

# Cr<sup>4+</sup> 掺杂 Li<sub>1.14</sub>Zn<sub>1.43</sub>SiO<sub>4</sub> 透明微晶玻璃 近红外宽带光谱特性\*

马红萍<sup>1)2)†</sup> 刘平<sup>1)‡</sup> 杨清华<sup>3)</sup> 邓德刚<sup>3)</sup>

1) (上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093)

2) (浙江科技学院机械与汽车工程学院, 杭州 310012)

3) (中国计量学院材料科学与工程学院, 杭州 310018)

(2013年5月4日收到; 2013年5月29日收到修改稿)

采用高温熔融法和热处理制备了 Cr<sup>4+</sup> 掺杂 Li<sub>1.14</sub>Zn<sub>1.43</sub>SiO<sub>4</sub> 微晶玻璃, 探讨了不同热处理温度下样品的物相、微观形貌及发光性能. 结果表明: 580°C 热处理 2 h 得到的微晶玻璃, Li<sub>1.14</sub>Zn<sub>1.43</sub>SiO<sub>4</sub> 微晶的粒径约为 5 nm, 在 808 nm 的二极管激发下, 可观察到中心波长位于 1226 nm, 半高宽为 230 nm 的近红外宽带发射峰, 荧光寿命约为 200.73 ± 1.71 μs. 随着热处理温度的升高, Cr<sup>4+</sup> 离子所处的晶体场环境发生了变化, 且可以观察到样品吸收光谱发生微弱的蓝移, 而荧光光谱发生少量的红移, 分析了晶体场环境变化对样品发光性能的影响.

**关键词:** 铬离子, 微晶玻璃, 超宽带发光, 晶体场

**PACS:** 78.20.-e, 42.70.Ce

**DOI:** 10.7498/aps.62.177801

## 1 引言

20 世纪 80 年代研制成功的掺铒光纤放大器 (erbium-doped fiber amplifier, EDFA), 摒弃了传统的光电数据传输模式, 直接对光信号进行放大, 有效地克服了原来传输模式的电子瓶颈问题, 具有实时、高增益、宽带、低噪声和低损耗的全光放大功能, 是新一代光纤通信系统中必不可少的关键器件 [1-3]. 随着计算机网络和其他新的数据传输服务的飞速发展, 长距离光纤传输系统对通信容量和系统扩展的需求日益膨胀. 然而, 由于自身发光性质的限制 (稀土离子, 如铒、铥和镱等的近红外发光源于 4f 轨道内的电子的 f—f 禁戒跃迁, 这种跃迁由于外层 6s 和 5d 轨道电子的屏蔽受到环境的影响较小), EDFA 等稀土掺杂光纤放大器, 只能在有限的波段范围实现光放大, 其所能提供的增益频谱范围已经不能满足实际需要 [4-6]. 因此, 如何利用

现有光纤传输系统, 进一步提高通信容量, 已成为光纤通信研究追逐的目标之一.

相对于稀土离子, 过渡金属离子通常表现出更宽的光谱特性. 近 30 年时间, 在多种晶体材料中发现了以过渡金属, 特别是以 Cr<sup>4+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 这些离子为发光中心的近红外宽带发光 [7,8]. 其中 Cr<sup>4+</sup> 掺杂镁橄榄石和 YAG 晶体, 已经可以通过多种抽运方式实现室温下连续和脉冲激光输出 [9-11]. 较高的量子效率和可调谐的宽带荧光使得以 Cr<sup>4+</sup> 为激活离子的单晶和晶体复合材料有望成为实现近红外区域宽带甚至实现整个光通信窗口的光学增益. 然而, 要实现 Cr<sup>4+</sup> 掺杂材料在光纤器件上的潜在应用, 要求材料具有光学透明性.

Cr<sup>4+</sup> 掺杂透明块体材料主要包括两类: 一类是以 Cr<sup>4+</sup> 为激活中心的单晶. 另一类是晶体复合材料, 即通过对玻璃进行一定的热处理获得的含有以 Cr<sup>4+</sup> 为激活中心的纳米晶体的透明微晶玻璃. 虽然 Cr<sup>4+</sup> 掺杂单晶具有较高的光学活性, 但其所用原料

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61008042) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hongpingma75@163.com

‡ 通讯作者. E-mail: liuping@usst.edu.cn

要求纯度极高、工艺复杂及制备周期长等缺陷大大限制了其应用. 而  $\text{Cr}^{4+}$  掺杂透明微晶玻璃所需原料对纯度没有苛刻的要求, 同时制备工艺简单, 使其成为光纤放大器激活介质的首选.

