

УДК 538.958

# Структура и оптические свойства активированных ионами эрбия стеклокерамик на основе нанокристаллов ZnO и аномальное рассеяние света в них

© 2021 г. М. П. ШЕПИЛОВ\*, канд. физ.-мат. наук; О. С. ДЫМШИЦ\*, канд. хим. наук; И. П. АЛЕКСЕЕВА\*, канд. хим. наук; А. А. ХУБЕЦОВ\*; Д. В. ШЕМЧУК\*; А. А. ЖИЛИН\*\*, канд. хим. наук

\*Научно-производственное объединение «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург

\*\*Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург

E-mail: m.shep@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04. 2021

DOI:10.17586/1023-5086-2021-88-07-49-56

Изучены структура и оптические спектры стеклокерамик калиевоцинковоалюмосиликатной системы, допированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и содержащих нанокристаллы ZnO. Определены объемные доли и размеры кристаллов, записаны спектры оптической плотности и получены спектры коэффициента экстинкции стеклокерамик, созданных в результате ряда последовательных изотермических термообработок при температурах 720 и 750 °С. Коэффициент экстинкции разложен на два слагаемых, одно из которых описывает экстинкцию, обусловленную наличием свободных носителей в полупроводниковых кристаллах ZnO, а второе — рассеяние и собственное поглощение света этими кристаллами. Показано, что рассеяние света имеет аномальный характер: зависимость коэффициента рассеяния от обратной длины волны описывается степенной функцией с показателем степени, существенно превышающим рэлеевское значение 4, а измеренный коэффициент рассеяния заметно меньше рассчитанного для независимых рэлеевских рассеивателей.

**Ключевые слова:** стеклокерамика, структура, нанокристаллы ZnO, рассеяние света, интерференционные эффекты.

**Коды OCIS:** 160.4670, 160.5690, 160.4760, 290.5850, 260.3160

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных для оптических приложений свойств стеклокерамики (стеклокристаллического материала) является светорассеяние, обусловленное неоднородностью ее структуры (кристаллы в матрице стекла). Обычно рассеяние света стеклокерамикой трактуется как рэлеевское [1, 2], тогда как нами было показано [3], что для большинства стеклокера-

мик спектральная зависимость коэффициента рассеяния (мутности)  $\alpha_s$  имеет вид

$$\alpha_s(\lambda) \cong \alpha(1/\lambda)^s,$$

$$\alpha, s = \text{const}, \lambda_{\min} < \lambda < \lambda_{\max}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны света в вакууме, а значение показателя степени  $s$  ( $4 < s \leq 8$ ) заметно

превышает рэлеевское значение 4. Ниже для  $s$  будет использоваться термин «показатель рассеяния».

Рассеяние такого типа впервые наблюдалось в ГОИ им. С.И. Вавилова для фазово-разделенных стекол [4–7] и было названо аномальным. Результаты исследований аномального рассеяния света (АРС) фазово-разделенными стеклами представлены в обзоре [8].

Назовем зависимость (1) эффектом 1 АРС. Эффект 2 АРС заключается в том, что рассеянное излучение направлено преимущественно назад. Это явление наблюдалось для фазово-разделенных стекол [6–8], но не исследовалось для стеклокерамик. Связь между эффектами 1 и 2 обсуждалась на основе двух теоретических моделей [9, 10]. В работе [11] (и в несколько иной форме – в [9]) отмечался эффект 3 АРС, продемонстрированный ранее на примерах фазово-разделенных стекол и стеклокерамик: наблюдаемый коэффициент рассеяния заметно меньше, чем рассчитанный на основе модели независимых рэлеевских рассеивателей.

Краткий обзор моделей для объяснения АРС приведен в публикации [11]. Показано, что предлагавшиеся ранее модели не могут быть применены к фазово-разделенным стеклам и стеклокерамикам, фазовые превращения в которых находятся на стадии, когда активный диффузионный рост из пересыщенного раствора завершен и объемная доля частиц или кристаллов близка к равновесной. Предложена модель для описания структуры и светорассеяния материалов такого типа и проведено численное моделирование, которое показало, что модель в состоянии описать все три эффекта АРС и приводит к значению показателя рассеяния  $s \approx 7,1$ . В модели предполагается одновременное зарождение и диффузионный рост частиц или кристаллов и рассматривается период времени, когда стадия активного диффузионного роста из пересыщенного раствора завершена, а переконденсация (оствальдовское созревание) — более медленный процесс — еще не привела к существенному изменению структуры системы. Очевидно, что тип и стадия фазового превращения, рассмотренные в модели, далеко не исчерпывают всего многообразия процессов зарождения и роста частиц в стеклах. Соответственно образующиеся структуры и их свойства могут быть весьма разнообразны.

