

На правах рукописи

**ИГНАТЬЕВА ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА**

**Фазовые нанонеоднородности  
в галлиевосиликогерманатных стеклах и  
их влияние на спектрально-  
люминесцентные свойства**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2013 год**

Работа выполнена на кафедре химической технологии стекла и ситаллов  
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор, Сигаев Владимир Николаевич,  
заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов,  
Российский химико-технологический университет имени  
Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, Голубков Валерий Викторович, заведующий  
лабораторией строения и свойств стекла,  
Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской  
академии наук

Кандидат химических наук, Акимова Ольга Валерьевна, старший научный  
сотрудник лаборатории ВП-4 отдела высокотемпературных процессов,  
ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической  
технологии»

Ведущая организация – ОАО «Лыткаринский завод оптического стекла»

Защита состоится «25» ноября 2013 года в 10<sup>00</sup> часов на  
заседании диссертационного совета Д 212.204.12 на базе  
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева  
(125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.204.12



Макаров Н.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Полифункциональные прозрачные стеклокристаллические материалы (ПСКМ) представляют значительный интерес для различных областей оптоэлектроники и фотоники. Выделение в стеклообразной матрице металлических, полупроводниковых, сегнетоэлектрических микро- и нанокристаллов инициирует новые оптические свойства при сохранении возможности получать изделия практически любого размера и формы. Одним из основных недостатков таких материалов является светорассеяние на межфазной границе, которое, однако, можно минимизировать за счет выделения наноразмерных кристаллов и/или уменьшения разности между показателями преломления стеклофазы и кристаллов. Изменяя их объёмную долю в стекле, размеры и структуру, удастся управлять оптическими свойствами материала, что открывает новые возможности для разработки лазерных и люминесцентных сред.

Особый интерес представляют ПСКМ на основе кристаллов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , которые характеризуются большой шириной запрещенной зоны ( $E_g \approx 4,9$  эВ), способностью люминесцировать в видимой части спектра, а при легировании ионами переходных элементов – в ближней ИК-области. Это обуславливает возможность их применения как для детектирования и визуализации УФ излучения (детекторы типа solar-blind), так и в качестве активной среды волоконных усилителей и перестраиваемых лазеров в ближней ИК-области.

Люминесценция ПСКМ на основе нанокристаллов  $\beta$ -,  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  или  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , допированных ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , неоднократно наблюдалась в галлиевосиликатной системе с низким содержанием щелочей. Однако варка этих стекол, содержащих до 23 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , проводилась при температурах выше 1580 °С в течение нескольких часов, что делает нецелесообразным использование платиновой оснастки, необходимой для получения оптически однородных стекол. Механизмы формирования нанонеоднородностей в этих стеклах, а также их влияние на оптические характеристики до сих пор остаются малоизученными. Высокие показатели преломления кристаллов  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  (~1,8-1,9) вызывают необходимость повышения этого показателя у

стеклообразной матрицы. Можно предположить, что снижение температуры варки малощелочных галлиевосиликатных стекол и увеличение показателя преломления стеклофазы в ПСКМ может быть достигнуто введением в состав стекла  $\text{GeO}_2$ , однако работы в данном направлении не предпринимались, и неизвестно сохранятся ли при этом в них эффекты наноструктурирования, характерные для малощелочных галлиевосиликатных стекол.

Выявление корреляций «наноструктура/оптические свойства», поиск новых составов с целью снижения температуры варки малощелочных галлиевосиликатных стекол, получение их в виде стекол оптического качества при сохранении возможности целенаправленно изменять их нанонеоднородную структуру представляется ключевой проблемой, решение которой открывает путь к практическому использованию этого нового класса ПСКМ.

**Цели работы.** 1. Установление природы фазовых нанонеоднородностей в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах, описание процесса их формирования и влияния на спектрально-люминесцентные характеристики в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра.

2. Разработка режима варки малощелочных галлиевосиликогерманатных стекол при температурах ниже  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  с целью получения заготовок оптического качества, в том числе для вытяжки волокна.

**Научная новизна.** На основе данных, полученных методами рассеяния нейтронов под малыми углами, электронной микроскопии высокого разрешения, инфракрасной спектроскопии описан процесс зарождения и развития нанонеоднородностей в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах. Установлено, что исходные стекла содержат фазовые неоднородности ликвационной природы размером 8-10 нм, обогащенные оксидом галлия. Вторичное фазовое разделение при температурах примерно на  $20\text{ }^\circ\text{C}$  ниже  $T_g$  приводит к их распаду и образованию более тонкой нанонеоднородной структуры и последующему росту наночастиц при температурах выше  $\sim T_g + 30\text{ }^\circ\text{C}$  по механизму оствальдовского созревания и формированию хорошо идентифицируемых нанокристаллов  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Показано, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  усиливают склонность стекла к кристаллизации, практически не влияя при этом

на объемную долю и размер наночастиц. Установлено преимущественное вхождение активатора в структуру нанокристаллов при всех исследованных концентрациях NiO (0,01-1 мол.%), что приводит к широкополосной люминесценции в ближней ИК-области. Установлены взаимосвязи между параметрами нанонеоднородной структуры и спектрально-люминесцентными свойствами стекол на различных стадиях их фазового разделения. В разработанном ПСКМ обнаружена люминесценция в синей области (~ 450 нм) спектра, обусловленная собственными дефектами фазы  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Интенсивность этой люминесценции снижается с увеличением концентрации NiO.

