



УДК 608.1+666.247.2

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАЛИЕВО-АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ФЕРРИТА МАРГАНЦА

Д.И. Соболев<sup>а</sup>, Н.В. Никоноров<sup>а</sup>, П.С. Ширшнев<sup>а</sup>, Р.К. Нурыев<sup>а</sup>, С.А. Степанов<sup>а</sup>, Д.Ю. Панов<sup>а</sup><sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: ezkimos@gmail.com

**Информация о статье**

Поступила в редакцию 26.05.16, принята к печати 17.06.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-642-648

**Язык статьи – русский**

**Ссылка для цитирования:** Соболев Д.И., Никоноров Н.В., Ширшнев П.С., Нурыев Р.К., Степанов С.А., Панов Д.Ю. Синтез, структура и спектральные свойства калиево-алюмоборатных стекол с нанокристаллами феррита марганца // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 4. С. 642–648. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-642-648

**Аннотация**

**Предмет исследования.** Представлены результаты исследований оптических свойств калиево-алюмоборатных стекол, активированных ионами железа и марганца. Исследован процесс формирования нанокристаллов феррита марганца  $MnFe_2O_4$  в калиево-алюмоборатной стеклообразной матрице. Исследованы магнитооптические характеристики. **Метод.** Исследуемые стекла синтезируются методом плавки шихты в тигле. Использована калиево-алюмоборатная стеклообразная система ( $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ ), предложенная С.А. Степановым (ГОИ им. С.И. Вавилова). Активирующие добавки –  $Fe_2O_3$  3 вес.% и  $MnO$  2 вес.% (состав №1) и  $Fe_2O_3$  2 вес.% и  $MnO$  1 вес.% (состав №2). Температура стеклования 430 °С. Выделение нанокристаллической фазы феррита марганца  $MnFe_2O_4$  происходило в процессе термической обработки при температуре 550 °С в течении 2 часов в программируемой муфельной печи. Спектр поглощения в диапазоне длин волн 200–2000 нм регистрировался на спектрофотометрах Lambda 650 Perkin Elmer и Varian Cary 500. Рентгенограммы получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного анода с длиной волны излучения  $\lambda(Cu) = 0,15418$  нм. Магнитооптическая константа Верде измерялась по углу поворота плоскости поляризации, проходящего через образец света при приложении к образцу магнитного поля. **Основные результаты.** Разработаны и исследованы новые технологические режимы синтеза калиево-алюмоборатных стекол, активированных ионами железа и марганца. Установлено, что при термообработке выделяются нанокристаллы ферритов марганца со средним размером 18 нм. Полученные стекла имеют постоянную Верде 0,9 угл.мин/(см·Э). Показано, что полученные стекла имеют высокое поглощение в ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра, в то же время в ближнем инфракрасном диапазоне эти стекла прозрачны. **Практическая значимость.** Предложенные и исследованные в работе наностеклокерамики могут служить основной для оптических изоляторов на основе эффекта Фарадея и в качестве чувствительных сред для датчиков силы тока и магнитного поля.

**Ключевые слова**

стеклокерамика, калиево-алюмоборатные стекла, нанокристалл, эффект Фарадея, феррит марганца

**Благодарности**

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (идентификатор ПНИЭР:RFMEFI58114X0006).

## SYNTHESIS, STRUCTURE AND SPECTRAL PROPERTIES OF POTASSIUM-ALUMINA-BORATE GLASS WITH NANOCRYSTALS OF MANGANESE FERRITE

D.I. Sobolev<sup>а</sup>, N.V. Nikonorov<sup>а</sup>, P.S. Shirshnev<sup>а</sup>, R.K. Nuryev<sup>а</sup>, S.A. Stepanov<sup>а</sup>, D.Yu. Panov<sup>а</sup><sup>а</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: ezkimos@gmail.com

**Article info**

Received 26.05.16, accepted 17.06.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-642-648

Article in Russian

**For citation:** Sobolev D.I., Nikonorov N.V., Shirshnev P.S., Nuryev R.K., Stepanov S.A., Panov D.Yu. Synthesis, structure and spectral properties of potassium-alumina-borate glass with nanocrystals of manganese ferrite. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 642–648. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-642-648

