

钴离子掺杂铝酸锌透明微晶玻璃的制备和光学特性

李 巍^{1,2}, 陈文哲^{1,3}, 郑 婵²

- (1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350116;
2. 福建工程学院 材料科学与工程学院, 福州 350118;
3. 厦门理工学院 材料科学与工程学院, 厦门 361024)

摘 要: 用溶胶-凝胶法制备透明的钴离子掺杂铝酸锌块体微晶玻璃, 采用差热-热重分析、X 射线粉末衍射谱、傅里叶红外光谱分析和吸收光谱对热处理前后微晶玻璃的热学性能、显微结构以及光学特性进行了研究。结果表明: 铝酸锌纳米晶平均晶粒尺寸为 12~14 nm。在红外光吸收谱 1200~1600 nm 处有很强的吸收宽峰, 对应四配位 Co^{2+} 离子的 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$ 跃迁, 且随着热处理温度的提高, 吸收强度增强。通过计算, 经 1000 °C 热处理后样品的吸收截面系数为 $1.15 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, 这表明微晶玻璃在钕玻璃激光器的被动调 Q 开关中具有潜在的应用前景。

关键词: 微晶玻璃; 铝酸锌; 钴离子; 光学特性

中图分类号: TB321 TB35

文献标志码: A

Preparation and optical properties of Co^{2+} doped $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ transparent glass ceramics

LI Wei^{1,2}, CHEN Wen-zhe^{1,3}, ZHENG Chan²

- (1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;
3. College of Material Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: The transparent $\text{Co}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ block glass ceramics with doping of transition metal ions Co^{2+} were synthesized by sol-gel method. The DSC-TG, X-ray diffraction, Fourier infrared spectrometer and visible and near-infrared absorption spectra were performed to study the microstructure and the optical properties of glass ceramics. The results show that the average size of the ZnAl_2O_4 nanocrystals is 12–14 nm. The glass ceramics exhibit a broad absorption band in the range of 1200–1600 nm. And the absorption coefficient enhances with the increase of heat-treating temperature, which is characteristic of $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$ transition from the tetrahedral Co^{2+} ions. The absorption cross section reaches $1.15 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ when the heat-treating temperature is up to 1000 °C, which means that it can be applied in the passive Q-switch turnable laser.

Key words: glass ceramics; ZnAl_2O_4 ; Co^{2+} ion; optical property

Co^{2+} 离子掺杂尖晶石晶体, 如铝酸镁在 1.54 μm 附近具有比 Er^{3+} 离子发射截面大得多的基态吸收截面, 已应用于掺钕激光器的被动调 Q 开关中^[1]。此外, 与其他可饱和吸收离子相比, 如 Yb^{2+} 离子和 Cr^{2+} 离子,

Co^{2+} 离子的被动调 Q 开关性能更为优异, 是目前掺钕激光器中同时具有低脉宽和高脉冲能量表现最好的离子之一^[2]。但由于单晶制备难度大、成本高等因素, 近年来, 人们开始寻找新的基体材料。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61108056, 51271058); 福建省教育厅 A 类科技项目(JA14223)

收稿日期: 2014-02-10; **修订日期:** 2014-07-28

通信作者: 陈文哲, 教授, 博士; 电话: 0592-6291665; E-mail: chenwz@fzu.edu.cn

微晶玻璃因其能综合晶体材料优异的光学性能优势和玻璃制备简单、成本低的优点,近年来被认为是晶体材料的替代材料之一而得到广泛关注^[3-5]。掺 Co^{2+} 离子含尖晶石微晶玻璃(如铝酸镁^[6])已经被报道,人们在这些材料中发现, Co^{2+} 离子能够进入尖晶石纳米晶中而且具有饱和吸收特性,进而实现在调 Q 开关激光器中的应用。与晶体材料相比,在微晶玻璃中, Co^{2+} 离子具有更大的基态吸收截面,更容易实现调 Q 开关输出,其在某些方面(如平均输出能、脉冲能量和调 Q 开关效率等^[7])具有比晶体更为优异的调 Q 开关性能。