**Практическая значимость.** Разработан режим варки допированного 0,1NiO мол.% стекла состава 7,5Li<sub>2</sub>O-2,5Na<sub>2</sub>O-20Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25SiO<sub>2</sub>-45GeO<sub>2</sub> (мол.%) при температуре ниже 1500 °С в платиновых тиглях малого объема (менее 0,5 л) с использованием механического перемешивания и бурления расплава кислородом. Получены заготовки оптически однородного стекла, из которых в НЦВО РАН изготовлено наноструктурированное волокно, характеризующееся широкополосной люминесценцией в ближней ИК-области.

Разработан полифункциональный ПСКМ на основе стекол системы Me<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> (Me = Li, Na) с регулируемыми за счет изменения концентрации NiO спектрально-люминесцентными свойствами. Этот материал перспективен как в качестве рабочей среды оптического усилителя в ближней ИК-области, так и в целях визуализации и детектирования УФ излучения в солнечно-слепом спектральном диапазоне.

**Апробация работы.** Представленные в диссертации результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (2009, Минск, Беларусь); XIX и XX Международные научно-технические конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (2010, 2013, Обнинск); Международные конференции молодых ученых по химии и химической технологии (2010, 2011, 2012, Москва); European Materials Research Society (E-MRS) 2011 Fall Meeting (2011, Варшава, Польша); X Всероссийская конференция «Материалы нано-,

микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2011, Саранск); 10<sup>th</sup> International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids (2012, Гослар, Германия), 12<sup>th</sup> International conference on the structure of non-crystalline materials (2013, Рива-дель-Гарда, Тренто, Италия).

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант 11.G34.31.0027) и грантом РФФИ (проект №12-03-31711).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, включенных в перечень ВАК. Подана 1 заявка на изобретение.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (107 наименований). Работа изложена на 122 страницах печатного текста, включает 67 рисунков и 8 таблиц.

**Благодарности.** Автор признателен за организацию измерений категории оптической однородности стекол к.т.н. В.И. Савинкову.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования, указаны научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

**В первой главе** изложены текущее состояние и тенденции в современном оптическом материаловедении в области ПСКМ, рассмотрены перспективы использования этих материалов в различных областях фотоники. Из анализа литературы следует, что перспективными фазами для создания на их основе люминесцирующего ПСКМ являются  $\beta$ -,  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. К настоящему времени еще нет ясности в процессах наноструктурирования Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-содержащих стекол, что затрудняет установление закономерностей и механизмов фазового распада, их связи с оптическими характеристиками не только в галлиевосиликогерманатной системе, но и в более изученной галлиевосиликатной.

**Во второй главе** описаны способы и условия синтеза исследуемых стекол, а также применявшиеся методы изучения их физико-химических свойств.

**Синтез образцов.** В качестве исходных компонентов для варки стекол использовали  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  марки «осч» и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  марки «хч». На первом этапе стекла варили при 1450-1480 °С в окислительных условиях (на воздухе) в платиновых тиглях объемом до 40 мл, в ряде случаев с бурлением расплава  $\text{O}_2$  или  $\text{Ar}$ . На втором этапе варку проводили в платиновом тигле объемом 300 мл при 1480-1500 °С с бурлением осушенным  $\text{O}_2$  и размешиванием стекломассы платиновой мешалкой. Шихту засыпали порциями по мере провара, выработку стекла осуществляли с помощью специально сконструированного переворотного устройства. Контроль и поддержание температуры на всех стадиях варки выполнялись программируемым микропроцессорным регулятором с точностью  $\pm 2$  °С.

**Методы исследования.** Плотность и показатель преломления исходных стекол и полученных ПСКМ определяли методом гидростатического взвешивания и с использованием рефрактометра Аббе NAR-3Т, соответственно. Измерение двойного лучепреломления с использованием полярископа ПКС-500 и определение категории оптической однородности стекла проводили по стандартной методике.

Кристаллизационное поведение синтезированных стекол изучено с применением дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Термообработки проводили в муфельных печах ПЛ-5 и лабораторной градиентной печи.

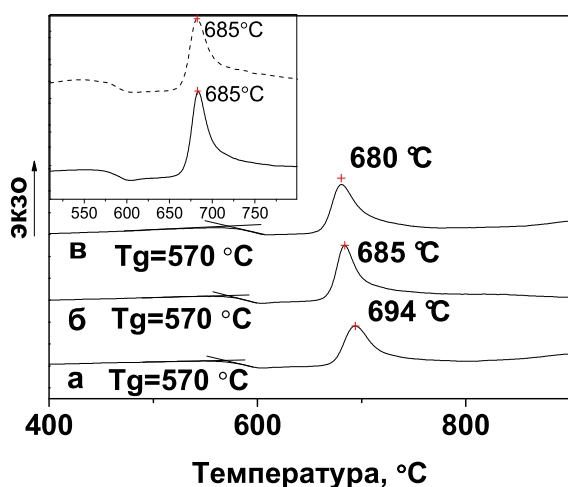
Спектры поглощения исходных и термообработанных стекол регистрировали в диапазоне 200-3000 нм на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором. Спектры люминесценции в ближней ИК-области получали при возбуждении на длине волны 635 или 980 нм с помощью полупроводникового лазера с частотой следования импульсов 140 Гц, а в видимой области – при возбуждении на длине волны 250 или 300 нм с использованием спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse. Кинетику затухания люминесценции регистрировали с применением перестраиваемого лазера на титан-сапфире с охлаждаемым жидким азотом

детектором на InGaAs и временем отклика 1 нс. Квантовый выход люминесценции измеряли как отношение интегральной интенсивности испускаемого излучения к возбуждающему с применением интегральной сферы.