**Abstract**

**Subject of Research.** The paper presents research results of optical properties of potassium-alumina-borate glass, activated with ions of iron and manganese. The formation process of nanocrystals of manganese ferrite  $MnFe_2O_4$  in potassium-alumina-borate glass host was studied. Magneto-optical characteristics were analyzed. **Method.** The studied glasses were synthesized by the method of charge melting in the crucible. Potassium-alumina-borate glass system was used ( $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ ) proposed by S.A. Stepanov (Vavilov State Institute). Glass system was doped by 3 wt% of  $Fe_2O_3$  and 2 wt% MnO by weight (composition 1) and 2 wt%  $Fe_2O_3$  and 1 wt% MnO by weight (composition 2). The glass transition temperature was 430 °C. Segregating of the crystal phase of manganese ferrite  $MnFe_2O_4$  occurred during heat treatment at 550 °C for 2 hours in a programmable muffle furnace. The absorption spectrum in the wavelength range 200-2000 nm was recorded with Perkin Elmer Lambda 650 and Varian Cary 500 spectrophotometers. The XRD patterns were obtained on Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer by copper anode with a wavelength  $\lambda$  (Cu) = 0.15418 nm. Magneto-optical Verdet constant was measured by the angle of polarization plane rotation of the passing light through the sample when the sample is placed in magnetic field. **Main Results.** New technological modes of potassium-alumina-borate glass synthesis doped with ions of iron and manganese were developed and studied. It is established that during heat treatment nanocrystals of manganese ferrites are evolved with an average size of 18 nm. These glasses have a Verdet constant equal to 0.9 arc.min/(cm·Oe). It is shown that obtained glasses possess high absorbance in ultra-violet and visible light spectrum. **Practical Relevance.** Proposed and analyzed nanoglass-ceramics could be accepted as a basis for creation of sensing environments for sensors current and magnetic field and for creation of optical isolators based on the Faraday effect.

**Keywords**

nanoglass-ceramics, potassium-aluminum-borate glasses, nanocrystal, Faraday effect, manganese ferrite

**Acknowledgements**

This work has been supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Project No.RFMEFI58114X0006)

**Введение**

Возрастающий интерес к магнитооптическим материалам (кристаллам, стеклам, пленкам) обусловлен перспективностью их использования в современных высокотехнологичных устройствах, таких как датчики тока [1–3] и оптические изоляторы [4, 5]. Современные магнитооптические материалы характеризуются высокими значениями постоянной Верде – 0,2–0,6 угл.мин/(см·Э), что позволяет создавать компактные устройства за счет уменьшения объема используемого материала.

Особого внимания заслуживают магнитооптические стекла. По сравнению с кристаллами они имеют следующие преимущества: низкую стоимость, возможность вытяжки волокна, возможность пресования, моллирования и получения крупногабаритных оптических элементов. Кроме того, они прозрачны в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне.

Существующие в настоящее время магнитооптические стекла имеют ряд недостатков, к которым относятся дороговизна исходных материалов, таких как, например, оксид тербия, наличие полосы поглощения в рабочей области спектра и низкое фарадеевское вращение (ФВ) 0,3 угл.мин/(см·Э) по сравнению с кристаллами 0,6 угл.мин/(см·Э) в ИК области спектра и некоторые другие [6].

Таким образом, на данный момент актуальной задачей является разработка материала с высокой постоянной Верде, с низким коэффициентом поглощения и на основе недорогих исходных химреактивов. Универсальным материалом, удовлетворяющим данным условиям, является стекло с ферромагнитной нанокристаллической фазой, благодаря высоким значениям магнитооптических характеристик и прозрачности в ближней ИК области спектра [7].

Особый интерес представляют стекла, содержащие одновременно ионы железа и марганца. В ряде работ (например, [8, 9]) была изучена эволюция фазового состояния парамагнитных включений от изолированных ионов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  до нанокристаллов  $MnFe_2O_4$  в стеклах системы  $Al_2O_3-K_2O-B_2O_3$ , активированных одновременно  $Fe_2O_3$  и  $MnO$ . Авторами [10, 11] было показано, что стекла, содержащие в качестве парамагнитных примесей оксид железа  $Fe_2O_3$  и оксид марганца  $MnO$ , демонстрируют чрезвычайно сильный отклик магнитооптических свойств материала на набор технологических факторов, а также в стеклах этой группы достигаются большие значения ФВ в диапазоне 1,3–1,5 мкм.