当前,制备含尖晶石微晶玻璃大多采用熔体急冷法^[8-10],该方法简便、快捷、成本低。但温度过高使得组分因挥发出现偏离,且掺杂的均匀性和析出的晶相比较难控制,通常要引入成核剂如 TiO_2 、 ZrO_2 或同时引入二者。溶胶-凝胶法是近年来发展起来的制备微晶玻璃技术,具有制备温度低、获得的材料纯度高、透明性好、析出晶相粒度小、无需成核等优点^[11-12]。DUAN 等^[13-16]用溶胶-凝胶法制备了系列含尖晶石氧化物微晶玻璃,先后采用柠檬酸和异丙醇铝等有机物和作为先驱物的溶胶-凝胶法合成掺 Co^{2+} 离子的铝酸锌、镓酸锌、铝酸镁和镓酸镁等系列尖晶石微晶玻璃。其在铝酸锌微晶玻璃的研究中主要采用异丙醇铝为原料^[13,17],发现在铝酸锌成分高于 10% 后难以形成块体,且具有可见红光发射^[18]。基于此,本文作者通过工艺改进,采用溶胶-凝胶法制备 Co^{2+} 离子掺杂含铝酸锌微晶玻璃。通过调整组分与制备工艺获得晶相含量更高,块体性能更好的 Co^{2+} 离子掺杂的铝酸锌微晶玻璃。研究组分与热处理温度对结构的影响以及微晶玻璃近红外的吸收特性。

1 实验

1.1 微晶玻璃制备

Co^{2+} 离子掺杂的铝酸锌微晶玻璃制备原材料有乙醇、正硅酸乙酯 (TEOS)、硝酸、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铝 ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。首先,将正硅酸乙酯溶于乙醇,在室温下混合搅拌 0.5 h。其次将硝酸锌、硝酸铝和硝酸钴按照一定配比溶解在蒸馏水中。随后,将第二步得到的溶液缓慢倒入第一步溶液中形成清澈的溶胶并继续搅拌 2 h。添加微量的硝酸作为水解的催化剂,将得到的透明溶胶倒入玻璃容器中并在室温陈化一个月后得到凝胶。凝胶在 60 °C 的烘箱中干燥 14 d 得到干凝胶。最后,干凝胶在 700~1000 °C 热处理 5 h 后获得含

铝酸锌纳米晶的微晶玻璃。

1.2 样品性能表征

采用德国 NETZCH 公司的 STA449c 型同步热分析与质谱联用仪对样品进行热重与差热分析,将块状样品放置于氧化铝坩锅中,测试中升温速率均 10 °C/min,来确定干凝胶的有机物挥发和析晶温度等。通过德国 Bruker 公司的 D8-Advance 型的 X 射线衍射仪(陶瓷 X 光管)对样品进行晶相分析,测试条件为 Cu 靶 K_α 射线(0.15406 nm),管电流 40 mA,管电压 40 kV,测试角度 2θ 范围 10°~90°,扫描速度为 4 (°)/min。使用美国 Thermo 公司 Nicolet6700 FTIR 光谱探测器得到 400~4000 cm^{-1} 范围的红外光谱,使用日立 U-3500 型光谱探测仪记录吸收光谱。

2 结果与分析

2.1 热稳定性

干凝胶样品的差热-热重测试结果如图 1 所示。从图 1 中可观察到 TG 曲线主要分为 3 个阶段。第一阶段为室温到 188 °C,质量损失率为 13.1%,对应的 DSC 吸热峰温度为 145 °C,这是由于残留在干凝胶中的物理吸附水、乙醇和结晶水挥发所引起的。第二阶段为 188~308 °C,该过程中质量损失仍很明显,达到 20.1%,其对应的 DSC 吸热峰的峰值温度为 278 °C,初步判定是由于硝酸锌中的硝酸根分解所致(其理论质量损失率为 26.7%,与实验结果相近)。第三阶段为 308~600 °C,质量损失 8.6%,在 DSC 曲线上有一个很不明显的吸热峰,可能是硝酸铝分解为氮气与氧化