Инфракрасные спектры получены в диапазоне 400-4000  $\text{см}^{-1}$  со спектральным разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  на ИК микроскопе Nicolet iN10 в токе азота.

Кривые рассеяния нейтронов под малыми углами (МУРН) измеряли на дифрактометре D11 высокопоточного атомного реактора Института Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция) в интервале изменений вектора рассеяния  $q=0,03-0,3 \text{ \AA}^{-1}$ .

**В третьей главе** изложены и проанализированы результаты исследований. Было изучено более 20 составов в системе  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$ ) как допированных, так и не содержащих NiO. В стеклах, не содержащих  $\text{SiO}_2$ , после термообработки кристаллы галлатной шпинели выделяются вместе с



**Рис. 1.** ДСК кривые стекол: а) Ge35; б) Ge35-0,1; в) Ge35-1. На вставке представлены кривые ДСК стекла Ge35-0,1: сплошная линия – монолит; пунктирная – порошок.

нежелательными германатными фазами. Кристаллизация последних подавлена замещением части оксида германия оксидом кремния. Однощелочные составы после термообработки демонстрируют неудовлетворительные спектрально-люминесцентные свойства из-за пониженных пропускания (Li-содержащее стекло) или склонности к кристаллизации (Na-содержащее стекло). Составы с содержанием  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ниже 20 мол.% характеризуются меньшей эффективностью люминесценции как в видимой, так и ближней ИК-области. Увеличение концентрации  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  выше 20 мол.% приводит к повышению температуры варки и к кристаллизации стекла при выработке.

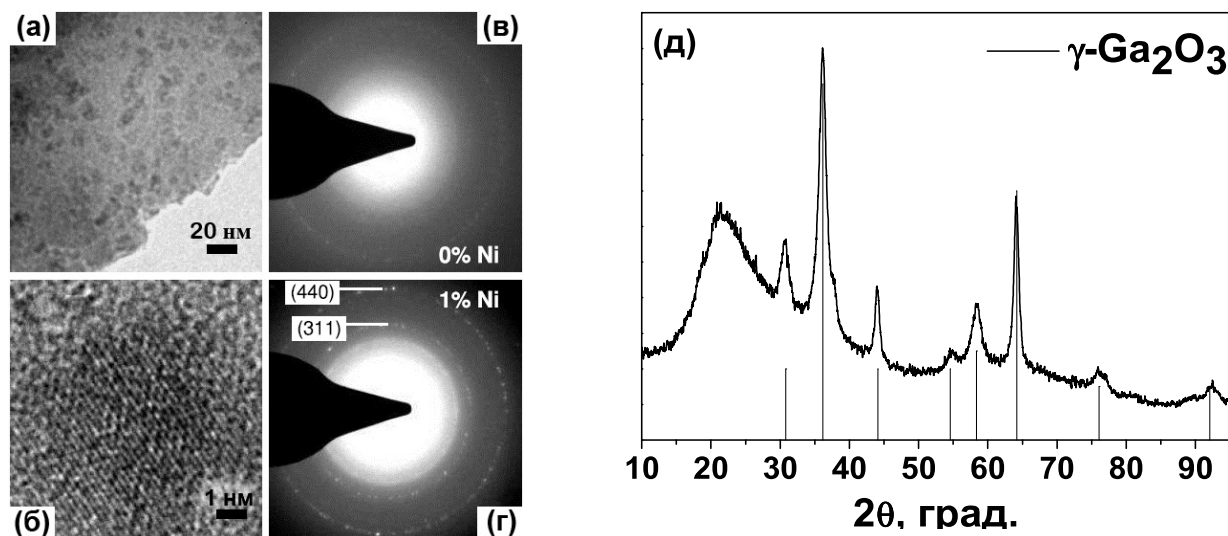
В качестве основного объекта детальных исследований выбрано стекло  $7,5\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{Na}_2\text{O}-20\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{SiO}_2-35\text{GeO}_2$  (мол.%), допированное 0,01-1 мол.%



NiO (далее обозначаемое как Ge35 с указанием молярного содержания NiO от 0,01 до 1 %: Ge35-0,01, ..., Ge35-1).

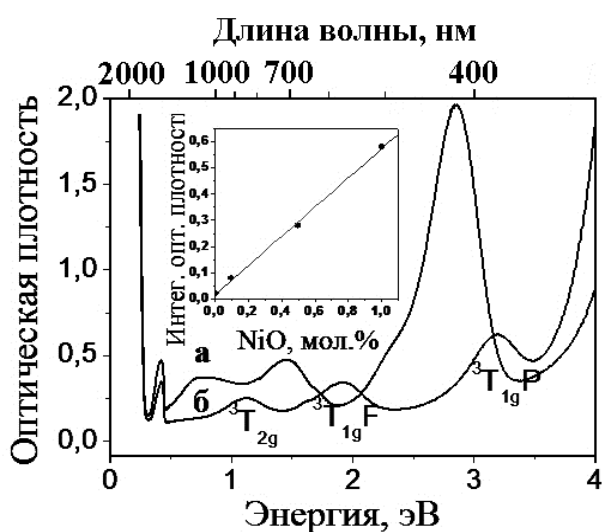
Включение в состав малощелочных галлиевосиликатных стекол оксида германия ведет к существенному снижению температуры варки, которая для стекла Ge35 составила 1480 °С. Для него определены условия термообработки (590-690 °С; 0,25-6 ч), при которых возможно получение ПСКМ.

