

Ni²⁺掺杂尖晶石相透明微晶玻璃制备及光学性能

焦志伟¹, 段翠翠¹, 周伟¹, 刘峰斌¹, 杨越¹, 赵攀^{1,2}, 项俊帆¹

(1. 北方工业大学 机械与材料工程学院, 北京 100144; 2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 实验制备了 Ni²⁺掺杂的 ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(ZMAS)体系的透明微晶玻璃, 研究了微晶玻璃的超宽带发光现象。热分析结果表明样品的玻璃化转变温度(T_g)和析晶峰温度(T_c)分别为 754℃和 948℃。采用 X 射线粉末衍射分析了两种热处理制度对玻璃的晶体形核、晶体生长及物相变化的影响, 结果表明: 采用阶梯温度热处理制度可以得到 Ni²⁺掺杂的尖晶石相透明微晶玻璃。紫外-可见吸收光谱和荧光光谱测试表明制备的 Ni²⁺掺杂 ZMAS 微晶玻璃中 Ni²⁺以四配位和六配位共同存在于尖晶石相中, 红外荧光中心位于 1324 nm 的样品荧光半高宽达 490 nm。样品的超宽带荧光主要是由于微晶玻璃中六配位 Ni²⁺在 ZnAl₂O₄ 和 MgAl₂O₄ 形成的尖晶石相固溶体晶体场中的 ³T_{2g}(³F) → ³A_{2g}(³F) 能级跃迁。实验结果表明, 制备的微晶玻璃在超宽带光纤放大器等光子器件中具有潜在的应用前景。

关键词: 超宽带发光; 尖晶石; 微晶玻璃; 近红外发光

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Preparation and Infrared Luminescence of Transparent Ni²⁺-doped ZMAS Glass-ceramics

JIAO Zhi-Wei¹, DUAN Cui-Cui¹, ZHOU Wei¹, LIU Feng-Bin¹, YANG Yue¹, ZHAO Pan^{1,2}, XIANG Jun-Fan¹

(1. School of Mechanical and Material Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Transparent Ni²⁺-doped ZnO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (ZMAS) system glass-ceramics with broadband infrared luminescence were prepared by heat-treatment of parent glass *via* melt quenching method. According to DTA results, glass transition temperature (T_g) and maximum crystallization temperature (T_c) of the as-prepared samples are 754℃ and 948℃, respectively. Glass-ceramics obtained from two different heat-treatment systems were characterized by X-ray diffraction, and crystallization behaviors and phase transitions were analyzed. The results show that transparent Ni²⁺-doped spinel-phase glass-ceramics can be obtained by using two-step heat-treatment process. Ultraviolet-visible absorption spectra and luminescence spectra of the prepared glass-ceramics were investigated. The results indicate that tetrahedral and octahedral sites Ni²⁺ ions coexist in spinel microcrystals of Ni²⁺-doped ZMAS system glass-ceramics. The broadband infrared luminescence centered at 1324 nm with full width at half maximum (FWHM) of about 490 nm was observed from the samples. Mechanism underlined these phenomena is attributed to the transitions of ³T_{2g}(³F) → ³A_{2g}(³F) of octahedral six-folded Ni²⁺ in the solid solution of spinel structure of Zn/MgAl₂O₄. These data confirm that the glass-ceramics may have potential applications for photonic devices such as super broadband optical fiber amplifiers.

Key words: broad band infrared luminescence; spinel; glass-ceramics; infrared luminescence

收稿日期: 2017-07-20; 收到修改稿日期: 2017-11-15

基金项目: 北京市教委面上项目(KM201610009005); 国家自然科学基金(51575004); 北京市自然科学基金(3162010)

General Program of Beijing Municipal Education Commission (KM201610009005); National Natural Science Foundation of China (51575004); Beijing Natural Science Foundation (3162010)