Для формирования магнитных свойств в стекле используется технология роста в матрице стекла ферромагнитных центров в виде наночастиц ферритов. Известны работы [12], посвященные получению в стеклах наночастиц ферритов [13], которые формируются при высоких концентрациях парамагнитных оксидов [14] (не менее 30 масс.%) в исходной шихте. Это обстоятельство, во-первых, приводит к полной потере прозрачности стекла в видимом диапазоне и, во-вторых, к невозможности избежать магнитного взаимодействия между выделившимися наночастицами. Стекла с нанокристаллами ферритов марганца  $MnFe_2O_4$  на основе калиево-алюмоборатной стеклообразной матрицы были впервые синтезированы в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова [15].

В работе [16] для изучения кластерообразования в окисных стеклах применен магнетохимический метод. Этот метод позволяет оценить степень взаимодействия между парамагнитными атомами в кластере и характер образующихся кластеров. Автор указывает на то, что основными факторами, определяющими степень возможности кластерообразования парамагнитными ионами, является структура стекла и

наличие диамагнитных ионов-растворителей. Наличие диамагнитных ионов, таких как  $Al^{3+}$  и т.д., занимающих те же позиции в сетке стекла, что и парамагнитные, приводит к снижению обменного взаимодействия вследствие образования группировок типа -Fe-O-Al-O-Fe- вместо -Fe-O-Fe-.

В работе [16] показано, что магнитооптическое стекло на основе калиево-алюмооборатной системы с наночастицами и кластерами железа может найти применение в разных технических и оптических приложениях, в том числе в устройствах, которые работают на принципе вращения вектора поляризации – эффекте Фарадея, т.е. в качестве ячеек Фарадея:

- для невзаимных элементов, применяемых в лазерных гироскопах, как затворы и модуляторы света;
- для оптических затворов в волоконно-оптических линиях связи с целью защитить источник оптического излучения от побочных обратных сигналов;
- для датчиков тока, которые могут применяться на линиях электропередачи;
- для датчиков магнитного поля.

В связи с этим актуальной задачей является исследование магнитооптических стекол на основе калиево-алюмооборатной стеклообразной матрицы, активированной ионами  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  в стекле. Это важно, в том числе, для дальнейшего совершенствования магнитооптических характеристик таких материалов. В настоящей работе исследован процесс формирования нанокристаллов феррита марганца  $MnFe_2O_4$  в калиево-алюмооборатной стеклообразной матрице и изучены их спектральные свойства.

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования была выбрана калиево-алюмооборатная стеклообразная система ( $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ ), предложенная С.А. Степановым (ГОИ им. С.И. Вавилова). Такие стекла с добавками оксидов переходных элементов в концентрациях 2–5 масс.% имеют высокую магнитную восприимчивость при сохранении прозрачности в видимом и ближнем инфракрасных диапазонах, что делает возможным их эффективное применение в качестве магнитооптических элементов. Методика получения наночастиц  $MnFe_2O_4$  полностью описана в работе [15].

Для получения нанокристаллов  $MnFe_2O_4$  в стекле необходимо решить несколько ключевых технологических задач. В исходном стекле до термообработки содержатся компоненты кристалла  $MnFe_2O_4$  – ионы марганца, железа и кислорода. Основываясь на том, что ионы железа и марганца могут существовать в двух различных состояниях – в трехвалентном и двухвалентном, необходимо сместить редокс-потенциал системы в сторону восстановительных условий в первом случае, а во втором – в сторону жестких окислительных условий.

Таким образом, одной из задач являются оптимизация и поиск путей создания необходимых условий в расплаве стекла при высокотемпературном синтезе. При термообработке стекла есть вероятность, что при оптимальных условиях будет выделяться нанофаза, содержащая  $MnFe_2O_4$ . В связи с этим следующей задачей явился поиск оптимальных режимов термической обработки.

В настоящей работе были синтезированы стекла стеклообразующей системы  $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$  с добавками  $Fe_2O_3$  3 вес.% и  $MnO$  2 вес.% (состав №1) и  $Fe_2O_3$  2 вес.% и  $MnO$  1 вес.% (состав №2). Измеренная температура стеклования составила 430 °С с погрешностью 10 °С. Исходная шихта для исследуемого материала формировалась исключительно из химических реактивов со степенью чистоты «чистый для анализа». Температура синтеза составила 1300 °С. После отливки на металлическую форму стекло инерционно охлаждалось от температуры стеклования до комнатной в программируемой муфельной печи.

