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ и область стеклообразования для масс шихты 500 г (красный) и 50 г (синий).

Температура варки ZBS стёкол, при которой смесь компонентов шихты образует однородный расплав, зависит от концентрации оксидов: увеличение содержания оксида бора приводит к снижению, а оксид цинка к повышению температуры варки. В исследованной области влияние оксида кремния на режим синтеза стёкол не является сильно выраженным – на диаграмме, при одинаковой концентрации SiO₂ температуры варки колебались в диапазоне 50 °C. Температуры варки, осветления и отжига стёкол приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Температуры варки, осветления и отжига стёкол в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂.

Маркировка образца	Температура варки, °С	Температура осветления, °С	Температура отжига, °С (время отжига 4 часа)
ZB 45-55	1050	1080	550
ZB 50-50	1050	1080	550
ZB 55-45	1100	1130	550
ZB 60-40	1100	1130	550
ZB 65-35	1150	1180	550
ZB 68-32	1200	1230	580
ZB 70-30	1200	1230	580
ZB 75-25	1250	1280	600
ZBS 75-20-5	1300	1330	600
ZBS 75-15-10	1350	1380	600
ZBS 70-25-5	1200	1230	600
ZBS 70-20-10	1230	1260	600
ZBS 70-10-20	1400	1450	600
ZBS 70-15-15	1250	1310	600
ZBS 65-30-5	1150	1180	550
ZBS 65-25-10	1170	1200	550
ZBS 65-20-15	1250	1280	600
ZBS 65-15-20	1370	1400	580
ZBS 60-35-5	1150	1180	550
ZBS 60-30-10	1200	1230	600
ZBS 60-25-15	1250	1280	600
ZBS 60-20-20	1250	1310	600
ZBS 55-40-5	1050	1100	500
ZBS 55-35-10	1050	1100	500
ZBS 55-30-15	1100	1130	500
ZBS 55-25-20	1100	1130	500
ZBS 50-45-5	1050	1080	500
ZBS 50-40-10	1070	1100	500
ZBS 50-35-15	1200	1130	500
ZBS 45-50-5	1150	1080	500

Таким образом, при получении стёкол в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂:Co²⁺ (ZBS) с высоким содержанием ZnO, легированных кобальтом, уточнены границы

области стеклообразования и определены составы, технологически позволяющие проводить варку стекла при температурах от 1050 до 1450 °С.

3.3. Определение характеристических температур стёкол в системе ZnO-SiO₂-B₂O₃

Для установления режима термообработки того или иного стеклянного изделия определяют прежде всего температурный интервал, в котором могут возникнуть или исчезнуть температурные напряжения. Этот интервал ограничивается высшей и низшей температурой отжига. Высшая температура отжига соответствует границе хрупкого состояния стекла – температуре стеклования T_g . Из-за возможной деформации изделия температуру отжига в печах устанавливают на ~ 50 – 100 °С ниже T_g . для получения стеклокристаллических материалов важно определить и температуру кристаллизации стекла (T_c), а так же и температуру начала кристаллизации (T_x) при которой как правило проводят термообработку полученного исходного стекла для получения из него стеклокристаллического материала по стекольной технологии.

Таблица 10 – Свойства полученных стёкол в области стеклообразования в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂.

Маркировка состава стекла	T_g	T_x	T_c
ZB 70-30	538	648	679
ZB 68-32	538	644	694
ZB 65-35	548	675	715
ZB 60-40	555	695	745
ZB 50-50	581	763	832
ZBS 70-20-10	559	744	770
ZBS 65-15-20	597	780	837
ZBS 60-30-10	568	855	877
ZBS 65-25-10	559	732	818

В данной работе, с целью определения температур стеклования и кристаллизации, был проведён ДСК полученных стёкол на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3. Результаты представлены на рисунках 34, 35 и таблице 10.

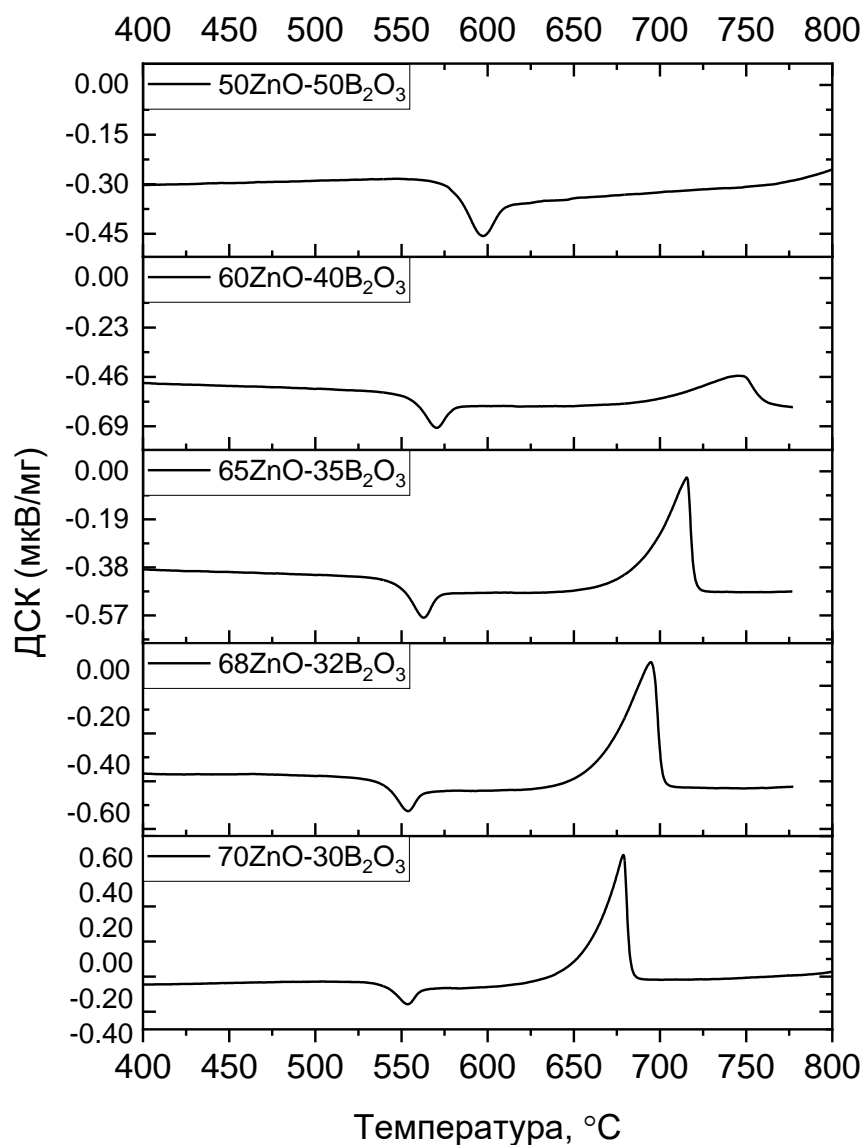


Рисунок 34 – Результаты ДСК для стёкол в системе ZnO-B₂O₃.

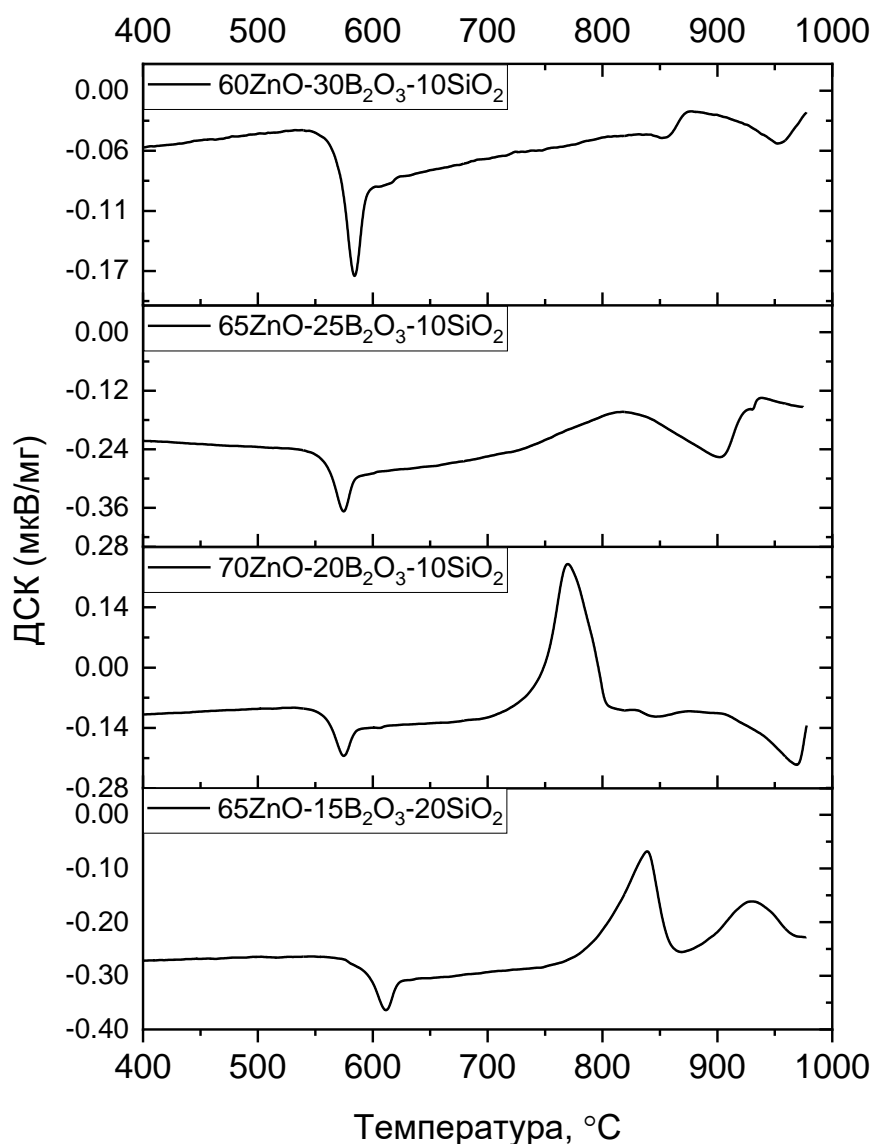


Рисунок 35 – Результаты для стёкол в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂.

В зависимости от состава ZBS стекла они составляют: T_g от 538 до 597 °C, T_c от 648 до 877 °C, T_d от 540 до 594 °C (рисунки 35 – 38). Температура стеклования, температура кристаллизации и склонность к стеклообразованию ($T_c - T_g$) имеют схожую зависимость от соотношения ZnO/SiO₂ в составе и уменьшаются с возрастанием концентрации ZnO, что указывает на возможность получения стёкол близких по составу к ортосиликату цинка.

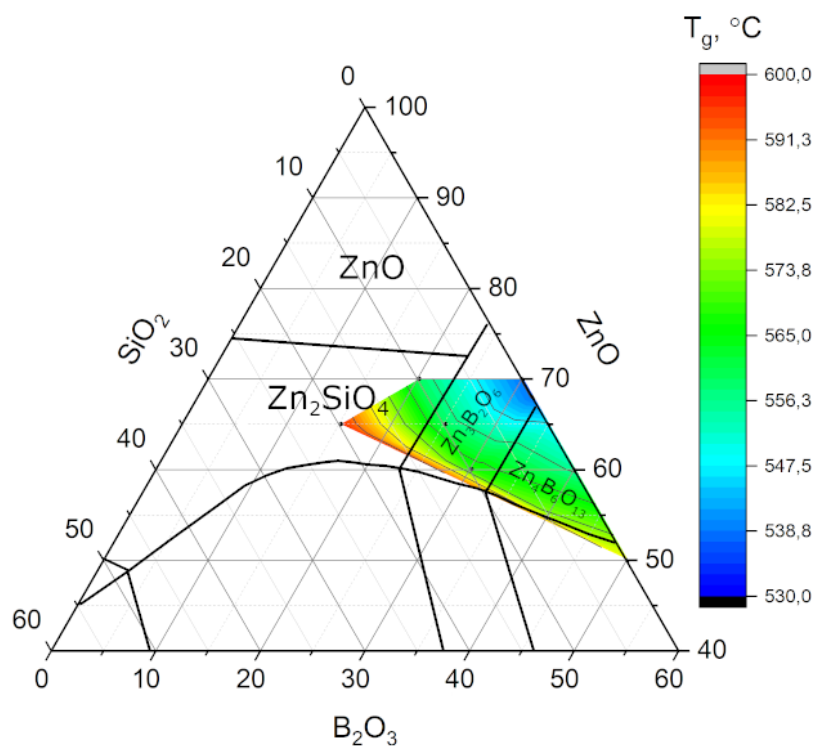


Рисунок 36 – Зависимость температуры стеклования (T_g) от состава (масс. %) ZBS стекла.

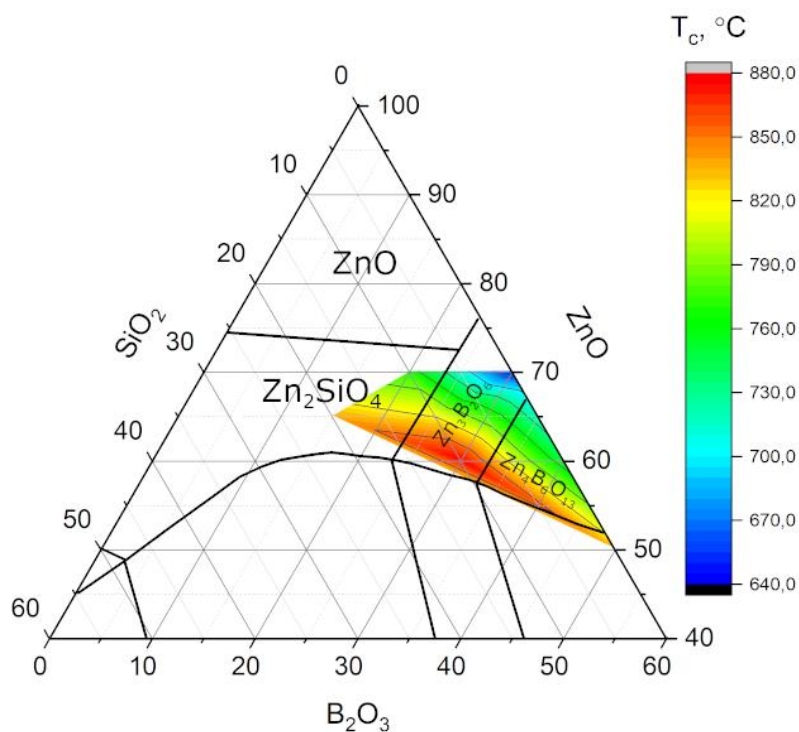


Рисунок 37 – Зависимость температуры кристаллизации (T_c) от состава (масс. %) ZBS стекла.

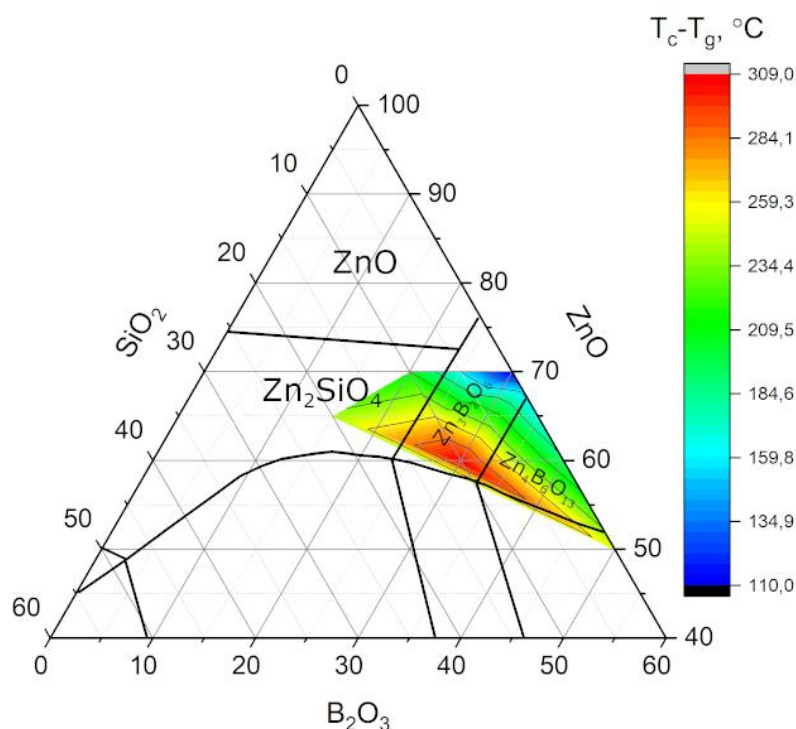


Рисунок 38 – Зависимость разницы ($T_c - T_g$) от состава (масс. %) в ZBS стекла.

4. Исследование физико-химических свойств цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол

В главе описаны результаты исследований физико-химических свойств стёкол (плотность, показатель преломления, ТКЛР, микротвердость) в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$.

4.1. Исследование плотности цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол

Плотность стёкол была исследована для составов, преимущественно расположенных в области стеклообразования системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, составы и измеренные плотности приведены в таблице 11. В зависимости от состава плотность ZBS стекла варьируется от 2,91 до 4,05 г/см³.

Таблица 11 – Плотность стёкол в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂.

Состав стекла, масс%			Плотность, г/см ³ ± 0,01
ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	
75	25	0	3,89
75	20	5	4,05
75	15	10	3,99
70	30	0	3,71
70	25	5	3,77
70	20	10	3,85
70	15	15	3,74
70	10	20	3,87
65	35	0	3,47
65	30	5	3,56
65	25	10	3,67
65	20	15	3,70
60	40	0	2,91
60	35	5	3,45
60	30	10	3,31
60	25	15	3,52
60	20	20	3,52
55	45	0	3,22
55	40	5	3,27
55	35	10	3,30
55	30	15	3,37
55	25	20	3,43
50	50	0	3,05
50	45	5	3,03
50	40	10	3,18
50	35	15	3,41
45	55	0	3,09
45	50	5	3,11

Известно, что плотность стёкол определяется химическим составом, особенностями структуры (строения пространственного каркаса), а также тепловым прошлым стекла. Для исследования влияния химического состава построена поверхность значений плотности на тройной диаграмме системы ZnO-B₂O₃-SiO₂ (рисунок 39), показано изменение плотности стекла в зависимости от состава и областей кристаллизации фаз Zn₂SiO₄, Zn₄B₆O₁₃ и Zn₃B₂O₆. Для сравнения в таблице 12 приведены плотности данных фаз.

Таблица 12 – Плотности кристаллических фаз, образующихся в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂.

Фаза	ZnO (mp-2133)	Zn ₂ SiO ₄ (mp-3789)	Zn ₄ B ₆ O ₁₃ (mp-4812)	Zn ₃ B ₂ O ₆ (mp-557683)
Плотность, г/см ³	5,70	4,25	4,26	3,98

Общей тенденцией является возрастание плотности ZBS стекла с увеличением содержания оксида цинка, который имеет наибольший молекулярный вес.

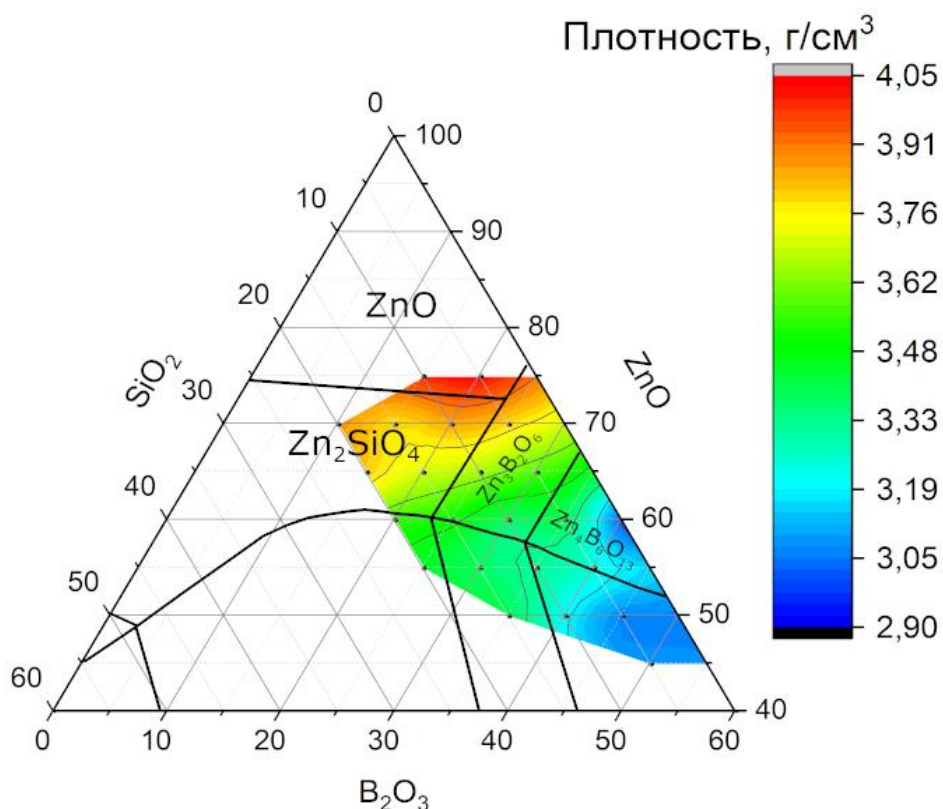


Рисунок 39 – Зависимость плотности стёкол от состава в области стеклообразования системы ZnO-B₂O₃-SiO₂.

Плотность стёкол в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ варьируется от 2,91 до 4,05 г/см³ и зависит от содержания ZnO, а также от склонности к кристаллизации составов и фаз, кристаллизующихся в той или иной области диаграммы (рисунок 39). Действительно, для образцов стекла, находящихся в поле кристаллизации фазы

(Zn_2SiO_4), плотность будет иметь значения большие, чем для образцов с низкой склонностью к кристаллизации или находящихся в поле образования кристаллических фаз с меньшей плотностью ($Zn_4B_6O_{13}$ и $Zn_3B_2O_6$).

4.2. Исследование микротвёрдости цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол

Оценка влияния состава стекла, и концентрации кобальта на микротвёрдость полученных ZBS стёкол проводили для ряда составов на границе полей кристаллизации боратов цинка и виллемита (силиката цинка). Содержание SiO_2 составляло для всех образцов 10 % массовых.

Анализ микротвердости показал (рисунок 40), что для составов с наибольшим содержанием оксида цинка (70 масс. %) концентрация оксида кобальта не влияет на микротвердость (рисунок 40, таблица 13). В случае стекол, содержащих 65 и 60 мас. % оксида цинка, введение оксида кобальта снижает микротвердость. Следовательно, ионы кобальта в выбранном диапазоне концентраций оказывают наибольшее влияние на микротвёрдость стекла при более низких концентрациях оксида цинка. Наблюдаемое минимальное значение микротвердости соответствует расположению эвтектического состава (ZBS 65-15-20) [107].

Таблица 13 – Микротвёрдость по Виккерсу цинк боросиликатных стекол, легированных ионами Co^{2+} .