Допирование стекла Ge35 оксидом никеля приводит к снижению температуры, соответствующей максимуму экзотермического пика (рис. 1). Сравнение кривых ДСК порошка и монолита свидетельствует об объемном характере кристаллизации в области температур экзоэффекта (вставка, рис. 1). Независимо от длительности обработки при температуре экзотермического пика в стеклах состава Ge35 с разным содержанием NiO размер фазовых неоднородностей составляет, согласно ПЭМ, ~6 нм (рис. 2а). В свою очередь, снимки с высоким разрешением подтверждают кристаллическую природу выделившихся наночастиц при термообработках длительностью 15 мин (рис. 2б) и более. При этом фиксируется разная степень совершенства кристаллической структуры в термообработанных стеклах с NiO и без него (рис. 2в, г).



**Рис. 2.** (а) Фотография образца термообработанного (685 °С, 15 мин) стекла состава Ge35-0,1; (б) Фотография с высоким разрешением наночастицы в том же стекле; (в) Электронограмма термообработанного (694 °С, 15 мин) стекла, не содержащего NiO (Ge-35), и (г) Ge35-1; (д) Рентгенограмма порошка стекла состава Ge35-0,1, термообработанного при 685 °С в течение 18 ч, и штрих-диаграмма  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (карточка №20-0426 из электронного каталога дифрактограмм JCPDS).

С увеличением концентрации NiO интенсивности брэгговских отражений высокогаллатной фазы на рентгенограммах пластин термообработанных стекол повышаются, и в то же время отношение интегральной площади дифракционных пиков и аморфного гало в исследуемых образцах практически не меняется. Таким образом, сравнение данных ПЭМ, РФА, ДСК и анализ спектров светоослабления (см. ниже) позволяет заключить, что ионы  $Ni^{2+}$  играют роль модификатора кристаллизации внутри фазовых неоднородностей. При этом в ходе термообработок в стеклах выделяется преимущественно фаза  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (рис. 2д), в которой часть ионов  $Ga^{3+}$  замещена на  $Li^+$ .



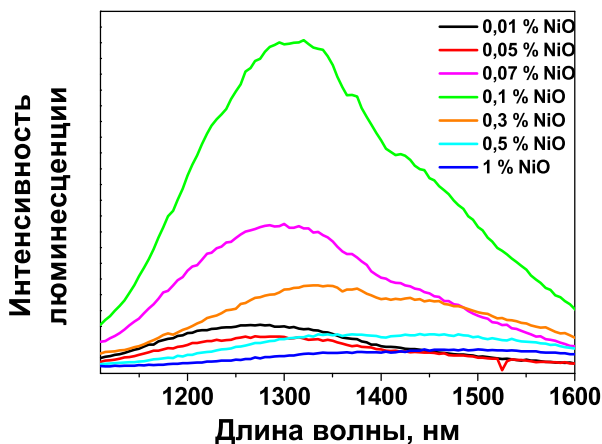
**Рис. 3.** Спектр светоослабления образцов (а) исходного и (б) термообработанного (685 °С, 15 мин) стекла состава Ge35-1 (толщина 2 мм). На вставке приведена зависимость интегральной оптической плотности полосы при 1,9 эВ термообработанных (685 °С, 15 мин) стекла от концентрации NiO.

практически полного отсутствия ионов  $Ni^{2+}$  в стекле и, следовательно, их локализации в нанокристаллах, выпавших в объеме стеклообразной матрицы. Строгая линейная зависимость между интегральной площадью полос поглощения  $Ni^{2+}$  в термообработанных образцах и расчетным количеством NiO в стеклах (вставка на рис. 3) также свидетельствует о преимущественном вхождении данных ионов в кристаллическую фазу.

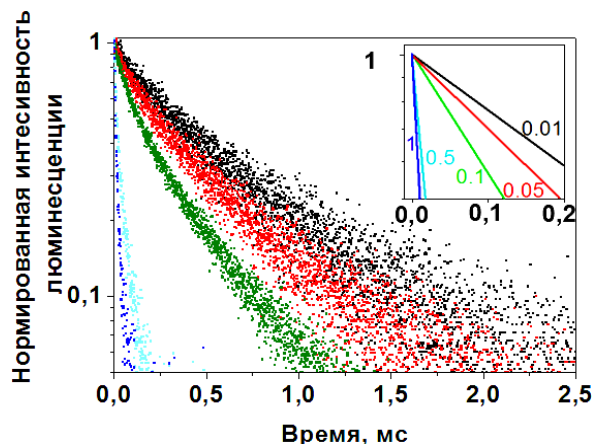
Из сравнения спектров светоослабления исходных и термообработанных стекол с разным содержанием NiO следует, что среди характерных для термообработанных образцов полос поглощения при 390, 650 и 1100 нм, которые соответствуют электронным переходам ионов  $Ni^{2+}$  в октаэдрическом окружении, нет наиболее сильной полосы поглощения в районе 435 нм, характерной для ионов  $Ni^{2+}$  в стекле (рис. 3). Эти данные и наличие люминесценции  $Ni^{2+}$  в ИК-области (см. ниже) свидетельствуют в пользу

В термообработанных образцах ионы  $Ni^{2+}$  в нанокристаллах демонстрируют широкополосную люминесценцию в ближней ИК-области (рис. 4). Максимальным значением интенсивности люминесценции характеризуются образцы с 0,1 мол.% NiO. Спектры люминесценции, полученные при возбуждении на 980 нм, аналогичны приведенным спектрам (рис. 4), однако, квантовая эффективность люминесценции оказывается выше (~10 % вместо 1 %).