В целом проблема АРС далека от решения и нуждается в проведении дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

В данной работе были изучены структура и оптические свойства, в том числе светорассеяние, допированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  стеклокерамик калиевоцинковоалюмосиликатной системы с нанокристаллами  $\text{ZnO}$ . Следует отметить, что прозрачные стеклокерамики, содержащие кристаллическую фазу  $\text{ZnO}$ , были впервые разработаны Pinckney [12]. Позже были синтезированы и исследованы новые перспективные для оптических приложений стеклокерамики, допированные редкоземельными ионами и содержащие нанокристаллы  $\text{ZnO}$  [13–21].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Шихта состава  $14\text{K}_2\text{O}-32\text{ZnO}-14\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$  (мол %) [18, 20] с добавлением 1,5 мол %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  сверх 100% подвергалась тщательному перемешиванию. Исходное стекло массой 400 г варилось в тигле из кварцевой керамики в электрической лабораторной печи в течение 6 ч при температуре 1590 °С с принудительным перемешиванием. Отлив проводился на холодную металлическую плиту, полученная отливка отжигалась при температуре 500 °С.

В предварительных экспериментах кристаллизация исходного стекла проводилась в температурном интервале 700–1300 °С в течение 2 ч. Было показано, что термообработка в интервале температур 700–750 °С позволяет получить прозрачную стеклокерамику.

Для исследования структуры материала проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре *Shimadzu XRD-6000* с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  и никелевого фильтра. Дифрактограммы снимались с порошков исходного стекла и стеклокерамик и с плоскопараллельных полированных образцов стеклокерамик толщиной около 1 мм. Фазовый состав, размеры кристаллов и их объемная доля определялись методом Ритвельда с использованием программы MAUD [22].

Для описания оптических свойств исходного стекла и стеклокерамик на спектрофотометре *Shimadzu UV 3600* измерялись спектры оптической плотности плоскопараллельных полированных образцов толщиной около 1 мм в спектральном интервале от 300 до 3300 нм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллизация исходного стекла для детального анализа структуры и оптических спектров проводилась посредством ряда последовательных термообработок при температурах 720 и 750 °С (таблица). Образцы, полученные при таких термообработках, характеризуются светорассеянием (коэффициентом рассеяния), уровень которого достаточен для проведения количественного анализа. Рентгенофазовый анализ показал, что в результате этих термообработок выделяется единственная кристаллическая фаза — кристаллы ZnO со структурой вюрцита. Размер и объемная доля этих кристаллов, определенные по данным рентгенофазового анализа методом Ритвельда, представлены в таблице.

В случае последовательных термообработок при температуре 720 °С объемная доля кристаллов нарастает до тех пор, пока суммарное время термообработок не превышает 15 ч. В то же время при первых трех термообработках размер кристаллов остается практически постоянным. Это означает, что в промежутках между термообработками 2, (2 + 2) и (2 + 2 + 2) ч возникает заметное число новых кристаллов, в результате чего средний радиус не растет, а объемная доля тем не менее возрастает. Зарождение новых кристаллов может

происходить при охлаждении, а потом нагревании образца между термообработками в те моменты, когда температура проходит через температурную область зародышеобразования. Таким образом, процесс зародышеобразования в рассматриваемых стеклокерамиках имеет сложный характер и вряд ли может быть подвергнут количественному анализу, особенно, если принять во внимание значительные погрешности измерений объемной доли и размеров кристаллов. Ясно только одно: максимальная объемная доля достигается при термообработке (2 + 2 + 2 + 4 + 5) ч. Это значит, что в результате такой термообработки стадия активного диффузионного роста кристаллов из пересыщенного раствора завершена и в процессе дальнейших термообработок происходит переход к значительно более медленной стадии — стадии перекоденсации (оствальдовского созревания). Следует отметить, что в течение переходной стадии средний радиус кристаллов может быть постоянным, что наблюдалось экспериментально и в численном моделировании (см. публикацию [23] и приведенные в ней ссылки).