Маркировка образцов	Микротвёрдость [кг×мм ⁻²] ±10
ZBS 70-20-10 0,1CoO	709
ZBS 70-20-10 0,3 CoO	692
ZBS 70-20-10 0,6 CoO	698
ZBS 65-25-10 0,1 CoO	686
ZBS 65-25-10 0,3 CoO	646
ZBS 65-25-10 0,6 CoO	664
ZBS 60-30-10 0,1 CoO	693
ZBS 60-30-10 0,3 CoO	668
ZBS 60-30-10 0,6 CoO	668

При больших концентрациях кобальта микротвёрдость уменьшается, что может указывать на разрыхление структуры.

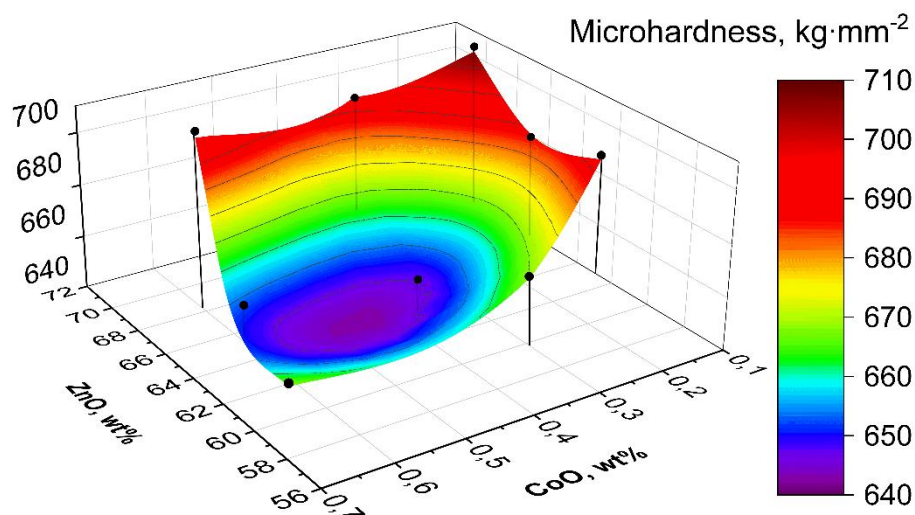


Рисунок 40 – Зависимость микротвердости от состава ZBS стекла, легированных Co^{2+} : точки — экспериментальные значения, использованные для аппроксимации.

Однако при концентрации не более 0,1 масс % CoO в составе стекла микротвёрдость существенно не изменяется. Заметим так же, что концентрации CoO в оптических стёклах, как правило, не превышают 0,1 масс %.

4.3. Исследование ТКЛР цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол

В данном разделе показана зависимость ТКЛР, а также температур T_g и T_d от состава ZBS стёкол (рисунок 41, таблица 14). Природа структурных единиц, составляющих сетку стекла, характер их соединения и влияния модификаторов отражается на величине ТКЛР и T_g

ТКЛР и T_g существенно зависят от природы структурных единиц, составляющих сетку стекла, характера их соединения и влияния модификаторов. В данном разделе была исследована зависимость ТКЛР ZBS стёкол в исследованной области стеклообразования.

Принято считать, что укрепление связей в структурной сетке стекла уменьшает ТКЛР. В данной работе в роли стеклообразователей выступают B_2O_3 и SiO_2 . Они формируют, в основном структурную сетку стекла. Оксид цинка ZnO выступает как модификатор.

Следует отметить, что, по данным дилатометрии, для нескольких составов (ZBS 60-30-10, ZBS 65-25-10, ZBS 70-20-10) из исследованной области стеклообразования возможно фазовое разделение с непрерывной высокотемпературной фазой. Наиболее явно данное свойство проявляется для состава ZBS 65-25-10. Такой тип кривых расширения характерен для стёкол, в которых более вязкая фаза непрерывна, а температура несмешиваемости расположена выше T_g более вязкой фазы. Температуру стеклования менее вязкой фазы обозначили T_{g1} . Температуру стеклования непрерывной фазы обозначили T_g .

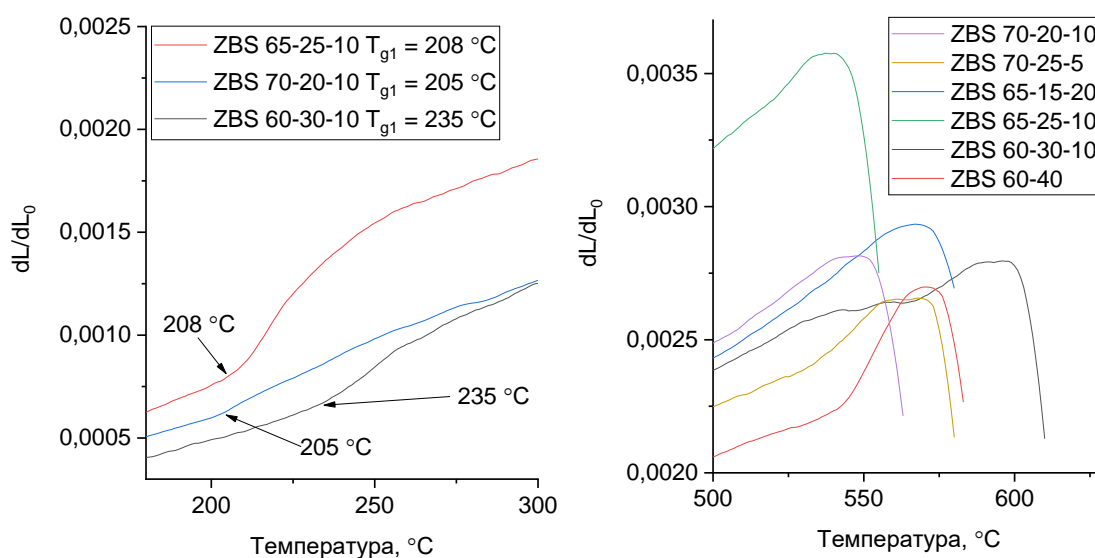
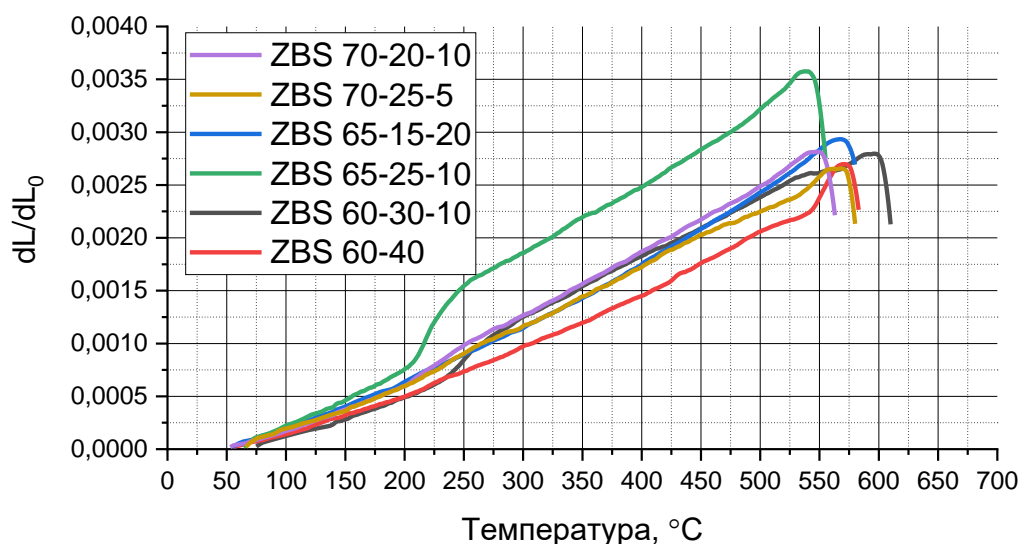


Рисунок 41 – Кривые ТКЛР для ряда полученных ZBS стёкол.

На основании экспериментальных данных определены температура дилатометрического размягчения (T_d) и ТКЛР, значения которых приведены в таблице 13. Для установления влияния состава стекла построено распределение значений T_d (рисунок 42).

Таблица 14 – Температура дилатометрического размягчения и ТКЛР для ряда составов ZBS стёкол

Состав	$T_d, ^\circ\text{C}$	ТКЛР, $^\circ\text{C}^{-1}$
ZB 60-40	570	$0,6027 \cdot 10^{-6}$
ZBS 60-30-10	594	$1,0866 \cdot 10^{-6}$
ZBS 65-25-10	540	$1,1573 \cdot 10^{-6}$
ZBS 65-15-20	566	$3,0560 \cdot 10^{-6}$
ZBS 70-20-10	547	$1,9298 \cdot 10^{-6}$
ZBS 70-25-5	565	$1,2366 \cdot 10^{-6}$

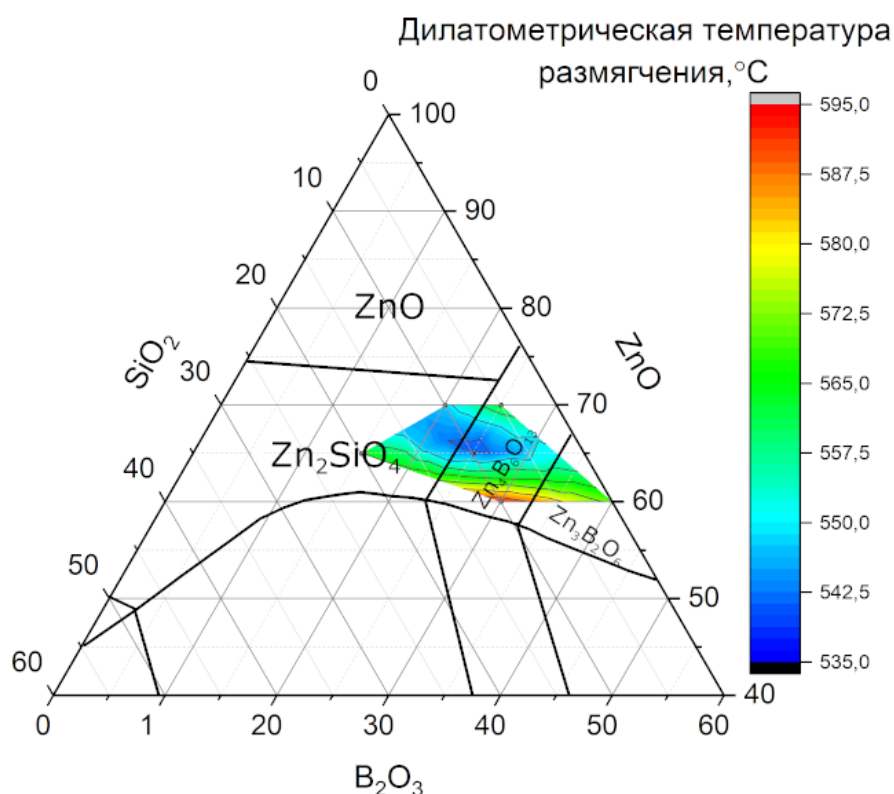


Рисунок 42 – Зависимость температуры дилатометрического размягчения от состава в области стеклообразования системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

По данным [107] в области состава ZBS 65-25-10 находится эвтектика. Снижение температуры размягчения наблюдается при приближении к области данной эвтектики (рисунок 43), что возможно подтверждает литературные данные.

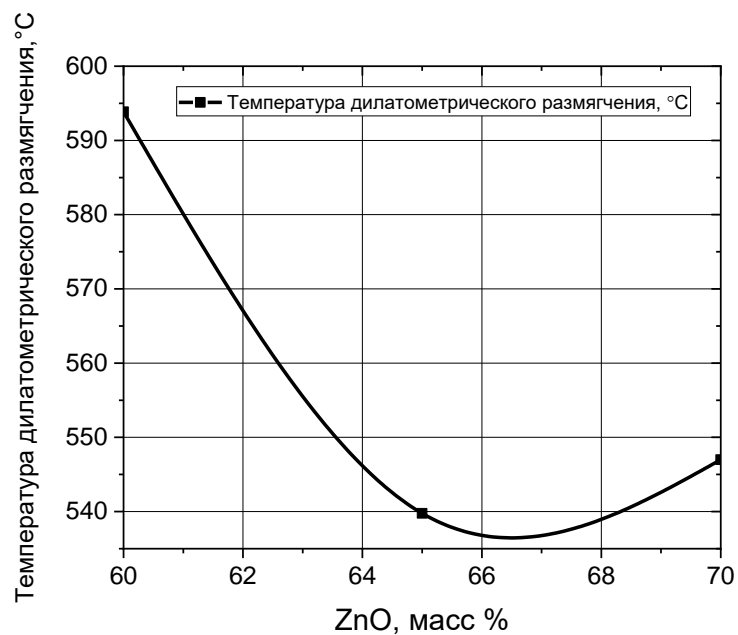


Рисунок 43 – Изменение температуры дилатометрического размягчения в области эвтектического состава в зависимости от содержания ZnO. Содержание SiO₂ составляло 10 масс %.

При исследовании установлено, что температура дилатометрического размягчения для всех исследованных стёкол находится в диапазоне от 540 до 594 °C (таблица 14).

Для определения влияния состава ZBS стекла на ТКЛР, полученные данные были размещены на диаграмме ZnO-B₂O₃-SiO₂ (рисунок 44).

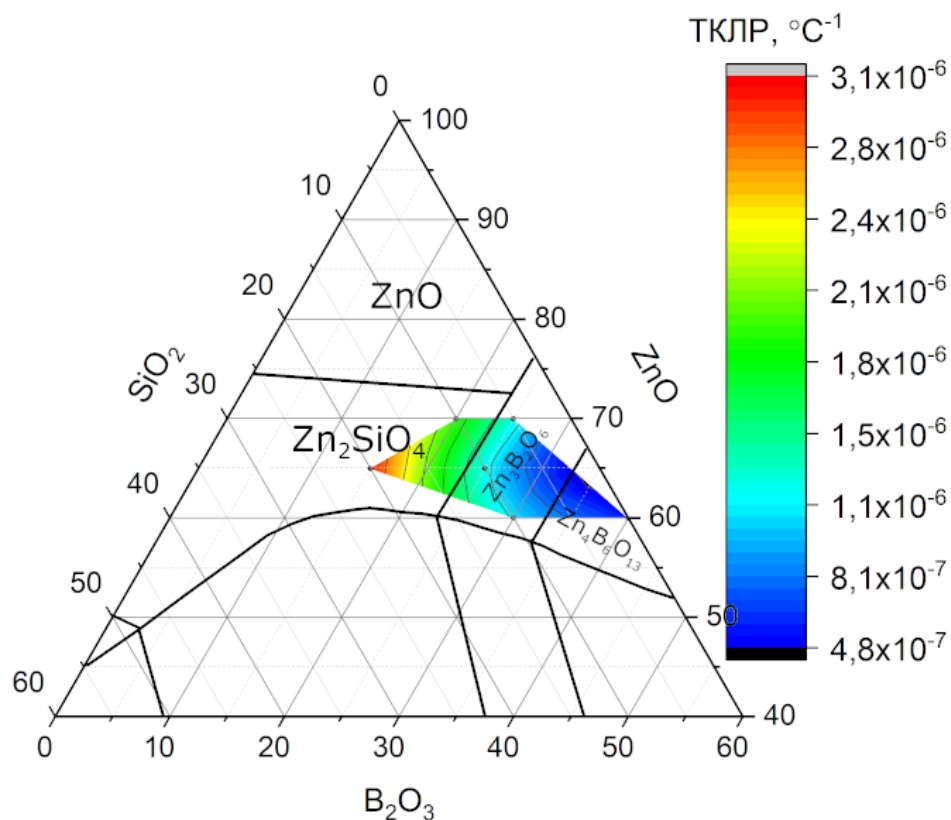


Рисунок 44 – Зависимость ТКЛР от состава ZBS стёкол.

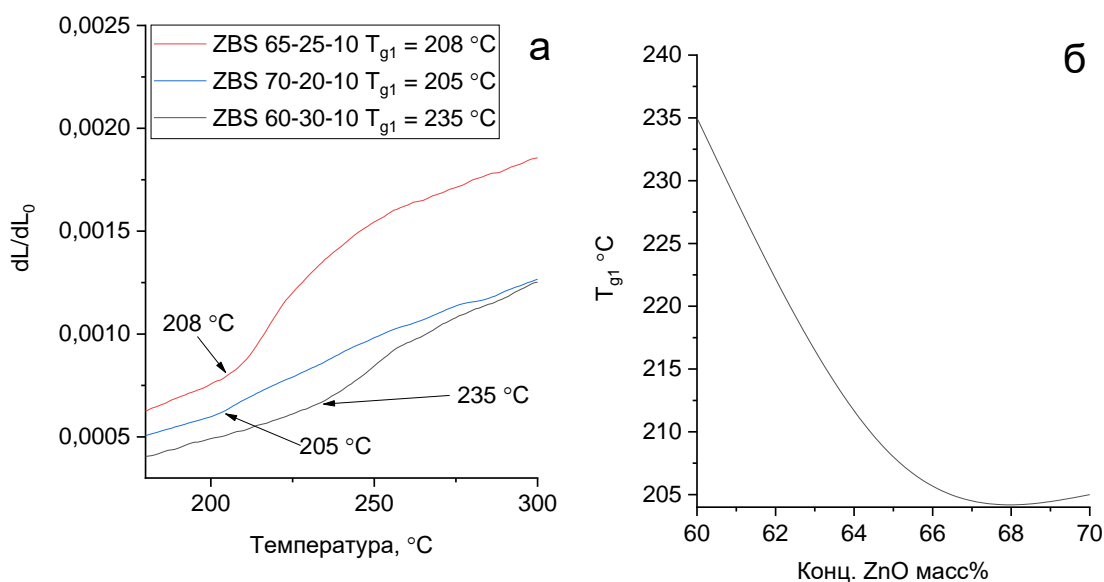


Рисунок 45 – Температуры стеклования легкоплавкой фазы составов ZBS стёкол, обладающих фазовым разделением с непрерывной высокотемпературной фазой (а) и зависимость данной температуры от содержания ZnO составов ZBS 65-25-10, ZBS 70-20-10, ZBS 60-30-10 (б).

В исследованном диапазоне составов максимальное влияние на ТКЛР и характеристические температуры оказывает соотношение ZnO/SiO_2 , оксид бора влияет незначительно (Рисунок 44). ТКЛР существенно возрастает с приближением к полю кристаллизации Zn_2SiO_4 на диаграмме состояния.

5. Исследование спектральных характеристик цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол, легированных кобальтом

В разделе для состава ZBS стёкол исследованы влияния на спектральные характеристики в видимом и ИК диапазоне; координационное состояние ионов кобальта и ширину запрещённой зоны.

5.1. Влияние состава на спектральные характеристики стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, легированных кобальтом

Для исследования влияния состава на спектральные характеристики получен ряд образцов ZBS стекла массой по 10 г, содержащей 0,02 моль % CoO , составы которых приведены в таблице 15. Получены их спектры поглощения в диапазоне 400 – 750 нм. Установлено наличие полосы поглощения характерной для иона $^{IV}Co^{2+}$. Полосы поглощения кобальтсодержащих матриц в видимом диапазоне расположены довольно близко друг к другу, что затрудняет их идентификацию. Хорошо известно, что полосы, связанные с присутствием тетраэдрически координированного кобальта обладают большой интенсивностью [52, 56, 57, 71, 90, 124].

По спектрам поглощения (рисунок 46) полученных ZBS стекол рассчитаны площади полосы для оценки влияния состава на поглощение в видимой области, величины которых в условных единицах приведены в таблице 15.

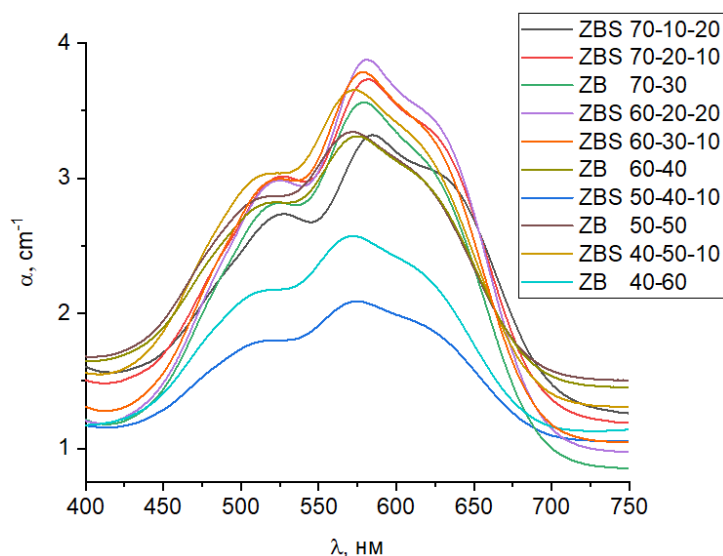


Рисунок 46 – Спектры поглощения в видимой области образцов стекла, легированных 0,02 моль % CoO в системе ZnO-SiO₂-B₂O₃.

Площадь полосы поглощения является интегральной величиной, которая зависит от факторов: степень вхождения ионов кобальта в структуру стекла, степень замещения ионов Zn²⁺ ионами Co²⁺, степень кристаллизации стекла (поскольку при кристаллизации ионы кобальта будут замещать ионы цинка тетраэдрически координированном состоянии, и доля ионов кобальта в аморфной фазе будет уменьшаться).

Таблица 15 – Составы и площадь поглощения полосы поглощения ионов кобальта стекла в системе ZnO-SiO₂-B₂O₃

ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Площадь полосы поглощения, у.е.
70	10	20	25,0
70	20	10	23,1
50	40	10	8,7
70	30	0	24,4
60	20	20	25,2
40	50	10	21,2
40	60	0	12,6
50	50	0	15,9
60	40	0	16,6
60	30	10	23,4

Для исследуемых ZBS стекол построена зависимость площади полосы поглощения от состава, которая приведена на рисунке 47.

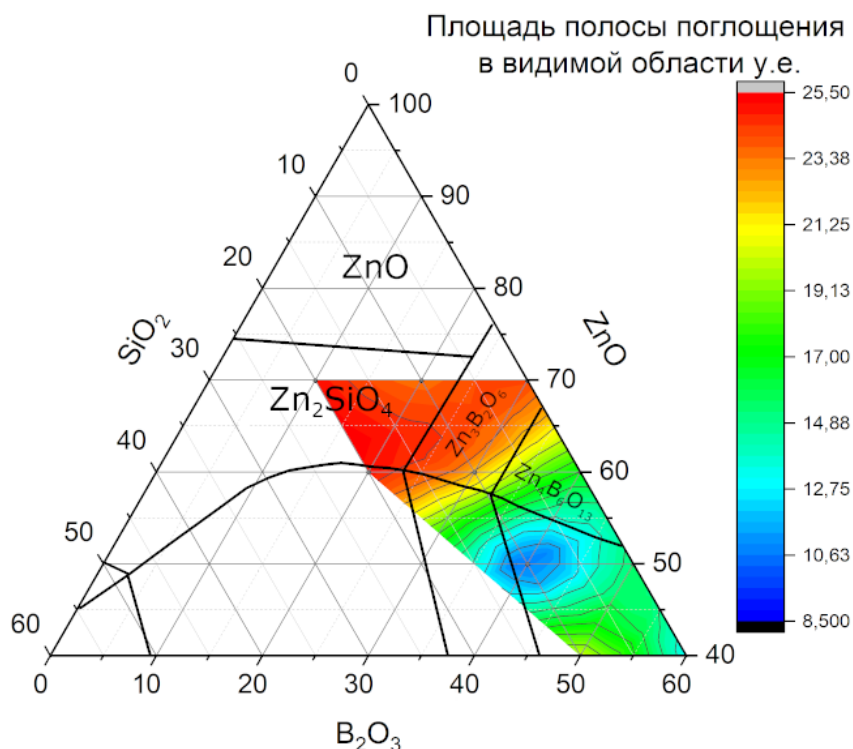


Рисунок 47 – Зависимость площади полосы поглощения видимой области от состава ZBS стёкол, легированных 0,02 моль % CoO.