Максимум полосы люминесценции смещается в сторону бóльших длин волн при увеличении концентрации NiO (рис. 4). При сравнении разных образцов значение эффективного времени жизни изменяется от 360 мкс в стекле с самой низкой концентрацией NiO (0,01 мол.%) до 10 мкс в образце с его максимальным содержанием (1 мол.%). При этом резкое уменьшение времени жизни наблюдается при содержании NiO более 0,1 мол.% (рис. 5).



**Рис. 4.** Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}=635$  нм) термообработанных (685 °С, 15 мин) стеклов состава Ge35 с разным содержанием NiO (мол.%).

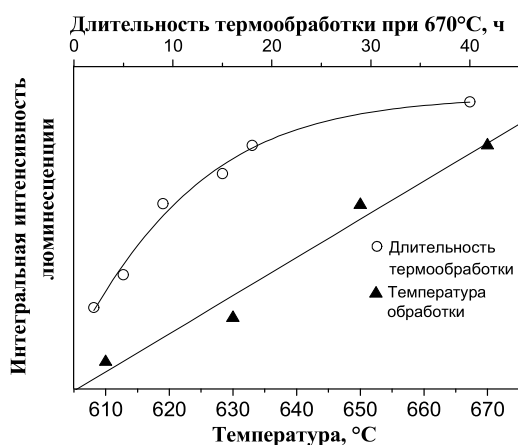


**Рис. 5.** Кинетика затухания люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}=635$  нм) при 27 °С термообработанных (685 °С, 15 мин) стеклов состава Ge35 с различным содержанием NiO (мол.%), которое указано на вставке.

На основе кинетики затухания люминесценции рассчитано среднее расстояние между ионами  $Ni^{2+}$ , составляющее в зависимости от концентрации NiO от 1 до 5 нм, а также критическое межионное расстояние для резонансной передачи энергии (*ферстеровский радиус*), которое равняется 1,4 нм.

Температура и длительность обработок по-разному влияют на интенсивность люминесценции в ближней ИК-области. С повышением температуры интегральная интенсивность люминесценции растет линейно, в то

время как с увеличением длительности, после ~20 ч, наблюдается насыщение (рис. 6), что связано, как будет показано ниже, с относительной устойчивостью наноструктур в данных стеклах при фиксированной температуре.



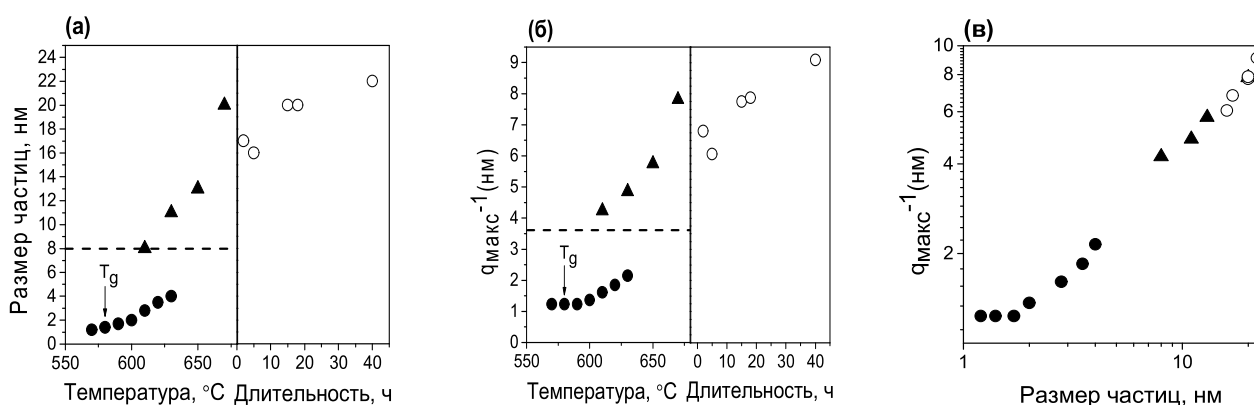
**Рис. 6.** Влияние длительности прогрева при 670 °C и температуры обработки на интегральную интенсивность люминесценции в ближней ИК-области стекла состава Ge35-0,1.