在过去的研究中, 虽然已有许多有关  $\text{Cr}^{4+}$  掺杂微晶玻璃的报道, 如  $\text{Cr}^{4+}$  离子掺杂的钙锗橄榄石 ( $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ), 钙黄长石 ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) 及正硅酸盐 ( $\text{Li}_2(\text{Zn}, \text{Mg})\text{SiO}_4$ ) 微晶玻璃, 具有良好的近红外宽带发光 [12–15]. 然而, 由于不同的微晶环境对  $\text{Cr}^{4+}$  离子掺杂的发光性能有重要的影响. 因此, 探索更多种类的微晶成为目前  $\text{Cr}^{4+}$  掺杂透明微晶玻璃研究的热点. 本文通过严格的价态控制, 在铝硅酸盐玻璃种成功析出了  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  微晶, 制备获得了  $\text{Cr}^{4+}$  掺杂  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  透明微晶玻璃, 并系统研究了其近红外宽带发光特性.

## 2 实验

基质玻璃组成成分为:  $43.5\text{SiO}_2\text{-}16\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20.1\text{ZnO}\text{-}7.5\text{Li}_2\text{O}\text{-}12.9\text{K}_2\text{O}$  (质量比), 样品制备所需原料均为分析纯.  $\text{Cr}$  离子以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形式外掺引入, 掺杂量为 0.1% (质量分数). 按配比称取混合料 25 g, 充分混合均匀, 置入氧化铝坩埚, 在  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  的高温电炉中加热 30 min, 将熔融液倒入预热的铁质模具上, 成型后移入马弗炉中退火, 退火速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . 退火后的基础玻璃, 经过不同温度热处理制备成透明的微晶玻璃. 将用于光学测量的基础玻璃和微晶玻璃均两面研磨、抛光, 加工成  $15\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$  的样品.

制备微晶玻璃的热处理制度是根据基础玻璃差热分析 (DTA) 曲线 (图 1) 中的玻璃转变温度和析晶开始温度来确定. 差热分析曲线由德国 Netzsch 公司的 DTA 404 PC 差热分析仪测量而得, 测量范围为  $50\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . 样品物相分析由德国 Bruker Axs D2 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ , 管电压为 30 kV, 管电流为 10 mA, 扫描范围为  $10^\circ\text{--}80^\circ$ . 样品中的微观形貌采用日本电子株式会社的 JEM-2010 型高分辨透射电镜 (TEM) 观察而得, 灯丝  $\text{LaB}_6$ , 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.23 nm, 晶格分辨率 0.14 nm, 最小束斑直径 0.5 nm. 样品吸收光谱由日本 SHIMADZU 公司 UV 3600 型紫外可见近红外分光光度计测试, 测量范围为  $300\text{--}1500\text{ nm}$ , 样品采集频率为 1 nm. 样品荧光光谱由法国 Jobin-Yvon 公司 Fluorolog3-211-P 荧光光谱仪测试, 用

808 nm 二极管 (laser diode, LD) 作为激发源. 样品荧光衰减曲线由 Tektronix TDS 1012 数字储存示波器记录. 所有性质测量均是在室温下进行.

## 3 结果与讨论

### 3.1 DTA 分析

图 1 为  $\text{Cr}^{4+}$  离子掺杂  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  玻璃的 DTA 曲线. 从图 1 可以看出, 玻璃的玻璃化转变温度  $T_g$  为  $503\text{ }^\circ\text{C}$ , 同时在  $683\text{ }^\circ\text{C}$  和  $954\text{ }^\circ\text{C}$  时玻璃显示明显的放热 (析晶) 现象. 因此, 为了获得发光效率高的透明微晶玻璃, 选择在  $560\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $580\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $620\text{ }^\circ\text{C}$  和  $640\text{ }^\circ\text{C}$  分别热处理 2 h. 结果表明, 在  $560\text{--}620\text{ }^\circ\text{C}$  间热处理获得的样品均是透明的, 而在高于  $620\text{ }^\circ\text{C}$  热处理时, 玻璃变得不透明.