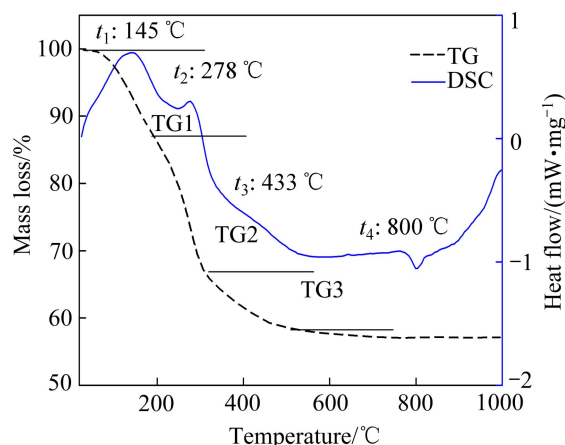


图 1 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 的差热和质量损失曲线

Fig. 1 DSC-TG and mass loss curves of 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂

铝所形成。当温度高于 600 °C 时,试样已无明显的质量损失,峰值在 800 °C 的宽带放热峰是铝酸锌晶化所致,此时晶体形成。

2.2 组成与结构分析

2.2.1 微晶玻璃的外观

根据差热-热重测量的结果,为了进一步研究微晶玻璃的结构,对干凝胶进行了热处理。图 2 所示为所得干凝胶和经过 700~1000 °C 热处理后 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂(摩尔分数,%)样品的外形照片。不同热处理条件下所得微晶玻璃均透明,颜色明显不同,颜色变化和 Co²⁺离子的晶场环境有关。由图 2 可看出,干凝胶样品在室温下呈粉红色,此时,Co²⁺离子在八面体体系中,有相当数量的 Co²⁺离子和凝胶中存在的 6 个水分子相配位;随着热处理温度的提高,700 °C 时变成浅紫色,Co²⁺离子开始进入玻璃结构中,处于四面体位置,被 4 个或 6 个配位键包围;当热处理温度高于 900 °C 时,呈蓝色;当温度上升到 1000 °C 时,蓝色的程度变深,表明更多的 Co²⁺离子掺入了 ZnAl₂O₄-SiO₂ 微晶玻璃结构中。

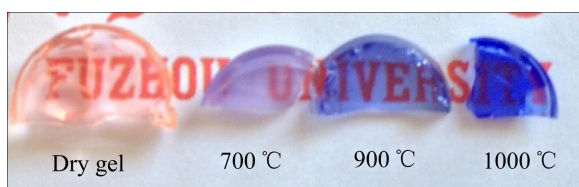


图 2 不同热处理温度下 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 微晶玻璃的外观形貌

Fig. 2 Photographs of 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ annealed at different temperatures

2.2.2 XRD 分析

微晶玻璃中纳米晶和 SiO₂ 基体的比例对其结构影响明显,晶相含量过高,容易造成微晶玻璃开裂,甚至失透;含量过低又起不到过渡族离子载体的作用。为了进一步研究成分对微观结构的影响,0.2Co-5ZnAl₂O₄-94.8SiO₂ 和 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 微晶玻璃在 1000 °C 下热处理 5 h 后得到的 XRD 谱如图 3(a)所示。尖晶石相含量为 5% 的 0.2Co-5ZnAl₂O₄-94.8SiO₂(摩尔分数,%)样品所展现出的主要是 SiO₂ 的峰,不仅 22° 非晶鼓包特征明显,在 26° 新出了 SiO₂ 的特征峰。虽然在 32° 和 37° 出现了部分铝酸锌的特征峰,但并不明显。尖晶石相含量为 12% 的 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂(摩尔分数,%)样品峰值清晰。XRD 谱中所有的峰和尖晶石相的铝酸锌(JCPDS 05-669)一