Методом МУРН изучено фазовое разделение на предкристаллизационных стадиях, в области температур, при которых стекла после обработки обладают прозрачностью. Присутствие одного максимума на кривых МУРН всех образцов указывает на существование только одного типа областей неоднородности, т.е. близкого к монодисперсному распределению этих областей по размерам. Слабо выраженный

максимум на кривой МУРН исходного стекла свидетельствует о наличии фазовых нанонеоднородностей уже в закаленных образцах, что еще не регистрируется методом ПЭМ. Исходя из данных МУРН, можно предложить следующую схему структурных превращений в исследованных стеклах. Первичным процессом, приводящим к появлению в них неоднородностей, является фазовое разделение жидкостного типа, протекающее во время охлаждения расплава. В пользу этого свидетельствуют отсутствие брэгговских отражений на рентгенограмме исходного стекла и наличие у него слабо выраженного максимума на малоугловой кривой. Размер этих начальных неоднородностей, определенный из радиуса инерции по наклону участка Гинье  $\ln(I(q))-q^2$ , равен ~8 нм. В исходном стекле среднее расстояние между центрами областей рассеяния, приблизительно рассчитанное как  $d=2\pi/q_{max}$ , где  $q_{max}$  соответствует максимальной интенсивности рассеяния, составляет около 20 нм. При термообработке (в области  $T_g$ ) закаленного стекла происходит уменьшение размеров областей неоднородностей до значения ~2 нм, которое сопровождается смещением максимума на кривых МУРН в сторону больших значений вектора рассеяния (рис. 7), что свидетельствует об уменьшении

расстояния между центрами рассеивающих областей и указывает на распад исходных фазовых нанонеоднородностей с увеличением их общего количества, т.е. о протекании процессов вторичной ликвации.

Дальнейшая термообработка (от  $\sim T_g + 30$  °С до температур в области экзотермического пика) приводит к увеличению размеров нанонеоднородностей (от  $< 2$  до 20 нм) и смещению максимума на кривых МУРН к меньшим значениям вектора рассеяния, что указывает на увеличение расстояния между ними при продолжительных обработках и температурах близких к температуре экзотермического пика (рис. 7в). Это свидетельствует об уменьшении поверхности раздела, т.е. о процессах переконденсации (*оствальдовского созревания*), усиливающихся при возрастании температуры и, в меньшей степени, при увеличении продолжительности термообработки. В результате растет доля крупных фазовых нанонеоднородностей, а доля мелких убывает.

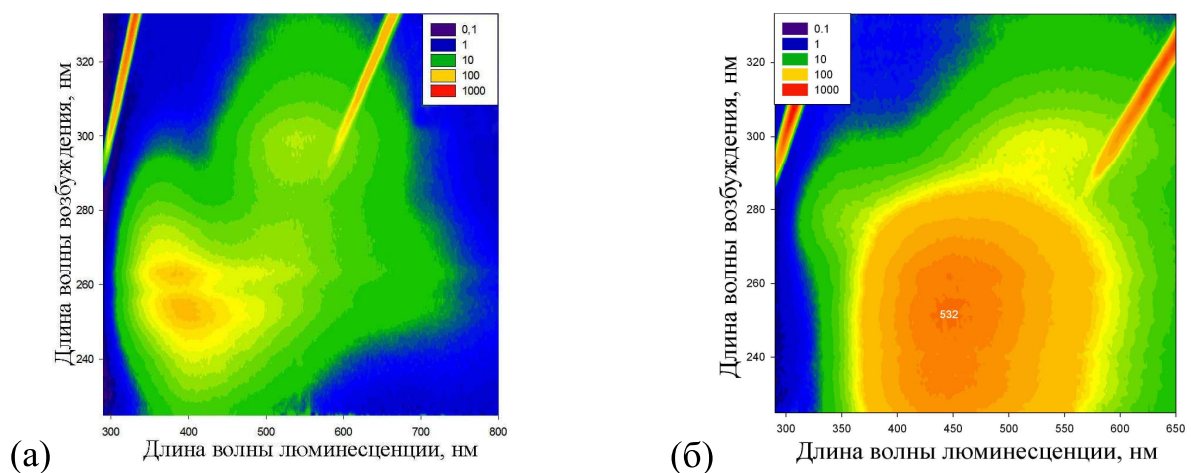


**Рис. 7.** (а) Значения размера неоднородностей и (б) величины, обратной вектору рассеяния в максимуме на малоугловой кривой,  $q_{max}^{-1}$ , для закаленного стекла, термообработанного *in-situ* при 550-630 °С (черные точки) по следующему режиму: 70 мин при 550 °С, затем повышение температуры с шагом 10 °С и выдержка 1 ч в каждом шаге в интервале 560-620 °С и в заключение 30 мин при 630 °С; образцов, предварительно обработанных 18 ч в диапазоне от 610 до 670 °С (треугольники) и образцов, предварительно подвергнутых изотермической обработке при 670 °С в течение разной длительности (кружки). (в) – зависимость  $q_{max}^{-1}$  от размера неоднородностей в логарифмических координатах. На графиках (а) и (б) размер неоднородностей и  $q_{max}^{-1}$  в исходном стекле обозначены пунктирной линией.

