



ساخت شیشه-سرامیک نورقاب میکائی نانوکریستال دوب شده با یون ایتریم (Y³⁺)

وجیهه خانی، پروین علیزاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

vajihe.khani@gmail.com

چکیده: در این پژوهش تهیه شیشه-سرامیک نانوکریستال و شفاف میکائی لیتیمی به روش ذوب و ریخته‌گری مورد بررسی قرار گرفت. به منظور دست‌یابی به خواص لومینسانس، اکسید ایتریم به میزان ۱٪ وزنی به عنوان دوپنت به ترکیب اولیه شیشه اضافه گردید. با استفاده از عملیات حرارتی مناسب، نانوکریستال‌های میکا با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر بطور یکنواخت در زمینه شیشه‌ای متبلور شدند. نتایج فوتولومینسانس حاکی از وجود پیک نشر در محدوده نور مرئی و در طول موج تقریبی ۴۲۰ نانومتر در طیف نشر شیشه و شیشه-سرامیک بود. می‌توان گفت انتقالات الکترونی در تراز بیرونی از ۴۰ از یون‌های Y³⁺ منشأ نور آبی در شیشه و شیشه-سرامیک می‌باشد. این مواد برای کاربرد در دیودهای نور سفید و مواد لیزر مناسب هستند.

کلید واژه: شیشه-سرامیک شفاف، نانوکریستال، میکا، خواص لومینسانس، کاربردهای اپتیک.

۱- مقدمه

تکنولوژی مدرن امروزه نیازمند مواد جدیدی با کارآبی زیاد می‌باشد. در عصر جدید مواد پیشرفته نقش مهمی در بهبود کیفیت عمومی زندگی بشر ایفا می‌کنند. در بین تمامی این مواد جدید، شیشه-سرامیک‌ها گروهی از این مواد هستند که زمینه جدید و مستقلی را در علم مواد فراهم آورده‌اند. از سویی دیگر، امروزه مواد نانوساختار از دیدگاه علمی و کاربردهای عملی بسیار مورد توجه هستند. تبلور در شیشه‌ها یکی از روش‌های موثر در ساخت مواد نانوساختار می‌باشد. شیشه-سرامیک‌های با کریستال‌های کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر را نانوکریستال می‌نامند. شیشه-سرامیک‌ها هنگامی شفاف می‌شوند که کریستال‌های آنها به اندازه کافی کوچک باشند، کوچکتر از طول موج نور برخورده به آنها، و یا اینکه تفاوت بین ضرایب شکست فاز کریستالی و فاز شیشه زمینه ناچیز باشد [۱]. شیشه-سرامیک‌های شفاف شامل نانوکریستال‌ها را می‌توان از طریق جوانهزنی و رشد کنترل شده در شیشه‌ها بدست آورد [۲].

شیشه-سرامیک‌های شفاف گزینه مناسبی برای مواد لیزر، دیودهای نور سفید و تقویت کننده امواج می‌باشند، زیرا نور می‌تواند به آسانی درون آنها نفوذ کرده و یون‌های اپتیکی را فعال نماید. همچنین ساخت آنها به صورت اشکال مختلف مانند الیاف یا صفحه‌ای شکل آسان است [۳]. شیشه-سرامیک‌های اکسی‌فلوراید حاوی کریستال‌های فلوراید پخش شده در یک زمینه شیشه سیلیسی بسیار مورد توجه هستند. زیرا این مواد تلفیقی از خواص اپتیکی مناسب مربوط به کریستال‌های فلوراید دوب شده با عناصر خاکی کمیاب و مزایای ساخت و خواص فیزیکی مناسب مربوط به شیشه‌های اکسیدی را با هم دارند [۴].