Следует отметить, что такой параметр, как температура стеклования, имеет важное значение для определения температур отжига стекла.

Выделение нанокристаллической фазы феррита марганца  $MnFe_2O_4$  происходило в процессе термической обработки при температуре 550 °С, что выше температуры стеклования, в течение 2 часов в программируемой муфельной печи.

Спектр поглощения регистрировался на спектрофотометре Lambda 650 Perkin Elmer (США) и Varian Cary 500 (США). Измерения проводились в диапазоне от 200 нм до 2000 нм, толщина образцов составляла 0,5 мм.

Рентгенограммы были получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония). Использовалось излучение медного анода с длиной волны излучения  $\lambda(Cu) = 0,15418$  нм.

### Результаты и обсуждение

В стеклах указанного выше состава при термообработке было получено выделение кристаллической фазы  $MnFe_2O_4$ .

Температура 490 °С была выбрана в качестве нижней границы, так как измерения по дифференциальному термическому анализу для данного стекла показали (рис. 1), что это температура начала экзотермического процесса выделения и кристаллизации нанофазы.

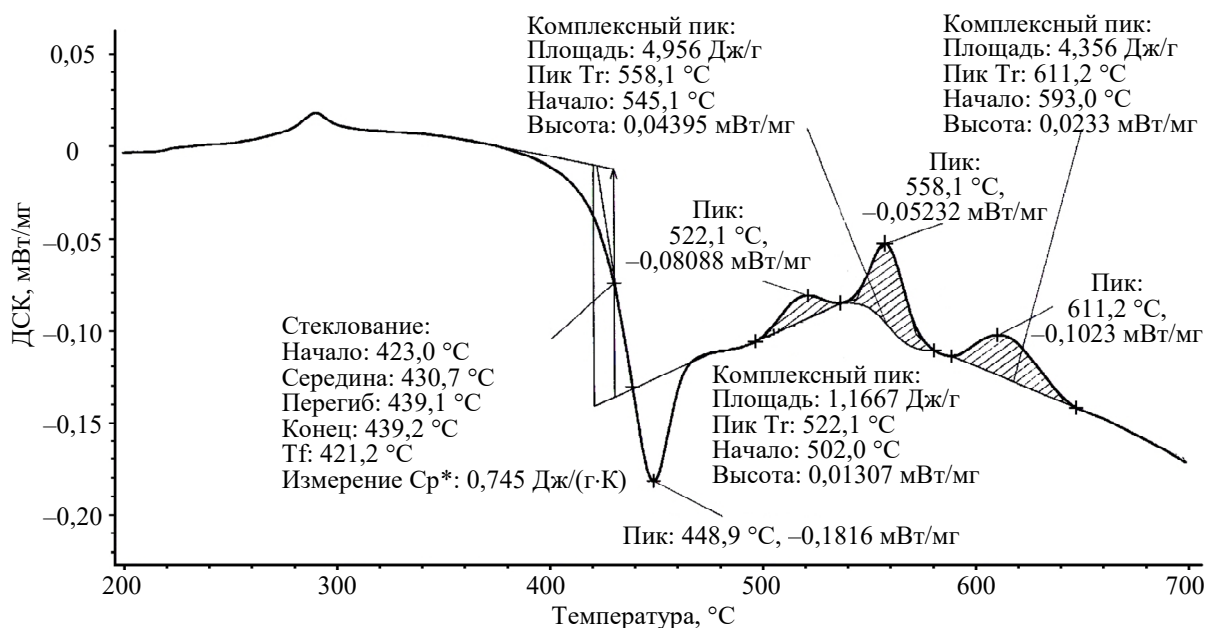


Рис. 1. Измерение теплоемкости образца стекла состава №2 с высоким содержанием ионов железа и марганца методом дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК)

В результате была выбрана оптимальная температура термообработки, при которой будет минимальным рост размеров самих кристаллов и максимальным рост количества зародышей кристалла (согласно теории Таммана [17]). Эта температура составила 490 °С. Соответственно, оптимальный интервал термообработки был принят от 500 °С до 550 °С.