Анализ результатов (рисунок 47) показал, что площади полос поглощения ZBS стёкол изменяются от 8,7 до 25,2 у.е., причём для составов ZBS стёкол, расположенных в областях, соответствующих полям кристаллизации фаз $Zn_3B_2O_6$ и Zn_2SiO_4 , существенно выше, чем в областях, соответствующих кристаллизации только боратов цинка.

5.2. Особенности координационного состояния ионов кобальта в стёклах системы $ZnO-SiO_2-B_2O_3$

Введение ионов кобальта в состав стёкол не только обеспечивает наличие привлекательных оптических свойств, как например, интенсивные полосы поглощения в видимой и ближней ИК области, но и позволяет путём анализа данных полос получать информацию об изменении строения самих стёкол. В

данном случае, основываясь на схожести ионных радиусов $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$; $r(\text{Co}^{2+}) = 0,77 \text{ \AA}$ и одинаковом зарядовом состоянии ионов Zn^{2+} и Co^{2+} , можно по особенностям спектров поглощения кобальта установить координационное строение как ионов кобальта, так и ионов цинка. Это позволит выявить составы, в которых преобладает тетраэдрическая координация ионов цинка, что открывает возможность для легирования ионами переходных металлов. Ионы кобальта в качестве иона хромофора отлично подходят для таких исследований за счёт наличия интенсивных полос поглощения. Спектры ионов кобальта достаточно интенсивны для анализа координационного состояния даже при концентрации, которая практически не вносит изменений в строение стёкол (в данной работе 0,02 моль. %).

В видимой области спектры поглощения ионов кобальта в тетраэдрически координированном состоянии имеют 5 полос, находящихся близко друг от друга. Для их разделения применяют метод деконволюции: полосы поглощения раскладывали на гауссовы функции в программном обеспечении OriginPro 2018 (OriginLab Corporation, OriginPro) (рисунки 48 – 52).

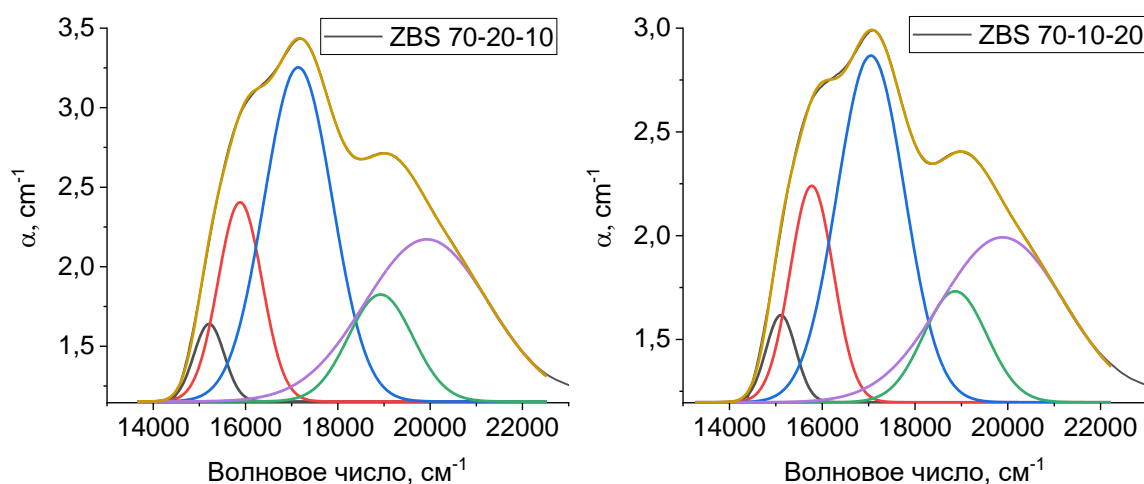


Рисунок 48 – Деконволюция спектров поглощения на гауссовы функции спектра образцов стекла ZBS 70-20-10 и ZBS 70-10-20, легированных 0,02 моль % CoO.

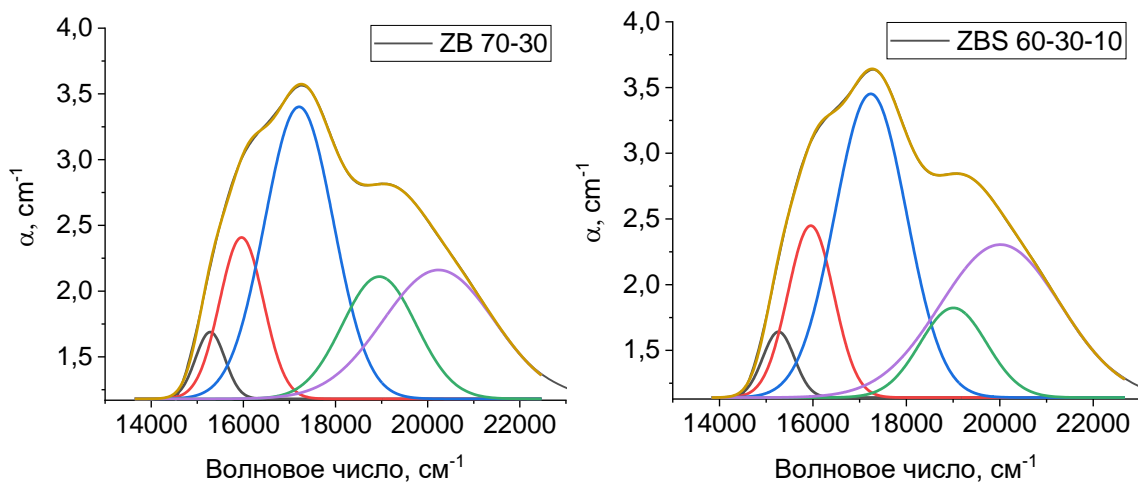


Рисунок 49 – Деконволюция спектров поглощения на гауссовы функции спектра образцов стекла ZB 70-30 и ZBS 60-30-10, легированных 0,02 моль % CoO.

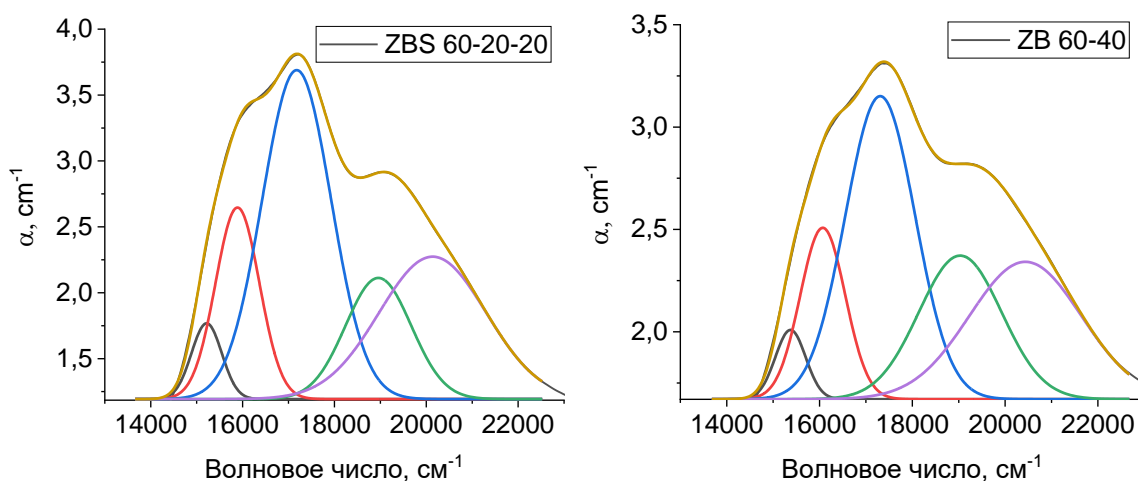


Рисунок 50 – Деконволюция спектров поглощения на гауссовы функции спектра образцов стекла ZBS 60-20-20 и ZB 60-40, легированных 0,02 моль % CoO.

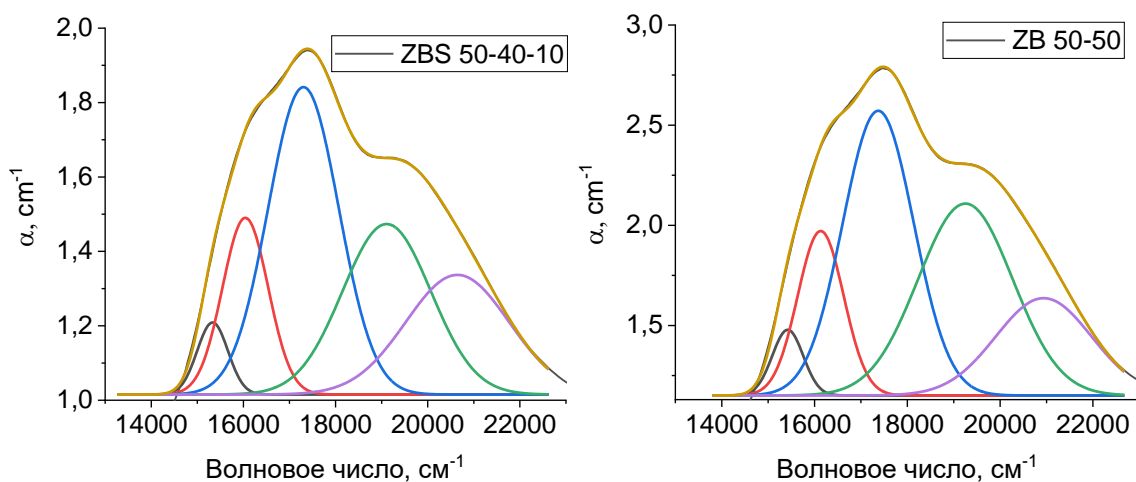


Рисунок 51 – Деконволюция спектров поглощения на гауссовы функции спектра образцов стекла ZBS 50-40-10 и ZB 50-50, легированных 0,02 моль % CoO.

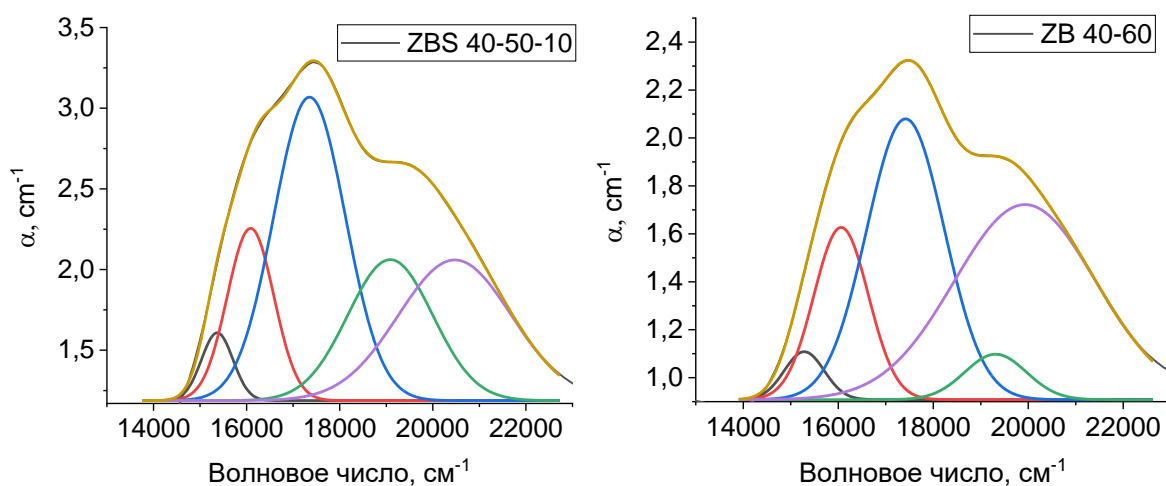


Рисунок 52 – Деконволюция спектров поглощения на гауссовы функции спектра образцов стекла ZBS 40-50-10 и ZB 40-60, легированных 0,02 моль % CoO.

Для ZBS стёкол методом деконволюции определены положения пиков поглощения для электронных переходов (таблица 16).

Таблица 16 – Положение полос поглощения образцов стекла в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂, легированных кобальтом (0,02 моль %).

Маркировка	Электронный переход с основного состояния ⁴ A ₂ (⁴ F) и положение полосы поглощения, см ⁻¹					
	⁴ T ₁ (⁴ F)	² T ₁ (² G)	⁴ T ₁ (⁴ P)	² A ₁ (² G)	² T ₂ (² G)	² E(² G)
ZBS 70-10-20	7002	15774	17049	18866	19887	15110
ZBS 70-20-10	7054	15882	17143	18926	19928	15211
ZB 70-30	7074	15961	17209	18949	20238	15280
ZBS 60-30-10	7054	15954	17238	19006	20013	15265
ZBS 60-20-20	7034	15889	17178	18957	20138	15217
ZB 60-40	6954	16070	17308	19032	20436	15374
ZBS 50-40-10	6987	16042	17303	19109	20645	15331
ZB 50-50	7074	16132	17373	19251	20938	15422
ZBS 40-50-10	7083	16085	17352	19086	20473	15369
ZB 40-60	7074	16061	17417	19313	19932	15284

Проведён анализ положения полос поглощения иона кобальта в зависимости от состава стёкол в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ (рисунок 53). Установлено, что основное влияние на положение полос поглощения оказывает соотношение SiO₂/B₂O₃, что связано с изменением строения структурной сетки стекла. Основной тенденцией является смещение полос поглощения в длинноволновую область с возрастанием концентрации SiO₂ (рисунок 53).

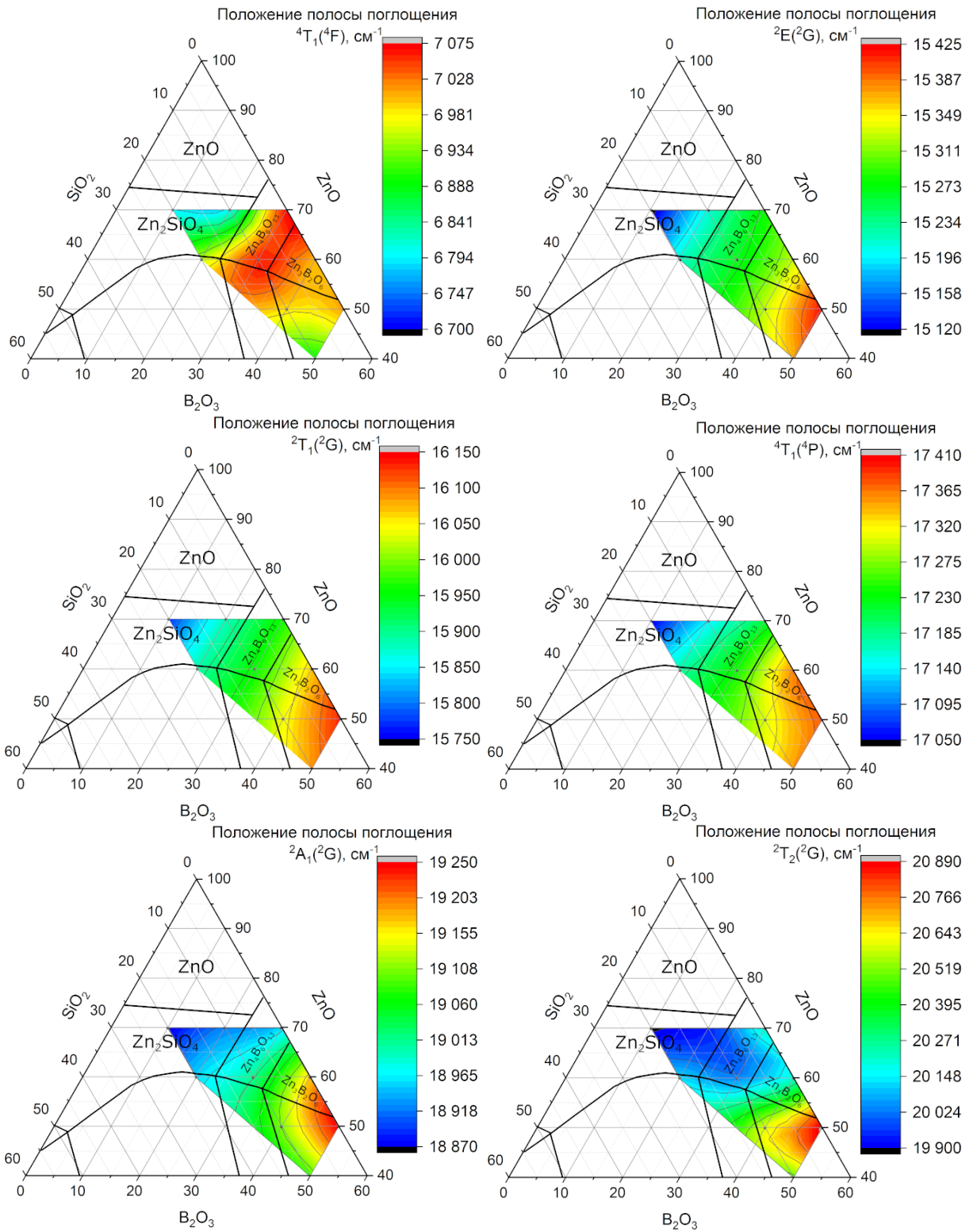


Рисунок 53 – Зависимость положений полос поглощения на спектрах поглощения образцов стекла, легированных 0,02 моль % CoO по исследованной области стеклообразования системы ZnO-B₂O₃-SiO₂.

По положениям полос поглощения, соответствующим электронным переходам ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ и ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, рассчитаны характеристики: параметр кристаллического поля (B), нефелауксетический эффект (β) и напряжённость кристаллического поля ($10Dq$) (таблица 17) для исследованных ZBS стёкол, легированных кобальтом.

Таблица 17 – Напряжённость кристаллического поля ($10Dq$), параметр Рака (B) и нефелауксетический эффект (β) стёкол в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂, легированных кобальтом (0,02 моль %).

Маркировка	$10Dq \pm 2$ см ⁻¹	$B \pm 5$ см ⁻¹	$\beta \pm 0.001$
ZBS 70-10-20	3313	941	0,969
ZBS 70-20-10	3337	946	0,974
ZB 70-30	3347	949	0,978
ZBS 60-30-10	3339	952	0,980
ZBS 60-20-20	3329	948	0,977
ZB 60-40	3295	958	0,987
ZBS 50-40-10	3310	957	0,986
ZB 50-50	3349	960	0,989
ZBS 40-50-10	3353	958	0,987
ZB 40-60	3349	963	0,992

Было проведено сопоставление силы кристаллического поля и составов стёкол для выявления стёкол с наибольшей долей тетраэдрически координированных ионов кобальта.

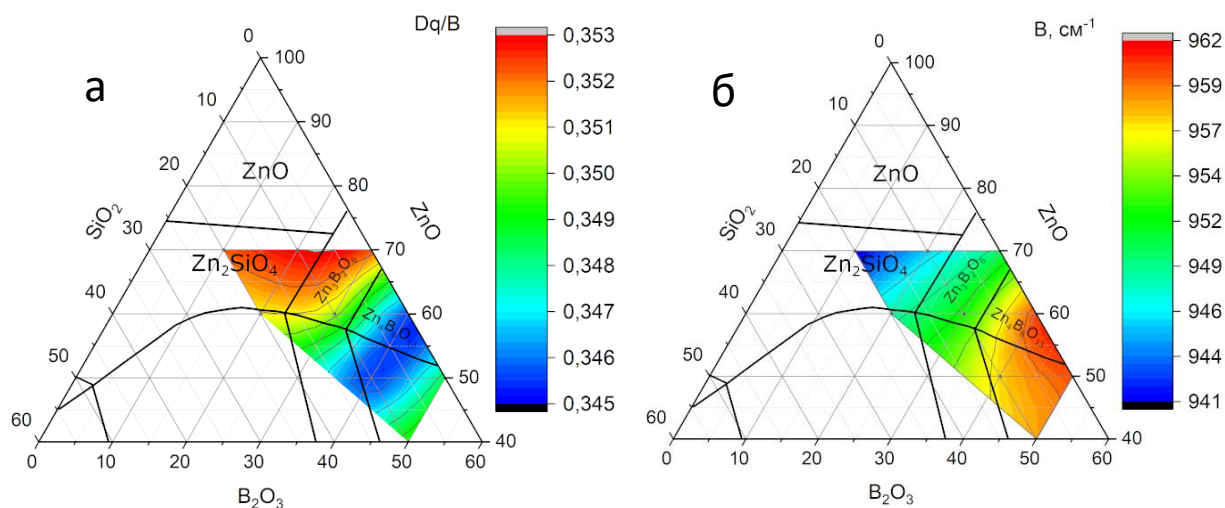


Рисунок 54 – Зависимость напряжённости кристаллического поля (Dq/B) (а) и параметра Рака (B) для ZBS стекол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ (б).