作者简介: 焦志伟(1981-), 男, 博士, 副教授. E-mail: jzwzwj@163.com

光纤传输技术是信息传输的主要方式,在光纤传输过程中,随着光纤的吸收和散射,传输信号会发生衰减并导致误码率增加。为了满足长距离信号传输的需要,在光纤线路上需要加上中继器,以实现信号放大和矫正的目的。掺铒光纤放大器(Er-Doped Fiber Amplifiers, EDFA)主要应用于 1.55 μm 波段的通讯光信号放大,由于常规 C 波段 EDFA 带宽仅有 35 nm,严重制约了光纤的波长信道数量^[1-2]。为了进一步拓宽光纤的传输带宽,先后开发了掺镨和掺铥的光纤放大器,分别用于 1260~1360 nm 和 1450~1520 nm 的光信号放大^[3-4]。由于稀土离子红外跃迁带宽较窄,难以实现整个光通讯波段的信号增益放大,因此开发在近红外波段区具有高增益和超宽带的发光材料是光纤通讯领域一项重要的研究课题。

过渡金属离子 Ni^{2+} 和 Cr^{4+} 都能在近红外波段产生宽带发光,但 Cr 离子作为激活剂在玻璃基质中呈现多价态(如 Cr^{3+} 、 Cr^{4+} 、 Cr^{6+}),材料制备过程中 Cr^{4+} 的价态控制非常困难,使其发光强度和荧光寿命都受到很大限制^[5-6]。而 Ni^{2+} 通常能以稳定价态存在于晶体基质中,因此 Ni^{2+} 掺杂的光学基质材料成为开发超宽带发光材料的研究热点^[7-9]。

微晶玻璃是玻璃相和结晶相复合存在的一种玻璃材料,具有结构致密、稳定性好、机械强度高、硬度高以及易加工等特点^[10-12]。过渡金属(如 Ni^{2+} 、 Cr^{4+} 等)掺杂透明微晶玻璃结合了活性离子在晶体场中优良的发光性能和玻璃材料易于拉丝成纤的特点,在光纤放大器和可调谐激光材料等光学器件中具有重大应用价值。Wu 等^[13]研究了 Ni^{2+} 掺杂 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系透明微晶玻璃的发光性能,发现在 1310 nm 处产生发射峰半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)大约为 300 nm 的近红外发光;Zhou 等^[14]制备了 Ni^{2+} 掺杂 $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (GGO)微晶玻璃,获得了约 400 nm 的发射带宽。Khonthon 等^[15]研究了 Ni^{2+} 掺杂微晶玻璃的近红外发光与其配位数之间的关系,发现当 Ni 离子以六配位方式占据尖晶石结构的铝格位时表现出较明显的近红外宽带发光,以五配位和四配位形式存在于晶格中时近红外发光现象并不明显。Loiko 等^[16]研究表明, NiO 掺杂微晶玻璃近红外荧光现象源于 Ni^{2+} 在锌尖晶石中八面体格位的 ${}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F})$ 跃迁。目前,关于 Ni^{2+} 掺杂尖晶石相透明微晶玻璃的研究主要集中在以 $\text{Ni:ZnAl}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Ni:MgAl}_2\text{O}_4$ 为结晶相的光学材料的制备,而以锌镁尖晶石固溶体为析晶相的研究较少。本工作以 Ni^{2+} 掺杂 $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系为研究对象,制备了以锌镁尖晶石固溶体为主晶相

的透明微晶玻璃,研究了材料的热处理条件和光学性能。

1 实验方法

基础玻璃成分如表 1 所示,所用试剂均为分析纯。 NiO 的掺入量为 1wt%,按比例称取试剂并充分研磨均匀后,在 1640 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融 3 h,将熔融均匀的玻璃液浇注到预制模具内,冷却后得到棕红色玻璃块体,经过 600 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理后,进行切割、抛光,制成约 12 mm \times 12 mm \times 2 mm 的玻璃样品用于热处理及光学性能测试。

采用日立公司的 STA7300 型综合热分析仪进行 DTA 测试,升温速率为 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,根据测试结果对基础玻璃进行热处理,具体方法如下: a)等温热处理制度,以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 800 $^{\circ}\text{C}$,分别在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下对样品进行恒温处理 6、9、12、15、18 h。b)阶梯温度热处理制度:采用两步法热处理工艺,核化温度为 800 $^{\circ}\text{C}$,时间为 6 h;晶化温度分别设定为 900 $^{\circ}\text{C}$ 、950 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 、1050 $^{\circ}\text{C}$,时间均为 3 h。