В случае двух термообработок, проведенных при температуре 750 °С (см. таблицу), очевидно, что охлаждение и повторный нагрев стекла между термообработками 2 и (2 + 1) ч приводит к формированию новых кристаллов,

### Результаты исследования стеклокерамик, полученных последовательными термообработками при температуре $T$ в течение полного времени $t$

$T$ , °С	Термообработка		$v_f$	$D$ , нм	$s$	$\alpha(\lambda_D)$ , см <sup>-1</sup>	$\alpha_R(\lambda_D)$ , см <sup>-1</sup>
	Последовательность, ч	$t$ , ч					
720	2	2	0,028 ± 0,002	22 ± 2	5,3 ± 0,4	0,70 ± 0,05	1,8 ± 0,5
	2 + 2	4	0,032 ± 0,002	22 ± 2	5,6 ± 0,2	1,01 ± 0,05	2,0 ± 0,6
	2 + 2 + 2	6	0,035 ± 0,002	21 ± 2	5,9 ± 0,2	1,16 ± 0,05	1,9 ± 0,6
	2 + 2 + 2 + 4	10	0,046 ± 0,002	24 ± 2	5,9 ± 0,3	1,45 ± 0,05	3,8 ± 1,0
	2 + 2 + 2 + 4 + 5	15	0,050 ± 0,003	24 ± 2	5,8 ± 0,3	1,76 ± 0,05	4,1 ± 1,1
	2 + 2 + 2 + 4 + 5 + 10	25	0,050 ± 0,003	25 ± 2	5,6 ± 0,2	2,10 ± 0,05	4,6 ± 1,2
	2 + 2 + 2 + 4 + 5 + 10 + 20	45	0,052 ± 0,003	25 ± 2	5,4 ± 0,2	2,34 ± 0,05	4,8 ± 1,3
750	2	2	0,042 ± 0,002	30 ± 2	6,9 ± 0,2	2,90 ± 0,05	6,7 ± 1,5
	2 + 1	3	0,070 ± 0,003	30 ± 2	6,9 ± 0,2	3,77 ± 0,05	11,2 ± 2,5

Примечание.  $v_f$  и  $D$  — объемная доля и диаметр кристаллов ZnO,  $\alpha(\lambda_D)$  — коэффициент экстинкции на длине волны  $\lambda_D = 589$  нм, на которой поглощение ионов  $\text{Er}^{3+}$  пренебрежимо мало. Для сравнения приведен коэффициент рассеяния  $\alpha_R(\lambda_D)$ , рассчитанный для модели независимых рэлеевских рассеивателей с той же объемной долей  $v_f$  и диаметром  $D$ .

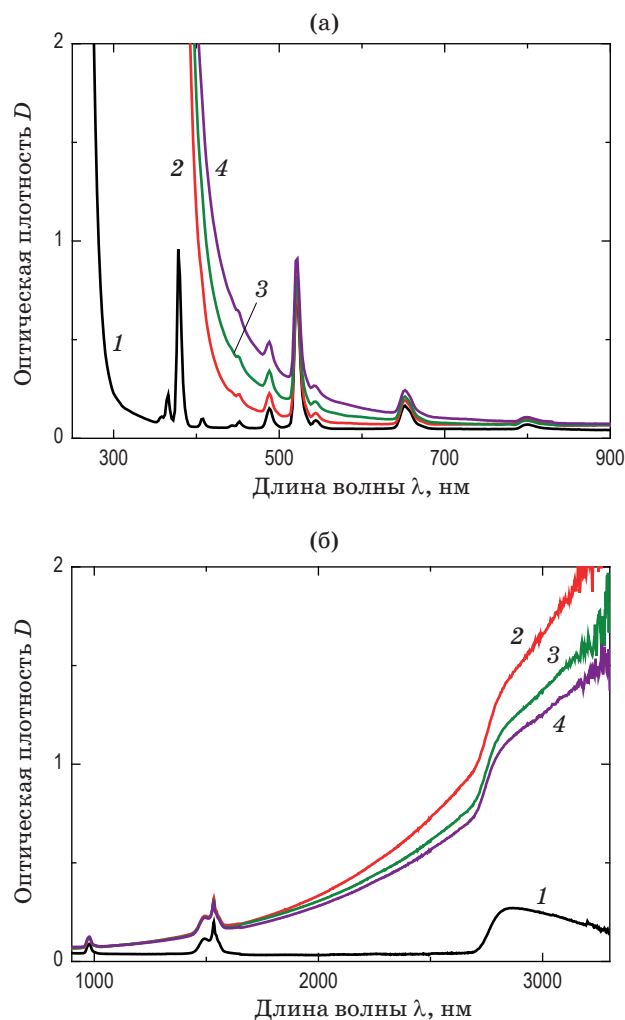
однако остается неясным, достигнута ли максимальная объемная доля кристаллов в результате второй термообработки.