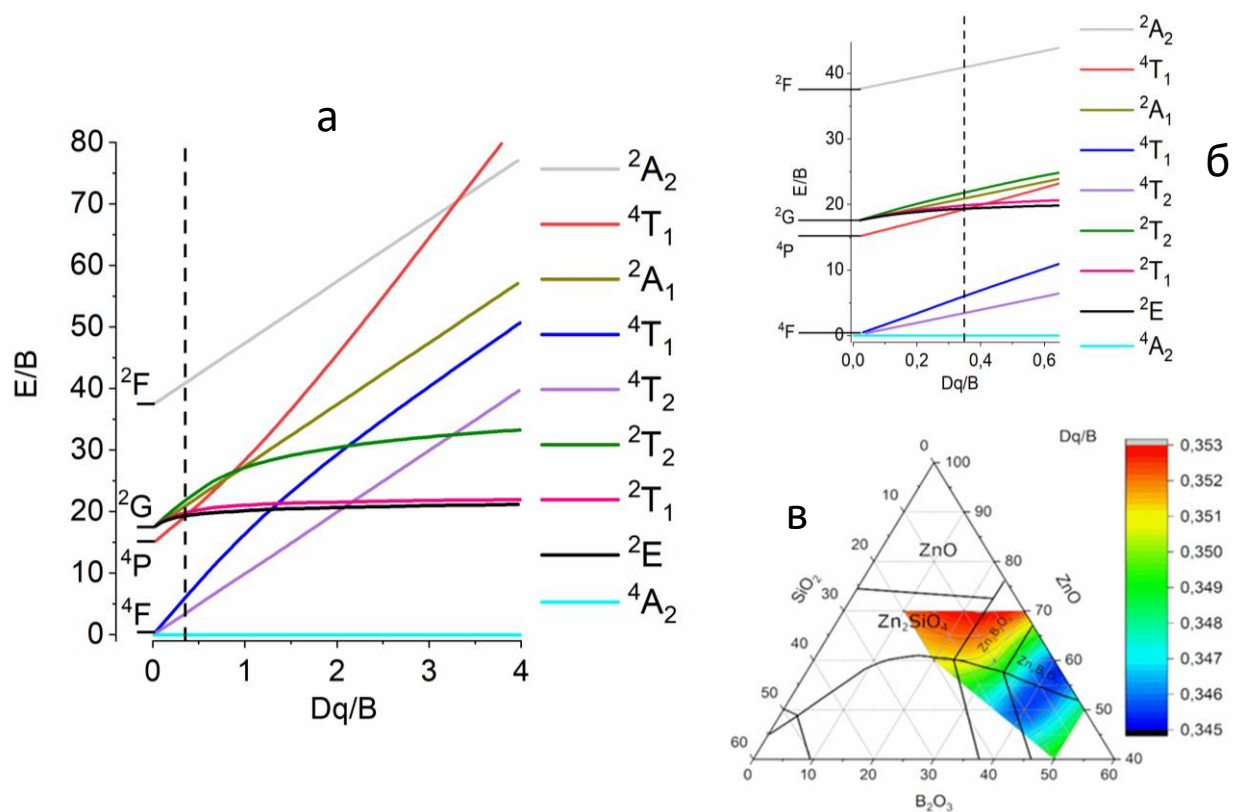


Рисунок 55 – Зависимость значений напряженности кристаллического поля (Dq/B) на диаграмме Танабе-Сугано (а, б) для образцов стекла, легированных 0,02 моль % CoO в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ (в).

Значения напряженности кристаллического поля для стёкол за счёт их аморфности, как правило, ниже чем для кристаллических материалов. Это справедливо и для стёкол, исследованных в данной работе.

Напряженность кристаллического поля ($10Dq$) демонстрирует обратную связь с параметром B . Для более коротких связей $Co-O$ ожидается более сильная напряженность кристаллического поля (т.е. более высокое значение $10Dq$) вместе с усиленным межэлектронным отталкиванием (перекрывание облака металла и лигандов), приводящие к повышенной степени ковалентности (т. е. более низкому параметру Рака B). Значения напряжённости кристаллического поля Co^{2+} в различных структурах варьируются в широких пределах по напряженности кристаллического поля $3777 \leq 10Dq \leq 4696 \text{ см}^{-1}$ (таблица 1), для Zn_2SiO_4 $10Dq$ составляет 4001 см^{-1} [53]. Установлено, что для ZBS стёкол напряженность кристаллического поля для различных составов варьируется от 3313 до 3349 см^{-1} (таблица 17).

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

Анализ зависимости напряжённости кристаллического поля от состава ZBS стекла показал, что с приближением к полям кристаллизации Zn_2SiO_4 и ZnO (рисунок 54, а) параметр $10Dq$ возрастает, что указывает на увеличение склонности к кристаллизации.

Параметр Рака (B) характеризует межэлектронное отталкивание и для кобальтсодержащих прозрачных материалов, как правило, составляет $738 \leq B \leq 772 \text{ см}^{-1}$ [53]. В данной работе установлено, что для ZBS стёкол параметр Рака (B) для различных составов варьируется от 941 до 963 см^{-1} (таблица 17). Параметр Рака (B) для исследуемых стёкол зависит от состава: его величина уменьшается при приближении к области кристаллизации Zn_2SiO_4 (рисунок 49, б). Уменьшение параметра Рака B показывает, что в комплексе

уменьшается отталкивание между двумя электронами данной дважды занятой d-орбитали металла, чем в соответствующем свободном ионе, то есть расширение данной орбитали (распределение электронов) за счёт комплекса. Данный эффект возникает из-за изменения величины положительного заряда Co^{2+} и образования ковалентных связей, поскольку результирующая орбиталь складывается из двух других, атомных орбиталей.

По распределению значений напряженности кристаллического поля по диаграмме состояния $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (рисунок 54) можно сделать вывод, что наиболее короткие связи Co-O расположены в областях кристаллизации ZnO и Zn_2SiO_4 , что связано с формированием тетраэдров $[\text{CoO}_4]$.

Впервые показана взаимосвязь состава ZBS стекол и характеристик: положения и интенсивности полос поглощения $^{\text{IV}}\text{Co}^{2+}$ ($^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ и $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$); напряженности кристаллического поля, межэлектронного отталкивания.

5.3. Влияние состава цинк боратных и цинк боросиликатных стёкол на ширину запрещённой зоны

Для определения зависимости ширины запрещенной зоны ZBS стёкол от состава матрицы и концентрации легирующей примеси (CoO). Ширину запрещённой зоны определяли методом Тауца по спектрам поглощения (раздел 5.1).

Влияние состава матрицы ZBS стекла на ширину запрещённой зоны исследовано на 10 образцах различного состава (таблица 18) при концентрации CoO 0,02 моль %.

Таблица 18 – Ширина запрещенной зоны ZBS стёкол, легированных 0,02 моль. % CoO.

Маркировка	Ширина запрещенной зоны, eV
ZBS 70-10-20	3,56
ZBS 70-20-10	3,66
ZB 70-30	3,70
ZBS 60-30-10	3,56
ZBS 60-20-20	3,60
ZB 60-40	3,86
ZBS 50-40-10	3,72
ZB 50-50	3,78
ZBS 40-50-10	3,65
ZB 40-60	4,01

Построение методом Тауца для различных составов приведено на рисунке 56. Рассчитанные значения ширины запрещённой зоны для исследуемых ZBS стёкол варьируются от 3,56 до 4,01 eV (таблица 18).

На основании рассчитанных значений ширины оптической запрещённой зоны ZBS стёкол построена диаграмма её зависимости от состава (рисунок 57). Данные о ширине запрещённой зоны стёкол системы ZnO-B₂O₃-SiO₂, показывают, что в областях кристаллизации Zn₂SiO₄ и Zn₃B₂O₆ степень разупорядочения структуры ниже, чем в области кристаллизации Zn₄B₆O₁₃.

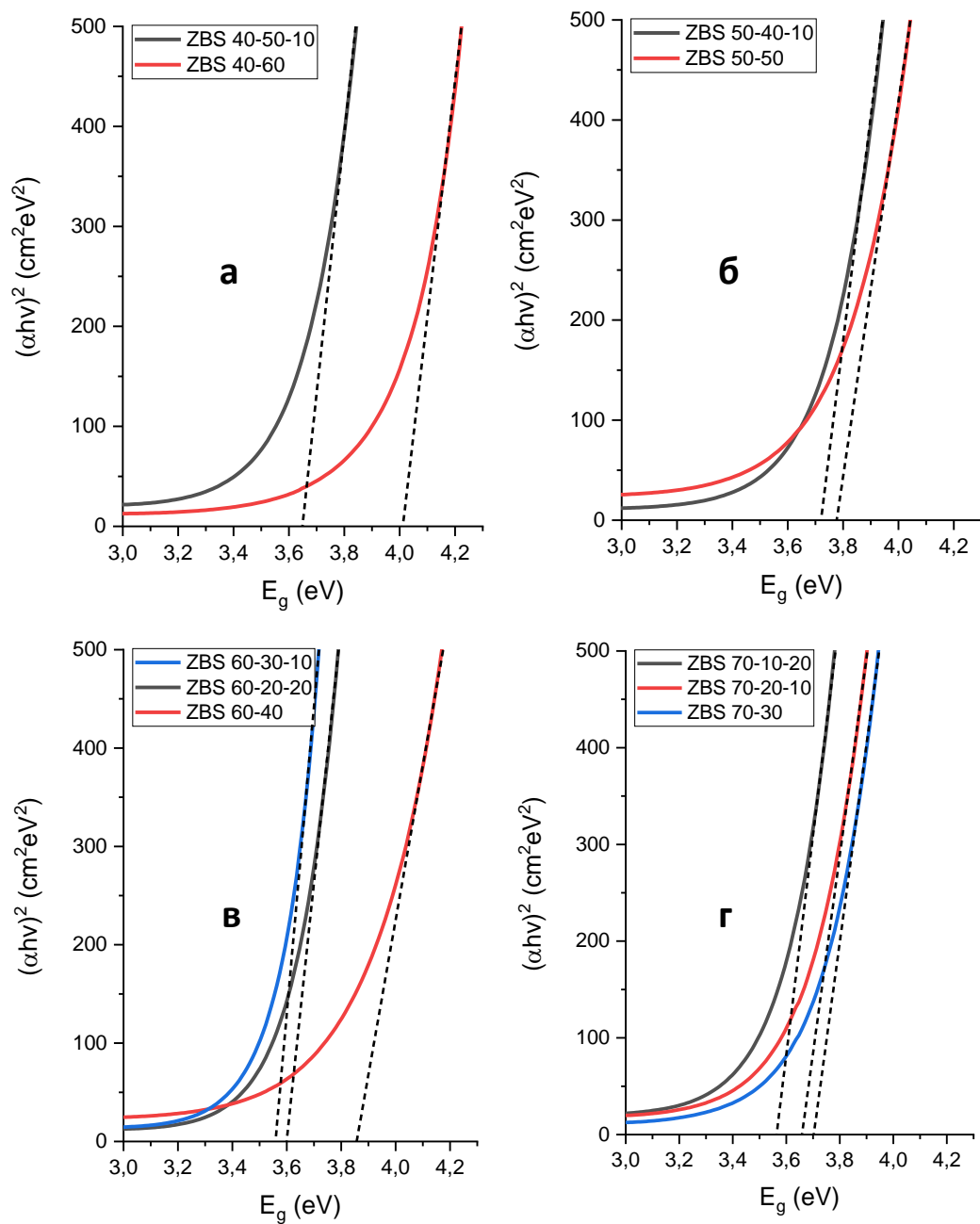


Рисунок 56 – Определение оптической ширины запрещённой зоны методом Тауца. Образцы ZBS стекла (0,02 масс. % CoO), содержащие ZnO: (а) – 40 масс. %; (б) - 50 масс. %; (в) – 60 масс. %; (г) – 70 масс. %;

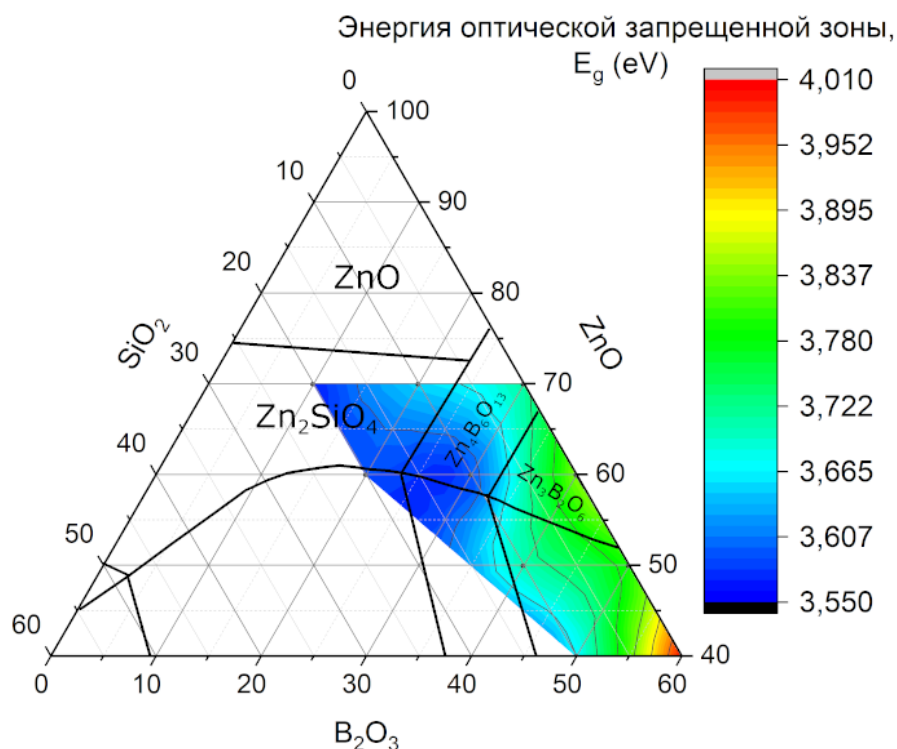


Рисунок 57 – Зависимость от состава ширины оптической запрещённой зоны E_0 стёкол, легированных кобальтом (0,02 моль % CoO), в системе ZnO- B_2O_3 - SiO_2 .

Установлено, что с увеличением концентрации B_2O_3 ширина запрещённой зоны возрастает, а содержание SiO_2 способствует её уменьшению (рисунок 57). Для сравнения приведены значения ширины запрещённой зоны фаз, образующихся в данном стекле (таблица 19).

Таблица 19 – Ширина запрещенной зоны фаз, идентифицированных при кристаллизации стекла (по данным Materials project).

Фаза	ZnO (mp-2133)	Zn_2SiO_4 (mp-3789)	$Zn_4B_6O_{13}$ (mp-4812)	$Zn_3B_2O_6$ (mp-557683)
Ширина запрещенной зоны, eV	0,72	3,18	3,41	2,85

Влияние концентрации кобальта на ширину запрещённой зоны проводили на трёх сериях образцов ZBS стекла: ZBS 60-30-10, ZBS 65-25-10,

ZBS 70-20-10. Для каждой серии концентрация кобальта составляла: 0,02; 0,10; 0,20; 0,4 моль. %. Построение методом Тауца для различных составов приведено на рисунке 58 (а, б, в).

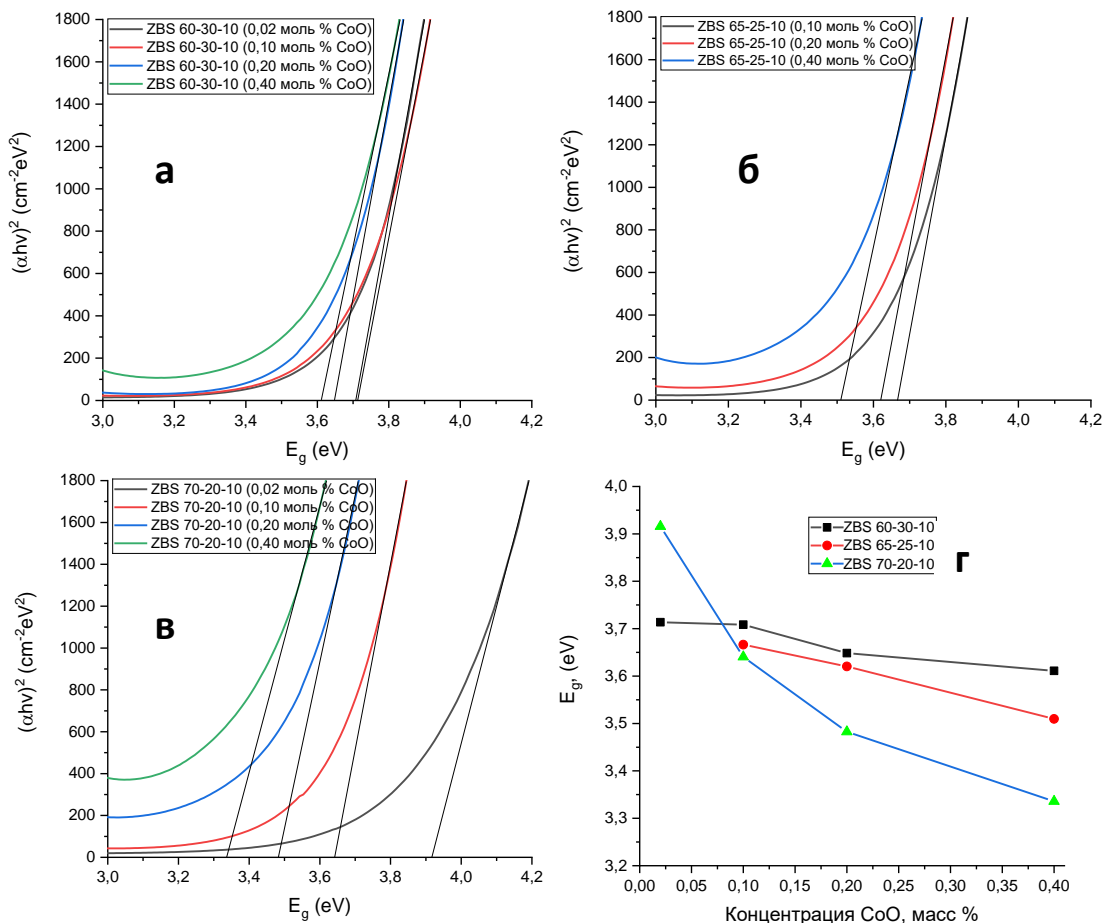


Рисунок 58 – Определение оптической ширины запрещённой зоны методом Тауца для образцов: (а) ZBS 60-30-10, (б) ZBS 65-25-10, (в) ZBS 70-20-10, легированных кобальтом (CoO: 0,02; 0,10; 0,20; 0,4 моль. %) и зависимость ширины запрещённой зоны от концентрации оксида кобальта в ZBS стёклах (г).

Зависимость ширины запрещённой зоны от концентрации CoO приведено на рисунке 58 (г). Для всех серий стёкол ZBS 60-30-10, ZBS 65-25-10 и ZBS 70-20-10 с увеличением содержания CoO ширина оптической запрещённой зоны уменьшается. Уменьшение значений E_g указывает на то, что увеличение концентрации ионов кобальта делает химические связи

между катионами Co^{2+} и его лигандами менее ковалентными. Для стекла состава ZBS 70-20-10 легирование кобальтом оказывает наибольшее влияние.

5.4. Влияние состава ZBS стёкол, легированных кобальтом на полосу поглощения в ближней ИК-области (1,3 – 1,7 мкм)

Основным условием для возможности применения материала в качестве пассивного модулятора добротности для ИК лазеров, работающих на длине волны 1,5 мкм, является наличие интенсивной полосы поглощения в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм. Возможна оптимизация положения и интенсивности данной полосы области путём варьирования состава исследуемого стекла.

Для исследования влияния состава измерены спектры поглощения 10 составов ZBS стёкол, легированных 0,02 моль % CoO , которые приведены на рисунке 59.

Анализ спектров поглощения исследуемых образцов ZBS стекла показал наличие широкой полосы в области 1,3-1,7 мкм (рисунок 59). Данная полоса относится к переходу ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$, что явно указывает на наличие тетраэдрически координированного кобальта. По интенсивности полосы поглощения в ближней ИК-области можно судить о концентрации ионов кобальта в четвертой координации.

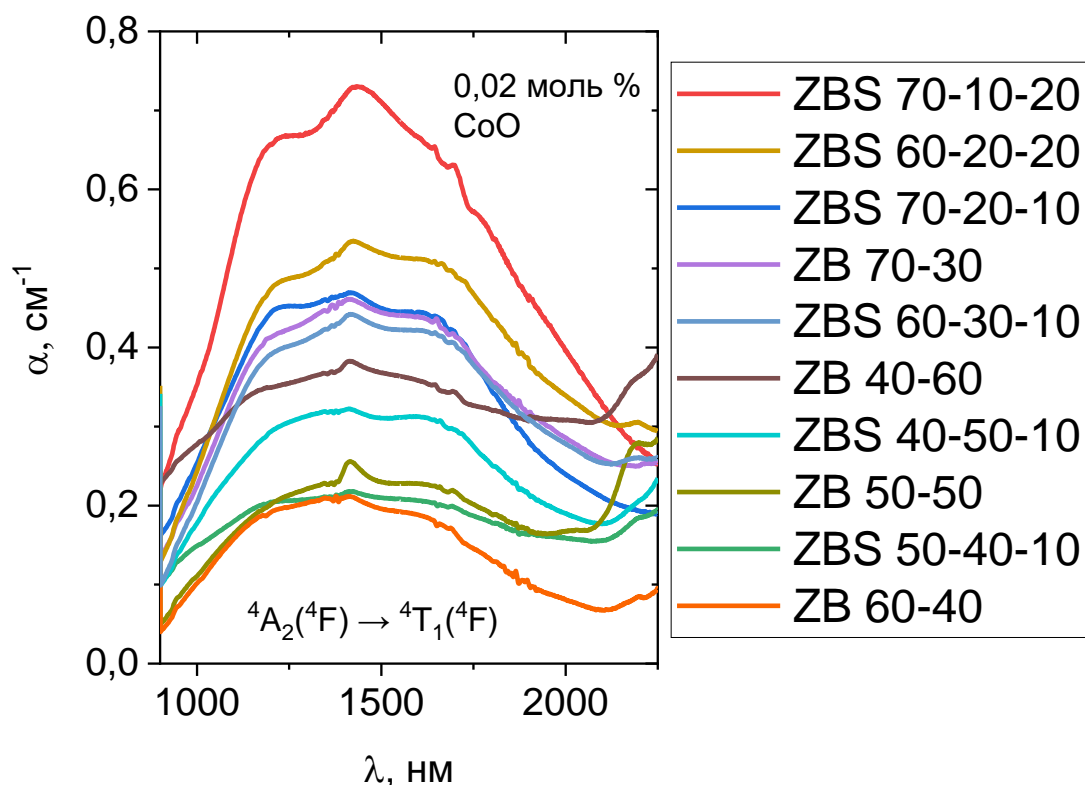


Рисунок 59 – Полоса поглощения в ближней ИК области, соответствующая переходу ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, для образцов стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, легированных кобальтом (CoO , 0,02 моль %).

В зависимости от состава, с приближением к области кристаллизации Zn_2SiO_4 , стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, легированных кобальтом (CoO , 0,02 моль %), наблюдается существенное увеличение полосы поглощения ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, которая определяется формированием тетраэдрически координированного кобальта (рисунок 59). Поскольку концентрация кобальта для всех образцов данной серии была одинаковой данное изменение можно объяснить только увеличением доли ${}^{IV}Co^{2+}$, что указывает на возможность оптимизации интенсивности функциональной полосы поглощения.

Для оценки интенсивности полос поглощения в ближней ИК области определены их площади и проведено сопоставление с полями кристаллизации в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, результаты которого приведены на рисунке 60. Площадь полосы поглощения ${}^{IV}Co^{2+}$ перехода ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ в

зависимости от состава меняется в диапазоне от 2,8 у.е. (ZBS 50-40-10) до 14,2 у.е. (ZBS 70-10-20). Установлено, что в областях, соответствующих полям кристаллизации фаз $Zn_3B_2O_6$ и Zn_2SiO_4 , площадь данной полосы принимает значения в несколько раз большие, нежели в областях, соответствующих кристаллизации $Zn_4B_6O_{13}$ (рисунок 60).