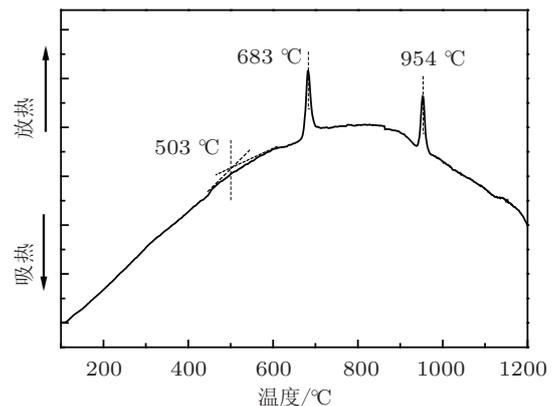


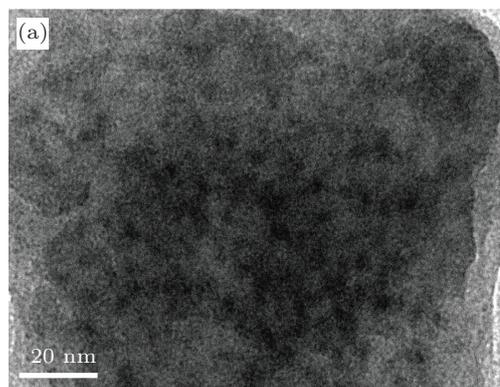
图 1 基础玻璃的 DTA 曲线 ( $50\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ )

### 3.2 XRD 和 TEM 分析

图 2 为热处理前基础玻璃和  $560\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $580\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $620\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 2 h 得到透明微晶玻璃的 XRD 图谱. 由图可以看到, 在基础玻璃中, 除了在  $2\theta$  为  $28^\circ$  附近有一个馒头峰外, 没有观察到明显的衍射峰, 表明基础玻璃中没有晶体的析出; 而经过  $560\text{ }^\circ\text{C}$  热处理得到的微晶玻璃样品在  $2\theta$  为  $34^\circ$  和  $36^\circ$  附近出现了微弱的衍射峰, 表明经过热处理后基础玻璃中开始有晶体的析出, 但此时基础玻璃中析出的晶体较少; 当热处理温度升高至  $580\text{ }^\circ\text{C}$  时, 样品中衍射峰增强, 随着热处理温度的继续升高, 衍射峰变得尖锐, 表明经过  $580\text{--}620\text{ }^\circ\text{C}$  热处理, 基础玻璃中析出了较多的晶体. 经过与标准卡片的对比, 热处理后微晶玻璃的 XRD 衍射峰对应于  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  晶相

(JCPDS No. 24-0680), 表明基础玻璃经过热处理后析出了  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  微晶.  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  属于  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  型晶体, 其晶胞只由  $\text{MO}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Zn}, \text{Si}$ ) 四面体构成, 晶体中的所有阳离子均处于四配位环境中 [16].

为了观测微晶玻璃中晶体的尺寸、形态和分布, 拍摄了该样品的 TEM 照片. 如图 3 所示为  $580^\circ\text{C}$  热处理 2 h 获得微晶玻璃的 TEM 照片, 由图 3(a) 可以明显观察到深衬度和浅衬度两个不同的区域. 在图 3(b) 更高分辨率下, 在深衬度区域, 能明显观察到规则排列的条纹, 同时对该区域做傅里叶变换可获得一个衍射环 (图 3(b) 插图), 而浅衬度区域图像比较模糊. 结果表明, 深衬度区域为晶体相, 其形貌大致为球形, 平均尺寸约为 5 nm, 而浅衬



度区域为玻璃相.