采用日本 Ultima IV 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射测试,光源为 Cu 靶 ($\lambda=0.15406$ nm) 射线,40 kV/40 mA,扫描速率为 8 $^{\circ}/\text{min}$ 。在日本岛津公司生产的 UV-1800 紫外-可见分光光度计上测定紫外-可见吸收光谱,测试波段为 400~1100 nm。采用英国 EI 公司的 FLS980 稳态/瞬态荧光光谱仪测定荧光光谱,激发波长为 980 nm。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 热处理时间对晶化行为影响

图 1 为掺 Ni 微晶玻璃的 DTA 图谱,由图可知,样品的玻璃化转变温度(T_g)、晶化开始温度(T_x)和析晶峰温度(T_c)分别为 754 $^{\circ}\text{C}$ 、909 $^{\circ}\text{C}$ 和 948 $^{\circ}\text{C}$ 。800 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理不同时间得到的玻璃样品的 XRD 图谱如图 2 所示,800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 6 h 后,玻璃中开始析出钛酸盐和尖晶石相;随着保温时间的延长,玻璃颜色由

表 1 Ni 掺杂 ZMAS 玻璃成分/g
Table 1 Composition of Ni^{2+} -doped ZMAS glass/g

Composition	Content/g	Composition	Content/g
MgO	3.420	ZrO ₂	2.790
ZnO	8.940	NiO	0.733
Al ₂ O ₃	20.753	Na ₂ SO ₄	0.320
SiO ₂	31.710	NaNO ₃	0.360
TiO ₂	4.890	SnO ₂	0.165

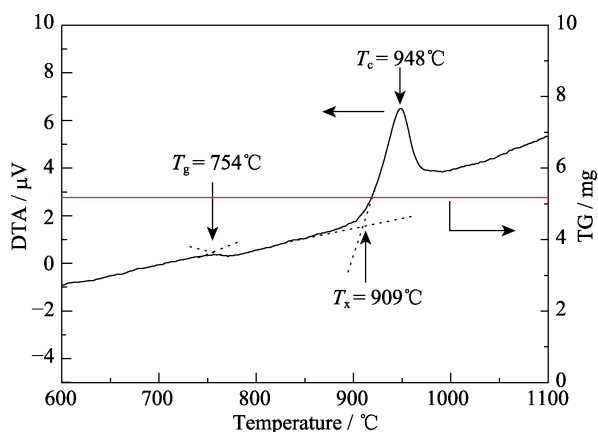


图1 Ni 掺杂 ZMAS 玻璃的 DTA (黑色) 和 TG (红色) 曲线
Fig. 1 DTA (black line) and TG (red line) curves of Ni^{2+} -doped ZMAS glass

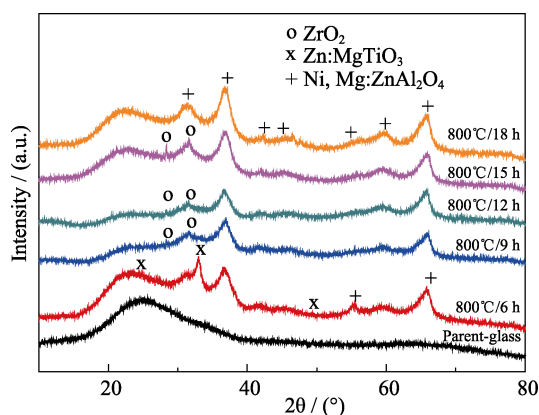


图2 等温热处理不同时间得到的玻璃样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of glass samples isothermal heat-treated at 800°C for different time