به منظور ساخت شیشه‌های مناسب برای کاربردهای اپتیکی یون‌های فلزات واسطه و عناصر خاکی کمیاب (لانتانیدها) در سیستم‌های شیشه‌ای مختلف دوپ می‌شوند. انتقالات الکترونی در ترازهای انرژی d و f از فلزات واسطه و عناصر خاکی کمیاب، در شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌ها خواص اپتیکی ویژه‌ای مانند جذب و یا نشر در طول موج‌های خاص را ایجاد می‌کنند. یون ایتریم (Y^{3+}) اگرچه در گروه فلزات واسطه از جدول تابعی قرار دارد اما خواص آن بسیار مشابه با عناصر گروه لantanیدها است [۶ و ۵]. شباهت بین ایتریم و لantanیدها در شعاع اتمی و حد حلالیت آن در مواد است. ایتریم به دلیل خواص طیف نمایی و نوری جالب، دوپنت مناسبی برای کاربردهای اپتیکی می‌باشد. شیشه-سرامیک‌های بر پایه میکا به دلیل قابلیت ماشینکاری، خواص منحصر به فرد الکتریکی، حرارتی و بیولوژیکی در بین سرامیک‌ها شناخته شده‌اند. شیشه-سرامیک‌های میکا شفاف با قابلیت ماشینکاری، پتانسیل کاربرد در زمینه‌های اپتیکی را دارند. ساخت شیشه-سرامیک شفاف میکا توسط گروهی از پژوهشگران مورد مطالعه قرار گرفته است [۷-۹]. تاروتا و همکاران، خواص نوری شیشه-سرامیک‌های میکا دوپ شده با یون‌های اروپیم [۱۰] و سریم [۲] را بررسی نموده است. تاکنون گزارشی در مورد شیشه-سرامیک‌های میکا دوپ شده با ایتریم ارائه نشده است. برای بررسی امکان استفاده از ایتریم به عنوان دوپنت و تاثیر آن بر خواص نوری شیشه-سرامیک میکا، ایتریم به میزان ۱ درصد وزنی به مواد اولیه شیشه میکایی افزوده شد، پس از ذوب و آنیلینگ، عملیات حرارتی و آنالیزهای متفاوت بر روی نمونه‌ها انجام گردید.

۲- روش آزمایش

ترکیب شیمیایی شیشه به صورت $94/9 \text{ درصد وزنی Li}_{1.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_{4.5}\text{O}_{13.25}\text{F}_2 + 5/1 \text{ درصد وزنی MgF}_2$ است که از مرجع [۹] انتخاب شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و اجزای سازنده شیشه

MgF_2	Li_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	اجزای سازنده شیشه (درصد وزنی)
15/20	9/52	20/04	8/76	46/46	

مواد اولیه پس از توزین با ترازوی یک کفه‌ای دیجیتال Sartorius ساخت آلمان با دقت ۰/۰۱ گرم، در آسیاب کاملاً مخلوط و همگن شدند. سپس آمیز همگن شیشه پس از کلسینه کردن در دمای 900°C به مدت یک ساعت، درون بوته آلومینایی تحت فشار متراکم شده و در کوره الکتریکی در دمای 1450°C و اتمسفر محیط ذوب شد. زمان نگهداری مذاب شیشه در دمای ذوب حداقل ۳۰ دقیقه بود. سپس مذاب حاصل را در داخل قالب فلزی ریخته و جهت انجام آنیلینگ در کوره در دمای T_g به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی گردید. جهت تعیین دمای تبلور و تغییرات وزنی از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (PERKIN Elmer TG/DTA) با ماده مرجع α -آلومینا استفاده گردید. مقادیر دمای شیشه‌ای شدن (T_g)، دمای نرم‌شوندگی دیلاتومتری (T_d) و ضریب انبساط حرارتی (α) شیشه با استفاده از دستگاه دیلاتومتری ساخت شرکت Netzsch مدل DIL 402E اندازه‌گیری شد. قطعات شیشه‌ای شکل داده شده در قالب، در کوره الکتریکی مجهز به المان‌های حرارتی SiC حرارت داده شدند. شیشه‌های مزبور با سرعت $5^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای تبلور حرارت دیده سپس در این دما به مدت زمان مختلف

نگهداری شده و سپس در کوره تا دمای اتاق سرد شده‌اند. به منظور شناسایی نوع فازهای بلورین شیشه-سرامیک‌های تهیه شده، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD، Siemens D-500، Philips Xpert) بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) ساخت شرکت Hitachi مدل S-4160 (انجام گرفت).