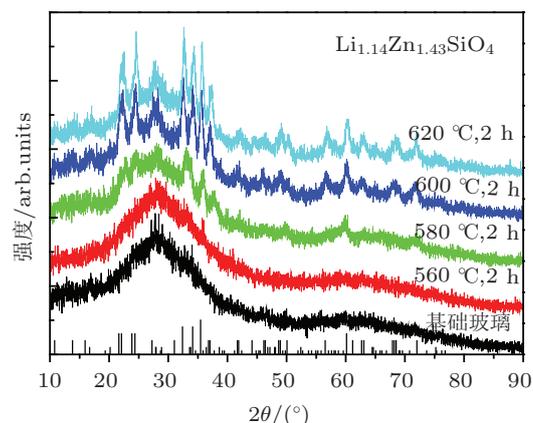


图 2 基础玻璃和  $560^\circ\text{C}$ ,  $580^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $620^\circ\text{C}$  热处理 2 h 的微晶玻璃的 XRD 图谱

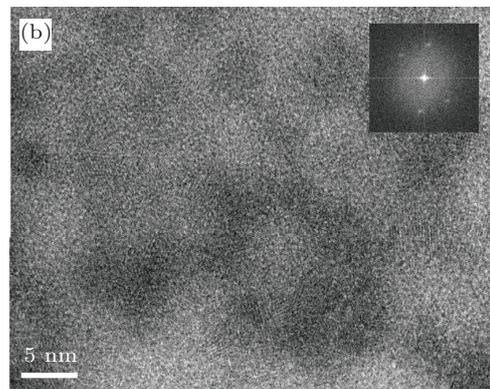


图 3  $580^\circ\text{C}$  热处理 2 h 的微晶玻璃的 TEM 照片

### 3.3 吸收光谱和晶体场能级分析

图 4 为热处理前基础玻璃和  $560^\circ\text{C}$ ,  $580^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $620^\circ\text{C}$  热处理 2 h 得到透明微晶玻璃的吸收光谱. 在测试范围内, 基础玻璃只有一个宽的吸收带, 其中位于  $650\text{ nm}$  附近的吸收带对应于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$  电子跃迁; 另外一个更强的吸收带, 中心位于  $420\text{ nm}$ , 该吸收带对应于  $\text{Cr}^{3+} : {}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$  电子跃迁 [17,18].

与基础玻璃相比, 微晶玻璃的吸收光谱更为复杂. 首先在  $400\text{—}500\text{ nm}$  对应于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$  电子跃迁的波长范围内, 微晶玻璃和基础玻璃具有相近的吸收系数, 说明两个样品中  $\text{Cr}^{3+}$  对吸收的贡献相近, 因此在  $500\text{—}800\text{ nm}$  波长范围内微晶玻璃具有和基础玻璃相似的由  $\text{Cr}^{3+} : {}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$  电子跃迁贡献的吸收带. 其次, 通过高斯分峰 (见图 5, 以  $580^\circ\text{C}$  热处理得到的

微晶玻璃样品为例) 可以发现, 微晶玻璃在  $500\text{—}800\text{ nm}$  范围内的吸收带除了  $\text{Cr}^{3+}$  外, 还有三个相互叠加的吸收峰, 对应于  $\text{Cr}^{4+}$  的  ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$  电子跃迁. 主要是由于  $\text{Cr}$  离子的掺杂使得晶体中原有的四面体结构发生畸变, 对称性降低, 而较低的对称性会导致离子能级的分裂 [19,20], 因此导致  $\text{Cr}^{4+}$  离子吸收光谱呈现多重吸收峰的叠加重合. 最后, 微晶玻璃中在  $800\text{—}1100\text{ nm}$  存在一条很宽的吸收带, 主要是  $\text{Cr}^{4+}$  的  ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2$  电子跃迁的结果 [21].

从图中还可以看出, 随着热处理温度的升高,  $650\text{ nm}$  和  $800\text{—}1100\text{ nm}$  处样品的吸收光谱逐渐增强, 而  $420\text{ nm}$  附近样品的吸收光谱强度并没有相应的减弱. 结果表明, 随着基础玻璃中晶体的析出,  $\text{Cr}^{4+}$  离子的吸收强度增加了, 而  $\text{Cr}^{3+}$  离子的吸收能力没有发生变化. 由样品数码照片可以观察到, 未经热处理的玻璃颜色为浅绿色, 热处理后得到的

Cr<sup>4+</sup> 掺杂透明微晶玻璃颜色变成墨绿色, 且随着热处理温度的升高, 颜色逐渐变深.