棕色变为绿色, 钛酸盐相消失, TiO_2 作为晶核剂, 玻璃在加热时发生微区分相形成富 Ti 及富 Si 区, TiO_2 在富 Ti 区从硅酸盐网格中排出, 与二价金属离子 Zn^{2+} 或 Mg^{2+} 结合形成钛酸盐相, 尖晶石便以其为基础形核并长大^[11,17]。引入 TiO_2 使系统中首先析出钛酸锌/镁相, 改变了该玻璃体系的初晶相类型, 降低了析晶活化能^[18]。当保温时间超过 6 h 后, 钛酸盐相消失, 玻璃中主要为尖晶石相, 并出现少量的 ZrO_2 , 这主要是由于 ZrO_2 形核机理与 TiO_2 不同, 不会形成微区分相, 而是从母体玻璃相中析出富含 ZrO_2 的微不均匀区, 进而诱导尖晶石固溶体形核。当保温时间延长至 18 h 后, ZrO_2 消失, 最终析晶相为铝酸锌、铝酸镁和铝酸镍固溶体, 表明加入形核剂不会改变玻璃中 Ni 离子的晶体场环境。

2.2 热处理温度对晶化行为影响

采用阶梯温度热处理制度, 得到的玻璃样品的 XRD 谱图如图 3 所示。经过 900°C 、 950°C 、 1000°C 的晶化处理的样品中除尖晶石相外并没有出现其他

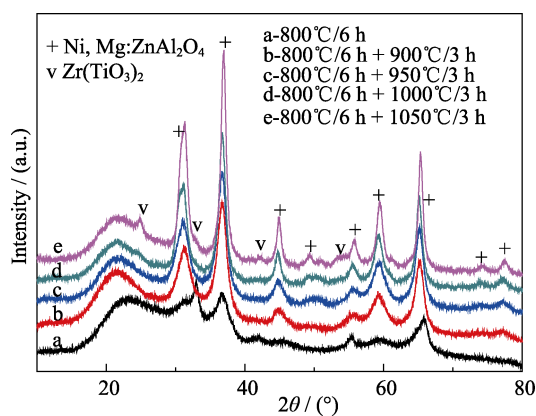


图3 利用阶梯温度热处理制度得到玻璃样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of glass samples treated by two-step heat-treatment process

杂相, 当晶化温度为 1050°C 时, 样品中出现少量 $\text{Zr}(\text{TiO}_3)_2$ 相。从图 3 还可以看出, 随着热处理温度的升高, 尖晶石相衍射峰强度逐渐增大且变得尖锐, 说明尖晶石相结晶度在逐渐增强。

尖晶石结构组成为 AB_2O_4 , 其中 A 离子在晶格中呈四配位, B 离子呈六配位。当 Ni^{2+} 没有进入晶格时, 玻璃相中析出的晶体成分为铝酸锌和铝酸镁。高温下, Ni^{2+} 会随着锌镁尖晶石相的析出而进入晶体的离子格位形成置换固溶体。由于 Ni^{2+} 具有较强的八面体择位能^[19], 更容易取代尖晶石中的八面体格位 B。但是由于镍离子半径($r=0.069\text{ nm}$)和 B 位铝离子半径($r=0.0535\text{ nm}$)相差较大, 而与 A 位的 Zn ($r=0.074\text{ nm}$)和 Mg ($r=0.072\text{ nm}$)离子半径接近, 从而会有部分镍离子选择四配位方式进入 A 位掺杂。文献报道, 在晶体 NiAl_2O_3 中, 镍离子分别以四配位和六配位的形式存在于晶格的 A 位和 B 位, 形成了 $(\text{Ni}_{0.186}\text{Al}_{0.814})(\text{Ni}_{1.186}\text{Al}_{0.184})_2\text{O}_3$ 化合物^[20]。因此在锌镁尖晶石微晶玻璃中, 大部分镍离子会以六配位形式进入 B 位晶格, 但是通过传统制备方式难以避免镍离子在 A 位的掺杂, 晶体中 Ni^{2+} 总是以随机占位的方式分别存在于四配位和六配位晶体场中。

对比发现, 在 800°C 下等温热处理的过程中, 随着保温时间的延长, 会出现新的中间相。当保温时间为 18 h 时, 全部形成尖晶石相, 但此时样品已经完全失透。而通过阶梯温度热处理方法得到的样品透明度高, 其中 b、c、d 样品无可见杂相, 说明在阶梯温度热处理制度更利于制备透明 Ni 掺杂 ZMAS 微晶玻璃。