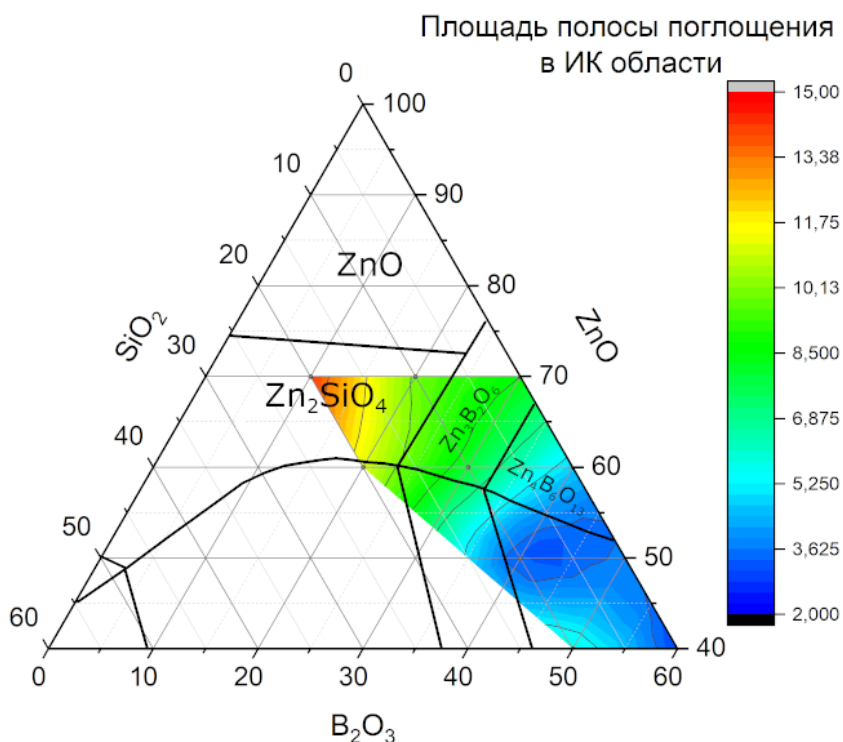


Рисунок 60 – Зависимость площади полосы поглощения (переход ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$) в ближней ИК области для образцов стёкол в системе ZnO- B_2O_3 - SiO_2 , легированных кобальтом (CoO, 0,02 моль %).

Увеличение интенсивности поглощения в ближней ИК области (при равной концентрации) с изменением состава стекла однозначно свидетельствует об изменении координационного состояния ионов кобальта. Путём подбора состава возможно получения стёкол с интенсивными полосами поглощения в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм.

С целью оценки функциональных свойств разработанных ZBS стёкол проведено сравнение спектров поглощения монокристалла Co:MgAl₂O₄, стеклокерамики MAS:Co²⁺ [115], применяемых в настоящее время в качестве

НП, и стёкол составов ZB 40-60, ZBS 70-10-20 (рисунок 61).

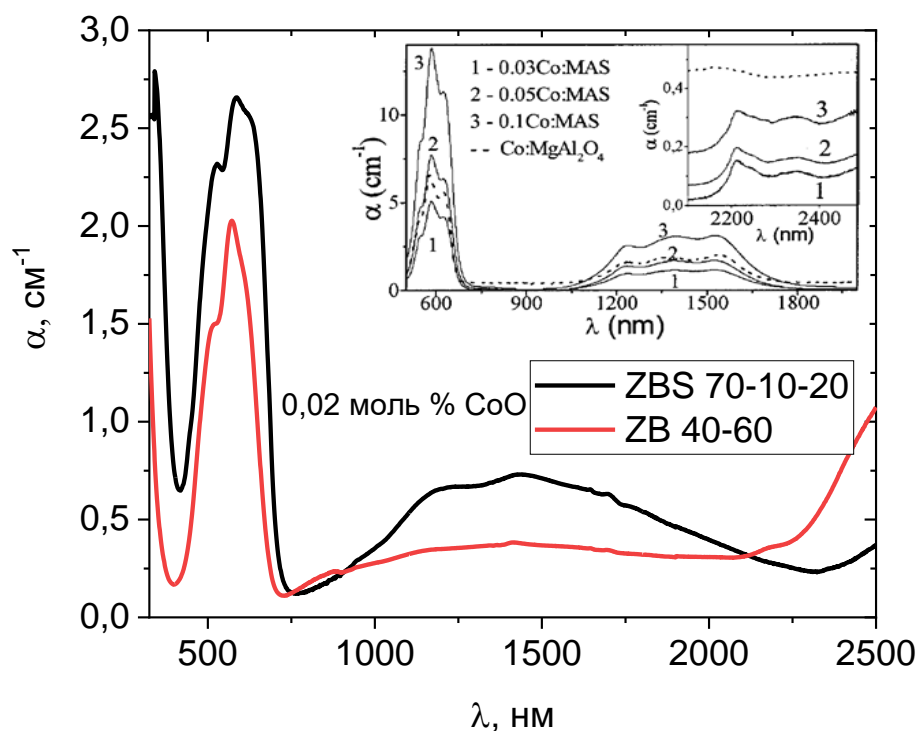


Рисунок 61 – Спектры поглощения стёкол ZBS 70-10-20 и ZB 40-60, легированных 0,02 моль % CoO и спектры поглощения стеклокерамики Co:MAS (0,03; 0,05; 0,1 моль % CoO) [115] и монокристалла Co:MgAl₂O₄ [115].

Показано, что интенсивность поглощения ZBS 70-10-20 (0,02 моль % CoO), расположенного в области кристаллизации Zn₂SiO₄, сопоставима с применяемыми материалами для насыщающихся поглотителей. Для сравнения также приведён спектр стекла ZB 40-60, в котором доля ионов кобальта в тетраэдрическом положении меньше, при равных концентрациях кобальта, что обуславливает меньшую интенсивность полосы поглощения (⁴A₂(⁴F) → ⁴T₁(⁴F)) в ближней ИК области.

6. Исследование получения стеклокристаллических материалов в системе $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Co}^{2+}$

В разделе рассмотрена кристаллизация стёкол в системе $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Co}^{2+}$, влияние на неё температурно-временных условий и спектральные характеристики в видимой и ИК области полученных материалов.

6.1. Исследование кристаллизации стёкол в системе $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и структурных особенностей выделяющихся фаз

Изучение кристаллизационной способности стекол системы $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ проведено для 10 составов с высоким содержанием ZnO (таблица 19). Исследуемые образцы стёкол были подвергнуты термообработке.

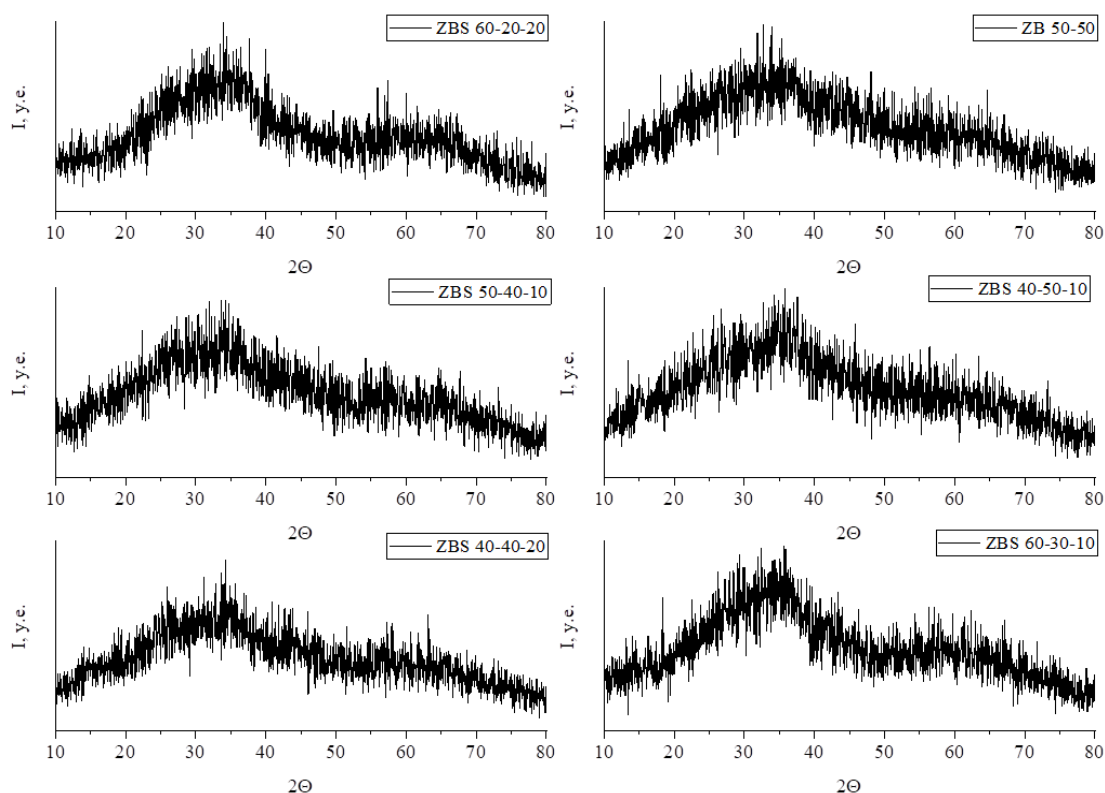


Рисунок 62 – Рентгенограммы образцов стёкол ZB и ZBS (система $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) после термообработки при 650 °C в течении 2 часов, которые не демонстрировали кристаллизации.

Кристаллизацию ZBS стёкол оценивали визуально и методом РФА, полученные рентгенограммы приведены на рисунках 62–63: на рисунке 62 приведены рентгенограммы стёкол, не демонстрирующих кристаллизации; На рисунке 63 приведены рентгенограммы закристаллизованных стёкол.

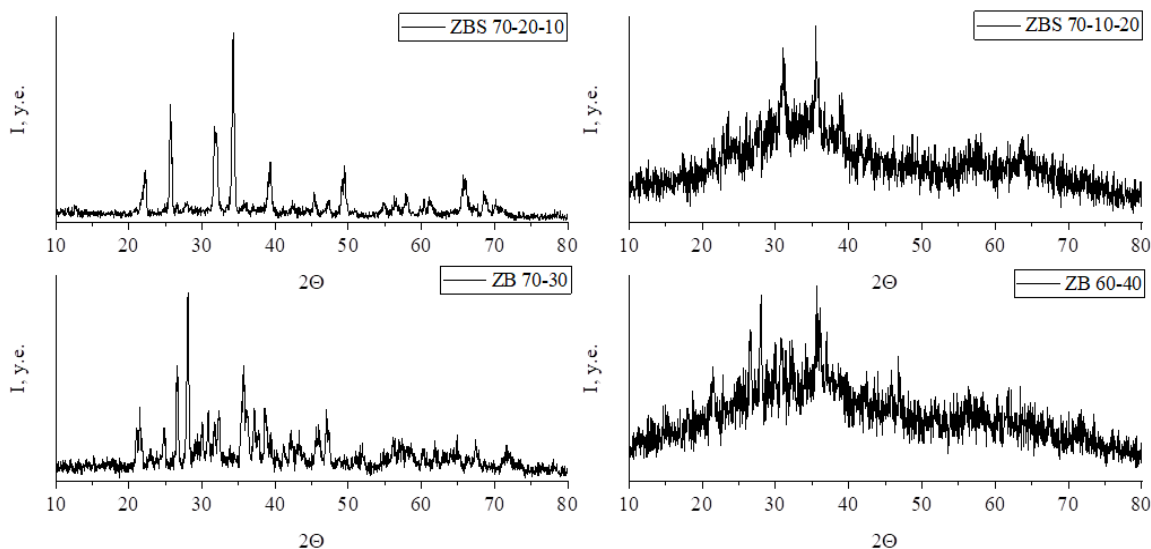


Рисунок 63 – Рентгенограммы образцов стёкол ZB и ZBS (система $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) после термообработки при $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 часов, которые показали наличие кристаллической фазы.

Анализ рентгенограмм закристаллизованных стёкол приведён в таблице 19. Данные РФА закристаллизованных стёкол показали, что склонность к кристаллизации зависит от химического состава, а именно, от соотношения модификатора (ZnO) и стеклообразователей (B_2O_3 , SiO_2). Для данной системы (таблица 19, рисунок 62 – 67) установлено, что устойчивую кристаллизацию наблюдали при соотношении ZnO и стеклообразователей 70:30 масс. % (образцы: ZB 70-30; ZBS 70-20-10; ZBS 70-10-20). При соотношении 60:40 масс% кристаллизацию наблюдали только для образца ZB 60-40, тогда как в образцах ZBS 60-30-10 и ZBS 60-20-20 кристаллическая фаза не была обнаружена. Образцы ZB 50-50 и ZBS 50-40-10 плавилась без кристаллизации так же, как и образцы ZBS 40-50-10 и ZBS 40-40-20.

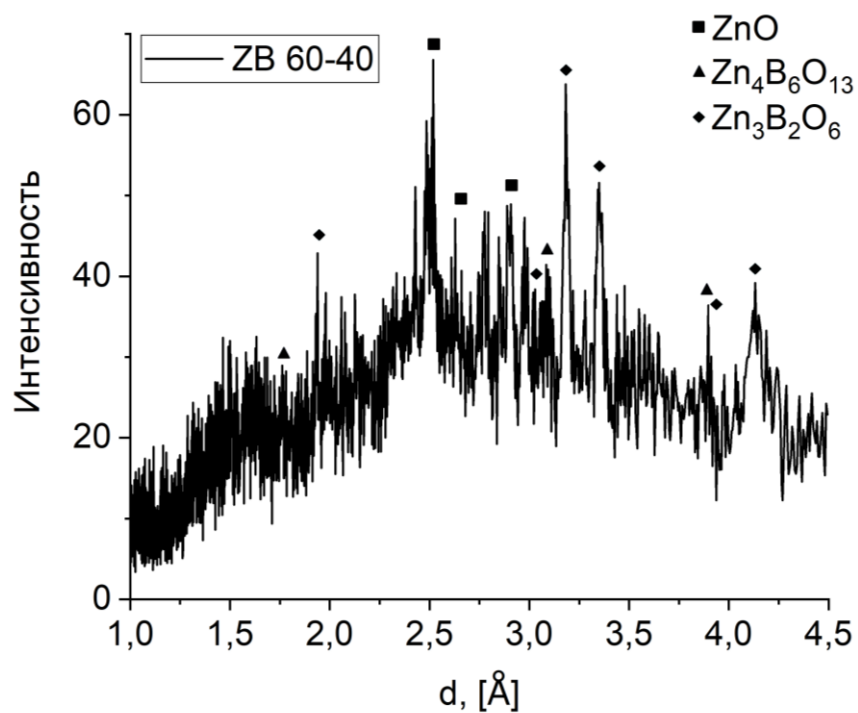


Рисунок 64 – Рентгенограмма образца ZB 60-40 после термообработки 650 °С в течение 2 часов.

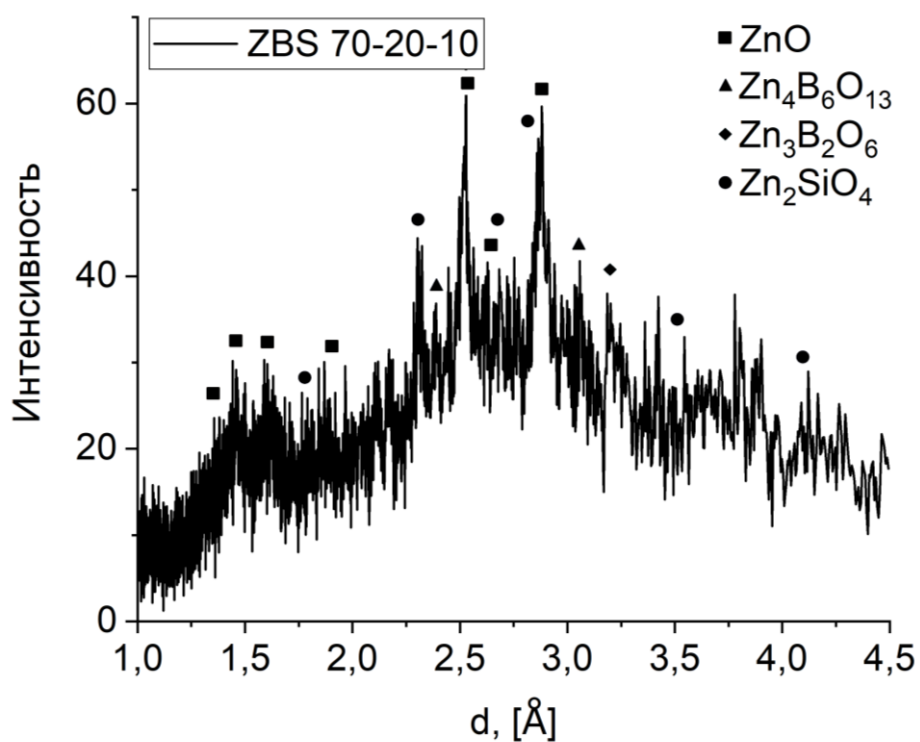


Рисунок 65 – Рентгенограмма образца ZBS 70-20-10 после термообработки 650 °С в течение 2 часов.

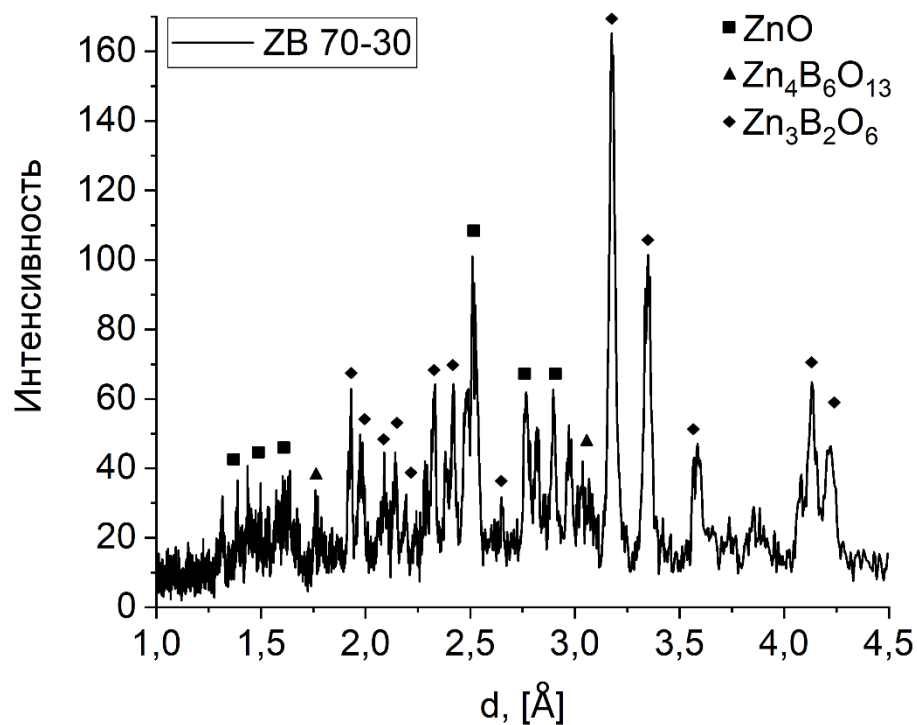


Рисунок 66 – Рентгенограмма образца ZB 70-30 после термообработки 650 °С в течение 2 часов.

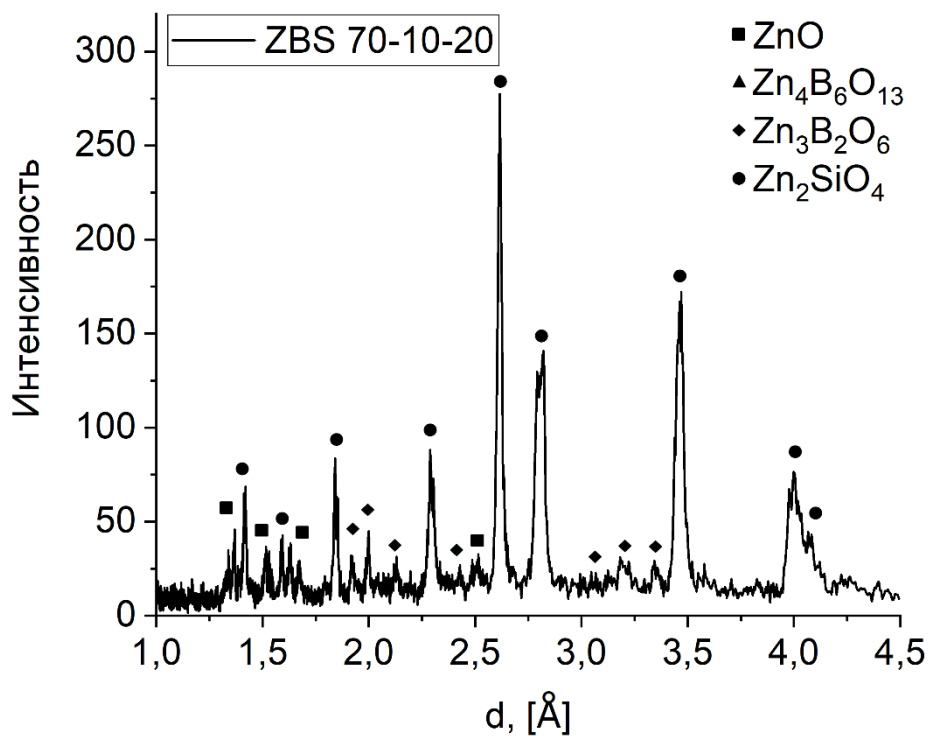


Рисунок 67 – Рентгенограмма образца ZBS 70-10-20 после термообработки 650 °С в течение 2 часов.

На основании рентгенограмм проведены идентификация кристаллизующихся фаз в ZBS стёклах, результаты которой приведены на рисунках 64 – 67 и в таблице 20. Установлено наличие кристаллических фаз Zn_2SiO_4 , ZnO, $Zn_4B_6O_{13}$ и $Zn_3B_2O_6$.

Таблица 20 – Кристаллизация, кристаллизующиеся фазы в образцах стёкол ZB и ZBS после термообработки при 650 °С в течение 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	$Zn_3B_2O_6$; ZnO	$Zn_4B_6O_{13}$	-
ZBS 60-10-30	60	30	10	Аморфное		
ZBS 60-20-20	60	20	20	Аморфное		
ZB 70-30	70	30	0	$Zn_3B_2O_6$; ZnO	-	$Zn_4B_6O_{13}$
ZBS 70-20-10	70	20	10	ZnO; Zn_2SiO_4	$Zn_3B_2O_6$	$Zn_4B_6O_{13}$
ZBS 70-10-20	70	10	20	Zn_2SiO_4	$Zn_3B_2O_6$	ZnO

В системе ZnO-B₂O₃-SiO₂ возможна кристаллизация силиката и различных боратов цинка. Данные РФА исследуемых образцов стёкол ZB и ZBS показали, что основными кристаллизующимися фазами в стёклах рассматриваемой области являются: Zn_2SiO_4 , ZnO, $Zn_4B_6O_{13}$ и $Zn_3B_2O_6$. Zn_2SiO_4 не имеет ярко выраженных полиморфных модификаций, а Zn²⁺ находится в тетраэдрически координированном состоянии, что позволяет замещать его на ионы кобальта тетраэдрически координированном состоянии.