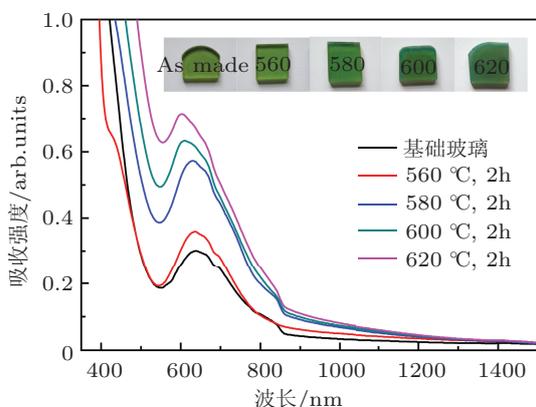


图4 基础玻璃和 560 °C, 580 °C, 600 °C, 620 °C 热处理 2 h 的微晶玻璃的吸收光谱

表 1 示出了 580 °C 处理 2 h 的微晶玻璃样品的吸收光谱多峰高斯拟合各能级参数. 利用四面体格位中 d<sup>2</sup> 离子的近似矩阵元 (如表 2 所示) 和 Orgel

图, 计算晶体场常数  $Dq$  和 Racah  $B$  参数 [22–24]. 其值分别为:  $Dq = 1160.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 1889.8$ , 进一步可以得到  $Dq/B = 0.61$ ,  $Dq$  与  $B$  的比值大小直接决定了其对应的能级位置. 根据 Tannabe-Sugano 图可知, Cr<sup>4+</sup> 掺杂的 Li<sub>1.14</sub>Zn<sub>1.43</sub>SiO<sub>4</sub> 微晶玻璃的能级位置位于 <sup>1</sup>E 和 <sup>3</sup>T 能级交点附近, 属于高能级系统.

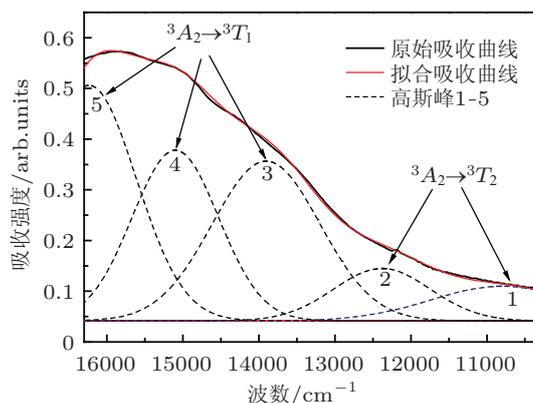


图5 580 °C 处理 2 h 的微晶玻璃样品的吸收光谱的多峰高斯拟合图

表 1 580 °C 处理 2 h 的微晶玻璃样品的吸收光谱的多峰 Gauss 拟合值

跃迁	吸收带	能量中心/cm <sup>-1</sup>	吸收带宽/cm <sup>-1</sup>	吸收带面积/cm <sup>-1</sup>	能级中心/cm <sup>-1</sup>
<sup>3</sup> A <sub>2</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2</sub>	1	10800	2200	160	11602.15
	2	12380	1500	165	
<sup>3</sup> A <sub>2</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1</sub>	3	13905	1670	560	15184.74
	4	15100	1340	480	
	5	16235	1460	721	

表 2 四面体格位中 d<sup>2</sup> 离子的近似矩阵元 (T<sub>q</sub> 对称)

能级	能量
<sup>3</sup> A <sub>2</sub> (基态能级)	-12D <sub>q</sub>
<sup>3</sup> T <sub>2</sub>	-2D <sub>q</sub>
<sup>3</sup> T <sub>1</sub>	7.5 B - 27 D <sub>q</sub> - 0.5[225 B <sup>2</sup> + 100 D <sub>q</sub> <sup>2</sup> + 180 D <sub>q</sub> B] <sup>1/2</sup>

### 3.4 荧光光谱和荧光寿命分析

图 6 为基础玻璃和微晶玻璃在 808 nm 半导体激光器激励下室温测得的发光光谱. 在测试的波长范围内 (1000—1600 nm), 热处理前的基础玻璃几乎没有发光. 560 °C 热处理得到的微晶玻璃能观察到微弱的发光信号; 580 °C 热处理得到的微晶玻璃近红外发光明显, 该发光带中心位于 1226 nm, 半高宽约为 230 nm. 随着热处理温度的继续升高, 可以

发现近红外发光的荧光强度逐渐减弱.