Примеры спектров оптической плотности образца исходного стекла и образца, подвергнутого ряду последовательных термообработок при температуре 720 °С, представлены на рис. 1. На всех спектрах наблюдаются полосы поглощения, которые приписывают 4f-переходам иона  $\text{Er}^{3+}$  [20]. Положение, форма и относительная интенсивность полос не испытывают значительных изменений при кристаллизации. Наблюдается также широкая полоса поглощения на длинах волн  $\lambda > 2700$  нм (рис. 1б), обусловленная поглощением гидроксильными группами ( $\text{OH}^-$ ) [20].

Край поглощения стеклокерамики заметно смещен в длинноволновую сторону по сравнению с краем поглощения в спектре исходного стекла (рис. 1а), что связано с поглощением света нанокристаллами ZnO, формирующимися при термообработке [20]. При  $\lambda \leq 800$  нм оптическая плотность стеклокерамики увеличивается с уменьшением длины волны (рис. 1а), что связано с рассеянием света кристаллами ZnO. По мере термообработки объемная доля или размер кристаллов (или и то, и другое) увеличиваются и светорассеяние растет. Отметим, что в стеклокерамиках, полученных в работе [20] термообработкой при температуре 720 или 750 °С в течение 2 ч, размеры кристаллов ZnO вдвое меньше, чем в наших стеклокерамиках, и светорассеяние соответственно значительно меньше. Наконец, термообработка приводит к появлению при  $\lambda > 1000$  нм нарастающего с длиной волны поглощения (рис. 1б), которое связывают с наличием свободных носителей в полупроводниковых нанокристаллах ZnO [20]. Это явление интенсивно обсуждается в последнее десятилетие в терминах «локализованного поверхностного плазмонного резонанса» (*localized surface plasmon resonance* — LSPR) применительно к полупроводниковым кристаллам [24], получаемым разными способами. В частности, длина волны, на которой наблюдается максимум поглощения LSPR, используется для оценки концентрации свободных носителей в полупроводниковых кристаллах. Авторам настоящей статьи известна только одна попытка провести такую оценку для полупроводни-

ковых нанокристаллов в стеклокерамике [25]. Однако графические данные по поглощению (пропусканию) света, представленные в этой работе, не показывают какого-либо пика LSPR, и оценки, сделанные авторами, вызывают вопросы.

Чтобы проанализировать характер светорассеяния в изучаемых в данной работе стеклокерамиках, необходимо прежде всего исключить потери на отражение из наблюдаемой оптической плотности. Для этого оптическая плотность исходного стекла рассматривалась в интервале длин волн 400–2000 нм вне пиков



**Рис. 1.** Спектры оптической плотности образца исходного стекла (толщина 1,06 мм) (1) и образца толщиной 1,09 мм, подвергнутого ряду последовательных термообработок при температуре 720 °С (2–4). Суммарное время термообработок (см. таблицу) — 2 (2), 10 (3), 45 (4) ч. Представлены коротковолновая (а) и длинноволновая (б) части исследованного интервала длин волн.