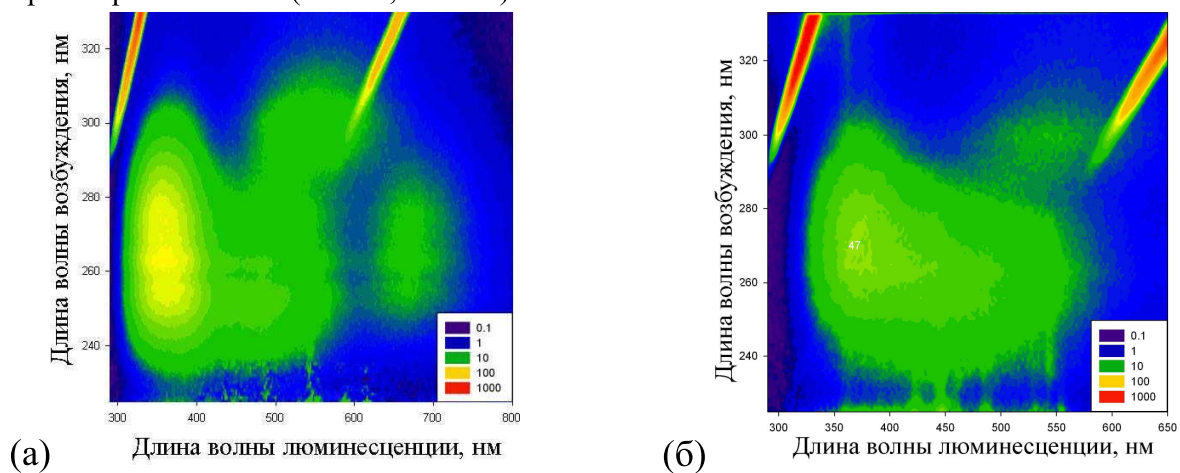
Этот процесс замедляется с увеличением расстояния между растущими наночастицами и уменьшением их количества. Таким образом, в данных стеклах в области температур экзотермического пика рост нанонеоднородностей прекращается при достижении ими размера  $\sim 20$  нм.

Подобное прекращение роста при фиксированных температурах наблюдалось ранее В.В. Голубковым с соавторами в ситаллообразующих стеклах систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  и  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ .

Вывод о наличии фазового разделения уже в исходных стеклах подтверждается присутствием в УФ и синей области спектра характерной для  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  люминесценции (рис. 8а, 9а), которая обусловлена собственными дефектами этой фазы (вакансиями по кислороду  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  и по галлию  $V_{\text{Ga}}^{\bullet\bullet}$ ). Введение в состав стекла  $\text{NiO}$  приводит к уменьшению концентрации собственных дефектов за счет вхождения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в катионные вакансии  $V_{\text{Ga}}^{\bullet\bullet}$ . В результате



**Рис. 8.** Контурный спектр люминесценции стекол состава Ge35: (а) исходного, (б) термообработанного (694 °С, 15 мин).



**Рис. 9.** Контурный спектр люминесценции стекол состава Ge35-0,1: (а) исходного, (б) термообработанного (685 °С, 15 мин).

этого снижается интегральная интенсивность люминесценции как в исходных (рис. 8а, 9а), так и в термообработанных стеклах (рис. 8б, 9б), свидетельствуя о снижении общего количества дефектов фазы  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в присутствии  $\text{NiO}$ . Эти

данные подтверждают ранее сделанный при сравнении электронограмм (рис. 2в, г) вывод о повышении степени совершенства кристаллической структуры в термообработанных стеклах. При этом соотношение интенсивности полос меняется в сторону УФ компоненты, что означает уменьшение концентрации донорно-акцепторных пар, обуславливающих люминесценцию в синей области спектра. Рост интегральной интенсивности люминесценции при сравнении исходных и термообработанных образцов связан с увеличением количества кристаллической фазы, а, следовательно, и собственных дефектов  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (рис. 8). Таким образом, введение NiO позволяет изменять количество собственных дефектов нанокристаллов  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и управлять спектрально-люминесцентными свойствами ПСКМ в видимой области спектра.

С целью практической реализации инициированных в исследованных стеклах свойств проведена серия варок в платиновом тигле объемом 300 мл с применением операций перемешивания и бурления кислородом, и получены заготовки оптического качества, что особенно актуально в волоконных приложениях. Применение перемешивания и бурления обусловило необходимость повышения содержания  $\text{GeO}_2$  для снижения температуры варки. Оптически однородные заготовки были получены для допированного 0,1 мол.% NiO стекла состава  $7,5\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{Na}_2\text{O}-20\text{Ga}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2-45\text{GeO}_2$  (мол.%), для которого сохраняются перспективные спектрально-люминесцентные свойства стекла Ge35-0,1. Из этих заготовок в НЦВО РАН получено наноструктурированное волокно, люминесцирующее в ближней ИК-области.

## ВЫВОДЫ

1. В системе  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$ ) получен полифункциональный прозрачный стеклокристаллический материал, люминесцирующий в синей, а при допировании NiO – в ближней ИК-области спектра, где полуширина полосы люминесценции с максимумом при 1300 нм составляет более 300 нм.
2. Изучено влияние NiO на процессы фазового разделения малощелочных галлиевосиликогерманатных стекол. Анализ результатов просвечивающей

электронной микроскопии, РФА и ДСК показал, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  практически не влияют на размер формирующихся при температурах экзоэффекта фазовых неоднородностей, но уменьшают дефектность кристаллической структуры за счет снижения количества кислородных и галлатных вакансий. Установлено преимущественное вхождение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в структуру нанокристаллов  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  при концентрациях  $\text{NiO}$  от  $3,6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (0,01 мол.%) до  $3,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (1 мол.%).

3. Найдено, что близкое к оптимальному содержание активатора  $\text{NiO}$  составляет 0,1 мол.%, при котором квантовый выход люминесценции максимален, а среднее межсионное расстояние активатора равняется 2,3 нм. Время жизни люминесценции изменяется от 360 мкс при содержании  $\text{NiO}$  0,01 мол.% до 10 мкс для образцов с 1 мол.%  $\text{NiO}$ .