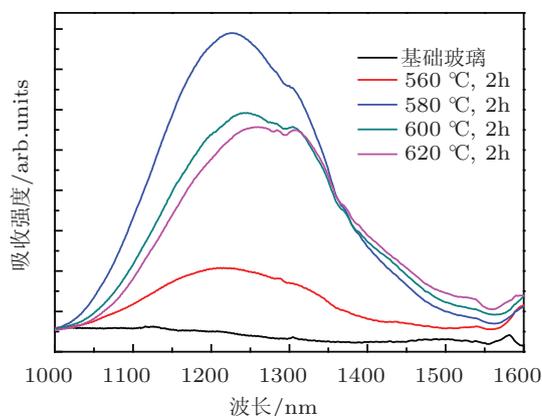


图6 基础玻璃和 560 °C, 580 °C, 600 °C, 620 °C 热处理 2 h 的微晶玻璃的荧光光谱

为了进一步表征 Cr<sup>4+</sup> 的发光特性, 我们测试了室温下 580 °C 处理得到微晶玻璃中 1226 nm 的

荧光衰减曲线, 结果如图 7 所示. 通过 Origin 软件对荧光衰减曲线进行一次衰减曲线拟合, 得到拟合结果的表达式为

$$y = 0.016 + 0.046 \exp(-t/200.73), \quad (1)$$

其中,  $y$  为荧光强度;  $t$  为衰减时间. 由 (1) 式可以得到  $\text{Cr}^{4+}$  掺杂的  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  微晶玻璃室温近红外荧光寿命为 200.73  $\mu\text{s}$ . 而目前报道的  $\text{Cr}^{4+}$  掺杂  $\text{Li}_x\text{Zn}_y\text{SiO}_4$  系硅酸铈透明微晶玻璃的荧光寿命一般为几到几十  $\mu\text{s}$ [25,26].

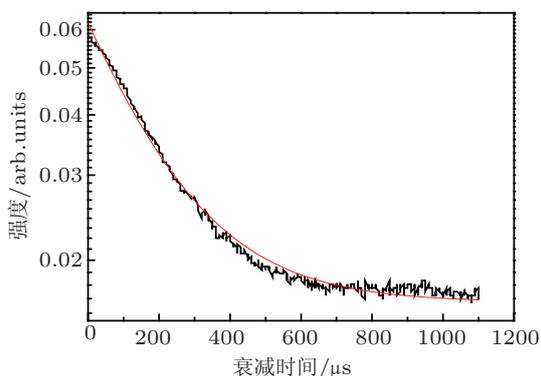


图 7 580 °C 处理得到  $\text{Cr}^{4+}$  掺杂  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  微晶玻璃荧光寿命曲线

### 3.5 $\text{Cr}^{4+}$ 掺杂 $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$ 微晶玻璃宽带光谱发光机理分析

$\text{Cr}^{4+}$  掺杂  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  微晶玻璃之所以表现出宽带发光, 通过对比分析, 主要是源于微晶玻璃中  $\text{Cr}^{4+}$  对吸收和发光有明显的贡献, 而在基础玻璃里观测不到与  $\text{Cr}^{4+}$  有关的吸收和发光. 大量的研究表明,  $\text{Cr}^{4+}$  离子能级的电子跃迁需要在一定的配位场环境中才能实现. 在玻璃中  $\text{Cr}^{4+}$  没有强烈的配位环境,  $\text{Cr}^{4+}$  能级电子跃迁处于禁戒状态, 不体现出吸收和发射; 而在晶体环境中, 强烈的晶体场使  $\text{Cr}^{4+}$  能级电子跃迁变为可能或部分可能, 体现出明显的吸收和发射.

