

# بررسی شیشه سرامیک های شفاف $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ در حضور آلاینده $\text{Nd}_2\text{O}_3$

علی گلشنی<sup>\*</sup>، محمد رضوانی<sup>۲</sup>، محمد صادق شاکری<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۳- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

\*a\_golshani1988@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۲/۰۳، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۷/۰۹)

## چکیده

شیشه سرامیک های شفاف سیستم LAS را اصطلاحاً شیشه سرامیک های اپتیکی دقیق می نامند که در کاربردهایی نظیر فوتونیک، لیزر های حالت جامد، تقویت کننده های نوری و غیره استفاده می شوند. هدف از این پژوهش، بهینه سازی شرایط تبلور این نوع شیشه سرامیک ها در حضور آلاینده  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  می باشد. بدین منظور، آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) برای بررسی رفتار حرارتی و تعیین دماهای تبلور، آنالیز پراش اشعه X برای بررسی بلورهای ایجاد شده، آنالیز ریز ساختاری با استفاده از SEM برای بررسی ریز ساختاری نمونه ها و آنالیز اسپکتروسکوپی UV-Vis برای بررسی میزان شفافیت شیشه سرامیک ها مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج این پژوهش نشان می دهد که با روش تبلور کنترلی می توان در حضور ۵٪  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  شیشه سرامیک شفاف تولید کرد.

## واژه های کلیدی:

شیشه سرامیک شفاف LAS، محلول جامد  $\beta$ -کوارتز، تبلور کنترلی، نانو بلور، خواص اپتیکی.

## ۱- مقدمه

اساس تئوری های ارائه شده برای شفافیت شیشه سرامیک ها، وجود دو ویژگی در آن ها باعث ایقای شفافیت بعد از تبلور شیشه می شود: ۱) وجود اختلاف ضربی شکست کم بین فاز شیشه ای و فاز بلورین و ۲) نانومتری بودن بلورها [۲-۵]. شیشه سرامیک های سیستم LAS با توجه به ترکیب شیشه ای پایه می - توانند حاوی فازهای مختلف بلورین پس از فرآیند تبلور باشند. در میان فازهای بلورین که قابلیت تبلور در این سیستم را دارند،

شیشه سرامیک های شفاف، مواد آمورف حاوی بلورهای بسیار کوچک (چند ده نانومتر) هستند که از طریق تبلور کنترل شده در شیشه ای پایه جوانه زده و پس از رشد بطرور یکنواخت در زمینه شیشه ای پخش می شوند.

مفهوم تبلور کنترل شده شیشه شامل جدایش فاز بلورین از فاز شیشه ای پایه به صورت بلورهای ریز می باشد، به طوری که نوع و مورفلوژی فاز بلورین، سرعت رشد و همچنین اندازه هی نهایی آن ها توسط عملیات حرارتی مناسب قبل کنترل می باشد [۱]. بر

شیشه به ترکیب پایه اضافه شده است که این مقدار  $TiO_2$  تاثیر خیلی اندکی بر خواص نوری دارد.

## ۲- روش تحقیق

با توجه به اینکه فاز محلول جامد  $\beta$ -کوارتز حاصل جدایش فازی در فصل مشترک فازهای شیشه‌ای  $\beta$ -ایوکریپتایت و  $\beta$ -اسپودومن است، در نتیجه با توجه به نمودار فازی سیستم لیتیم آلمینوسیلیکات، ترکیبی در فصل مشترک فازهای ایوکریپتایت و اسپودومن برای فرآیند ذوب، انتخاب شد.