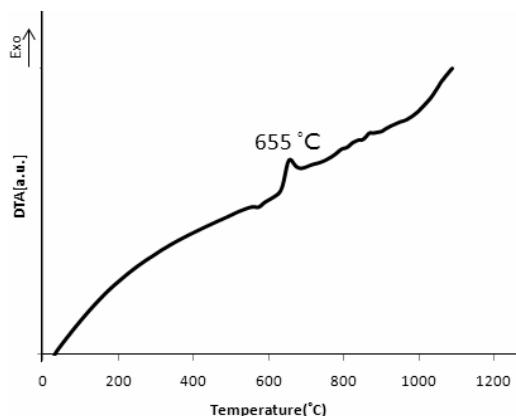
بررسی خواص لومینسانس و طیف نشر نمونه‌ها با استفاده از دستگاه فنولومینسانس ساخت شرکت Eclipse Gary (انجام گرفت). نمونه‌های مورد نظر ابتدا به ابعاد $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ برش خورده و سپس تا سطح آینه‌ای شدن پولیش شدند.

۳- نتایج و بحث

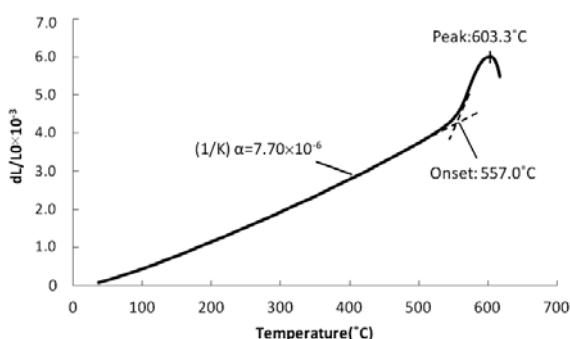
۱-۳- فرآیند تبلور

پس از ذوب آمیز شیشه، گرما نگاشت آن (DTA) رسم گردید (شکل ۱). وجود پیک گرمایزا در دمای 655°C گوبای تبلور فازهای کریستالی در این شیشه می‌باشد.

به منظور تعیین خریب انبساط حرارتی α ، T_g و دمای نرم‌شوندگی دیلاتومتری T_d ، آنالیز دیلاتومتری بر روی شیشه انجام شد. مقادیر α ، T_g و T_d به ترتیب برابر با $k^{-1} \times 7.70 \times 10^{-6}$ درجه بر دقیقه، 603.3°C و 557°C بودند.

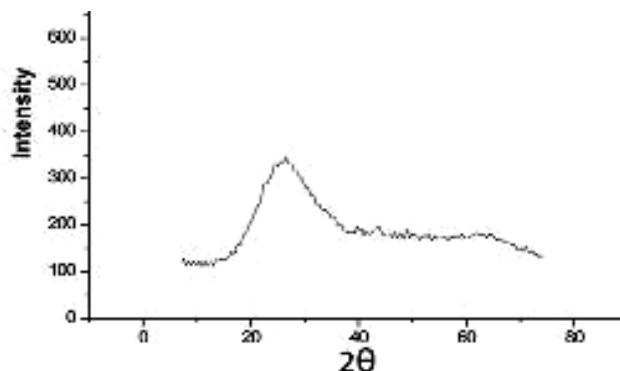


شکل ۱- گرمانگاشت DTA با سرعت گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه



شکل ۲- منحنی دیلاتومتری شیشه

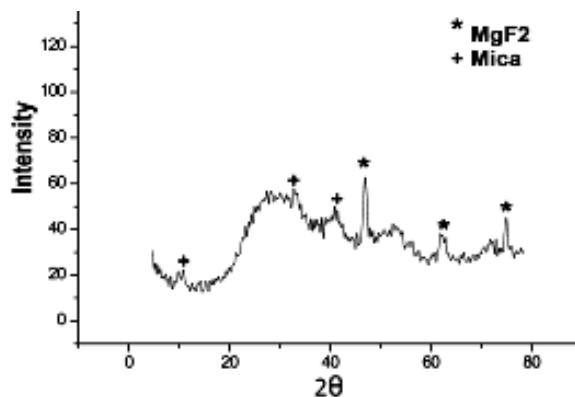
در شکل ۳ نتایج آنالیز فازی XRD از ترکیب شیشه آنیل شده نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که شیشه تهیه شده آمورف بوده و در حین سرد کردن و آنیلینگ، کریستالیزاسیون در آن رخ نداده است.



شکل ۳- الگوی XRD از شیشه با درصد وزنی Y_2O_3

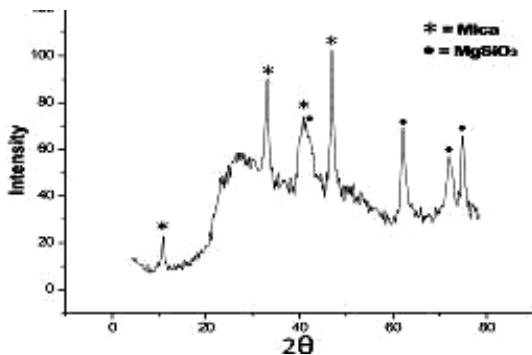
به منظور دستیابی به یک ریزساختار ریزدانه، انجام مرحله جوانهزنی مناسب ضروری است. بنابراین بعد از سرد کردن سریع شیشه (کوانچ کردن) مرحله بعدی شامل یک مرحله جوانهزنی در دمایی است که شیشه در آن دما از جوانه‌ها اشباع می‌شود و سپس مرحله تبلور است که متعاقباً در دمای بالاتر انجام می‌شود. فرآیند جوانهزنی معمولاً در دمایی در محدوده بین T_g و T_d انجام می‌شود. در تحقیق حاضر، دمای جوانهزنی برابر با $(T_g + T_d)/2 = 580^\circ\text{C}$ انتخاب شد.

آنالیز پراش اشعه ایکس از نمونه جوانهزنی شده وجود فاز سلایتیت (MgF_2) را در کنار فاز شیشه‌ای نشان داد (شکل ۴). همانطور که در منابع گزارش شده است فاز فلوروفلوگوپیت از طریق سلایتیت، کندروودیت، نوربرگیت و/یا مولایت رسوب داده می‌شود [۱۱و]. در این مطالعه بنظر می‌رسد که ابتدا سلایتیت در فاز جدایش یافته کریستاله شده و سپس به عنوان جوانه‌ای برای میکا عمل می‌کند. نتایج XRD از عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمایی بالاتر مؤید این مطلب است. تاروتا و همکاران گروهی از پژوهشگران می‌باشند که بر روی شیشه-سرامیک نانوکریستال میکای لیتیمی با درصد بالای فلوراید، تحقیق نموده‌اند. ایشان در کار مشابه که در منابع شماره ۷-۹ آورده شده است، وجود فاز کوندروودیت را قبل از تبلور فاز میکا گزارش کرده‌اند. ولی در این پژوهش، سلایتیت در الگوهای XRD نمونه‌ها مشاهده گردید. در این پژوهش دما و زمان‌های مختلف جوانهزنی بررسی شده و نتایج اصلی و بهینه گزارش گردیده است.