поглощения ионов  $\text{Er}^{3+}$ , аппроксимировалась «гладкой» аналитической функцией длины волны в предположении, что эта функция характеризует потери исходного стекла на отражение. Выделение кристаллической фазы приводит к изменениям показателя преломления и оптической плотности, соответствующей отражению. Оценки этих изменений были проведены на основе использования приближения Максвелла Гарнетта [26] для расчета эффективной диэлектрической проницаемости двухфазной среды и данных по объемным долям кристаллов, представленных в таблице. Оказалось, что изменение оптической плотности отражения при кристаллизации незначительно. Например, при выделении кристаллической фазы ZnO с объемной долей 0,05 увеличение оптической плотности отражения оценивается соотношением  $\Delta D_{\text{ZnO}} < 0,0025$ , тогда как оптическая плотность отражения исходного стекла составляет  $D_{\text{refl}} > 0,043$ . Поэтому можно считать, что внутренняя оптическая плотность образца стеклокерамики может быть представлена разностью измеренной оптической плотности и аналитической функции, характеризующей оптическую плотность отражения исходного стекла. Исключив потери на отражение, можно легко определить коэффициент экстинкции стеклокерамики. Результаты его определения для двух стеклокерамик, представлены в двойном логарифмическом масштабе на рис. 2, кривая 1.

Рисунок 2 показывает, что, если не принимать во внимание особенности, связанные с поглощением  $\text{Er}^{3+}$ , коэффициент экстинкции, обусловленный LSPR («плазмонное поглощение»), как функция длины волны в двойном логарифмическом масштабе хорошо описывается линейной зависимостью (прямая 2) в интервале  $1100 \text{ нм} < \lambda < 2000 \text{ нм}$ . Это значит, что в этом спектральном диапазоне коэффициент экстинкции LSPR можно описать соотношением

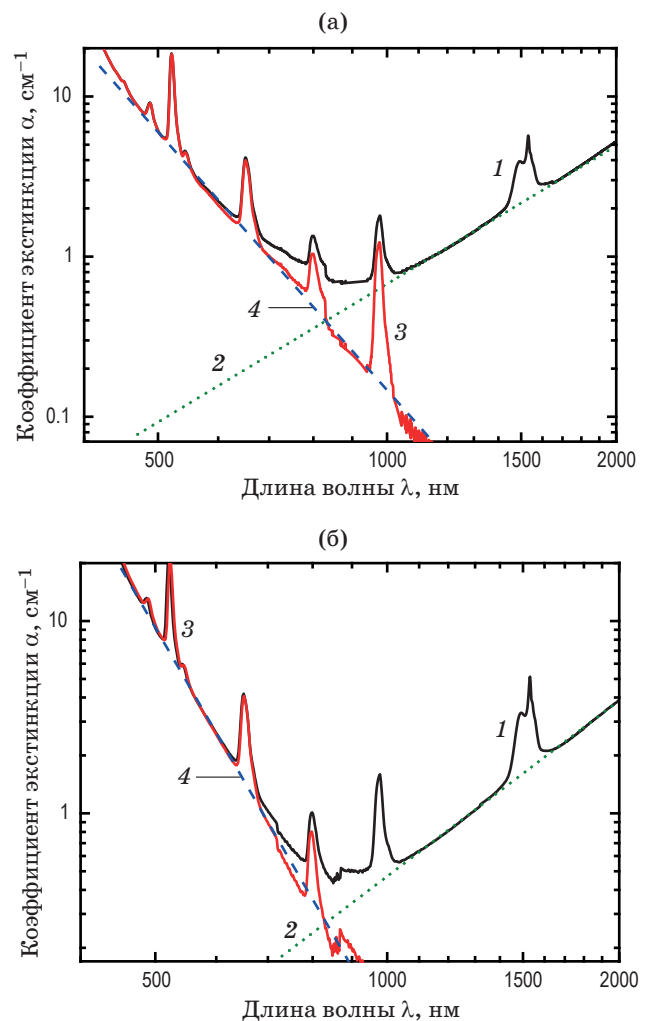
$$\alpha_p(\lambda) \cong b\lambda^p, \quad b, p = \text{const}, \quad (2)$$

$$1100 \text{ нм} < \lambda < 2000 \text{ нм}.$$

Эта зависимость изображена на рис. 2 прямой пунктирной линией (линия 2). Подобные спектральные зависимости коэффициента поглощения, обусловленного свободными но-

сителями, наблюдались и обсуждались в случае монокристаллов ZnO, легированных ионами  $\text{Ga}^{3+}$  и некоторыми редкоземельными ионами (см. Раздел 6.1. в публикации [27]). Полученные значения показателя степени  $p \approx 3$  не противоречат значениям  $p$ , найденным в работе [27] ( $2,1 < p < 3,6$ ).