شیشه LAS با ترکیب پایه  $14.5Li_2O\text{-}19.8Al_2O_3\text{-}(wt\%)$   $63.7SiO_2$  حاوی  $2\%$  جوانه‌زای  $TiO_2$  و صفر تا  $1/5\%$  آلاینده  $Nd_2O_3$  با استفاده از روش معمول ذوب و ریخته گری تهیه شد. برای تامین مواد اولیه پودرهای  $Li_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  و  $Nd_2O_3$  با خلوص بالا، تهیه شده از شرکت Merck آلمان مورد استفاده قرار گرفتند. این پودرهای پس از مخلوط سازی در بوته‌ی آلمینایی در دمای  $1400^\circ C$  و به مدت ۲ ساعت در کوره‌ی الکتریکی قرار گرفتند. مذاب شیشه در قالب فولادی پیش‌گرم شده در دمای  $450^\circ C$  ریخته گری شده و در داخل کوره تا دمای اتاق سرد شد. آنالیز حرارتی DTA شیشه‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز DTA دمای جوانه‌زنی و رشد تعیین شد. همچنین بر اساس نتایج آنالیز DTA دمای جوانه‌زنی و رشد تعیین شد. مقدار، نوع و اندازه‌ی فازهای بلورین با استناد به نتایج الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌ها و با استفاده از دستگاه Siemens X-ray diffractometer D500، مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی ریزساختاری، نمونه‌های عملیات حرارتی شده پس از فرآیند پولیش مکانیکی در محلول HCl (۵ درصد) به مدت ۱ دقیقه اچ شده و پس از خشک کردن سطح، نمونه‌ها پوشش طلا داده شدند. ریزساختار آن‌ها توسط میکروسکوپ FE-SEM (Hitachi-S-4800) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی میزان شفافیت، نمونه‌های حاصله با استفاده از دستگاه PG T70 UV-Vis instruments طیف سنجی شدند.

فاز فرآپایدار محلول جامد  $\beta$ -کوارتز به دلیل ماهیت ساختاری، ضربی شکست تقریباً مشابه با شیشه‌ی پایه دارد. از این رو، تبلور فاز محلول جامد  $\beta$ -کوارتز شرط اول را محقق می‌سازد [۷-۶]. حال با انجام عملیات حرارتی کنترل شده و ایجاد نانوبلورهای محلول جامد  $\beta$ -کوارتز، شیشه‌سرامیک شفاف LAS تولید خواهد شد [۸-۹]. شیشه‌سرامیک‌هایی که حاوی بلورهای نانومتری فاز محلول جامد  $\beta$ -کوارتز باشند، شفافیت تقریباً برابر با شیشه‌ی پایه دارند و بازده اپتیکی آن‌ها بیش از  $95\%$  می‌باشد [۱۰]. شیشه‌سرامیک‌های سیستم  $Li_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$  به دلیل داشتن شفافیت بالا در ناحیه‌ی مرئی، ضربی انساط حرارتی نزدیک به صفر، پایداری شیمیایی بالا و خواص نوری غیرخطی در تجهیزات نوری حساس و مخصوصاً به عنوان محیط لیزرhalt جامد به کار می‌روند [۱۱-۱۴].

حضور آلاینده‌های فلزات واسطه و عناصر نادر خاکی در زمینه -ی شیشه‌ای باعث تغییر ترازهای الکترونی شیشه‌ی پایه شده و ویژگی‌های اپتیکی آن را تحت تاثیر قرار می‌دهند. تغییر در خواص اپتیکی ماده‌ی پایه در حضور عناصر ناخالصی را می‌توان به ترتیب به تغییرات انرژی لیگاند اوریتال‌های d و f فلزات واسطه و عناصر نادر خاکی نسبت داد [۱۵]. به عنوان مثال به دلیل کاربردی بودن قطعات شیشه‌سرامیکی حاوی یون آهن در کاربردهای مکتوپاتیکی و الکتروپاتیکی و همچنین تولید لیزرهای حالت جامد، می‌توان به روش تبلور کنترلی و در حضور مقادیر اندک افزودنی  $Fe_2O_3$ , شیشه‌سرامیک‌های شفاف تولید کرد [۱۶]. همچنین افزودن مقادیر اندک افزودنی‌های  $Y_2O_3$  و  $CeO_2$  میزان باندهای ممنوعه‌ی مستقیم و غیر مستقیم و انرژی تراز فرمی را کاهش می‌دهد و باعث ایجاد ویژگی نیمه-رسانایی در شیشه‌های سیستم LAS می‌شود [۱۷-۱۸]. در تحقیق حاضر تلاش شده است تا تاثیر مقادیر مختلف آلاینده‌ی  $Nd_2O_3$  بر دمای عملیات حرارتی و خواص اپتیکی شیشه‌سرامیک‌های سیستم LAS بررسی شود. علاوه بر آلاینده‌ی  $Nd_2O_3$  به منظور جوانه‌زنی همگن در مرحله‌ی تولید  $TiO_2$ ٪.۲

### ۲-۳- بررسی تبلور شیشه سرامیک LAS در حضور آلاینده

#### Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ی

دلیل افزودن TiO<sub>2</sub> به ترکیب پایه، مناسب بودن جوانه زای TiO<sub>2</sub> به منظور جدایش فازی در حین تبلور و رسوب دادن نانوبلورهای محلول جامد  $\beta$ -کوارتز می باشد [۲۰]. بر اساس نتایج بدست آمده از نمودارهای DTA (شکل ۱) و فرآیند تبلور (جدول ۱)، روند کترلی عملیات حرارتی برای تولید شیشه سرامیک ها و تعیین دماهای بهینه ای عملیات حرارتی انجام شد.