شکل ۴- الگوی XRD از شیشه جوانهزنی شده در دمای 580°C به مدت ۵ ساعت

شکل ۵ نتایج آنالیز فازی برای شیشه-سرامیک دوب پ شده با Y^{3+} را نشان می‌دهد. نتایج بیانگر آن است که بعد از جوانهزنی در دمای 580°C و تبلور در دمای 600°C نانوکریستال‌های میکا از نوع فلوروفلوگوپیت لیتیم (شماره کارت استاندارد ۱۳۸۸-۲۵) در زمینه شیشه‌ای رسوب می‌کنند.



شکل ۵- الگوی XRD از شیشه-سرامیک با ۱ درصد وزنی Y_2O_3 (جوانهزنی شده در 580°C بمدت ۵ ساعت و رشد در 600°C بمدت ۱۵ ساعت)

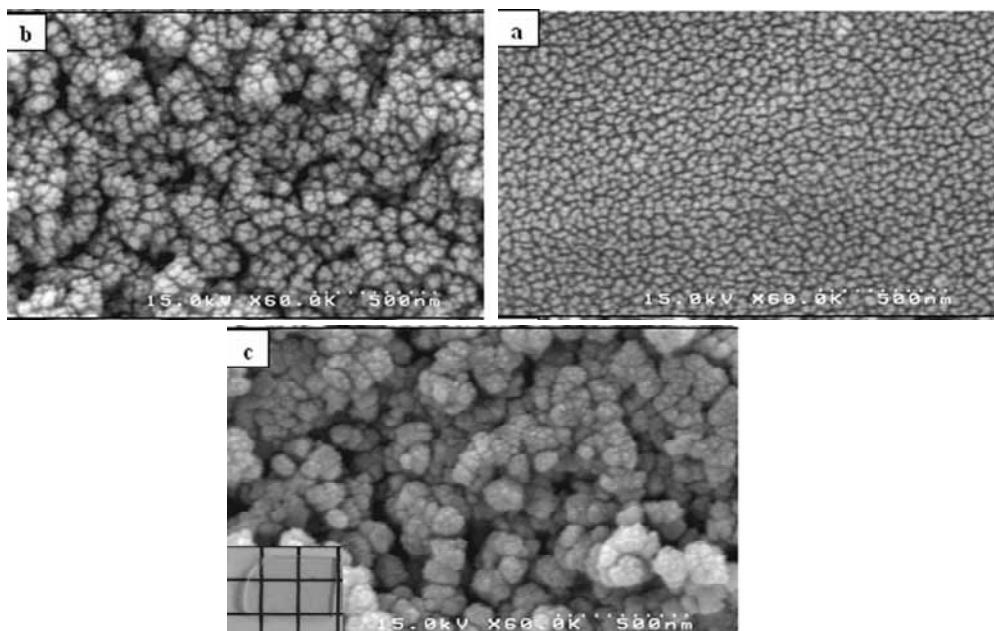
۲-۳- مطالعات میکروسکوپی

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به شیشه کواچ شده و نمونه‌های شیشه-سرامیک مشاهده می‌شود. تصویر جدایش فاز قطره مانند با ابعاد ۴۰-۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. بنظر می‌رسد که شیشه در هنگام سرد شدن جدایش فازی از نوع باینودال (جوانهزنی و رشد) داشته باشد.

در سال‌های اخیر مشخص شده است که پیش از عمل جوانهزنی در اکثر موارد جدایش فازی رخ می‌دهد، آنگاه یکی از فازهای حاصله می‌تواند استعداد بیشتری برای تبلور نشان دهد (جوانهزنی در داخل آن بهتر و سریعتر انجام می‌شود). در سیستم‌های فلوروفلوگوپیت که شامل مقادیر زیادی فلور می‌باشند، فاز شیشه اصلی بعد از سرمایش، شدیداً به دو فاز مایع جدایش می‌یابد. فلور در اثر جایگزین شدن به جای اکسیژن می‌تواند باعث افزایش سرعت جدایش فازی در شیشه شود، زیرا در اثر جایگزینی آئیون F^- به جای O^{2-} شبکه شیشه شکسته شده و گرانزوی آن کاهش می‌یابد. در این رابطه یون‌های Mg^{2+} نیز نقش مهمی دارند و عدد کوئردنیاسیون آنها در طول جدایش فازی از ۴ به ۶ افزایش می‌یابد.