Было сделано предположение, что зависимость  $\alpha_p(\lambda)$  (2) имеет место также в диапазоне более коротких длин волн,  $\lambda < 1100 \text{ нм}$ , где коэффициенты экстинкции, связанные с LSPR



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента экстинкции стеклокерамики от длины волны в двойном логарифмическом масштабе (1), аппроксимация коэффициента экстинкции LSPR зависимостью (2) и разность коэффициентов экстинкции стеклокерамики и LSPR (3) для термообработок 720 °С, 45 ч (а) и 750 °С, 2 ч (б). Коэффициент рассеяния аппроксимирован штриховой прямой (4), характеризующейся показателями рассеяния 5,4 (а) и 6,9 (б).

и рассеянием, перекрываются. Тогда разность полного коэффициента экстинкции и коэффициента экстинкции LSPR  $\alpha_p(\lambda)$  описывает спектральную зависимость коэффициента рассеяния, на фоне которой выделяются пики поглощения ионов  $\text{Er}^{3+}$  (кривая 3 на рис. 2). Эта зависимость хорошо описывается прямой 4 на рис. 2 (штриховая прямая). Это значит, что коэффициент рассеяния представляется формулой (1), а значение показателя рассеяния  $s$  равно тангенсу наклона прямой, взятому с противоположным знаком. Полученные таким образом показатели рассеяния представлены в таблице. Отклонение кривой 3 на рис. 2 от прямой линии 4 при  $\lambda \leq 470$  нм вызвано собственным поглощением нанокристаллов ZnO. Граница поглощения (около 470 нм) хорошо согласуется с границей 470–480 нм, продемонстрированной для аналогичных стеклокерамик (см. рис. 9b в публикации [20]).

Значения показателей рассеяния, приведенные в таблице, значительно отличаются от рэлеевского значения 4. Таким образом, исследуемые стеклокерамики демонстрируют эффект 1 АРС. Чтобы показать, что имеет место также эффект 3 АРС, был рассчитан коэффициент рассеяния  $\alpha_R(\lambda_D)$  для системы независимых рэлеевских рассеивателей, характеризующихся той же объемной долей  $v_f$  и диаметром  $D$ , что и кристаллы в стеклокерамиках (таблица). Расчеты проводились для длины волны  $\lambda_D = 589$  нм, на которой поглощение ионов  $\text{Er}^{3+}$  пренебрежимо мало. Рассчитанные значения в 2–3 раза больше, чем наблюдаемые, т.е. эффект 3 АРС имеет место.

В стеклокерамиках, полученных термообработкой при температуре 720 °С и суммарной длительности 15 ч и более, в которых активный диффузионный рост кристаллов завершен, матрица стекла близка к однородной и АРС обусловлено интерференцией света, рассеянного разными кристаллами (межчастичная интерференция) [28].

Отметим, что хоть показатель рассеяния  $s \cong 6,9$  в случае термообработок при температуре 750 °С и близок к полученному в моделировании значению  $s \cong 7,1$  [11], структура исследованной стеклокерамики не соответствует структуре, рассмотренной в модели: после термообработки в течение 2 ч объемная доля далека от равновесной, а при термообработке (2 + 1) ч процесс зарождения кристаллов

сложный и, кроме этого, неизвестно, достигла ли объемная доля равновесного значения. Для ответа на этот вопрос будет проведено дополнительное исследование.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кристаллизация стекла состава  $14\text{K}_2\text{O}-32\text{ZnO}-14\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$  (мол %) с добавлением 1,5 мол %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  сверх 100% при термообработке в температурном интервале 700–1300 °С. Показано, что термообработка в интервале температур 700–750 °С приводит к формированию прозрачной стеклокерамики, содержащей единственную кристаллическую фазу — нанокристаллы ZnO со структурой вюрцита.

Проведены детальные исследования структуры (объемной доли и размера кристаллов ZnO) и спектров оптической плотности образцов, подвергавшихся ряду последовательных изотермических термообработок при температурах 720 и 750 °С.

В случае последовательных термообработок при температуре 720 °С имеет место стадия роста кристаллов, если суммарное время термообработки меньше 15 ч, а затем наблюдается переходный период к стадии переконденсации (оствальдовского созревания). Показано также, что в процессе охлаждения и нагревания образца между первыми тремя термообработками длительностью 2, 4 и 6 ч происходит зарождение новых кристаллов ZnO.