جدول (۱): دماهای عملیات حرارتی جوانه زنی و رشد در نمونه های حاوی

#### مقدار مختلف آلاینده ای Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

نمونه های حاوی %۰/۵ TiO <sub>2</sub>				کد نمونه
زمان (h)	دما (°C)	زمان (h)	دما (°C)	
-	-	-	-	A
۲	۵۸۰	۲	۵۵۰	B
	۶۰۰			C
	۶۵۸			D

نمونه های حاوی %۰/۲ TiO <sub>2</sub> و %۱/۰ Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				کد نمونه
زمان (h)	دما (°C)	زمان (h)	دما (°C)	
-	-	-	-	E
۲	۶۰۰	۲	۵۵۰	F
	۶۴۵			G
	۶۷۰			H

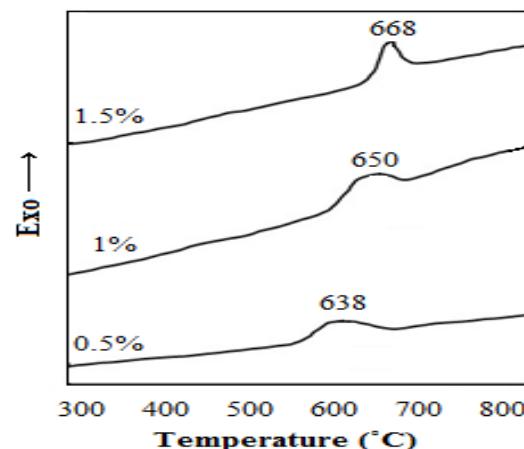
  

نمونه های حاوی %۰/۲ TiO <sub>2</sub> و %۱/۵ Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				کد نمونه
زمان (h)	دما (°C)	زمان (h)	دما (°C)	
-	-	-	-	I
۲	۶۱۰	۲	۶۰۰	J
	۶۲۵			K
	۶۸۸			L

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی رفتار حرارتی شیشه LAS در حضور آلاینده ای Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و تعیین برنامه عملیات حرارتی

شکل (۱) نتایج آنالیز DTA شیشه های حاوی مقادیر مختلف آلاینده ای Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را نشان می دهد. با استفاده از نتایج آنالیز DTA، برای بدست آوردن شیشه سرامیک های شفاف، نمونه ها تحت فرآیند تبلور دو مرحله ای (تبلور کترلی) قرار گرفتند. بر اساس تحقیقات گذشته، میانگین دماهای انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) و دمای نرمی دیلاتومتری ( $T_d$ ) به عنوان دمای مناسب برای جوانه زنی ( $T_n$ ) استفاده می شود [۱۹]. همچنین برای هر شیشه دماهای شروع پیک تبلور ( $T_c$ )، به عنوان دماهای عملیات حرارتی در دمای پیک تبلور ( $T_c$ )، به عنوان دماهای تبلور برای بررسی فرآیند رشد انتخاب شدند. دمای سوم تبلور برای بررسی جدایش فازی احتمالی شیشه LAS مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل (۱): نمودار DTA شیشه LAS حاوی مقادیر مختلف Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

اطلاعات مربوط به شرایط عملیات حرارتی شیشه های حاوی افزودنی و مقادیر مختلف آلاینده در جدول (۱) آمده است. با افزایش میزان آلاینده ای Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از ۰/۰۵٪ تا ۱/۵٪ دمای پیک تبلور از ۶۳۸°C به ۶۶۸°C افزایش یافت. این تغییر با استناد بر نقش شبکه سازی یون های Nd<sup>3+</sup> در شبکه چهاروجبه های SiO<sub>4</sub> و کاهش اکسیژن های غیرپل ساز قابل پیش یینی می باشد.