شکل ۶b تصویر شیشه را پس از ۵ ساعت عملیات حرارتی در دمای جوانهزنی نشان می‌دهد. ذرات ریز که در شکل مشاهده می‌شوند ابعادی در حدود کمتر از ۵۰ نانومتر دارند و با EDAX قابل شناسایی نمی‌باشند. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به شیشه پس از عملیات حرارتی در دمای جوانهزنی پیک‌های بسیار ضعیف مربوط به سلایت را نشان می‌دهد. در طول عملیات حرارتی ابتدا فرض می‌شود که فاز سلایت پس از جدایش فازی از فاز شیشه مادر کریستاله می‌شود. افزایش درجه حرارت باعث می‌شود که این کریستال‌ها به عنوان مکان‌های جوانهزنی فاز میکا عمل کنند و با تبدیل شدن به فاز میکا در دمای بالاتر ناپدید می‌شوند. عدم وجود فاز سلایت در نمودار XRD بعد از جوانهزنی فاز میکا، مؤید همین مطلب است. با افزایش دما و پیشرفت فرآیند کریستالیزاسیون، فاز میکا فاز اصلی در نمونه می‌شود. هرچند بررسی‌های XRD حاکی از وجود فازهای دیگری مانند انسنتاتیت در ریزساختار می‌باشد.

تصویر SEM مربوط به نمونه شیشه- سرامیک دوب شده با یون‌های Y^{3+} در شکل ۶۵ مشاهده می‌شود. همانطور که در تصویر مشخص است بعد از عملیات حرارتی در دمای 600°C به مدت ۱۵ ساعت، زانوکریستال‌های میکا به طور یکنواخت در زمینه‌ای شیشه‌ای رسوب می‌کنند. اندازه نانوکریستال‌ها را می‌توان با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و یا معادله شرط تعیین نمود. در این تحقیق از رابطه شرط برای محاسبه اندازه کریستالیت‌ها استفاده شد. اندازه کریستالیت‌ها طبق معادله شرط برابر با ۳۵ نانومتر بدلست آمد. ابعاد بسیار کوچک کریستال‌های میکا سبب می‌شود که علیرغم وجود مقدار قابل توجهی از فاز کریستالی در زمینه شیشه‌ای، قطعه شفافیت خود را حفظ نماید. تصویر نمونه شیشه- سرامیک در شکل ۶۵ مشاهده می‌شود. بطور کلی نتایج آنالیزها بر روی شیشه- سرامیک بدون دوپنت و شیشه- سرامیک دوب شده با ایتریا نشان داد که ایتریا اثر چندانی بر جدایش فازی شیشه و مورفولوژی کریستال‌ها ندارد ولی کریستالیزاسیون میکا را ترغیب نموده و میکا در دمای کمتری شروع به کریستاله شدن می‌کند. بدینه است که باید مطالعات بیشتری در مورد اثر ایتریم بر خواص مختلف شیشه- سرامیک، بهینه کردن درصد دوپنت برای دستیابی به شدت نشر بالا و...، صورت بگیرد.