致,对应(220)、(311)、(422)、(511)和(440)晶面衍射峰,为尖晶石相的铝酸锌特征峰。经反复实验,均得到块状透明 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 微晶玻璃,该组分微晶玻璃既能够体现材料的光学功能性,又能够保证材料的机械稳定性,综合性能最好。因此,后续研究该组分的微晶玻璃的发光性能。

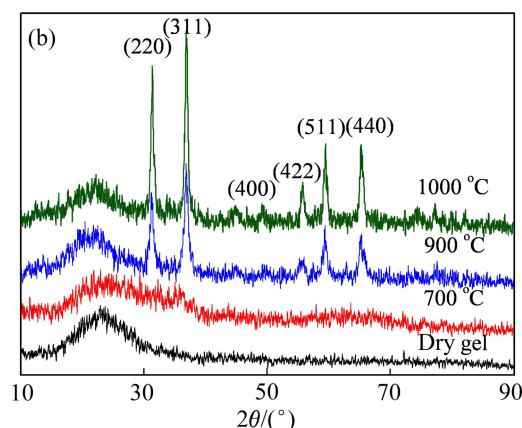
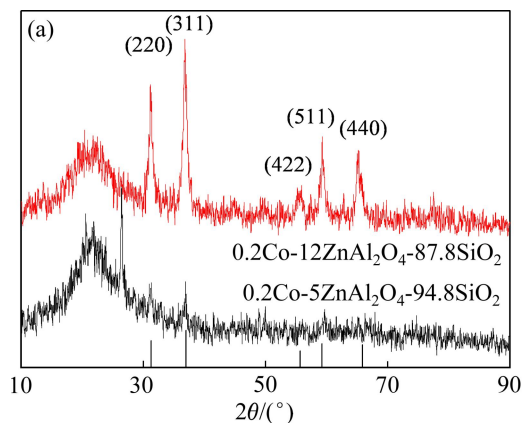


图 3 0.2Co-5ZnAl₂O₄-94.8SiO₂ 和 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 在 1000 °C 热处理下的 XRD 谱以及 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 在不同温度热处理下的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of 0.2Co-5ZnAl₂O₄-94.8SiO₂ and 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ annealed at 1000 °C(a) and 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ glass-ceramic annealed at different temperatures(b)

图 3(b)所示为 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 干凝胶在不同热处理温度后 XRD 谱。从图 3(b)中可以看出,干凝胶是典型的非晶态,其衍射谱中仅有一个宽的衍射峰且中心位于在 $2\theta=22^\circ$ 处,是典型的非晶态 SiO₂ 母相玻璃衍射峰。随着热处理温度上升到 700 °C,非晶态峰上出现了一些弱且宽的与尖晶石相铝酸锌结构相同的特征峰(JCPDS05-669),说明铝酸锌纳米晶开始在在非晶态基体中析出。且随着温度的进一步升高,相应晶相衍射峰的强度进一步增强并出现了(220)和

(311)晶面的衍射峰,晶体开始长大。此时,样品中晶相析出随着热处理温度的升高,晶化程度增强。通过德拜-谢乐公式 $D = k\lambda/(\beta \cos\theta)$ 计算了微晶玻璃中铝酸锌晶粒尺寸(式中, D 为晶粒大小, λ 是 X 射线的波长, β 为衍射线的宽度, θ 为布拉格角, k 近似为一常数)。通过计算,得到在 900 和 1000 °C 热处理样品中的晶粒尺寸分别为 12.2 和 13.6 nm, 表明随着热处理温度的升高,晶粒逐渐长大。