Поскольку в составе ZBS 70-10-20 происходит кристаллизация Zn_2SiO_4 как основной фазы, данный и близкие к нему составы привлекательны для

получения стёкол и стеклокерамики, содержащей кобальт в тетраэдрически координированном состоянии.

Для установления структурных особенностей стёкол и стеклокерамики в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ исследованы ИК спектры в диапазоне 400 – 2000 см^{-1} 10 термообработанных (650 °С, 2 часа) образцов (рисунок 68 – 69).

В результате анализа ИК спектров полосы поглощения были отнесены к колебаниям группировок $[\text{ZnO}_4]$, $[\text{SiO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$. Согласно данным [117, 118] полосы поглощения в диапазоне 560-577 см^{-1} и 460 см^{-1} соответствует колебаниям тетраэдров $[\text{ZnO}_4]$; полоса 622 см^{-1} – ассиметричным колебаниям тетраэдров $[\text{ZnO}_4]$ (рисунок 68 – 69). Данные полосы поглощения присутствуют на всех полученных спектрах стёкол, поскольку ZnO является компонентом всех составов. Интенсивность данных полос связана с двумя факторами: концентрацией оксида цинка и степенью кристаллизации, которая зависит от состава исследуемого стекла. Установлено, что для состава ZBS 70-10-20 интенсивность данных полос наибольшая за счёт кристаллизации Zn_2SiO_4 . Для сравнения приведён ИК спектр кристаллического Zn_2SiO_4 (рисунок 69).

Полосу поглощения 600-800 см^{-1} следует отнести (согласно [73, 117, 118]) к деформационным колебаниям В-О-В в группе $[\text{BO}_3]$. Данная полоса наиболее выражена для составов с высоким содержанием оксида бора, который в большей части составов данных стёкол формирует группы $[\text{BO}_3]$.

В исследуемых ИК спектрах полосу поглощения в диапазоне 704-820 см^{-1} , в соответствии с данным [117], даёт симметричное растяжение Si-O-Si. Ассиметричные колебания связей Si-O в группах $[\text{SiO}_4]$ обуславливает наличие полос 892, 937, 976 см^{-1} [117]. Ассиметричное растяжение Si-O-Si формирует полосу поглощения в области 1188 см^{-1} . Наиболее интенсивным поглощением в перечисленных областях обладают составы, которые демонстрируют кристаллизацию Zn_2SiO_4 , например, ZBS 70-10-20 и ZBS 70-20-10. Некоторые составы, исследованные в данной работе, не содержат SiO_2 , для них полосы в данных диапазонах связаны с наличием $[\text{BO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$.

В области 1020 см^{-1} располагается полоса поглощения, связанная с растяжением связей тетраэдра $[\text{BO}_4]$ [73]. Растяжение связи В–О тетраэдрических $[\text{BO}_4]$ даёт полосу поглощения $800\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ [118]; асимметричное валентное колебание полосы В–О тригональных групп $[\text{BO}_3]$ – $1200\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ [118]. По данным [73] в диапазоне $1200\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ находится пик валентных колебаний В–О $[\text{BO}_3]$, а 1280 см^{-1} – это асимметричное растяжение В–О той же группы. Для образцов, которые показывают кристаллизацию бората цинка $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$, таких как ZB 60-40, ZB 70-30 и ZBS 70-10-20, характерно наличие полос, связанных с $[\text{BO}_4]$.

Составы, находящиеся в области кристаллизации Zn_2SiO_4 , показывают наиболее выраженные полосы, связанные с группами $[\text{ZnO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$, даже если методом РФА не удаётся установить кристаллизацию.

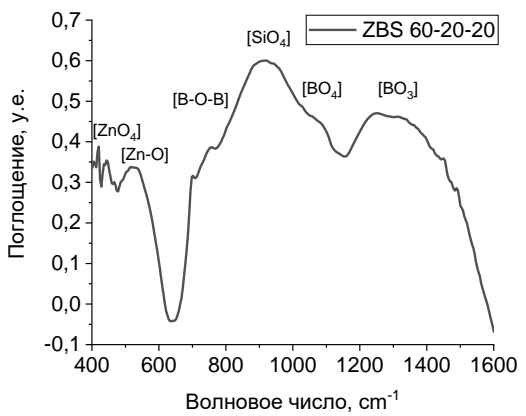
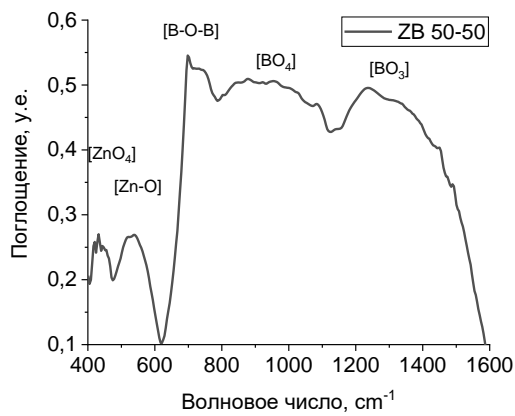
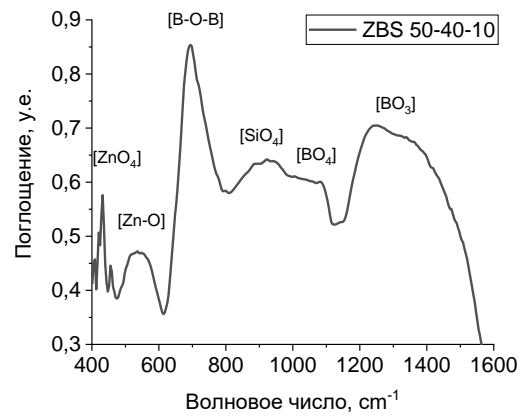
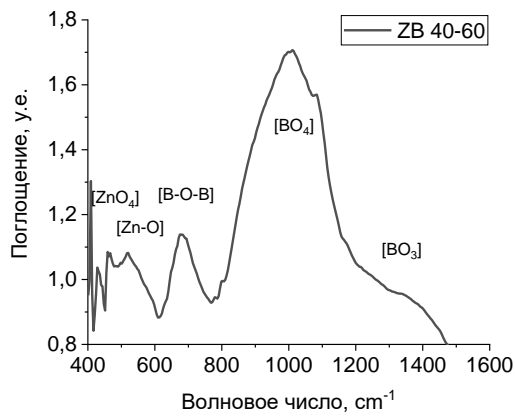
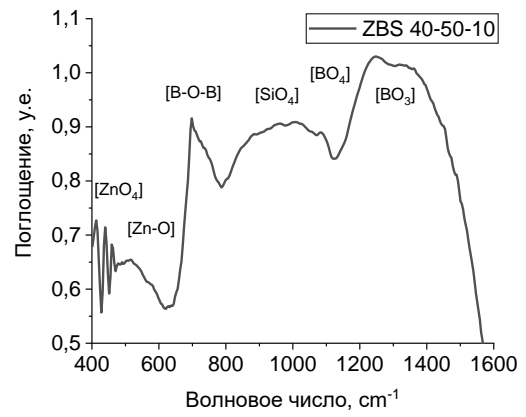
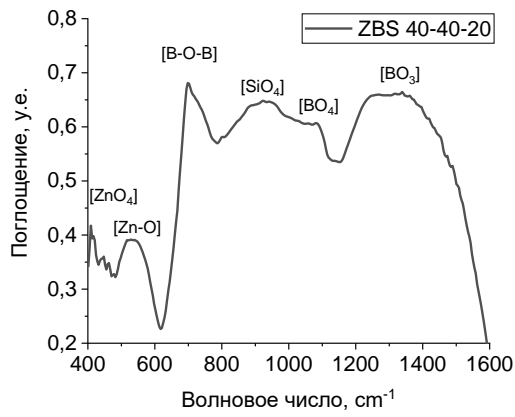


Рисунок 68 – ИК-спектры ZBS стёкол после термообработки при 650 °С в течение 2 часов.

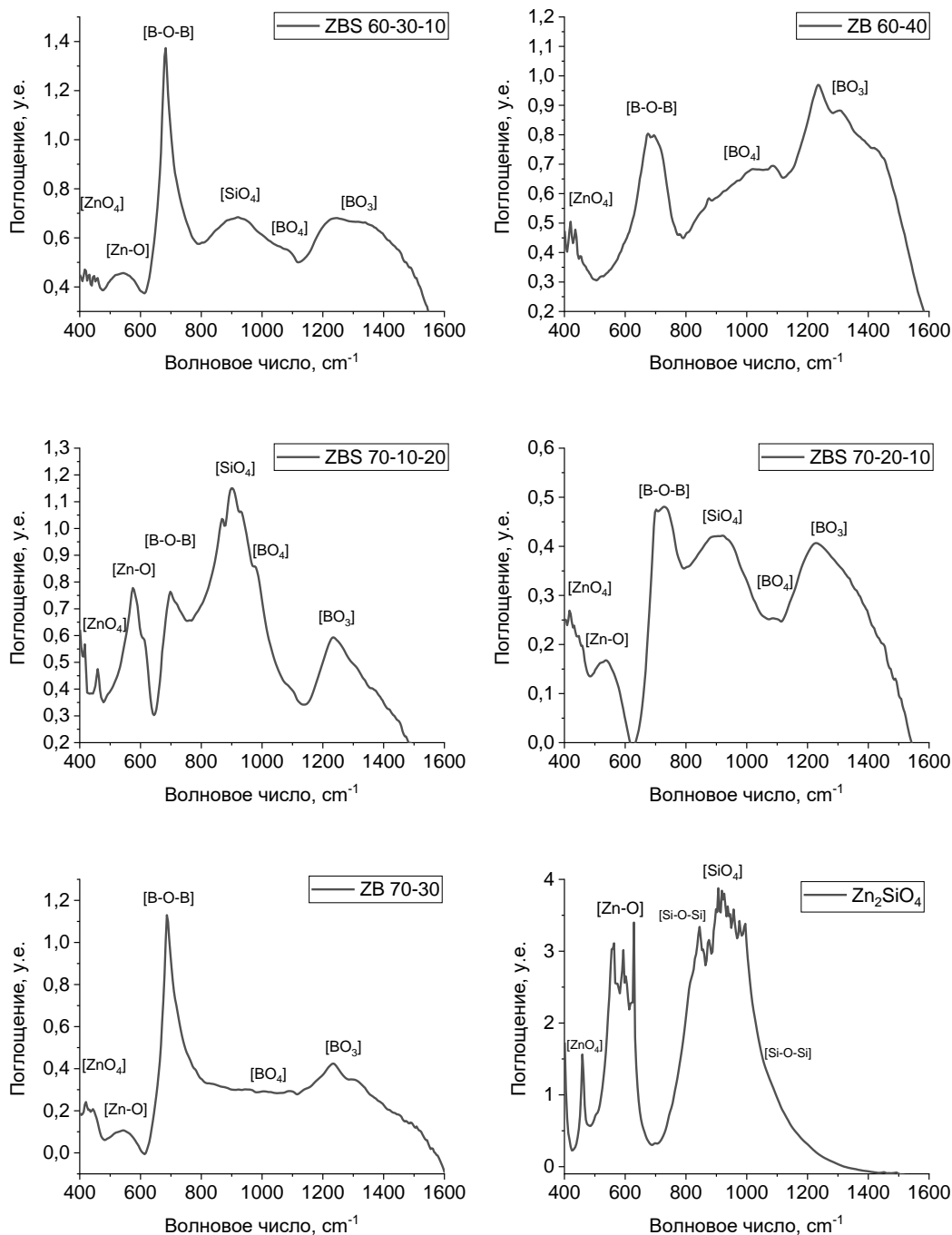


Рисунок 69 – ИК-спектр ZB и ZBS стёкол после термообработки при 650 °С в течение 2 часов.

Стёкла, находящиеся по диаграмме состояния в области кристаллизации боратов цинка $Zn_4B_6O_{13}$ и $Zn_3B_2O_6$ содержат полосы поглощения, относящиеся к колебаниям групп $[ZnO_4]$, $[SiO_4]$ и $[BO_3]$. Группы $[BO_4]$ в исследованных образцах стекла не дают интенсивных полос поглощения, кроме состава ZB 60-40.

Проведено сравнение ИК спектров до и после термообработки при 650 °С в течение 2 часов для состава ZBS 70-10-20, которые представлены на рисунке 70. При термообработке происходят существенные изменения вида полос поглощения, однако, основные полосы, характеризующие наличие группировок $[ZnO_4]$ и $[SiO_4]$, присутствуют на спектрах обоих образцов и их интенсивность существенна.

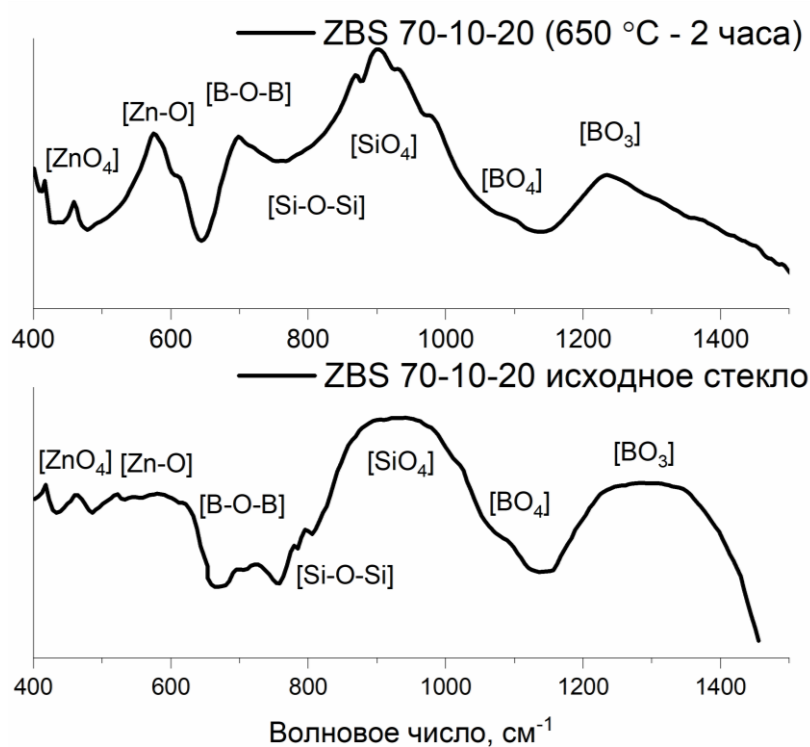


Рисунок 70 – Сопоставление ИК спектров образцов ZBS 70-10-20 до и после термообработки при 650 °С в течение 2 часов.

Это показывает, что данные группы $[ZnO_4]$ и $[SiO_4]$ присутствуют в структуре стекла сразу после его получения, что объясняет так же и присутствие групп $[CoO_4]$, наличие которых подтверждено анализом спектров в видимой и ближней ИК области.

6.2. Исследование температурно-временных условий кристаллизации стёкол системы $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

В данной работе была поставлена цель получения стёкол и стеклокристаллических материалов, близких по составу к ортосиликату цинка, для изучения температурно-временных условий кристаллизации был выбран состав ZBS 65-15-20, расположенный по диаграмме состояния между ZBS 70-10-20 и ZBS 60-20-20. Состав ZBS 70-10-20 демонстрирует склонность к кристаллизации с основной фазой Zn_2SiO_4 , а ZBS 60-20-20 является составом с хорошими технологическими характеристиками, вырабатывался на металлическую поверхность без растрескивания, не содержал пороков стекла. В частности, данный состав не показывал признаков кристаллизации поверхности, свилей или ликвации, которые присутствовали в некоторых образцах исследуемого стекла в системе $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, в областях кристаллизации ZnO и Zn_2SiO_4 , а также в области несмешивающихся жидкостей. Состав ZBS 65-15-20 вырабатывался без растрескивания, не содержал пороков стекла и проявлял склонность к объёмной кристаллизации.

Кристаллизация стекла ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO) была исследована методом РФА в диапазоне условий термообработки при 560 – 640 °C в течении 8 часов (рисунок 71). Показано что кристаллизующейся фазой для ZBS 65-15-20 при термообработке в данном диапазоне условий является Zn_2SiO_4 .

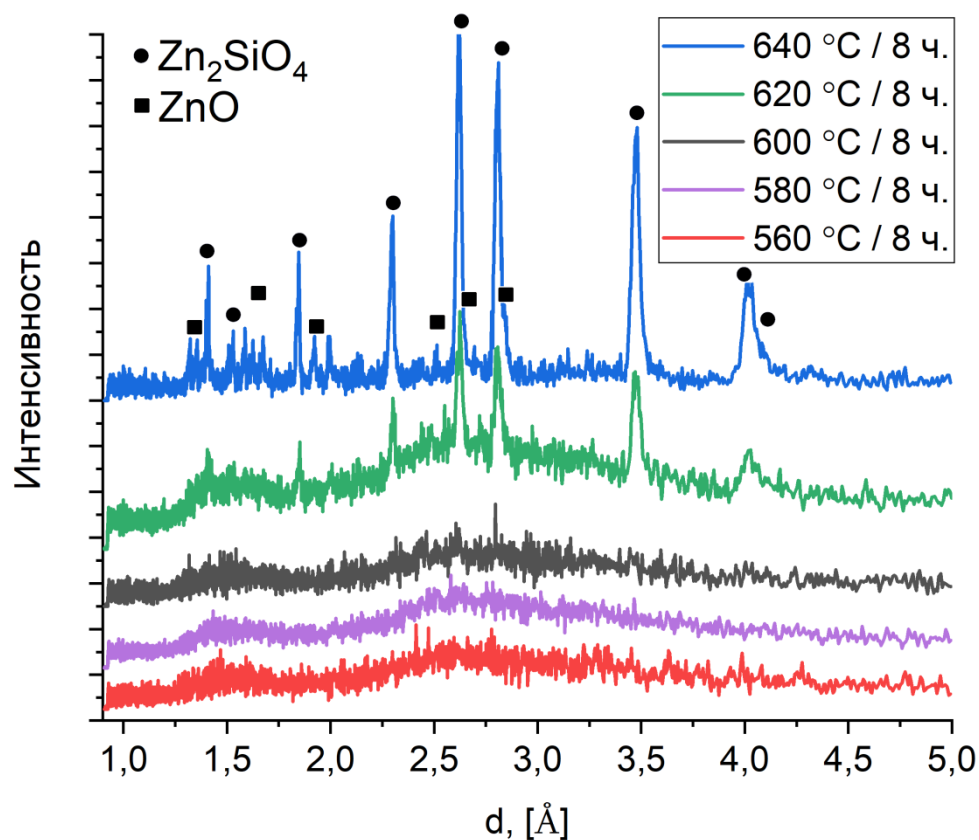


Рисунок 71 – Дифрактограммы образцов стекла ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO), подвергнутых термообработке при 560 – 640 °С в течении 8 часов.

Получение прозрачного стеклокристаллического материала по стекольной технологии предполагает термообработку выбранного состава стекла (ZBS 65-15-20) в условиях, при которых размер образующихся кристаллов и их количество, обеспечивают необходимые свойства материала (в данном случае – поглощение в ближней ИК области) без потерь, вызванных снижением прозрачности материала.

Для выбора температурно-временных условий термообработки был получен ряд образцов стекла выбранного состава (ZBS 65-15-20) содержащего 0,02 моль % оксида кобальта (CoO). Образцы стекла данного состава получали методом закалки расплава, отжигали при температуре 500 °С в течение 2 часов, при этом сохранялись термические напряжения, наблюдаемые в поляризованном свете, которые, однако не приводили к

растрескиванию образцов. Данная методика применялась для формирования наиболее наглядного распределения неоднородностей и термических напряжений в стёклах после их термообработки в градиентной печи.

Один из образцов стекла был помещён в градиентную печь на 8 часов для получения информации об изменениях, происходящих при термообработке и подтверждения характеристических температур, полученных ранее из результатов ДСК (рисунок 72).

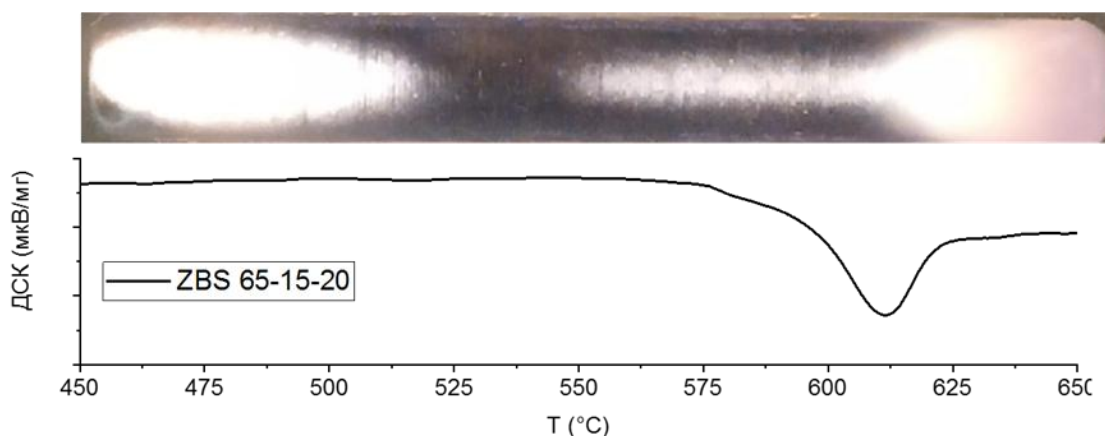


Рисунок 72 – Стекло ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO) в поляризованном свете (ПКС-250М) после термообработки в градиентной печи в течение 8 часов и фрагмент кривой ДСК для данного состава.

Стекло, подвергнутое термообработке при условиях, показанных на рисунке 72, было исследовано с помощью полярископ-поляриметра ПКС-250М. На рисунках 72 и 73 заметна область, содержащая термические напряжения до 530 °С. В диапазоне 530 – 550 °С термические напряжения отсутствуют, поскольку в данном диапазоне располагается интервал от нижней температуры отжига до T_g . В интервале температур от 550 до 605 °С наблюдается микрокристаллизация, область 605 – 615 °С показывает, как разращивание кристаллов с частичной потерей прозрачности, так и микрокристаллизацию. При температурах от 615 °С до 650 °С (конец образца) располагается область полностью закристаллизованного стекла.

Данный опыт показывает начало температурного интервала контролируемой кристаллизации, температуры снятия термических напряжений и объёмной кристаллизации.

В разделе 3.3. были представлены результаты ДСК, согласно которым для данного состава (ZBS 65-15-20) максимум скорости роста числа зародышей расположен на температуре 610 °С (эндоэффект после температуры стеклования). Следует отметить, что термообработка в предкристаллизационный период также оказывает существенное влияние на свойства стекла.

Термообработка образцов стекла при температуре 570 °С (температура в области T_d) при различных временах выдержки (1 – 5 часов) и последующая термообработка в градиентной печи показывает смещение характеристических температур исследуемого стекла (рисунок 73).