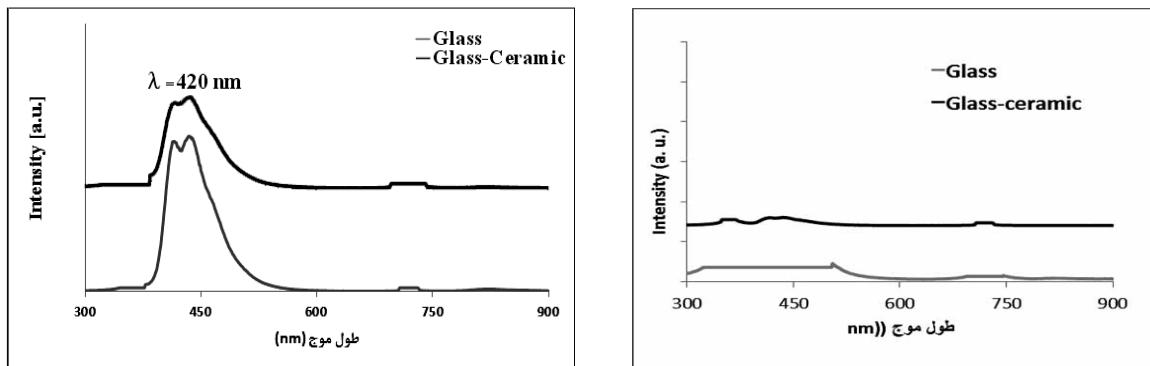


شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار a) شیشه کوانچ شده، b) شیشه جوانهزنی شده در دمای 580°C به مدت ۵ ساعت و c) شیشه- سرامیک دوب شده با Y^{3+}

۳-۳- خواص لومینسانس

به منظور دستیابی به خواص نشر، اکسید ایتریم به میزان ۱٪ وزنی به ترکیب اولیه شیشه اضافه گردید. طیف لومینسانس مربوط به نمونه‌های شیشه و شیشه- سرامیک با طول موج تحریک 360 nm نانومتر در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به منابع و مقالات، طول موج تحریک عناصر گروه لantanیدها معمولاً 360 nm نانومتر و یا 254 nm نانومتر می‌باشد. با این حال، در این پژوهش با استفاده از دستگاه فوتولومینسانس ابتدا تحریک تمام طول موج‌ها مورد آزمایش قرار گرفته و سپس طول موج 360 nm نانومتر به عنوان طول موج تحریک مناسب انتخاب گردید. پیک نشر مربوط به دو نمونه شیشه و شیشه- سرامیک در محدوده نور مرئی و

در طول موج تقریبی ۴۲۰ نانومتر مشاهده شد. می‌توان گفت انتقالات الکترونی در تراز بیرونی $4d$ از یون‌های Y^{3+} منشأ نشر نور آبی در شیشه و شیشه-سرامیک می‌باشد زیرا همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود شیشه و شیشه-سرامیک بدون دوپینت خاصیت نشر ندارد. یون‌های ایتریم باعث تغییر در ساختار الکترونی ماده شده و با ایجاد یک سری ترازهای الکترونی فرعی سبب نشر نور در این مواد می‌شود. شیشه-سرامیک دوپ شده می‌تواند برای کاربرد در دیودهای نشر نور سفید و مواد لیزر مناسب باشد [۳]. وجود حالت دو لبه‌ای در طیف نشر در موقعیت بیشینه شدت می‌تواند به این دلیل باشد که دو انتقال الکترونی در یون ایتریم اتفاق می‌دهد که انرژی آنها نزدیک به هم می‌باشد.



شکل ۷- طیف نشر از نمونه شیشه و شیشه-سرامیک بدون دوپینت دوپ شده با Y^{3+}

برای دستیابی به تصاویر شفافتر از نورتابی نمونه‌ها می‌توان از تصاویر نورتابی ذرات در زیر کایین ماوراءبنفس نیز استفاده نمود. در نمونه‌های شیشه، حضور یون‌های اپتیکی در زمینه شیشه باعث نشر نور می‌شود. اما در شیشه-سرامیک قسمتی از این یون‌ها وارد ساختار کریستال‌ها می‌شوند و نشر نور در شیشه-سرامیک هم ناشی از یون‌های موجود در شیشه بوده و هم ناشی از یون‌هایی که وارد ساختار کریستال‌ها شده‌اند. کاهش شدت پیک نشر و پهن شدن آن در نمونه شیشه-سرامیک نشان دهنده این مطلب است که پدیده نشر، ناشی از یون‌های Y^{3+} در هر دوی فاز شیشه‌ای و کریستال‌های فاز میکا می‌باشد. تاروتا نیز در بررسی خواص لومینسانس شیشه-سرامیک میکای دوپ شده با سریم این مطلب را گزارش نموده است [۳]. در نمونه عملیات حرارتی شده به دلیل جدایش میکا میزان فاز شیشه کاهش یافته و در نتیجه شدت پیک نشر کم می‌شود. به منظور دستیابی به بیشترین شدت نشر و پیک نشر باریک، باید درصد دوپینت و شرایط تولید را به گونه‌ای بهینه نمود تا تمام یون‌های دوپینت وارد ساختار کریستال‌ها شوند.