2.2.3 傅里叶红外光谱分析

干凝胶与不同热处理温度微晶玻璃样品的傅里叶红外光谱(FT-IR)图如图 4 所示。由图 4 可看出,干凝胶样品在 3440 cm^{-1} 处强且宽的吸收峰和金属相连的羟基的振动模式有关, 1635 cm^{-1} 处与水(δ_{OH})和 Si—OH 键的延伸模式变形有关, 1384 cm^{-1} 处和硝酸基有关, 1087 cm^{-1} 处的峰和 Si—O—Si 键的延伸和弯曲振动有关。随着热处理温度的提高,硝酸基(1384 cm^{-1})和羟基(包括和 δ_{OH} 、 M_{OH} 和 Si—OH)(1635 和 3446 cm^{-1})吸收峰逐渐变弱,而对于 Si—O—Si 键,吸收峰则变强,这表明通过缩聚反应形成了玻璃网络。当热处理温度高于 700 °C 时,出现了(794 和 479 cm^{-1})的吸收峰,且随着热处理温度上升,峰值变强。这与尖晶石结晶相中的铝中心四面体配位有关,表明出现了铝酸锌,这与 X 射线衍射分析结果相一致。

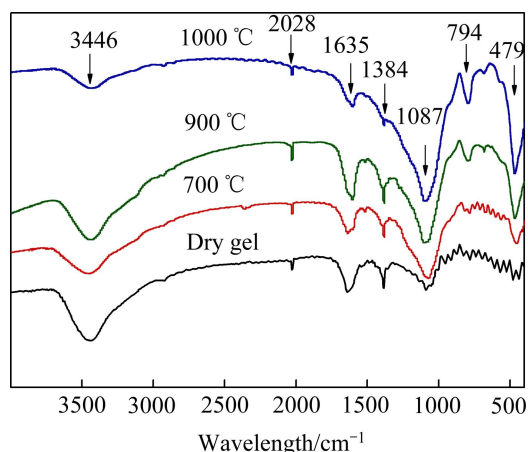


图 4 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 在不同温度热处理后的傅里叶红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ annealed at different temperatures

2.3 光学特性

由于 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 干凝胶样品热处理后在非晶基质中析出了尖晶石相的铝酸锌,其表现颜色也从干凝胶的粉红色变成了热处理后微晶玻璃的蓝色。针对此结果,测试了干凝胶与不同温度热处理

后样品的吸收谱,如图 5(a)所示。从图 5(a)可以观察到其在可见光区的吸收情况,在干凝胶样品中,在 510 nm 附近存在吸收带,来源于位于六配位 Co²⁺离子的 $^4T_1(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ 吸收跃迁,如图 5(b)所示。这表明在干凝胶样品中,Co²⁺离子主要位于六配位。热处理后,微晶玻璃的吸收光谱发生了显著的变化,其在 582 nm 和 617 nm 处增加了两个新的吸收峰,来源于位于四配位 Co²⁺离子的 $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ 跃迁^[17]。且随着热处理温度的升高,位于 510 nm 处的吸收峰带减弱,582 nm 与 617 nm 处的吸收峰强度显著增强。这表明热处理后,由于 Co²⁺离子半径(0.072 nm)与 Zn²⁺离子半径(0.074 nm)相近且价态相同,Co²⁺进入了析出的铝酸锌中,并取代 Zn²⁺占据四配位格位。且随着热处理温度的升高,更多的 Co²⁺进入了晶相中,使得在非晶基质中位于六配位格位的 Co²⁺离子减少,而进入晶相中占据四配位格位的 Co²⁺离子增多。另一方面,随着热处理温度的升高,铝酸锌的晶化程度也增高,位于其中的 Co²⁺离子吸收峰也相应地增强。因而,随着热处理温度的升高,位于 510 nm 处吸收峰带减弱,而位于 582 nm 与 617 nm 的吸收峰强度增强。