而随着热处理温度升高, 微晶玻璃荧光强度呈现出先增强后减弱的变化趋势, 主要是由于热处理对微晶玻璃的影响归根到底是晶化程度和晶粒尺寸的影响 [27]. 当热处理温度相对较低时, 随着热处

理温度的升高, 基础玻璃中析出的结晶体增多, 为  $\text{Cr}^{4+}$  离子提供很强的晶体场环境, 因此能提高其发光性能. 但当热处理温度过高时, 由于晶粒生长, 而较大的晶粒尺寸会增加对入射光的散射, 同时热处理温度过高会影响玻璃的透明性, 因此过高的热处理温度会使得微晶玻璃的发光性能减弱.

同时还可以发现, 随着热处理温度的升高,  $\text{Cr}^{4+}$  离子在样品中其特征吸收峰有微弱的蓝移趋势, 如对应于  $\text{Cr}^{4+}$  的  ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$  电子跃迁的特征吸收峰的最高峰值在 560 °C, 580 °C, 600 °C 和 620 °C 处理得到的样品中分别位于 632 nm, 628 nm, 608 nm 和 602 nm; 而近红外发光带发光中心却呈现出少量的红移趋势, 如 560 °C, 580 °C, 600 °C 和 620 °C 处理得到的样品中, 其发光中心分别位于 1215 nm, 1226 nm, 1245 nm 和 1260 nm. 上述的实验现象可以由晶场效应来解释. 当热处理温度较低时, 微晶晶粒尺寸较小, 使得掺杂入微晶四面体晶格中的  $\text{Cr}^{4+}$  离子浓度较少, 同时低的热处理温度也使得微晶生长不完全可能引起晶格中缺陷较多, 非辐射跃迁强. 随着热处理温度的升高, 晶粒生长, 晶粒间距变小, 引起晶格畸变, 最终导致晶格常数变小, 键长缩短, 化学键力常数增大, 因此吸收光谱发生蓝移. 而晶粒间的界面应力会引起禁带宽度变窄, 增强了晶粒间电子云的相互作用, 引起荧光光谱的红移 [28-30].

## 4 结论

1. 采用高温熔融法和热处理制备获得了  $\text{Cr}^{4+}$  掺杂  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  微晶玻璃, 且在微晶玻璃中发现了良好的近红外超宽带发光. 在 580 °C 热处理 2 h 得到的样品中, 近红外超宽带发光中心位于 1226 nm, 半高宽为 230 nm, 荧光寿命为 200.73  $\mu\text{s}$ .

2. 随着热处理温度的升高, 微晶颗粒生长, 引起晶格发生畸变, 导致晶格常数变小, 键长缩短, 化学键力常数增大, 因此吸收光谱发生微弱的蓝移; 而晶粒间的界面应力会引起禁带宽度变窄, 增强了晶粒间电子云的相互作用, 导致荧光光谱出现少量的红移.

[1] Snitzer E, Woodcock R 1965 *Appl. Phys. Lett.* **6** 45

[2] Mears R, Reekie L, Poole S, Payne D 1986 *Electron. Lett.* **22** 159

[3] Mori A, Ohishi Y, Sudo S 1997 *Electron. Lett.* **33** 863

[4] Němec P, Frumar M 2002 *J. Non-cryst. Solids* **299-302** 1018

[5] Shen X, Nie Q H, X T F, G Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2379 (in Chinese) [沈祥, 聂秋华, 徐铁峰, 高媛 2005 物理学报 **54** 2379]