Согласно данным рентгеновских измерений (рис. 2), по стеклу состава №2 можно заключить, что в образце сформировалась нанокристаллическая фаза  $MnFe_2O_4$ . Размер частиц определялся по формуле Шеррера по полуширине дифракционных максимумов. Средний размер нанокристаллов составил 18 нм.

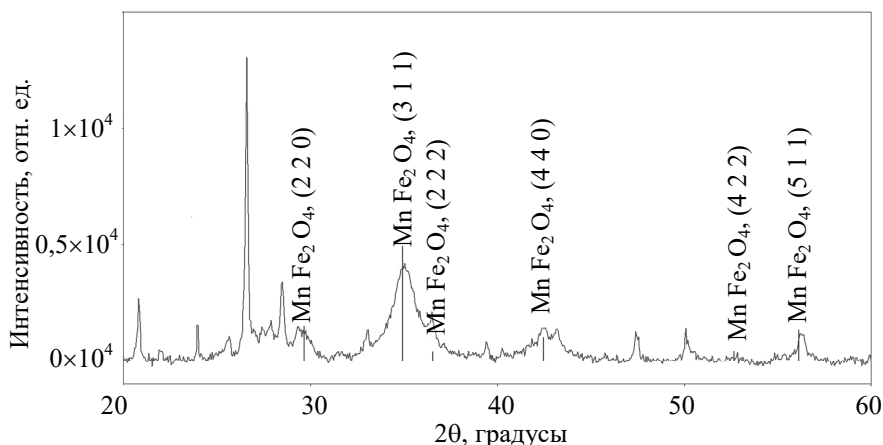


Рис. 2. Рентгенограмма полученного состава №2 с содержанием оксида железа 2 вес.% и марганца 1 вес.% после термообработки при температуре 550 °С, 2 часа

Как известно, ионы железа в оптическом стекле могут находиться одновременно в двух валентных состояниях – Fe(III) и Fe(II) [18]. Трехвалентные ионы железа имеют полосы поглощения в фиолетовой 420 нм и ультрафиолетовой 320 нм областях спектра, частично смещая край полосы поглощения в видимую область, а двухвалентные имеют широкую полосу поглощения в ближней ИК области спектра с максимумами поглощения на 1000 нм и 1100 нм, коротковолновый край которой может простирается в видимую область. Следует учесть, что ионы марганца также могут находиться в стекле в двух различных валентных состояниях – Mn(III) и Mn(II). Трехвалентные ионы марганца являются очень сильным красителем (имеют высокую силу осциллятора), а двухвалентные не имеют интенсивного поглощения в видимой области спектра. Следовательно, трехвалентные ионы марганца имеют широкую полосу поглощения с максимумом на 520 нм, а двухвалентные имеют полосу поглощения с максимумом на 320 нм.

Исходные образцы стекол первого и второго состава частично прозрачны в видимом диапазоне длин волн (рис. 3, 4).

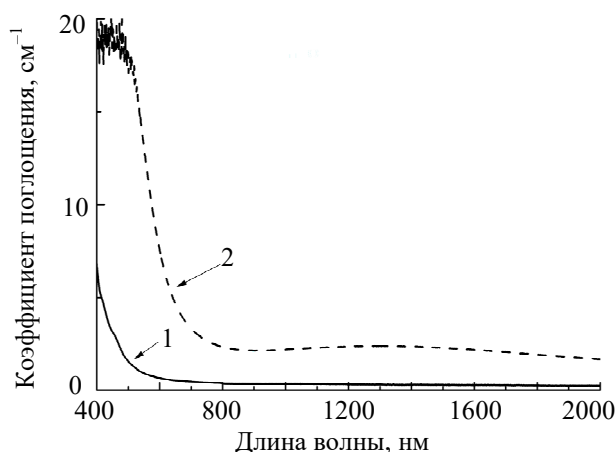


Рис. 3. Спектры поглощения полученного стекла состава №1: до термообработки (1); после термообработки при температуре 550 °С, 2 часа (2)

Термообработанные образцы стекла состава №1 с наночастицами оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеют выраженное поглощение в видимом диапазоне до 600 нм. Кроме того, проявляется увеличение поглощения в ИК области спектра на длине волны 1100 нм (рис. 3). Увеличение интенсивности поглощения в длинноволновой области можно отнести к рассеянию. Такое возможно при высокой объемной доле нанокристаллов в стекле. Тем не менее, вопрос увеличения интенсивности поглощения во всем оптическом диапазоне после термообработки требует более детальных исследований и дальнейшего совершенствования технологии лабораторного синтеза стекол данного состава.