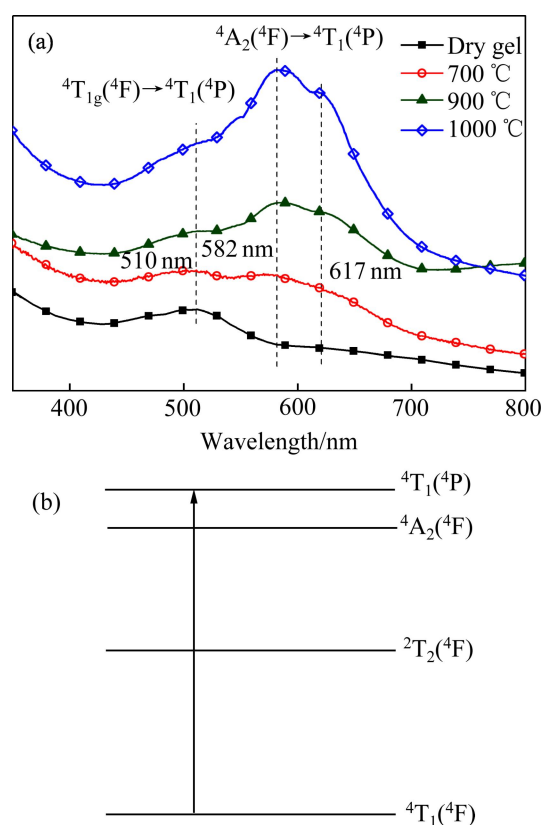


图 5 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ 在不同热处理温度下可见光的吸收谱和干凝胶能级图

Fig. 5 Absorption spectra(a) and energy level scheme of dry-gel(b) of 0.2Co-12ZnAl₂O₄-87.8SiO₂ annealed at different temperatures in visible light range

图 6(a)所示为 $0.2\text{Co}-12\text{ZnAl}_2\text{O}_4-87.8\text{SiO}_2$ 在不同热处理温度下红外光的吸收谱。在干凝胶样品中没有观察到近红外吸收,而在热处理后,出现了位于 $1200\sim 1600\text{ nm}$ 波段的近红外吸收宽带,并且具有 3 个峰位,与文献[16]中报道的 $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 单晶吸收谱相近。这是由于在干凝胶样品中, Co^{2+} 离子为六配位,因而没有近红外吸收;而在微晶玻璃中, Co^{2+} 离子进入了晶相中为四配位,因而具有 $^4\text{A}_2\rightarrow^4\text{T}_1(^4\text{F})$ 吸收跃迁^[13],如图 6(b)所示。由于在尖晶石相中的四配位 Co^{2+} 离子的配位 O^{2-} 离子对称性偏离了正四面体位置,使得 $^4\text{T}_1(^4\text{P})$ 和 $^4\text{T}_1(^4\text{F})$ 能级的分裂而出现了 3 个峰位。吸收截面 σ 是可饱和吸体中的一个重要的指标参数。其值可以通过 $\sigma(\lambda)=\alpha(\lambda)/N_0$ 进行计算得到。式中 $\alpha(\lambda)$ 为吸收系数,而 N_0 是 Co^{2+} 离子在微晶玻璃中的浓度, $\alpha(\lambda)$ 可通过公式 $\alpha(\lambda)=2.303A/L$ 计算。 A 为吸光度而 L 为样品的厚度。根据上述公式计算了 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理样品在 1540 nm 处的吸收截面。根据吸收光谱得到 $\alpha(1540\text{ nm})=6.3\text{ cm}^{-1}$,以及 Co^{2+} 离子的浓度 N_0 为 $0.52\times 10^{-20}\text{ cm}^{-3}$,从而得出 Co^{2+} 离子在铝酸锌微晶玻璃的基态吸

收截面为 $1.15\times 10^{-19}\text{ cm}^2$ 。与 $\text{Co}^{2+}:\text{LiGa}_5\text{O}_8$ 和 $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 单晶中的值 $2.6\times 10^{-19}\text{ cm}^2$ 和 $3.5\times 10^{-19}\text{ cm}^2$ ^[19]相近。这表明 $\text{Co}^{2+}:\text{ZnAl}_2\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 微晶玻璃可应用于可调节 Q 激光器中作为饱和吸收体。

3 结论

1) 成功制备了钴离子掺杂铝酸锌透明微晶玻璃,经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,析出的尖晶石铝酸锌纳米晶尺寸约为 13.6 nm ,且掺杂的过渡族 Co^{2+} 离子进入了铝酸锌纳米晶中,替代了 Zn^{2+} 离子,从而由干凝胶中的六配位转变为微晶玻璃中的四配位。