- [6] Xu S Q, Yang Z M, Dai S X, Yang J H, Hu L L, Jiang Z H 2003 *J. Alloys Comp.* **313** 311
- [7] Kuck S 2001 *Appl. Phys. B* **72** 515
- [8] Petricevic V, Gayen S, Alfano R 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 2590
- [9] Kuck S, Petermann K, Pohlmann U, Huber G 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17323
- [10] Petricevic V, Gayen S, Alfano R 1989 *Opt. Lett.* **14** 612
- [11] Lo C, Huang K, Chen J, Chuang C, Lai C, Huang S, Lin Y, Yeh P 2005 *Opt. Lett.* **30** 129
- [12] Sharonov M, Bykov A, Owen S, Petricevic V, Alfano R, Beall G, Borrelli N 2004 *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.* **21** 2046
- [13] Bykov A, Sharonov M, Petricevic V, Popov I, Isaacs L, Steiner J, Alfano R 2006 *J. Non-Crys. Solids* **352** 5508
- [14] Yamazaki H, Tanabe S P 2003 *Amplifiers and their Applications* Otaru, Japan, July 6, 2003 pWC1
- [15] Pinckney L, Beall G Proc SPIE 4452, *Inorganic Optical Materials III* Transition San Diego, Canada, November 2 2001 p93
- [16] Sakata S, Uedab N, Fujii I, Kawazoe H 1994 *J. Non-Crys. Solids* **178** 98
- [17] Caird J A, Payne T A, Staver P R, Ramponi A J, Chase L L 1988 *J. Quant. Electron.* **24** 1077
- [18] Takahiro M, Masanori T, Hiromichi T, Kenji M 1997 *J. Non-Crys. Solids* **220** 139
- [19] Jousseume C, Vivien D, Kahn-Harari A, Malkin B 2003 *Opt. Mater.* **24** 143
- [20] Zhu S X, Yang B C, Lin Y J, Pan P C, Zhu J K 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1234 (in Chinese) [祝生祥, 杨宝成, 林远济, 潘佩聪, 祝继康 1992 物理学报 **41** 1234]
- [21] Peng X, Tanabe S 2002 *Opt. Mater.* **20** 63
- [22] Henderson B, Imbusch G F 1989 *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Oxford: Clarendon Press) p51
- [23] Lever A B P 1984 *Inorganic Electronic Spectroscopy* (Amsterdam: Elsevier Press) p115
- [24] Sugano S, Tanabe Y, Kamimura H 1970 *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (New York and London: Academic Press) p521
- [25] Zhuang Y, Teng Y, Luo J, Zhu B, Chi Y, Wu E, Zeng H, Qiu J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 111913
- [26] Jousseume C, Vivien D, Kahn-Harari A, Derouet J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 600
- [27] Cao G X, Hu H F, Zhou S 2002 *Acta Opt. Sinica* **22** 226 (in Chinese) [曹国喜, 胡和方, 周世 2002 光学学报 **22** 226]
- [28] Zhou S F 2008 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [周时凤 2008 博士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [29] Duan X L, Yuan D R, Cheng X F, Wang Z M, Sun Z H, Luan C N, Xu D, Lv M K 2004 *Opt. Mater.* **25** 69
- [30] Calvez L, Ma H L, Lucas J, Zhang X H 2007 *Adv. Mater.* **19** 12

# Broad band infrared optical properties of $\text{Cr}^{4+}$ -doped $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$ transparent glass-ceramics\*

Ma Hong-Ping<sup>1)2)†</sup> Liu Ping<sup>1)‡</sup> Yang Qing-Hua<sup>3)</sup> Deng De-Gang<sup>3)</sup>

1) (College of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2) (School of Mechanical & automotive Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

3) (College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 4 May 2013; revised manuscript received 29 May 2013)

## Abstract

$\text{Cr}^{4+}$ -doped transparent  $\text{Li}_{1.14}\text{Zn}_{1.43}\text{SiO}_4$  glass-ceramics were prepared by high-temperature melting and subsequent heat-treatment, and the crystalline, microstructural, and luminescence properties of the products prepared by different-temperature heat-treatment were investigated. Results showed that the glass-ceramics heat-treated at 580 °C for 2 h contained nano crystallines of about 5 nm in size, and a broadband infrared emission centered at 1226nm with full width at half maximum of more than 230 nm and a decay time of about 200.07  $\mu\text{s}$  were observed by exciting with an 808 nm laser diode. Mean while, it is believed that the crystalline field environment of  $\text{Cr}^{4+}$  is changed with the increase of heat-treatment temperature, which results in blue shift and red shift of absorption and fluorescence spectra, respectively.

**Keywords:**  $\text{Cr}^{4+}$  ions, glass-ceramics, broad band infrared luminescence, crystalline field

**PACS:** 78.20.-e, 42.70.Ce

**DOI:** 10.7498/aps.62.177801

\* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 61008042).

† Corresponding author. E-mail: hongpingma75@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: liuping@usst.edu.cn