2.3 吸收光谱和荧光光谱

Ni^{2+} 掺杂 ZMAS 基础玻璃呈棕红色, 这主要是由于玻璃相中五配位 Ni^{2+} 对光的吸收造成的^[21]。经过 $800^\circ\text{C}/6\text{ h}$ 热处理后, 样品无明显颜色变化, 随着

第二步热处理温度升高, 样品颜色依次向黄绿(900℃和 950℃)、绿(1000℃)、蓝绿色(1050℃)转变, 且均保持透明。由图 4 可以看出, 经过 800℃处理 6 h 后, 样品在 467 nm 附近有一个较强的吸收峰, 来自于五配位 Ni^{2+} 的 ${}^3\text{E}_g({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{P})$ 跃迁, 而对应 ${}^3\text{E}_g({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F})$ 跃迁的吸收峰(约 900 nm)^[13]并不明显; 在 1030 和 630 nm 附近的两个较弱的吸收峰, 分别对应于八面体格位 Ni^{2+} 的 ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$ 和四面体配位 Ni^{2+} 跃迁^[22], 说明在 800℃/6 h 热处理后, 已有 Ni^{2+} 掺杂尖晶石相的形成, 这与 XRD 物相分析结果一致。随着晶化温度的升高, 样品吸收峰分别在 592、630、1030 nm 附近出现, 而 467 nm 处的吸收峰消失, 说明五配位 Ni^{2+} 逐渐减少, 逐渐转化为四配位和六配位。在 592 和 1030 nm 处的吸收峰分别源于尖晶石相中六配位 Ni^{2+} 的 ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ 和 ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$ 跃迁, 而位于 630 nm 的吸收峰则归因于四配位 Ni^{2+} 的跃迁。

研究认为四配位的 Ni^{2+} 不具有中心对称性, 在微晶玻璃中的吸收强度远大于六配位 Ni^{2+} 吸收强度^[23]。由图 4 可知, 经过 900℃/3 h 热处理后, 样品在 630 nm 附近的吸收峰明显高于在 592 nm 处的吸收峰, 这说明此时八面体格位 Ni^{2+} 浓度并不大, 随着晶化温度的升高, c、d、e 曲线中 592 nm 处的吸收峰逐渐增强, 说明热处理温度的升高可以使更多的 Ni^{2+} 占据八面体晶格。因此, 对于 $\text{ZnO-MgO-A}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃体系而言, 选择较高的晶化温度有利于 Ni^{2+} 向六配位环境转变。

图 5 为 Ni 掺杂微晶玻璃经热处理后在 980 nm 激光激发下得到近红外发光光谱, 可以看到, 经过 800℃/6 h 热处理后, 样品近红外发光微弱, 此时

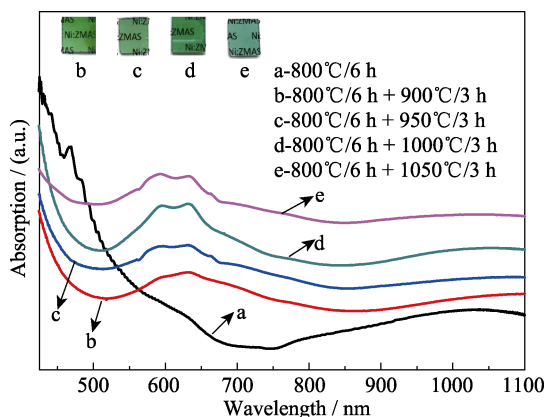


图 4 Ni 掺杂 ZMAS 微晶玻璃样品的吸收光谱和外观形貌
Fig. 4 Absorption spectra of Ni^{2+} -doped ZMAS glass-ceramic samples

Insets represent the images of polished samples. (b)-(e) indicate the crystallization temperature of 900℃, 950℃, 1000℃ and 1050℃, respectively