Зарождение имело место также в процессе охлаждения и нагревания образца между первой и второй термообработками длительностью 2 и 1 ч при температуре 750 °С. В этом случае, однако, остается неясным, завершена ли стадия роста в результате второй термообработки.

Спектры оптической плотности образцов исходного стекла и стеклокерамики приблизительно одинаковой толщины измерялись в диапазоне длин волн от 300 до 3300 нм. На всех спектрах наблюдаются полосы поглощения, обусловленные  $4f$ -переходами иона  $\text{Er}^{3+}$ . Положение, форма и относительная интенсивность полос не испытывают значительных изменений при кристаллизации. Спектры стеклокерамик демонстрируют поглощение на длинах волн больше 1000 нм, нарастающее с длиной волны, которое связывают с наличием

свободных носителей в полупроводниковых нанокристаллах ZnO и обсуждают в терминах «локализованного поверхностного плазмонного резонанса». Край поглощения стеклокерамики (470 нм) заметно смещен в длинноволновую сторону по сравнению с краем поглощения в спектре исходного стекла (300 нм), что связано с собственным поглощением света нанокристаллами ZnO в стеклокерамике. В области длин волн менее 800 нм стеклокерамики демонстрируют заметное рассеяние света на нанокристаллах ZnO, которое усиливается по мере увеличения их размера и объемной доли в ходе термообработок.

Потери на отражение образца исходного стекла были найдены из его спектров оптической плотности в спектральных областях вне пиков поглощения ионов эрбия. Показано, что кристаллизация не может приводить к существенному изменению этих потерь. Использование найденной оценки потерь на отражение позволило получить спектральные зависимости коэффициентов экстинкции.

Установлено, что коэффициент экстинкции LSPR («плазмонное поглощение») исследованных стеклокерамик хорошо аппроксимируется степенной функцией длины волны с по-

казателем степени около 3 в спектральной области 1100–2000 нм. Разность измеренного коэффициента экстинкции и аппроксимации коэффициента экстинкции LSPR дает коэффициент рассеяния нанокристаллов ZnO, к которому в коротковолновой области (на длинах волн менее 470 нм) добавляется коэффициент собственного поглощения этих кристаллов.

Зависимость коэффициента рассеяния от обратной длины волны описывается степенной функцией с показателем степени (показателем рассеяния) 5,3–5,9 и 6,9 для стеклокерамик, полученных термообработкой при температурах 720 и 750 °С соответственно. Полученные значения показателя рассеяния значительно превышают рэлеевское значение 4. Экспериментальные значения коэффициента рассеяния на длине волны 589 нм в 2–3 раза меньше, чем значения, рассчитанные в приближении независимых рэлеевских рассеивателей. Сделан вывод о том, что изученные стеклокерамики характеризуются аномальным рассеянием света.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-03-00855.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Höland W., Beall G.H. Glass-ceramic technology (2<sup>nd</sup> ed.). New Jersey: Wiley, 2012. 414 p. (см. P. 271).
2. Marghussian V. Nano-glass ceramics: Processing, properties and applications. Amsterdam: Elsevier Inc., 2015. 282 p. (см. P. 64).
3. Shepilov M.P., Dymshits O.S., Zhilin A.A. Light scattering in glass-ceramics: Revision of the concept // JOSA B. 2018. V. 35. № 7. P. 1717–1724.
4. Левин Д.И. Релеевское рассеяние в стеклах и структура стекла // Строение стекла. Труды совещания по строению стекла / Под ред. Лебедева А.А. М.-Л.: изд. АН СССР, 1955. С. 198–201.
5. Гуревич М.М. Спектральная зависимость светорассеяния в натриево-боросиликатных стеклах // Строение стекла. Труды совещания по строению стекла / Под ред. Лебедева А.А. М.-Л.: изд. АН СССР, 1955. С. 202–206.
6. Колядин А.И. Аномальное рассеяние света в стекле // Доклады АН СССР. 1956. Т. 109. № 1. С. 64–67.
7. Колядин А.И. Аномальное рассеяние света в стекле // Опт. спектр. 1956. Т. 1. № 7. С. 907–916.
8. Andreev N.S. Scattering of visible light by glasses undergoing phase separation and homogenization // J. Non-Cryst. Solids. 1978. V. 30. № 2. P. 99–126.
9. Shepilov M.P. Asymmetry parameter for anomalous scattering of light in nanostructured glasses // Opt. Lett. 2017. V. 42. № 21. P. 4513–4516.
10. Shepilov M.P. Angular distribution of light scattered by nanostructured glass predicted from experimental wavelength dependence of turbidity // OSA Continuum. 2018. V. 1. № 3. P. 939–952.
11. Shepilov M.P. Extremely low light scattering in nanostructured glasses formed by simultaneous nucleation and diffusion-limited growth of particles: Modeling // Opt. Lett. 2020. V. 45. № 13. P. 3645–3648.
12. Pinckney L.R. Transparent glass-ceramics based on ZnO crystals // Phys. Chem. Glass. — Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2006. V. 47. № 2. P. 127–130.