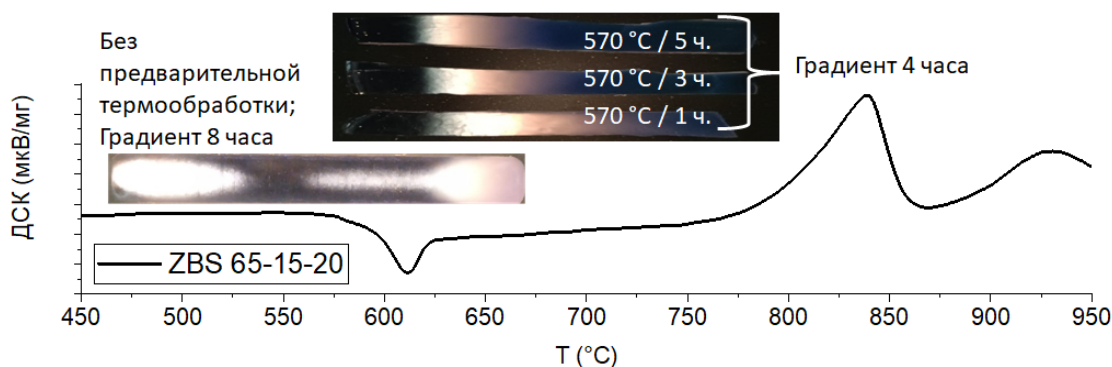


Рисунок 73 – Влияние термообработки в предкристаллизационный период на кристаллизационную способность стекла состава ZBS 65-15-20 легированного 0,02 моль % CoO .

Температурная обработка образцов ZBS 65-15-20 легированного 0,02 моль % CoO при 625, 650 и 675 °С в течении 1, 3 и 6 часов для каждой температуры позволила установить, что термообработка без потери прозрачности образцов протекает при условиях до 625 °С (3 часа) (рисунок

74). Образцы, термообработанные при большей температуре и более длительной выдержке становились частично непрозрачными.

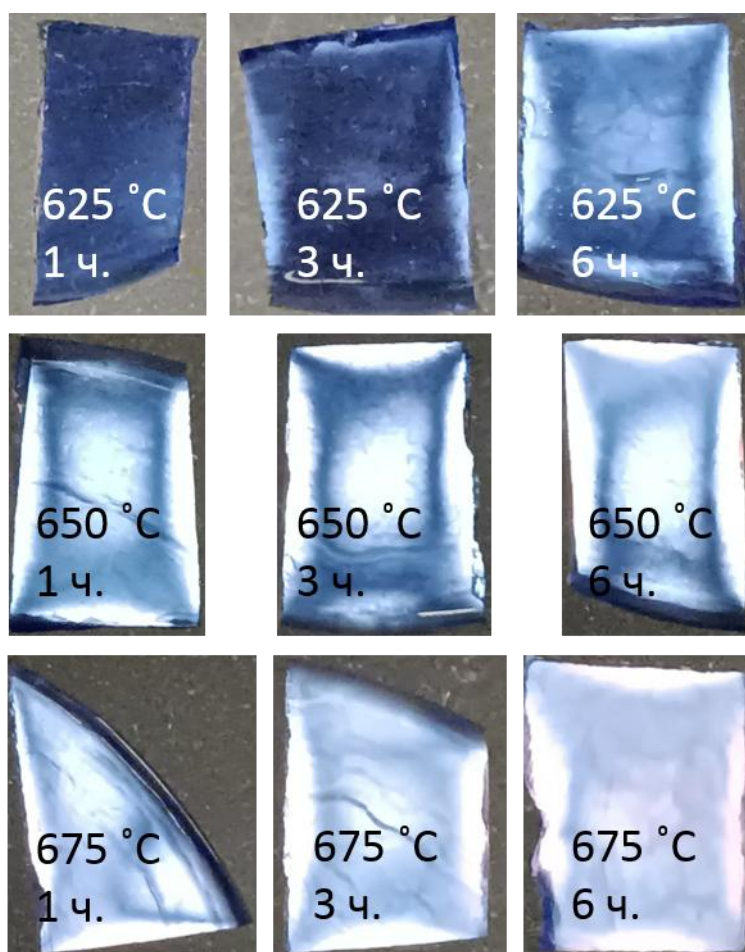


Рисунок 74 – Образцы стёкол после термообработки в различных температурно-временных условиях.

6.3. Исследование влияния кристаллизации на спектральные характеристики в видимой и ИК области (1,3 – 1,7 мкм)

С целью выявления влияния термообработки на координационное состояние ионов кобальта и перспективность применения стеклокристаллических материалов на основе ZBS стёкол в качестве модуляторов добротности были исследованы спектральные характеристики термообработанных прозрачных образцов стекла состава ZBS 65-15-20, легированного 0,02 моль % CoO .

Поскольку известно, что при кристаллизации стёкол данного состава в качестве основной кристаллической фазы выделяется Zn_2SiO_4 , при легировании которого атомы кобальта занимают тетраэдрически координированное состояние, в зависимости от степени кристаллизации наблюдается изменение интенсивности полос поглощения, соответствующих $IVCo^{2+}$.

В исходном стекле легированном кобальтом полосы поглощения обусловлены смесью искажённых тетраэдрических и октаэдрических группировок $[CoO_4]$ и $[CoO_6]$. С ростом доли кристаллической фазы преобладают группировки $[CoO_4]$, о чём свидетельствует изменение площади полос поглощения, особенно в ближней ИК области (рисунок 75). В видимой области расположены пять полос поглощения, и оценить их интенсивность довольно трудно.

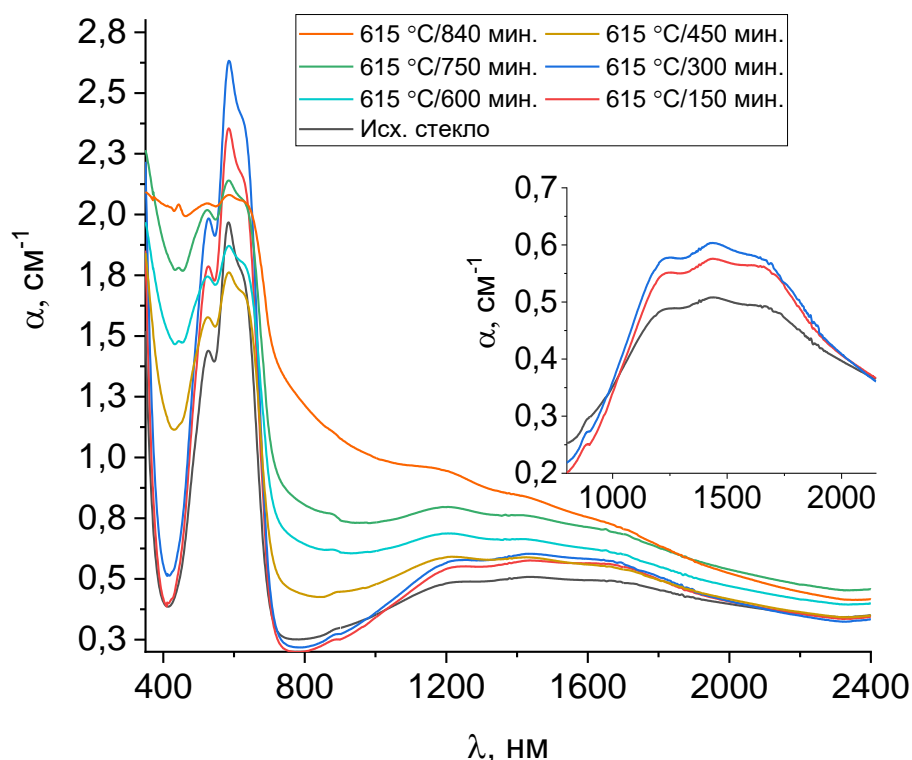


Рисунок 75 – Спектры поглощения стекла состава ZBS 65-15-20, легированного CoO (0,02 моль %), исходного и после термообработки при температуре $615\text{ }^{\circ}C$ в течение 0 – 840 мин.

Исследование влияния кристаллизации на спектральные характеристики в ближней ИК области в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм проводили для стекла состава ZBS 65-15-20 (0,02 моль % CoO) при термообработке 615 °С в течение 0 – 840 минут. Установлено, что при термообработке 615 °С в течение 150 – 300 минут интенсивность полосы поглощения, которая относится к электронному переходу ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$, возрастает (рисунок 76). 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.

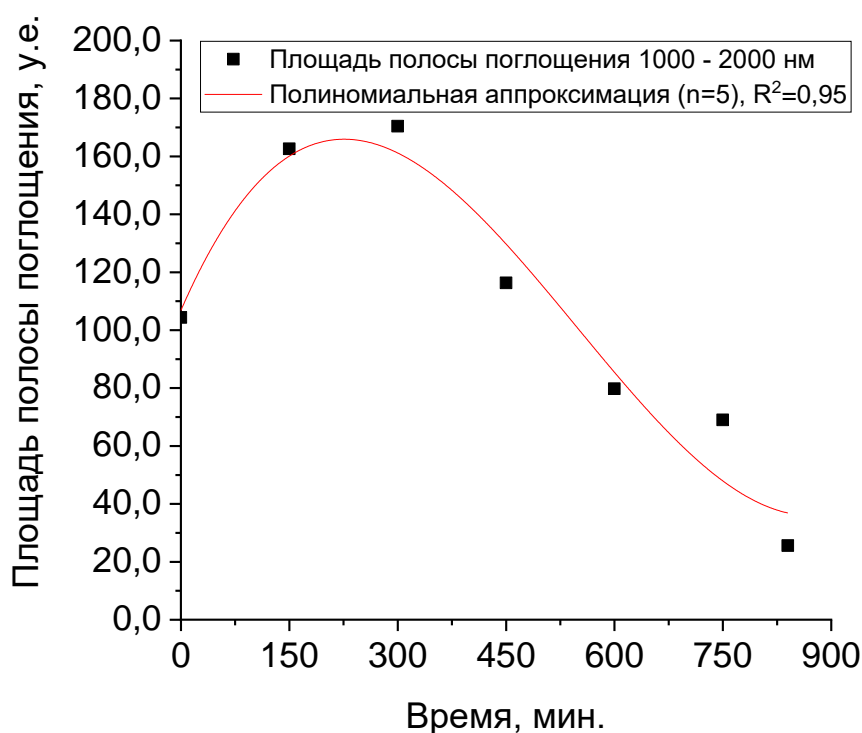


Рисунок 76 – Зависимость площади полосы поглощения в ближней ИК области, отнесённой к переходу ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ для состава ZBS 65-15-20, легированного CoO (0,02 моль %), при температуре 615 °С от времени термообработки (0 – 840 мин).

При термообработке при 615 °С в течение 450 – 840 мин наблюдается увеличение уровня фона и относительное уменьшение площади полос поглощения, что связано с потерей прозрачности стекла (рисунок 76).

Поскольку потеря прозрачности понижает уровень сигнала – интенсивность полос поглощения на спектрах так же падает. Это не означает, что доля тетраэдрически координированного кобальта уменьшается с временем выдержки.

С целью оценки функциональных свойств разработанных ZBS стёкол проведено сравнение спектров поглощения монокристалла $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$, стеклокерамики MAS:Co^{2+} [116], применяемых в настоящее время насыщающихся поглотителей, и составов ZB 40-60, ZBS 70-10-20 и ZBS 65-15-20, легированных 0,02 моль % CoO (рисунок 77). Показано, что интенсивность поглощения образцов составов, расположенных в области кристаллизации Zn_2SiO_4 , сопоставима с применяемыми материалами.

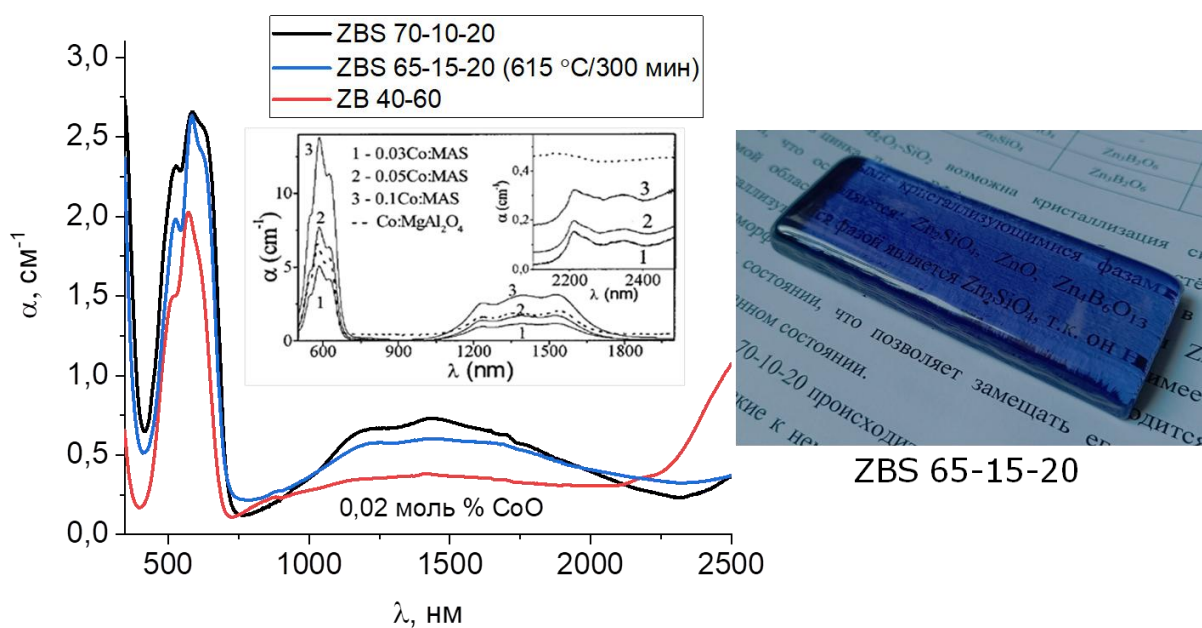


Рисунок 77 – Сравнение спектров стеклокерамики и монокристалла $\text{Co:MgAl}_2\text{O}_4$, [116] и образцов легированных 0,02 моль % CoO стекла ZBS 70-10-20, ZB 40-60 и термообработанного (615 °C / 300 мин) образца ZBS 65-15-20.

Благодаря наличию поглощения в данной области исследуемые кобальтсодержащие ZBS стёкла и стеклокристаллические материалы могут

применяться в качестве ПМД для лазеров, работающих в диапазоне 1,3 – 1,7 мкм.

В предыдущих разделах данной работы показано, что, варьируя состав стекла в данной системе ($\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) возможно получение интенсивного поглощения в ИК области, сравнимого с стеклокристаллическими материалами и монокристаллами, не прибегая к ситаллизации образцов.

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.

1. Впервые получены легированные кобальтом стёкла в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂:Co²⁺ (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 ZnO-B₂O₃-SiO₂:Co²⁺.

2. Исследовано фазообразование при термообработке ZBS стёкол, установлены основные кристаллизующиеся фазы: Zn₂SiO₄, ZnO, Zn₄B₆O₁₃ и Zn₃B₂O₆, имеющие тетраэдрически координированные структурные группировки [ZnO₄], способствующие формированию [CoO₄].

3. Показана взаимосвязь состава, областей кристаллизации и спектральных характеристик (положение и интенсивность полос поглощения ^{IV}Co²⁺) легированных кобальтом ZBS стёкол.

4. Впервые установлено влияние состава, областей кристаллизации на оптические характеристики легированных кобальтом ZBS стёкол: положение и интенсивность полос поглощения ^{IV}Co²⁺ (⁴A₂(⁴F)→⁴T₁(⁴P) и ⁴A₂(⁴F)→⁴T₁(⁴F)); напряженность кристаллического поля 10Dq, параметр Рака В; ширину оптической запрещённой зоны. Показано, что с приближением к полям кристаллизации Zn₂SiO₄ и ZnO параметр 10Dq возрастает от 3295 до 3349 см⁻¹; параметр Рака (В) 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/SiO₂. ТКЛР (200 – 500 °С) варьируется от 0,60·10⁻⁶ до 3,06·10⁻⁶ °С⁻¹ с преимущественным влиянием В₂O₃. Плотность (2,91 – 4,05

г/см³) определяется составом и полями кристаллизации. Микротвердость составляет 646 – 709 кг×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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monoblock laser for a low-cost, eyesafe, microlaser range finder / J. E. Nettleton, B. W. Schilling, D. N. Barr, J. S. Lei // *Applied Optics*. – 2000. – Vol. 39. – № 15. – P. 2428.
2. Pulsed laser surface fragmentation and mid-infrared laser spectroscopy for remote detection of explosives / C. Bauer, P. Geiser, J. Burgmeier [et al.] // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2006. – Vol. 85. – № 2-3. – P. 251-256.
3. Potentials and limits of mid-infrared laser spectroscopy for the detection of explosives / C. Bauer, A. K. Sharma, U. Willer [et al.] // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2008. – Vol. 92. – № 3 SPECIAL ISSUE. – P. 327-333.
4. Eyesafe pulsed microchip laser using semiconductor saturable absorber mirrors / R. Fluck, R. Häring, R. Paschotta [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 72. – № 25. – P. 3273-3275.
5. Diode-pumped erbium-ytterbium-glass laser passively Q-switched with a PbS semiconductor quantum-dot doped glass / J. F. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem [et al.] // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2001. – Vol. 72. – № 3. – P. 175-178.
6. Accurate method for the measurement of absorption cross sections of solid-state saturable absorbers / V. G. Shcherbitsky, S. Girard, M. Fromager [et al.] // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2002. – Vol. 74. – № 4-5. – P. 367-374.
7. Nettleton J. E. et al. Monoblock laser for a low-cost, eyesafe, microlaser range finder // *Applied Optics*. – 2000. – T. 39. – №. 15. – С. 2428-2432.
8. Increasing output energy from a passively Q-switched Englass laser / R. Rabinovici, A. A. Ishaaya, I. Peer [et al.] // *Applied Optics*. – 2007. – Vol. 46. – № 30. – P. 7426-7431.
9. Излучатель на эрбиевом стекле с поперечной полупроводниковой накачкой и пассивной модуляцией добротности / Быков В. Н. [и др.] // *Квантовая электроника*. – 2008. – Т. 38. – №. 3. – С. 209-212.

10. Erbium-glass slab laser with transverse diode pumping / G. I. Ryabtsev, M. V. Bogdanovich, A. I. Enzhievskii [et al.] // Journal of Optical Technology. – 2008. – Vol. 75. – № 11. – P. 704.
11. Optimized diode-pumped passive Q-switched ytterbium-erbium glass laser / G. I. Ryabtsev, T. V. Bezyazychnaya, M. V. Bogdanovich [et al.] // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2012. – Vol. 108. – № 2. – P. 283-288.
12. Smith G. F. The Early Laser Years at Hughes Aircraft Company / G. F. Smith // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1984. – Vol. 20. – № 6. – P. 577-584.
13. Malyarevich A. M. Nonlinear bleachable media for the near IR range based on lead chalcogenide quantum dots (review) / A. M. Malyarevich, K. V. Yumashev // Journal of Applied Spectroscopy. – 2007. – Vol. 74. – № 6. – P. 773-801.
14. Stepanov A. I., Nikitichev A. A., Iskandarov M. O. Solid state diode-pumped eye-safe lasers in remote sensing and ecological monitoring systems //Seventh International Symposium on Laser Metrology Applied to Science, Industry, and Everyday Life. – SPIE, 2002. – Vol. 4900. – P. 1085-1089.
15. Ma Y. et al. A thermally-insensitive passively Q-switched Cr⁴⁺:YAG/Nd: YAG laser //Optics & Laser Technology. – 2011. – T. 43. – №. 8. – С. 1491-1494.
16. V: YAG saturable absorber for flash-lamp and diode-pumped solid state lasers / J. Sulc [et al.] // Solid State Lasers and Amplifiers. 2004. V. 5460. P. 292-302.
17. Anisotropy of nonlinear absorption in Co²⁺:MgAl₂O₄ crystal / Y. V. Volk, A. M. Malyarevich, K. V. Yumashev [et al.] // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2007. – Vol. 88. – № 3. – P. 443-447.
18. Воронов А. А., [и др.] Пассивная модуляция добротности резонатора Ег:УАС-лазера с диодной накачкой с помощью затвора на основе кристалла Fe²⁺:ZnSe // Тез. Докл. Краткие сообщения по физике, М. ФИАН, 2010. Т. 37. № 6. С. 169-172.

19. LD-pumped passively Q-switched Nd:YVO₄/YVO₄ laser with an Nd³⁺:Cr⁴⁺:YAG saturable absorber / J. An, S. Zhao, G. Li [et al.] // Laser Physics. – 2008. – Vol. 18. – № 11. – P. 1312-1315.
20. Denker B. I. et al. New methods of erbium glass-laser passive q-switching //kvantovaya elektronika. – 1990. – T. 17. – №. 8. – C. 959-959.
21. Hercher M. An Analysis of Saturable Absorbers / M. Hercher // Applied Optics. – 1967. – Vol. 6. – № 5. – P. 947.
22. Chen Y. F. Analytical model for design criteria of passively Q-switched lasers / Y. F. Chen, Y. P. Lan, H. L. Chang // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 2001. – Vol. 37. – № 3. – P. 462-468.
23. Nonlinear spectroscopy and passive Q-switching operation of a Co²⁺:LaMgAl₁₁O₁₉ crystal / K. V. Yumashev, I. A. Denisov, N. N. Posnov [et al.] // Journal of the Optical Society of America B. – 1999. – Vol. 16. – № 12. – P. 2189.
24. Vaziri M. R. R. Z-scan theory for nonlocal nonlinear media with simultaneous nonlinear refraction and nonlinear absorption / M. R. R. Vaziri // Applied Optics. – 2013. – Vol. 52. – № 20. – P. 4843-4848.
25. Dymshits O. et al. Transparent glass-ceramics based on Co²⁺-doped γ -Ga_xAl_{2-x}O₃ spinel nanocrystals for passive Q-switching of Er lasers //Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 234. – P. 117993.
26. Cascaded nonlinear absorption of laser pulse energy in femtosecond microfabrication. Experiment, numerics, and theory / A. G. Okhrimchuk, V. Mezentsev, H. Schmitz [et al.] // Optics InfoBase Conference Papers. – 2009. – № January 2015. – P. 278-282.
27. Kaminskii A. A. Laser crystals and ceramics: Recent advances / A. A. Kaminskii // Laser and Photonics Reviews. – 2007. – Vol. 1. – № 2. – P. 93-177.
28. Formation and passive Q-switch performance of glass-ceramics containing Co²⁺-doped spinel nanocrystals / O. Dymshits, A. Shashkin, A. Zhilin [et al.] // Advanced Materials Research. – 2008. – Vols. 39-40. – P. 219-224.
29. Malyarevich A. M. Saturable absorbers based on tetrahedrally

coordinated transition-metal ions in crystals (Review) / A. M. Malyarevich, K. V. Yumashev // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2009. – Vol. 76. – № 1. – P. 1-43.