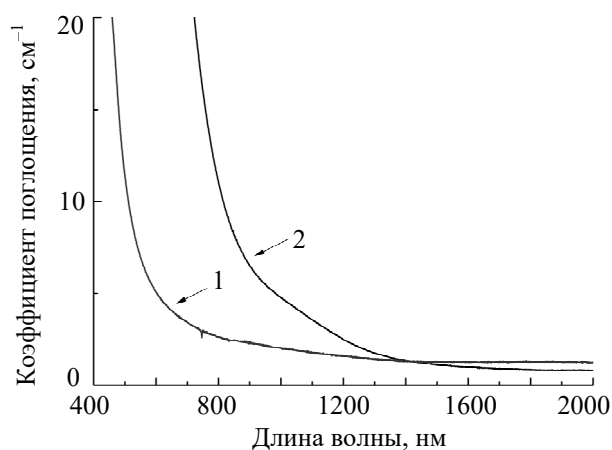


Рис. 4. Спектры поглощения полученного стекла состава №2: до термообработки (1); после термообработки при температуре 550 °С, 2 часа (2)

В образцах стекла с добавками  $\text{MnO}$  после термообработки происходит сдвиг коротковолновой границы поглощения (рис. 4) в сторону больших длин волн. Это можно объяснить следующим образом. В процессе термообработки в стекле выделяются нанокристаллы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Кристаллы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  имеют полосы в ближнем ИК диапазоне. Как следствие, после термообработки граница оптического поглощения сдвигается в спектральную область 600–800 нм.

Проанализировав представленные на рис. 3, 4 данные, можно сделать вывод, что полученный материал имеет относительно большие оптические потери в ИК области спектра и резкую границу поглощения в видимой области спектра (600–780 нм).

В процессе работы была создана установка по измерению магнитооптических свойств стекла. К сожалению, на данном этапе исследований она позволяет измерять только относительные величины магнитооптических постоянных. Тем не менее, по полученным с ее помощью данным можно говорить о том, что постоянная Верде на длине волны 808 нм у исследуемого материала выше по сравнению с промышленным стеклом МОС-13.

### Заключение

Рассмотрены особенности синтеза калиево-алюмоборатного стекла, активированного железом и марганцем. Установлено, что при термообработке в этом стекле выделяются нанокристаллы ферритов марганца размером 18 нм. Оптимизирован состав и режимы термообработки для получения нанокристаллической фазы  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  в стеклах калиево-алюмоборатной матрицы.

Калиево-алюмооборатное стекло с нанокристаллами ферритов марганца имеет высокую постоянную Верде  $0,9 \text{ угл.мин}/(\text{см} \cdot \text{Э})$ , по сравнению с промышленным магнитооптическим стеклом МОС-13  $0,3 \text{ угл.мин}/(\text{см} \cdot \text{Э})$ . Полученные стекла имеют высокое поглощение в ультрафиолетовом и видимом диапазоне. В то же время в ближнем инфракрасном диапазоне эти стекла прозрачны. Это открывает перспективы их использования в ближнем инфракрасном диапазоне для создания волоконных датчиков силы тока и магнитных полей, а также изоляторов Фарадея.