2) 掺杂 Co^{2+} 离子微晶玻璃在近红外 $1200\sim 1600\text{ nm}$ 波段具有宽的吸收带,通过计算得到 Co^{2+} 离子在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 微晶玻璃中的吸收截面为 $1.15\times 10^{-19}\text{ cm}^2$ 。因此,该微晶玻璃在钕玻璃被动调 Q 开关激光器中具有潜在的应用前景。

REFERENCES

- [1] WANG T, FARVID S S, ABULIKEMU M, RADOVANOVIC P V. Size-tunable phosphorescence in colloidal metastable $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanocrystals[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(27): 9250-9252.
- [2] JIANG D P, ZOU Y Q, SU L B, SU L B, TANG H L, WUN F, ZHENG L H, LI H J, XU J. A Co^{2+} -doped alumina-rich $\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_4$ spinel crystal as saturable absorber for LD pumped Er:glass microchip laser at 1535 nm [J]. Laser Phys Lett, 2010, 8: 343-348.
- [3] 王元生, 陈大钦. 光功能透明玻璃陶瓷研究[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(3): 13-20.
WANG Yuan-sheng, CHEN Da-qin, Investigation on optical functional transparent glass ceramics[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2009, 46(3): 13-20.
- [4] 林 君, 苏 锵. 溶胶-凝胶法及其在稀土发光材料合成中的应用[J]. 稀土, 1994, 15(1): 42-46.
LIN Jun, SU Qiang. Sol-gel and its application in the synthesis of the rare-earth luminescence materials[J]. Rare-earth, 1994, 15(1): 42-46.
- [5] 邱建荣. 功能玻璃材料研究向何处去[J]. 激光与光电子学进展, 2007, 44(12): 14-22.
QIU Jian-rong, Functional glass: Where to go[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2007, 44(12): 14-22.
- [6] YUMASHEV K V, DENISOV I A, POSNOV N N, KULESHOV N V, MONCORGE R. Excited state absorption and passive Q-switch performance of Co^{2+} doped oxide crystals[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2002, 341:

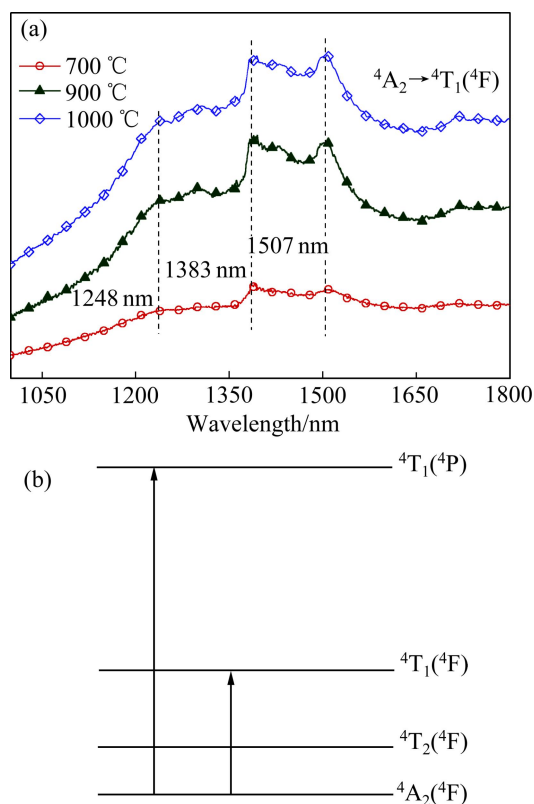


图 6 $0.2\text{Co}-12\text{ZnAl}_2\text{O}_4-87.8\text{SiO}_2$ 在不同热处理温度下红外光的吸收谱和在四面体晶场中能级图

Fig. 6 Absorption spectra(a) and energy level scheme(b) of $0.2\text{Co}-12\text{ZnAl}_2\text{O}_4-87.8\text{SiO}_2$ annealed at different temperatures in near infrared range