4. Методом рассеяния нейтронов под малыми углами в исходных стеклах зафиксировано наличие фазовых неоднородностей размером  $\sim 8$  нм, обогащенных  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , которые при нагреве до температур  $\sim T_g - 20$  °С распадаются с образованием наночастиц размером 2 нм. При температурах выше  $\sim T_g + 30$  °С наблюдается их рост по механизму оствальдовского созревания, что приводит к образованию рентгенографически регистрируемых кристаллов  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

5. Впервые в термообработанных малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах обнаружена люминесценция в синей области спектра, что позволяет использовать их в качестве активного элемента трансформатора из ультрафиолетовой в синюю область спектра, в частности, визуализатора УФ изображений. При возбуждении излучением с длиной волны 250 нм максимум спектра люминесценции расположен при  $\sim 450$  нм. Интенсивность этой люминесценции, обусловленной собственными дефектами фазы  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , снижается с увеличением концентрации  $\text{NiO}$ .

6. Разработан режим варки допированного 0,1 мол.%  $\text{NiO}$  стекла состава  $7,5\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{Na}_2\text{O}-20\text{Ga}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2-45\text{GeO}_2$  (мол.%) при температурах ниже 1500 °С с использованием механического перемешивания и бурления кислородом расплава в платиновых тиглях объемом 0,3 л. Получены его



оптически однородные заготовки, из которых изготовлено наноструктурированное волокно, люминесцирующее в ближней ИК-области.

**Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:**

1. Голубев Н.В., Савинков В.И., Игнатьева Е.С., Лотарев С.В., Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Булатов Л.И., Машинский В.М., Плотниченко В.Г., Дианов Е.М. Активированные никелем галлийсодержащие стекла, люминесцирующие в ближнем ИК диапазоне спектра // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 6. С. 25-32.
2. Mashinsky V.M., Karatun N.M., Bogatyrev V.A., Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Lorenzi R., Mozzati M.C., Paleari A., Dianov E.M. Microfluorescence analysis of nanostructuring inhomogeneity in optical fibers with embedded gallium oxide nanocrystals // Microscopy and Microanalysis. 2012. V. 18. P. 259-265.
3. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Savinkov, V.I., Campione M., Lorenzi R., Meinardi F., Paleari A. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission // Nanotechnology. 2012. V. 23. 015708 (7pp).
4. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Champagnon B., Vouagner D., Nardou E., Lorenzi R., Paleari A. Native amorphous nanoheterogeneity in gallium germanosilicates as a tool for driving Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystal formation in glass for optical devices // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 299-306.
5. Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Лоренци Р., Палеари А., Сигаев В.Н. Широкополосная люминесценция в наноструктурированных стеклах // Стекло и керамика. 2013. № 4. С. 14-20.
6. Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Савинков В.И., Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Булатов Л.И., Машинский В.М., Плотниченко В.Г., Дианов Е.М. Наноструктурированные германосиликатные стекла, люминесцирующие в ближней ИК-области спектра // Тезисы докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела». (Минск, 20-23 октября, 2009). Т. 3. С. 360-362.
7. Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Булатов Л.И., Машинский В.М., Плотниченко В.Г., Дианов Е.М. Иницирование люминесцентных свойств путем формирования нанокристаллов в галлийсодержащих стеклах, допированных никелем // XIX Международная научно-

- техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». (5-7 октября 2010 г. ФГУП ОНПП «Технология», Обнинск). С. 158-159.
8. Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Сигаев В.Н. Люминесцирующие в ближней ИК-области Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-содержащие германосиликатные стекла, активированные никелем // Успехи химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIV. №6 (111). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. С. 68-70.
  9. Игнатьева Е.С., Голубев Н.В., Палеари А., Сигаев В.Н. Допированные оксидом никеля галлий-содержащие германосиликатные стекла, люминесцирующие в ближней ИК-области // Успехи химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXV. №5 (121). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2011. С. 86-88.
  10. Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Savinkov V.I., Sigaev V.N., Paleari A., Plotnichenko V.G., Mashinskii V.M., Dianov E.M. Ni<sup>2+</sup>-doped nanostructured glasses for broadband near-infrared luminescence // Proceedings of the 1<sup>st</sup> International meeting "Trends in oxide materials – functions and structure between glasses and crystals". (Moscow, 29-31 March 2011). P. 35-41.
  11. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Savinkov V.I., Lorenzi R., Meinardi F., Campione M., Paleari A. The role of nickel additives in growth of LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> nanocrystals in germano-silicate glasses // Proceedings of the 1<sup>st</sup> International meeting "Trends in oxide materials – functions and structure between glasses and crystals". (Moscow, 29-31 March 2011). P. 138-151.
  12. Каратун Н.М., Машинский В.М., Богатырёв В.А., Дианов Е.М., Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Сигаев В.Н. Волоконный световод с сердцевиной из галлий-германосиликатной стеклокерамики, легированной никелем // 10-я Всероссийская конференция с элементами молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». (Саранск, 4-7 октября 2011) Тезисы докладов. С. 134.
  13. Лотарев С.В., Липатьев А.С., Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Малашкевич Г.Е., Мудрый А.В., Присеко Ю.С., Лоренци Р., Палеари А., Сигаев В.Н. Наноструктуры с широкополосной ИК люминесценцией, сформированные лазерным излучением // IV Конгресс физиков Белоруси (Минск, 24-26 апреля 2013) Сборник научных трудов. С. 243-244.