

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТЕКЛОКЕРАМИКЕ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ ЦИНКОВОЙ ШПИНЕЛИ, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ

Е.В. Вилейшикова¹, П.А. Лойко², О.С. Дымшиц³,
Н.А. Скопцов¹, И.П. Алексеева³, К.В. Юмашев¹

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

³Государственный оптический институт, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vilejshikova@gmail.com

Стеклокерамики, активированные ионами никеля, которые встраиваются в нанокристаллы в двухвалентном виде в поле лигандов октаэдрической симметрии, обеспечивают широкий спектр люминесценции в ближней ИК области (1.1–1.7 мкм), связанной с переходом ионов $Ni^{2+} \ ^3T_{2g}(3F) \rightarrow \ ^3A_{2g}(3F)$ [1, 2]. Основная проблема синтеза Ni-содержащих оптических материалов связана с сильной зависимостью распределения ионов Ni^{2+} по 4-х, 5-ти и 6-координированным позициям от целого ряда факторов: структуры отдельных кристаллических фаз, симметрии поля лигандов, среднего размера нанокристаллов и концентрации ионов Ni^{2+} [3, 4]. Это позволяет осуществлять селективную активацию ионами Ni^{2+} кристаллов, обеспечивающих октаэдрическую симметрию окружения, и, следовательно, дает возможность возбуждения широкополосной инфракрасной люминесценции [5]. В настоящей работе исследуются структурные превращения, протекающие в стеклокерамике, содержащей наноразмерные кристаллы ганита, активированные ионами Ni^{2+} . Исходные стекла с составом (в мол.%) 25 ZnO, 25 Al₂O₃ и 50 SiO₂, с катализаторами кристаллизации в виде смеси 5 мол.% TiO₂ и 5 мол.% ZrO₂, были активированы оксидом никеля NiO в концентрации 0,1-3 моль %. Стекло было вылито на металлическую пластину и отожжено при температуре $T = 660$ °С. Вторичная термообработка образцов при $T = 720-1200$ °С продолжалась 6–72 часов.

Как показал анализ рентгенограмм, исходные стекла были рентгеноаморфными, в то время как в термообработанных стеклах, содержащих нуклеаторы кристаллизации, был обнаружен ряд кристаллических фаз: цинковой шпинели (ганита) ZnAl₂O₄, нанокристаллы титаната-цирконата никеля $xNiO \cdot yTiO_2 \cdot zZrO_2$ со структурой флюорита и цирконата ZrO₂. Анализ уширения пиков и изменения интенсивности рефлексов в рентгенограммах показал увеличение объемного содержания кристаллов

ZnAl₂O₄ в структуре стекла в процессе термообработки стеклокерамики, рис. 1.

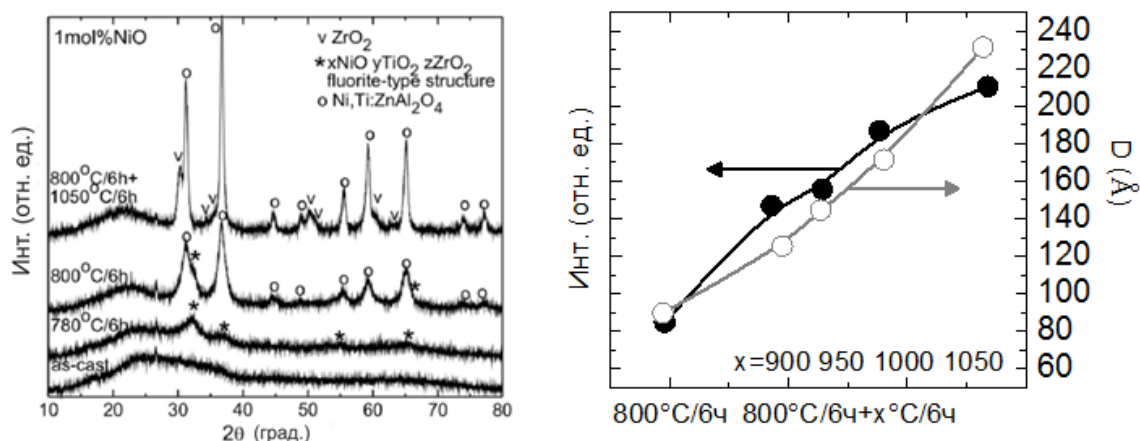


Рис. 1. Рентгенограммы исходного и термообработанных образцов (слева) и зависимость интенсивности рефлексов, ассоциированных с фазой ганита, и размера нанокристаллов от режима вторичной обработки стеклокерамики

При увеличении температуры обработки стекол до 780°C в структуре стекла начинает формироваться разупорядоченная фаза флюорита. При дальнейшем увеличении температуры вторичной обработки > 800 °C в рентгенограммах появляются интенсивные пики, относящиеся к фазе ганита, которая преобладает над остальными фазами в процессе термообработки. Наблюдаемые изменения хорошо согласуются с преобразованием спектров комбинационного рассеяния исходного и термообработанного стекла, в которых на фоне характеристических колебаний алюмосиликатной матрицы (800 и 920 см⁻¹) начинают появляться колебания разупорядоченной фазы со структурой флюорита, а затем и ZnAl₂O₄. Размер фазы *D*, определенный по уширению пиков рассеяния, составляет около 80 Å для образцов, обработанных при 800 °C (6 часов), и быстро увеличивается с температурой вторичной термообработки: при *T* = 900–950 °C *D* = 120 – 160 Å, и при температурах *T* > 1000 °C средний размер нанокристаллов достигает значения 240 Å. Благодаря преобладанию фазы ZnAl₂O₄ в объеме стеклокерамики, можно предполагать преимущественную координацию ионов Ni³⁺ в октаэдрических позициях. Дальнейшие исследования будут направлены на определение спектроскопических характеристик синтезированной стеклокерамики.

1. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., et al // Nanotechnology, 23, 2012, p. 015708.
2. Suzuki T., Ohishi Y. // Appl. Phys. Lett., 84, 2004, p 3804.
3. Dymshits O.S., Zhilin A.A., Chunaeva T.I. et al // J. Non-Cryst. Solids, 127, 1991, p. 24.
4. Suzuki T., Horibuchi K., Ohishi Y. // J. Non-Cryst. Solids, 351, 2005, p. 2304.
5. Gao, Z., Liu, Y., Ren, J., Fang, et al // Nature: Scientific Reports, 7.