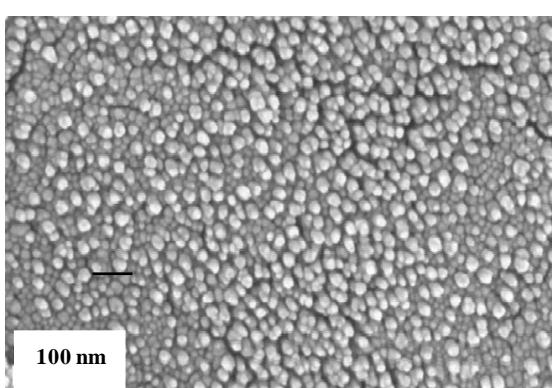
برای نمونه‌های حاوی بلورهای بیشتر از  $100\text{ nm}$ ، مقادیر دقیق اندازه‌ی بلور این نمونه‌ها ذکر نشده است. جدول (۲) اندازه‌ی بلورها را برای مقادیر مختلف افزودنی در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

جدول(۲): متوسط اندازه‌ی بلور در نمونه‌های شیشه سرامیکی حاوی  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

نمونه	متوسط اندازه‌ی بلور (nm)
B	۵۵
C	۸۵
D	$\geq 100$
F	۷۵
G	$\geq 100$
H	$\geq 100$
J	۸۸
K	$\geq 100$
L	$\geq 100$

### ۳-۳- بررسی دیزاساختاری شیشه سرامیک‌های سیستم $\text{Nd}_2\text{O}_3$ در حضور آلینده‌ی $\text{TiO}_2$

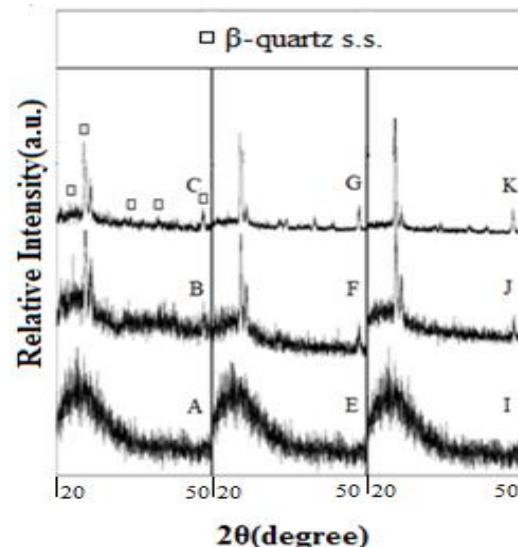
شکل (۳) تصویر SEM شیشه سرامیک حاوی ۲٪ جوانه‌زای  $\text{TiO}_2$  و ۰/۵٪ آلینده‌ی  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  که در دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی جوانه‌زنی و در دمای  $580^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی رشد قرار گرفته است را در زمینه‌ی شیشه‌ای به صورت قطعات برجسته تشکیل شده‌اند.



شکل(۳): تصویر تهیه شده توسط SEM از نمونه‌ی شیشه سرامیکی

شکل (۲) الگوی XRD شیشه سرامیک‌های حاوی مقادیر مختلف آلینده‌ی  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  که تحت شرایط مختلف طبق جدول (۱) عملیات حرارتی شده‌اند را نشان می‌دهد.

بررسی‌های انجام گرفته در مورد الگوهای XRD حاکی از آن است که محلول جامد  $\beta$ -کوارتز در تمامی نمونه‌ها متبلور شده است. وجود پیک‌های پهن با شدت قابل مقایسه با شدت زمینه را می‌توان دلیلی برای وجود شفافیت در شیشه سرامیک‌ها دانست. افزایش شدت پیک‌های بلور با افزایش دمای عملیات حرارتی را می‌توان به افزایش کسر حجمی بلور در زمینه‌ی شیشه‌ای نسبت داد. همچنین با کاهش دمای عملیات حرارتی و کاهش میزان آلینده، اندازه‌ی بلورها کاهش می‌یابد.



شکل (۲): الگوی XRD شیشه و شیشه سرامیک‌های مختلف حاوی ۰/۵٪ تا  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ۷/۱۵

با استفاده از رابطه‌ی شر [۲۱] میزان متوسط اندازه‌ی بلورها محاسبه شد.