30. Characterization, optical and luminescence features of cobalt ions in multi-component $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass ceramics / C. Tirupataiah, A. Suneel Kumar, T. Narendrudu [et al.] // *Optical Materials*. – 2019. – Vol. 88. – № September 2018. – P. 289-298.

31. Terczynska-Madej A. The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions / A. Terczynska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Laczka // *Optical Materials*. – 2010. – Vol. 32. – № 11. – P. 1456-1462.

32. Stimulated emission of Co^{2+} -doped glass-ceramics / Y. V. Volk, A. M. Malyarevich, K. V. Yumashev [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353. – № 24-25. – P. 2408-2414.

33. Development and characterization of Yb-Er laser glass for high average power laser diode pumping / G. Karlsson, F. Laurell, J. Tellefsen [et al.] // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2002. – Vol. 75. – № 1. – P. 41-46.

34. Häring R. et al. Passively Q-switched microchip laser at $1.5 \mu\text{m}$ // *JOSA B*. – 2001. – Vol. 18. – №. 12. – P. 1805-1812.

35. Thulasiramudu A. Optical characterization of Mn^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions doped zinc lead borate glasses / A. Thulasiramudu, S. Buddhudu // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2006. – Vol. 102. – № 2. – P. 212-227.

36. Environment of Ni, Co and Zn in low alkali borate glasses: Information from EXAFS and XANES spectra / L. Galoisy, L. Cormier, G. Calas, V. Briois // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vols. 293-295. – № 1. – P. 105-111.

37. Yoon I. Absorption spectra of transition metal ions in glasses as functions of oxygen pressure, temperature, and composition / I. Yoon. – 1977.

38. Preparation and spectroscopic properties of nanostructured glass-ceramics containing Yb^{3+} , Er^{3+} ions and Co^{2+} -doped spinel nanocrystals. Vol. 14 / L. Chen, C. Yu, L. Hu, W. Chen. – 2012.

39. Optical spectra of a LaGaO₃ crystal singly doped with chromium, vanadium and cobalt / W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, M. Berkowski // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 288. – № 1-2. – P. 262-268.

40. Structure and nonlinear optical properties of novel transparent glass-ceramics based on Co²⁺:ZnO nanocrystals / P. A. Loiko, O. S. Dymshits, V. V. Vitkin [et al.] // Laser Physics Letters. – 2016. – Vol. 13. – № 5. – P. 55803.

41. Co²⁺:LiGa₅O₈ saturable absorber passive Q switch for 1.34 μm Nd³⁺:YAlO₃ and 1.54 μm Er³⁺:Glass lasers / I. A. Denisov, M. I. Demchuk, N. V. Kuleshov, K. V. Yumashev // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77. – № 16. – P. 2455-2457.

42. Camargo M. B. et al. Co²⁺: YSGG saturable absorber Q switch for infrared erbium lasers //Optics letters. – 1995. – Vol. 20. – №. 3. – P. 339-341.

43. Passive Q-switching of a diode-pumped 1520 nm Er:Yb:YAl₃(BO₃)₄ micro-laser with a Co²⁺:Mg_{0.4}Al_{2.4}O₄ saturable absorber / Y. J. Chen, Y. F. Lin, Y. Q. Zou [et al.] // Laser Physics Letters. – 2013. – Vol. 10. – № 9. – P. 1-5.

44. Podlipensky A. V. et al. Cr²⁺: ZnSe and Co²⁺: ZnSe saturable-absorber Q switches for 1.54-μm Er: glass lasers //Optics letters. – 1999. – Vol. 24. – №. 14. – P. 960-962.

45. Co²⁺:LaMgAl₁₁O₁₉ saturable absorber Q-switch for a 1.319 μm Nd³⁺:YAG laser / H. Qi, X. Hou, Y. Li [et al.] // Optics and Laser Technology. – 2007. – Vol. 39. – № 4. – P. 724-727.

46. Preparation of transparent cobalt doped glass ceramic and application as saturable absorber Q switch for 1.54 μm Er-glass laser. Vol. 357 / C. Yu, S. Feng, L. Chen [et al.]. – 2011. – Vol. 357. – № 6. – P. 2309-2311

47. Alekseeva I. P. et al. Transparent glass–ceramics based on ZnO and ZnO: Co²⁺ nanocrystals //Journal of Optical Technology. – 2014. – Vol. 81. – №. 12. – P. 723-728.

48. Nelson C., White W. B. Transition metal ions in silicate melts. IV. Cobalt in sodium silicate and related glasses //Journal of Materials Research. –

1986. – Vol. 1. – №. 1. – P. 130-138.

49. Terczyńska-Madej A. Coordination and valence state of transition metal ions in alkali-borate glasses / A. Terczyńska-Madej, K. Cholewa-Kowalska, M. Łączka // *Optical Materials*. – 2011. – Vol. 33. – № 12. – P. 1984-1988.

50. Morshidy H. Y. Influence of cobalt ions on the structure, phonon emission, phonon absorption and ligand field of some sodium borate glasses / H. Y. Morshidy, M. S. Sadeq // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 525. – № September. – P. 119666.

51. Ardit M. Structural relaxation in tetrahedrally coordinated Co^{2+} along the gahnite-Co-aluminate spinel solid solution / M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi // *American Mineralogist*. – 2012. – Vol. 97. – № 8-9. – P. 1394-1401.

52. Blue cobalt doped-hibonite pigments prepared from industrial sludges: Formulation and characterization / A. Leite, G. Costa, W. Hajjaji [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2009. – Vol. 81. – № 3. – P. 211-217.

53. Tetrahedrally coordinated Co^{2+} in oxides and silicates: Effect of local environment on optical properties / M. Ardit, M. Dondi, G. Cruciani, C. Zanelli // *American Mineralogist*. – 2014. – Vol. 99. – № 8-9. – P. 1736-1745.

54. Brunold T. C. Absorption and luminescence spectroscopy of Zn_2SiO_4 willemite crystals doped with Co^{2+} / T. C. Brunold, H. U. Güdel, E. Cavalli // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – Vol. 252. – № 1-2. – P. 112-120.

55. Duell B. A. Hibonite Blue: A New Class of Intense Inorganic Blue Colorants / B. A. Duell, J. Li, M. A. Subramanian // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4. – № 26. – P. 22114-22118.

56. Chromium doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics - A novel saturable absorber for passively self-Q-switched one-micron solid state lasers / K. Takaichi, J. Lu, T. Murai [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*. – 2002. – Vol. 41. – № 2 A. – P. 96-98.

57. Yumashev K. V. Saturable absorber $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ crystal for Q switching of $1.34\text{-}\mu\text{m}$ $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ and $1.54\text{-}\mu\text{m}$ Er^{3+} : glass lasers // *Applied optics*. – 1999. – Vol. 38. – №. 30. – P. 6343-6346.

58. Synthesis and optical properties of Co^{2+} -doped ZnGa_2O_4 nanocrystals / X. L. Duan, D. R. Yuan, L. H. Wang [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – Vol. 296. – № 2. – P. 234-238.
59. Babu B. C. et al. Effects of Cr^{3+} addition on the structure and optical properties of $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ synthesized by sol-gel method // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – №. 1. – C. 938-946.
60. Pulsed laser output of LD-end-pumped $1.34\ \mu\text{m}$ Nd: GdVO_4 laser with Co: $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ crystal as saturable absorber / W. Ge, H. Zhang, J. Wang [et al.] // *Optics Express*. – 2005. – Vol. 13. – № 10. – P. 3883.
61. Kanai Y. Optical absorption and conduction due to Co^{2+} in ZnO crystals // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1968. – T. 24. – №. 4. – C. 956-956.
62. Chen Y. et al. Diode-pumped $1.5\text{-}1.6\ \mu\text{m}$ laser operation in Er^{3+} doped $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ microchip // *Optics Express*. – 2014. – Vol. 22. – №. 11. – P. 13969-13974.
63. Passively Q-switched $1.5\text{-}1.6\ \mu\text{m}$ Er:Yb: $\text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ laser with $\text{Co}^{2+}:\text{Mg}_{(0.4)}\text{Al}_{(2.4)}\text{O}_4$ saturable absorber. / Y. Chen, Y. Lin, Y. Zou [et al.] // *Optics express*. – 2012. – Vol. 20. – № 9. – P. 9940.
64. Gorbachenya K. N. et al. Eye-safe $1.55\ \mu\text{m}$ passively Q-switched Er, Yb: $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ diode-pumped laser // *Optics Letters*. – 2016. – Vol. 41. – №. 5. – P. 918-921.
65. Nataf L. Pressure-induced Co^{2+} photoluminescence quenching in MgAl_2O_4 / L. Nataf, F. Rodríguez, R. Valiente // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2012. – Vol. 86. – № 12. – P. 1-8.
66. Passively Q-switched resonantly pumped Er:YAG laser / M. Nemeč, H. Jelínková, J. Šulc [et al.] // *Solid State Lasers and Amplifiers IV, and High-Power Lasers*. – 2010. – Vol. 7721. – P. 772113.
67. Passive Q-switching at $1.54\ \mu\text{m}$ of an Er-Yb: $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ laser with a $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ saturable absorber / J. E. Hellström, G. Karlsson, V. Pasiskevicius [et al.] // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2005. – Vol. 81. – № 1. – P. 49-

52.

68. Ferguson J., Wood D. L., Van Uitert L. G. Crystal-Field Spectra of d 3, 7 Ions. V. Tetrahedral Co^{2+} in ZnAl_2O_4 Spinel //The Journal of Chemical Physics. – 1969. – Vol. 51. – №. 7. – P. 2904-2910.

69. Оптические свойства прозрачных кобальт-содержащих стеклокристаллических материалов магневоалюмосиликатной системы с добавкой оксида галлия для пассивных затворов / П. А. Лойко, Н. А. Скопцов, О. С. Дымшиц и др. // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – № 4. – С. 547-552.

70. Pappalardo R. Optical absorption study of co-doped oxide systems.II / R. Pappalardo, D. L. Wood, R. C. Linares // The Journal of Chemical Physics. – 1961. – Vol. 35. – № 6. – P. 2041-2059.

71. Structural state of the cobalt ion in sodium borate and sodium borosilicate glasses / A. I. Sazonov, A. Y. Kuz'min, Y. Y. Purans, S. V. Stefanovskii // Journal of Applied Spectroscopy. – 1991. – Vol. 55. – № 2. – P. 824-827.

72. Effect of cation field strength on Co^{2+} speciation in alkali-borate glasses / M. O. J. Y. Hunault, L. Galoisy, G. Lelong [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. – Vol. 451. – P. 101-110.

73. Pal M. Structural Characterization of Borate Glasses Containing Zinc and Manganese Oxides / M. Pal, B. Roy, M. Pal // Journal of Modern Physics. – 2011. – Vol. 02. – № 09. – P. 1062-1066.

74. Subbotin K. A. et al. Nano-glass–ceramics containing chromium-doped LiGaSiO_4 crystalline phases //Optical Materials. – 2010. – Vol. 32. – №. 9. – P. 896-902.

75. Spectroscopic properties of $\text{Co}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ nanocrystals in sol-gel derived glass-ceramics / X. Duan, D. Yuan, X. Cheng [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – Vol. 64. – № 6. – P. 1021-1025.

76. Nelson C., Furukawa T., White W. B. Transition metal ions in glasses: network modifiers or quasi-molecular complexes. //Materials research Bulletin. –

1983. – Vol. 18. – №. 8. – P. 959-966.

77. Saturable Absorber: Transparent Glass-Ceramics Based on Co^{2+} , Ga_2O_3 -doped ZnO Nanocrystals / V. Vitkin, P. Loiko, O. Dymshits [et al.] // 2018 International Conference Laser Optics (ICLO). – 2018. – Vol. 13. – № April. – P. 428.

78. Preparation and optical properties of Co^{2+} -doped $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics / X. Duan, D. Yuan, X. Cheng [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 453. – № 1-2. – P. 379-381.

79. Synthesis of cobalt oxide Co_3O_4 doped zinc silicate based glass-ceramic derived for LED applications / S. A. A. Wahab, K. A. Matori, S. H. A. Aziz [et al.] // Optik. – 2019. – Vol. 179. – № October 2018. – P. 919-926.

80. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. – 1983.

81. Höland W. Glass-Ceramic Technology / W. Höland, G. H. Beall. – 2012.

82. Descamps M. Scaling laws and size effects for amorphous crystallization kinetics: Constraints imposed by nucleation and growth specificities / M. Descamps, J. F. Willart // International Journal of Pharmaceutics. – 2018. – Vol. 542. – № 1-2. – P. 186-195.

83. Ceramic laser materials / J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos [et al.] // Materials. – 2012. – Vol. 5. – № 2. – P. 258-277.

84. Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes / M. Erol, A. Genç, M. L. Öveçoğlu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – Vol. 20. – № 12. – P. 2209-2214.

85. Li X. et al. Highly crystallized transparent luminescent glass ceramics containing dual-phase ZnGa_2O_4 spinel and $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ willemite nanocrystals // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – №. 2. – P. 1550-1556.

86. Hing P., Sinha V., Ling P. B. The effects of some processing parameters on the sinterability, microstructures operties of sintered cordierite glass

ceramics //Journal of materials processing technology. – 1997. – Vol. 63. – №. 1-3. – P. 604-609.

87. Densification and Crystallisation Behaviour of Barium Magnesium Aluminosilicate Glass Powder Compacts / K. Lambrinou, O. Van Der Biest, A. R. Boccaccini, D. M. R. Taplin // Journal of the European Ceramic Society. – 1996. – Vol. 16. – № 11. – P. 1237-1244.

88. Tummala R. R. Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s //Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – Vol. 74. – №. 5. – P. 895-908.

89. Chandra Babu B. Analysis of structural and electrical properties of $\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ceramic powders by sol-gel method / B. Chandra Babu, S. Buddhudu // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2014. – Vol. 70. – № 3. – P. 405-415.

90. Effect of Co^{2+} and Ni^{2+} -doped zinc borate nano crystalline powders by co-precipitation method / J. Shim, C. Venkata Reddy, G. V. S. S. Sarma [et al.] // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – Vol. 142. – P. 279-285.

91. Chandra Babu B. Spectral analysis of $\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$, $\text{Ni}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ and $\text{Co}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ nanocomposites by a sol-gel method / B. Chandra Babu, S. Buddhudu // Indian Journal of Physics. – 2014. – Vol. 88. – № 6. – P. 631-640.

92. Samsudin N. F. et al. Investigation on structural and optical properties of willemite doped Mn^{2+} based glass-ceramics prepared by conventional solid-state method //Journal of Spectroscopy. – 2015. – T. 2015.

93. Effect of MnO_2 doped on physical, structure and optical properties of zinc silicate glasses from waste rice husk ash / A. J. A. Al-Nidawi, K. A. Matori, A. Zakaria, M. H. Mohd Zaid // Results in Physics. – 2017. – Vol. 7. – № February. – P. 955-961.

94. Structural, microstructural, optical, and dielectric properties of Mn^{2+} : Willemite Zn_2SiO_4 nanocomposites obtained by a sol-gel method / B. Chandra Babu, B. V. Rao, M. Ravi, S. Babu // Journal of Molecular Structure. – 2017. –

Vol. 1127. – P. 6-14.

95. Thermal, structural, and enhanced photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped transparent willemite glass-ceramic nanocomposites / A. Tarafder, A. R. Molla, C. Dey, B. Karmakar // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96. – № 8. – P. 2424-2431.

96. Exploring Eu^{3+} -doped ZnO-SiO_2 glass derived by recycling renewable source of waste rice husk for white-LEDs application / R. E. M. Khaidir, Y. W. Fen, M. H. M. Zaid [et al.] // *Results in Physics*. – 2019. – Vol. 15. – P. 102596.

97. Influence of Pr doping on the thermal, structural and optical properties of novel SLS-ZnO glasses for red phosphor / N. Mohamed, J. Hassan, K. A. Matori [et al.] // *Results in Physics*. – 2017. – Vol. 7. – P. 1202-1206.

98. Structural transformations and optical properties of glass-ceramics based on ZnO, β - and α - Zn_2SiO_4 nanocrystals and doped with Er_2O_3 and Yb_2O_3 : Part I. The role of heat-treatment / P. Loiko, O. Dymshits, A. Volokitina [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 202. – № May. – P. 47-56.

99. Comprehensive study on effect of sintering temperature on the physical, structural and optical properties of Er^{3+} doped ZnO-GSLs glasses / S. S. A. Rashid, S. H. A. Aziz, K. A. Matori [et al.] // *Results in Physics*. – 2017. – Vol. 7. – № April. – P. 2224-2231.

100. Comprehensive study on effect of sintering temperature on the physical, structural and optical properties of Er^{3+} doped ZnO-GSLs glasses / S. S. A. Rashid, S. H. A. Aziz, K. A. Matori [et al.] // *Results in Physics*. – 2017. – Vol. 7. – № April. – P. 2224-2231.

101. Formation, structural and optical characterization of neodymium doped-zinc soda lime silica based glass / M. I. M. Zamratul, A. W. Zaidan, A. M. Khamirul [et al.] // *Results in Physics*. – 2016. – Vol. 6. – P. 295-298.

102. Keppler H. Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses / H. Keppler // *American Mineralogist*. – 1992. – Vol. 77. – № 1-2. – P. 62-75.

103. Enhanced green photoluminescence of erbium doped Zn_2SiO_4 glass-

ceramics as phosphor in optoelectronic devices / N. Effendy, S. H. A. Aziz, H. M. Kamari [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 783. – P. 441-447.

104. Structural and optical properties of Eu^{3+} activated low cost zinc soda lime silica glasses / N. A. S. Omar, Y. W. Fen, K. A. Matori [et al.] // *Results in Physics*. – 2016. – Vol. 6. – № September. – P. 640-644.

105. Structural and optical properties of Er^{3+} -doped willemite glass-ceramics from waste materials / N. Effendy, Z. Abdul Wahab, H. Mohamed Kamari [et al.] // *Optik*. – 2016. – Vol. 127. – № 24. – P. 11698-11705.

106. Structural, optical, and dielectric properties of $\text{Co}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ glass-ceramics for blue phosphor used in optoelectronic devices / S. A. A. Wahab, K. A. Matori, S. H. A. Aziz [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 926. – P. 166726.

107. Eldem M. A. Phase equilibria in the system $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at $950\text{ }^\circ\text{C}$ / M. A. Eldem, B. R. Orton, A. Whitaker // *Journal of Materials Science*. – 1987. – Vol. 22. – № 11. – P. 4139-4143.

108. Ingerson E., Morey G. W., Tuttle O. F. The systems $\text{K}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ // *American Journal of Science*. – 1948. – Vol. 246. – №. 1. – P. 31-40.

109. LTCC and Bulk $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ Composites for SubmillimeterWave Applications / D. Szwagierczak, B. Synkiewicz-musialska, J. Kulawik, N. Pałka. – 2021.

110. Study on the $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic with DTA, XRD and SEM / M. Li, M. Wang, M. Wang [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 683. – P. 42-45.

111. Hamilton E. H. Properties of zinc borosilicate glasses / E. H. Hamilton, R. M. Waxler, J. M. Nivert // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1959. – Vol. 62. – № 2. – P. 59.

112. Rines D. M. et al. High-energy operation of a Co: MgF_2 laser // *Optics letters*. – 1994. – Vol. 19. – №. 9. – P. 628-630.

113. Podlipensky A. V. et al. Cr²⁺: ZnSe and Co²⁺: ZnSe saturable-absorber Q switches for 1.54- μ m Er: glass lasers //Optics letters. – 1999. – Vol. 24. – №. 14. – P. 960-962.

114. Krol I. et al. Zinc borosilicate glasses doped with Co²⁺ ions: Synthesis and optical properties //Optical Materials. – 2022. – Vol. 132. – P. 112768.

115. 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., Баринова О.П. // Стекло и керамика – 2022 – Т. 95. – №. 9. – С. 3-12

116. Volk Y. V. et al. Magnesium-and zinc-aluminosilicate cobalt-doped glass ceramics as saturable absorbers for diode-pumped 1.3- μ m laser //Applied optics. – 2004. – Vol. 43. – №. 3. – P. 682-687.

117. Zamratul M. I. M. et al. Novel eco-friendly synthesis of neodymium doped zinc silicate phosphor based waste glass ceramic: structural, thermal and luminescence properties //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28. – P. 9395-9402.

118. Farouk M., Ahmad F., Samir A. Ligand field and spectroscopic investigations of cobalt doped erbium–zinc borate glasses //Optical and Quantum Electronics. – 2019. – Vol. 51. – P. 1-12.

119. Abd El-Fattah Z. M., Ahmad F., Hassan M. A. Tuning the structural and optical properties in cobalt oxide-doped borosilicate glasses //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 728. – С. 773-779.

120. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М.: Энергия. Москва, 1970. 143 С.

121. Hoffman L.C., Kupinski T.A., Thakur R.L., Wely W.A. The Low-temperature viscosity of glass // Journal of Society of Glass Technology. 1952. Vol. 36. P. 196-216.

122. Weyl W. Atomistic Interpretation of the Melting of Simple Compounds// Journal of Physical Chemistry. 1955. Vol. 59. № 2. P. 147-151.

123. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic

structure of amorphous germanium //physica status solidi (b). – 1966. – Vol. 15. – №. 2. – P. 627-637.

124. Ahmad F. et al. Study the influence of zinc oxide addition on cobalt doped alkaline earth borate glasses //Journal of alloys and compounds. – 2014. – Vol. 593. – P. 250-255.

125. Fores A. et al. Cobalt minimisation in willemite ($\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$) ceramic pigments //Green Chemistry. – 2000. – Vol. 2. – №. 3. – P. 93-100.

Список работ, опубликованных автором

Статьи

1. **Krol, I.** Zinc borosilicate glasses doped with Co^{2+} ions: Synthesis and optical properties / **Krol, I.**, Avetisov, R., Zyкова, 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., Zyкова 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 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ system / **Krol, I.**, Sergun, I., Barinova, O., Kuchuk Zh. S. Effect of cobalt doping on the optical properties of glasses in the $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 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-SiO_2 / 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., Барина, 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.**, Барина, 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.**, Барина, 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.**, Барина О. П., Зыкова М. П. // XI международная конференция по фотонике и информационной оптике. – 2022. – С. 287-288.

Приложение

Общество с ограниченной ответственностью “АРМОЛЕД”

Миусская пл., д. 9, строение 5, Москва, 125047, Россия Тел./Факс 7(906)745-91-08 E-mail: armoled@mail.ru
ОГРН 1127746552724 ИНН/КПП 7707780830/770701001

АКТ

практического использования результатов диссертационной работы И.М. Кроля
на тему «**Получение и функциональные свойства стекловидных и
стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2:Co^{2+}$** »

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы И.М. Кроля, связанные с получением стёкол и стеклокристаллических материалов в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ и исследованиями их функциональных свойств приняты для практического использования в ООО «АРМОЛЕД».

Подходы к получению прозрачных материалов на основе стёкол в системе $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ изложенные в данной работе, применяются для разработки новых материалов используются при создании многотигельной установки по выращиванию кристаллов методом VGF по проекту «Листопад».

Генеральный директор, к.х.н.




Р.И. Аветисов