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- شیشه-سرامیک نانوکریستال و شفاف میکای لیتیمی را می‌توان از شیشه‌هایی با ترکیب $94/9 \text{LiF} + 5/1 \text{MgF}_2 + \text{Li}_{1.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_{4.5}\text{O}_{13.25}$ تهیه نمود. حضور منیزیم فلوراید اضافه بر ترکیب میکا سبب تشدید جدایش فازی در شیشه پایه و تشکیل مقدار زیادی فاز میکا می‌شود.

- ۲- برای دست‌یابی به ریزساختاری یکنواخت و ریزدانه، انجام مرحله جوانهزنی مناسب ضروری است. عملیات حرارتی در دمای 580°C و به مدت ۵ ساعت (مرحله جوانهزنی) و گرمایش در دمای 600°C و به مدت ۱۵ ساعت (مرحله رشد)، سبب تبلور نانوکریستال‌های میکا با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر در زمینه شیشه می‌شود. ابعاد بسیار کوچک کریستال‌های میکا سبب می‌شود که علیرغم وجود مقدار قابل توجهی از فاز کریستالی در زمینه شیشه‌ای، قطعه شفافیت خود را حفظ نماید.
- ۳- افزایش ایتریا به میزان ۱ درصد وزنی به ترکیب شیشه اولیه، باعث ایجاد خواص لومینسانس در شیشه و شیشه-سرامیک می‌شود. انتقالات الکترونی در تراز $4d$ از یون‌های Y^{3+} منشأ نشر نور آبی در نمونه‌ها می‌باشد.

مراجع

1. Beall G., Pinckney L., "Nanophase glass-ceramics," American Ceramic Society, Vol. 82[1] pp. 5-16, 1999.
2. Shinozaki K., Honma T., Komatsu T., "Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass-ceramics with fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystals," Materials. Research Bulletin Vol. 46, pp. 922-928, 2011.
3. Taruta S., Iwasaki Y., "Microstructure and luminescent properties of Ce-doped transparent mica glass-ceramics." Material Science and Engineering B, in Press.
4. Gancalves M., "Rare earth-doped transparent glass-ceramics." C. R. Chimie, Vol. 5, pp.845-854, 2002.
5. Shakeri M. S., Rezvani M., "Optical band gap and spectroscopic study of lithium alumino silicate glass containing Y^{3+} ions." Spectrochimica Acta Part A Vol.79 pp. 1920-1925, 2011.
6. Koechner W., Solid-State Laser Engineering, pp. 45-50, Springer Science, U. S. A., 2006.
7. Taruta S., Sakata M., Yamaguchi T., "Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics." Ceramics International, Vol. 4, pp. 75-79, 2008.
8. Taruta S., Ichinose T., "Preparation of transparent lithium-mica glass-ceramics," Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp. 5556-5563, 2006.
9. Taruta S., Suzuki M., Yamakami T., "Preparation and ionic conductivity of transparent glass-ceramics containing a large quantity of lithium-mica," Non-Crystalline Solids, Vol. 354, pp. 848-855, 2008.
10. Taruta S., Matsuki M., Nishikiori H., "Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent mica glass-ceramics." Ceramics International, Vol. 36, pp. 1303-1309, 2010.
11. Holand W., and Beall G., Glass-Ceramics Technology, pp. 75-190, American Ceramic Society Westerville, 2002.