- 366–370.
- [7] VOLK Y V, DENISOV I A, MALYAREVICH A M, YUMASHEV K V, DYMSHITS O S, SHASHKIN A V, ZHILIN A A, KANG U, LEE K H. Magnesium-and zinc-aluminosilicate cobalt-doped glass ceramics as saturable absorbers for diode-pumped 1.3 μm laser[J]. *Appl Opt*, 2004, 43(3): 682–687.
- [8] VOLK Y V, MALYAREVICH A M, YUMASHEV K V, ALEKSEEVA I P, DYMSHITS O S, SHASHKIN A V, ZHILIN A A. Stimulate emission of Co^{2+} -doped glass-ceramics[J]. *Journal of Non-Cryst Solids*, 2007, 353: 2408–2414.
- [9] 张洪波, 崔光, 苏春辉, 王铁敏, 劭晶. Er^{3+} - Yb^{3+} 双掺 Li_2O - ZnO - SiO_2 系透明玻璃陶瓷的制备及表征[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(1): 144–148.
- ZHANG Hong-bo, GUI Guang, SU Chun-hui, WANG Yi-min, SHAO Jing. Preparation and characterization of Er^{3+} - Yb^{3+} Co doped Li_2O - ZnO - SiO_2 transparent glass ceramics[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(1): 144–148.
- [10] 马红平, 刘平, 邓德刚, 徐时清. Cr^{4+} 掺杂 ZnSiO_4 透明微晶玻璃光谱特性[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(11): 2116–2124.
- MA Hong-ping, LIU Ping, DENG De-gang, XU Shi-qing. Optical properties of Cr^{4+} -doped ZnSiO_4 transparent glass ceramics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(11): 2116–2124.
- [11] ZHOU S F, HAO J H, QIU J R. Ultra-broadband near-infrared luminescence of Ni^{2+} : ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 nanocomposite glasses prepared by sol-gel method[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 94(9): 2902–2905.
- [12] LI W, CHEN W Z, GUO Q H, ZHEN C. The microstructure and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped SiO_2 - ZnO - Ga_2O_3 composite[J]. *Phys Status Solidi A*, 2013, 210(11): 2369–2373.
- [13] DUAN X L, YUAN D R, XU D, LU M K, WANG X Q, SUN Z H, WANG Z M, SUN H Q, LU Y Q. Preparaton and characterization of Co^{2+} doped ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics by the sol gel method[J]. *Materials research bulletin*, 2003, 38: 705–711.
- [14] DUAN X L, YUAN D R, CHENG X F, YU F P, LIU Z Q, ZHANG X Q. Synthesis and optical properties of tansparent ZnO - Ga_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics embedded with cobalt-doped nanocrystals[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 175609.
- [15] DUAN X L, SONG C F, WU Y C, YU F P, CHENG X F, YUAN D R. Preparaton and optical properties of nanoscale MgAl_2O_4 powders doped with Co^{2+} ions[J]. *Journal of Non-Cryst Solids*, 2008, 354: 3516–3519.
- [16] DUAN X L, YUAN D R, YU F P, WANG L H. Transparent cobalt doped MgO - Ga_2O_3 - SiO_2 nano-glass-ceramics composites[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 183119.
- [17] DUAN X L, YUAN D R, CHENG X F, SUN H Q, SUN Z H, WANG X Q, WANG Z M, XU D, LÜ M K. Microstructure and properties of Co^{2+} : $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposite glasses prepared by sol-gel method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(2): 399–403.
- [18] DUAN X L, WANG X Q, YU F P, YUAN D R. Effects of annealing temperature and SiO_2 Matrix on the structure and optical properties of Co-doped $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoglass-ceramic composites[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 2313–2321.
- [19] DENISOV I A, DEMCHUK M L, KULESHOV N V, YUMASHEV K V. Co^{2+} : LiGa_5O_8 saturable absorber passive Q switch for 1.34 μm Nd^{3+} : YAlO_3 and 1.54 μm Er^{3+} :glass lasers[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 2455–2457.

(编辑 李艳红)