13. Yu Y., Wang Y., Chen D., Huang P., Ma E., Bao F. Enhanced emissions of  $\text{Eu}^{3+}$  by energy transfer from ZnO quantum dots embedded in  $\text{SiO}_2$  glass // *Nanotechnol.* 2008. V. 19. № 5. P. 055711.
14. Luo Q., Qiao X., Fan X., Zhang X. Near-infrared emission of  $\text{Yb}^{3+}$  through energy transfer from ZnO to  $\text{Yb}^{3+}$  in glass ceramic containing ZnO nanocrystals // *Opt. Lett.* 2011. V. 36. № 15. P. 2767–2769.
15. Bang J., Yang H., Holloway P.H. Enhanced luminescence of  $\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$  by energy transfer from ZnO nanoparticles // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. № 8. P. 084709.
16. Ntwaeaborwa O.M., Holloway P.H. Enhanced photoluminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  induced by an energy transfer from ZnO nanoparticles encapsulated in  $\text{SiO}_2$  // *Nanotechnol.* 2005. V. 16. № 6. P. 865–868.
17. Yu Y., Chen D., Huang P., Lin H., Wang Y. Structure and luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  doped glass ceramics embedding ZnO quantum dots // *Ceram. Intern.* 2010. V. 36. № 3. P. 1091–1094.
18. Arzumanyan G.M., Kuznetsov E.A., Zhilin A.A., Dymshits O.S., Shemchuk D.V., Alekseeva I.P., Mudryi A.V., Zhivulko V.D., Borodavchenko O.M. Photoluminescence of transparent glass-ceramics based on ZnO nanocrystals and co-doped with  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ions // *Opt. Mater.* 2016. V. 62. P. 666–672.
19. Ghaemi B., Zhao G., Huang S., Wang J., Han G. Structural and luminescence properties of Er-doped zinc-alumino-silicate glass ceramic // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 6. P. 1911–1914.
20. Loiko P., Dymshits O., Volokitina A., Alekseeva I., Shemchuk D., Tsenter M., Bachina A., Khubetsov A., Vilejshikova E., Petrov P., Baranov A., Zhilin A. Structural transformations and optical properties of glass-ceramics based on ZnO,  $\beta$ - and  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  nanocrystals and doped with  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : Part I. The role of heat-treatment // *J. Lumin.* 2018. V. 202. P. 47–56.
21. Zhou J., Song B., Qin H., Lu W., Zhao G., Huang Z., Han G. Color-tunable and white emission of  $\text{Tm}^{3+}$  doped transparent zinc silicate glass-ceramics embedding ZnO nanocrystals // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 2. P. 1010–1017.
22. MAUD Materials Analysis Using Diffraction, a Rietveld extended program to perform the combined analysis. <http://maud.radiographema.eu/>
23. Shepilov M.P. Calculation of kinetics of metastable liquid-liquid phase separation for the model with simultaneous nucleation of particles // *J. Non-Cryst. Solids.* 1992. V. 146. P. 1–25.
24. Agrawal A., Cho S.H., Zandi O., Ghosh S., Johns R.W., Milliron D.J. Localized surface plasmon resonance in semiconductor nanocrystals // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 6. P. 3121–3207.
25. Duan M., Wang J., Liu C., Xie J., Han J. Effects of SnO doping on the optical properties of ZnO in glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2017. V. 459. P. 32–35.
26. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
27. Yang X. Electrical and optical properties of zinc oxide for scintillator applications // Dissertation for Ph. D. degree in Physics. West Virginia University, Morgantown, USA, 2008. Open access: <https://researchrepository.wvu.edu/etd/2729>
28. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays. N.Y.: Willey, 1955. 268 p.