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta_B \quad (1)$$

در این رابطه،  $t$  میانگین اندازه‌ی بلورها،  $B$  پهنه‌ای پیک در نصف ارتفاع پیشینه،  $\lambda$  طول موج پرتو X برخورده و  $\theta_B$  زاویه‌ی برآگ مریوط به پیک مورد بررسی است. شایان ذکر است که به دلیل پایین بودن دقت معادله‌ی شر برای تخمین اندازه‌ی متوسط بلور

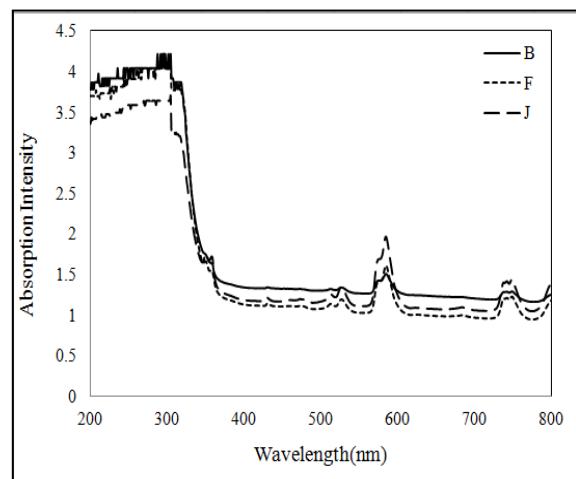
تبلور کترلی به راحتی می توان حتی در حضور ۱/۵٪ آلینده، شیشه سرامیک شفاف تولید کرد. اندازه بلورهای عمدتاً نانومتری بودند. بررسی طیف سنجی انجام شده نیز در محدوده مرئی شفافیت شیشه سرامیک های حاصل شده را به اثبات رساند. این شیشه سرامیک ها می توانند جایگزین تک بلور YAG آلاییده شده با  $Nd^{3+}$  به منظور نشر لیزر طول موج مادون قرمز باشند.

## ۵- مراجع

- [1] R. Krsmanovic, S. Bals, G. Bertoni & G. Van Tendeloo, "Structural Characterization of Er-doped Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass Ceramics", Optical Materials, Vol. 30, pp. 1183-1188, 2008.
- [2] P. Hartmann, R. Jedamzik, S. Reichel & B. Schreder, "Optical Glass and Glass Ceramic Historical Aspects and Recent Developments", Applied Optics, Vol. 49 pp. 157-176, 2010.
- [3] K. H. Park & D. W. Shin, "The Correlation between the Crystalline Phases and Optical Reflectance in Glass Ceramics for IR reflector", Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 3, pp. 153-158, 2002.
- A. Buch, M. Ish-Shalom, R. Reisfeld, A. Kisilev & E. Greenberg, "Transparent Glass Ceramics: Preparation, Characterization and Properties", Materials Science and Engineering, Vol. 71, pp. 383-389, 1985.
- [4] P. Riello, P. Canton, N. Comelato, S. Polizzi, M. Verita, G. Fagherazzi, H. Hofmeister & S. Hopfe, "Nucleation and Crystallization Behavior of Glass Ceramic Materials in the Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System of Interest for their Transparency Properties", Journal of Non-crystalline Solids, Vol. 288, pp. 127-139, 2001.
- [5] A. Arvind, A. Sarkar, V. K. Shrikhande, A. K. Tyagi & G. P. Kothiyal, "The Effect of TiO<sub>2</sub> Addition on the Crystallization and Phase Formation in Lithium Aluminum Silicate (LAS) Glasses Nucleated by P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 69, pp. 2622- 2627, 2008.
- [6] M. Clara Gonçalves, F. Santos & R. M. Almeida, "Rare-Earth-Doped Transparent Glass Ceramics", C. R. Chimie, Vol. 5, pp. 845-854, 2002.

## ۳-۴- بررسی شفافیت شیشه سرامیک LAS در حضور آلینده ای Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

شکل (۴) طیف جذبی مرئی- فرابنفش (UV-Vis) شیشه سرامیک های شفاف را نشان می دهد. با استناد بر روند نشان داده شده در این شکل، مشخص است که تمامی نمونه ها که در دمای پایی پیک تبلور (Onset) عملیات حرارتی شده اند، شفاف می باشند. بنابراین می توان در حضور مقادیر مختلف آلینده ای Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و با انجام عملیات حرارتی کترل شده در دمای پایی پیک تبلور، شیشه سرامیک های شفاف تولید کرد. نمونه های دیگر مات یا نیمه شفاف بودند که طیف آنها به دلیل اهمیت کم گزارش نشده است. در شکل (۴)، جذب های موجود در طول موج های ۷۵۰ nm و ۶۰۰ به ترتیب مربوط به انتقالات الکترونی  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$  و  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$  می باشد که عوامل اصلی نشر لیزری در طول موج های مادون قرمز نزدیک برای مواد حاوی یون  $Nd^{3+}$  می باشد [۹].