### Литература

1. Shen Y., Lu Y., Liu Z., Yu X., Zhang G., Yu W. Performance of magneto-optical glass in optical current transducer application // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. V. 389. P. 180–185. doi: 10.1016/j.jmmm.2015.04.054
2. Chen Q., Ma Q., Wang H., Chen Q. Structural and properties of heavy metal oxide Faraday glass for optical current transducer // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 429. P. 13–19. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2015.08.031
3. Chen Q., Wang H., Perero S., Wang Q., Chen Q. Structural, optical and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sputtered TeO<sub>2</sub>–PbO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for sensing applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 408. P. 43–50. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2014.10.011
4. Starobor A., Zhelezov D., Palashov O., Savinkov V., Sigaev V. Borogermanate glasses for Faraday isolators at high average power // *Optics Communications*. 2016. V. 358. P. 176–179. doi: 10.1016/j.optcom.2015.09.047
5. Chen Z., Yang L., Wang X., Wang J., Hang Y. Fabrication and characterizations of a Erbium doped terbium gallium garnet crystal for Faraday rotators // *Materials Letters*. 2015. V. 161. P. 93–95. doi: 10.1016/j.matlet.2015.08.085
6. Савинков В.И., Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Лопатина Е.В. Борогерманатные стекла с магнитооптическими свойствами // *Успехи в химии и химической технологии*. 2008. Т. 22. №7(87). С. 39–44.
7. Криччик Г.С., Четкин М.В. Прозрачные ферромагнетики // *УФН*. 1969. Т. 98. № 1. С. 3–25.
8. Эдельман И.С., Иванцов Р.Д., Степанов С.А., Васильева И.Г., Васильев А.Д., Баюков О.А., Зарубина Т.В., Корнилова Э.Е., Балаев А.Д., Иванова О.С., Мягков В.Г., Соколов А.Э. Магнитные и магнитооптические свойства наноразмерных частиц феррита марганца в матрице боратного стекла: прямое наблюдение частиц, корреляция между размерами частиц и свойствами стекла // *Вестник КГУ: Физико-математические науки*. 2004. №1. С. 62–69.
9. Kliava J., Edelman I., Ivanova O., Ivantsov R., Bayukov O., Petrakovskaja E., Zaikovskiy V., Bruckental I., Yeshurun Y., Stepanov S. Formation and evolution of magnetic nanoparticles in borate glass simultaneously doped with Fe and Mn oxides // *Journal of Applied Physics*. 2008. V. 104. N 10. Art. 103917. doi: 10.1063/1.3021289
10. Эдельман И.С., Скороспелова В.И., Степанов С.А., Анистратова Н.А. Спектральные и магнитооптические свойства калиевоалюмооборатных стекол, содержащих железо и марганец // *ФХС*. 1983. Т. 9. №4. С. 481–486.
11. Эдельман И.С., Степанов С.А., Иванцов Р.Д., Зарубина Т.В., Корнилова Э.Е., Васильев А.Д. Боратные стекла с парамагнитными добавками – новый магнитооптический материал для инфракрасной области спектра // *ФХС*. 2001. Т. 27. №5. С. 664–672.
12. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*. 2005. №74. С. 539–574.
13. Эдельман И.С., Иванцов Р.Д., Васильев А.Д., Балаев А.Д., Баюков О.А., Степанов С.А., Корнилова Э.Е., Зарубина Т.В., Исаева Т.Н., Молокеев М.С. Магнитные и магнитооптические свойства наноразмерных частиц феррита марганца в матрице боратного стекла // *Вестник КрасГУ*. 2014. Сер. 9. № 1. С. 132–157.
14. Иванова О.С., Великанов Д.А., Диденко О.Н., Зайковский В.И. Магнитные свойства и морфология наночастиц феррита марганца в стекле // *Журнал СФУ. Серия: Математика и физика*. 2011. №4. С. 470–478.
15. Скороспелова В.И., Степанов С.А. Поведение ионов железа в стеклах системы K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Неорганические материалы*. 1974. Т. 10. С. 1864–1871.
16. Степанов С.А. Кластеры парамагнитных ионов в стекле // *ФХС*. 1976. Т. 2. № 3. С. 228–233.
17. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.
18. Варгин В.В. Производство цветного стекла / Под ред. акад. И.В. Гребенщикова. М.–Л.: Гизлегпром, 1940. 283 с.

- Соболев Дмитрий Игоревич** – аспирант, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ezkimos@gmail.com
- Никоноров Николай Валентинович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, nikonorov@oi.ifmo.ru
- Ширшнев Павел Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, pavel.shirshnev@gmail.com
- Нурьев Рустам Какабаевич** – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, nuryev@ifmo.ru
- Степанов Сергей Алексеевич** – доктор химических наук, ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, tvzar38@mail.ru
- Панов Дмитрий Юрьевич** – студент, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, dmitriipnv@gmail.com
- Dmitrii I. Sobolev** – postgraduate, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ezkimos@gmail.com
- Nikolay V. Nikonorov** – D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, nikonorov@oi.ifmo.ru
- Pavel S. Shirshnev** – PhD, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, pavel.shirshnev@gmail.com
- Rustam K. Nuryev** – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, nuryev@ifmo.ru
- Sergey A. Stepanov** – D.Sc., principal engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, tvzar38@mail.ru
- Dmitry Yu. Panov** – student, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, dmitriipnv@gmail.com