شکل (۴): طیف جذبی مرئی- فرابنفش شیشه سرامیک های مختلف در دمای شروع پیک تبلور

## ۴- نتیجه گیری

تولید شیشه سرامیک شفاف در حضور آلینده ای Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با کترل عملیات حرارتی دو مرحله ای امکان پذیر شد. فاز تشکیل شده محلول جامد  $\beta$ -کوارتز است. افزودنی اکسید نبودمیوم منجر به افزایش دمای بیشینه تبلور می شود. با انجام فرآیند

- [14] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal & V. P. Seth, "Study of Optical Band Gap and FTIR Spectroscopy of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  Glasses", *Spectrochimica Acta A*, Vol. 74, pp. 673-677, 2009.
- [15] ع. گلشنی، م. رضوانی و م.ص. شاکری، "بررسی خواص اپتیکی شیشه‌سرامیک‌های شفاف سیستم  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در حضور آلاینده‌ی LAS قابل کاربرد به عنوان لیزر حالت جامد و مصارف انرژی بالا"، اولین همایش مواد پیشرفته در صنایع هوایی و انرژی، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، مهر ۱۳۹۱.
- [16] M. S. Shakeri & M. Rezvani, "Optical Band Gap and Spectroscopic Study of Lithium Alumino Silicate Glass Containing  $\text{Y}^{3+}$  Ions", *Spectrochimica Acta*, Vol. A79, pp. 1920-1925, 2011.
- [17] M. S. Shakeri & M. Rezvani, "Optical Properties and Structural Evaluation of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  Glassy Semiconductor Containing Passive - Agent  $\text{CeO}_2$ ", *Spectrochimica Acta A*, Vol. 83, pp. 592-597, 2011.
- [18] Z. Strnad, "Glass Ceramic Materials, Second edition, Elsevier Science Publishers", ISBN: 444995242.
- [19] A. M. Hu, M. Li & D. L. Mao, "Growth Behavior, Morphology and Properties of Lithium Aluminosilicate Glass Ceramics with Different Amount of  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{TiO}_2$  Additives", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 1393-1397, 2008.
- [20] L. Cervinca & J. Dusil, "Determination of Crystallinity in Crystallized Glasses by X-ray Diffraction", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 21, pp. 125-136, 1976.
- [7] Y. Li, K. Liang, J. Cao & B. Xu, "Spectroscopy and Structural State of  $\text{V}^{4+}$  Ions in Lithium Aluminosilicate Glass and Glass Ceramic", *Journal of Non-Crystalline Solid*, Vol. 356, pp. 502-508, 2010.
- [8] A. A. Dymnikov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, V. A. Savostjanov & T. I. Chuvaeva, "The structure of Luminescence Centers of Neodymium in Glasses and Transparent Glass Ceramics of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  System", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 196, pp. 67-72, 1996.
- [۹] م.ص. شاکری و م. رضوانی، "رابطه بین ساختار و شفافیت در شیشه-سرامیک‌های شفاف سیستم LAS حاوی بلورهای نانومتری  $\beta$ -کوارتز"، *فصلنامه علمی-پژوهشی مهندسی مواد مجلسی*, سال ششم، شماره ۲، بهار ۱۳۹۱.
- [10] A. M. Malyarevich, I. A. Denisov, Y. V. Volk, K. V. Yumashev, O. S. Dymshits & A. A. Zhilin, "Nanosized Glass Ceramics Doped with Transition Metal Ions: Nonlinear Spectroscopy and Possible Laser Applications", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 341, pp. 247-250, 2002.
- [11] K. Cheng, "Carbon effects on Crystallization Kinetics of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 238, pp. 152-157, 1998.
- [12] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Maze & F. Auzel, "New Progresses in Transparent Rare-Earth-Doped Glass-Ceramics", *Optical Material*, Vol. 16, pp. 255-267, 2001.
- [13] G. Feng, Sh. Zhou, J. Bao, X. Wang, Sh. Xu & J. Qiu, "Transparent  $\text{Ni}^{2+}$ -Doped Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics with Broadband Infrared Luminescence", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 457, pp. 506-509, 2008.