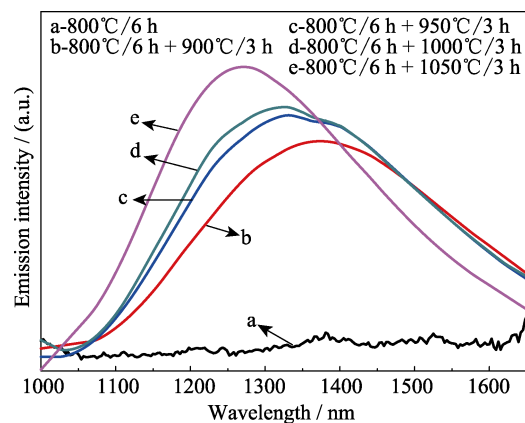


图 5 Ni 掺杂 ZMAS 微晶玻璃的荧光光谱

Fig. 5 Luminescence spectra of Ni^{2+} -doped ZMAS glass-ceramic samples

Ni^{2+} 仍然主要以五配位的配位方式存在, 不利于 Ni^{2+} 的近红外发光。随着第二步热处理温度的升高, 出现了覆盖 1050~1700 nm 的超宽带发光, 且发射强度逐渐增强。这是因为在较高的晶化温度下, 晶粒趋于均匀和完整, Ni^{2+} 的扩散能力增强使其进入晶体场中的浓度增大, 发射强度也增大。图 6 为掺 Ni 微晶玻璃近红外发射峰位与热处理温度之间的关系, 随着热处理温度的升高, 发光峰出现蓝移现象。由八面体格位 Ni^{2+} 的 Tanabe-Sugano 能级图^[24-25]可知, $E[{}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F})]$ 值等于 $10D_q$, 随着晶体场强参数值 D_q 的增大, ${}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$ 的能量值增加, 而 ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F})$ 的位置不变, 因此 ${}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F})$ 的跃迁能增加, 导致发光峰位会向短波方向移动^[13]。

对不同热处理过程得到样品的发光光谱进行高斯拟合后得到其发射峰半高宽, 发现在 c、d 两种热处理条件下得到的微晶玻璃近红外发射峰位于 1324 nm 处, 荧光发射峰的 FWHM 可达 490 nm 左右, 高于 Ni^{2+} 在 ZnAl_2O_4 或 MgAl_2O_4 单一尖晶石相

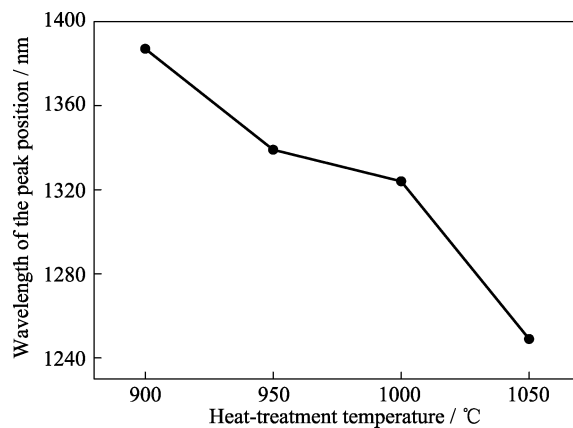


图 6 近红外荧光光谱峰位置与热处理温度关系

Fig. 6 Dependence between the peak position of the infrared luminescence and the heat-treatment temperature

中的近红外发射半高宽^[26-27]。这可能是由于 Ni^{2+} 掺杂的 ZnAl_2O_4 尖晶石微晶玻璃近红外发光中心位于 1400 nm 处^[26], 而 Ni^{2+} 在 MgAl_2O_4 相中红外发光中心位于 1315 nm^[27], 当 ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 两种尖晶石相固溶存在时会产生两种晶体场的叠加效应, 拓宽了 Ni^{2+} 的近红外发光带宽。这为进一步开发具有更宽近红外发光带宽的微晶玻璃材料提供了一种有效途径。

3 结论

1) 利用阶梯温度热处理制度可以得到透明度良好的 Ni^{2+} 掺杂 ZMAS 微晶玻璃;

2) Ni^{2+} 掺杂 ZMAS 微晶玻璃中 Ni^{2+} 以四配位和六配位共同存在于尖晶石相中;

3) 通过 Ni^{2+} 掺杂 $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系, 获得 FWHM 值达 490 nm 的近红外宽带发光, 说明通过多相固溶的方式可以有效扩展材料的近红外发光。

参考文献:

- [1] YAMADA M, ONO H, OHISHI Y. Low-noise, broadband Er^{3+} -doped silica fibre amplifiers. *Electronics Letters*, 1998, **34**(15): 1490–1491.
- [2] HAU T M, YU X, ZHOU D C, *et al.* Super broadband near-infrared emission and energy transfer in Bi-Er co-doped lanthanum aluminosilicate glasses. *Optical Materials*, 2013, **35**(3): 487–490.
- [3] YAMADA M, SHIMIZU M, YOSHINAGA H, *et al.* Low-noise Pr^{3+} -doped fluoride fiber amplifier. *Electronics Letters*, 1995, **31**(10): 806–807.
- [4] DISSANAYAKEL K P W, EMAMI S D, ABDUL-RASHIDI H A, *et al.* Design and performance of an S-band Thulium doped modified silica fiber amplifier. *IEEE 4th International Conference on Photonics*, 2013: 288–290.
- [5] TANABE S, FENG X. Temperature variation of near-infrared emission from Cr^{4+} in aluminate glass for broadband telecommunication. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(6): 818–820.
- [6] BATCHELOR C, CHUNG W J, SHEN S. Enhanced room-temperature emission in Cr^{4+} ions containing aluminosilicate glasses. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**(23): 4035–4037.
- [7] MOULTON P F, MOORADIAN A, REED T B. Efficient cw optically pumped Ni:MgF_2 laser. *Optics Letters*, 1978, **3**(5): 164–166.
- [8] IVERSON M V, WINDSCHEIF J C, SIBLEY W A. Optical parameters for the MgO:Ni^{2+} laser system. *Applied Physics Letters*, 1980, **36**(3): 183–184.
- [9] SUZUKI T, ARAI Y, OHISHI Y. Quantum efficiencies of near-infrared emission from Ni^{2+} -doped glass-ceramics. *Journal of Luminescence*, 2008, **128**(4): 603–609.
- [10] MIRHADI B, MEHDIKHANI B, ASKARI N. Effect of zinc oxide on microhardness and sintering behavior of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic system. *Solid State Sciences*, 2012, **14**(4): 430–434.
- [11] 王 静. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 透明微晶玻璃结构与性能的研究. 湖北: 武汉理工大学博士学位论文, 2013.
- [12] DUAN X L, YUAN D R, CHENG X F, *et al.* Spectroscopic properties of Co^{2+} : ZnAl_2O_4 nanocrystals in Sol-Gel derived glass-ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, **64**(6): 1021–1025.
- [13] WU B T, QIU J R, PENG M Y, *et al.* Transparent Ni^{2+} -doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics with broadband infrared luminescence. *Materials Research Bulletin*, 2007, **42**(4): 762–768.
- [14] ZHOU S F, JIANG N, WU B T, *et al.* Ligand-driven wavelength-tunable and ultra-broadband infrared luminescence in single-ion-doped transparent hybrid materials. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(13): 2081–2088.
- [15] KHONTHON S, MORIMOTO S, OHISHI Y. Luminescence characteristics of Ni^{2+} ion-doped glasses and glass-ceramics in relation to its coordination number. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 2007, **1**(4): 439–446.
- [16] LOIKO P A, DYMSHITS O S, ZHILIN A A, *et al.* Influence of NiO on phase transformations and optical properties of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics nucleated by TiO_2 and ZrO_2 . Part II. Optical absorption and luminescence. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, **376**: 99–105.
- [17] CHI Y S, SHEN J Y, CHEN X X. IR, DTA and XRD study of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(1): 45–50.
- [18] WANG Y L, SHEN J Y, CHEN X X, *et al.* The effect of TiO_2 on the crystallization of cordierite ceramic glass. *Glass & Enamel*, 2000, **28**(2): 21–25.
- [19] PORTA P, STONE F S, TUMER R G. The distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, 1974, **11**(2): 135–147.
- [20] MAGNUS R, JULIAN T, ERLING R, *et al.* On the solid solution of the spinel phase in the system $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182**(12): 3412–3415.
- [21] GALOISY L, GALAS G. Structural environment of nickel in silicate glass/melt systems: part 1. Spectroscopic determination of coordination states. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993, **57**(15): 3613–3626.
- [22] DYMSHITS O S, ZHILIN A A, CHUVAEVA T I, *et al.* Structural states of Ni(II) in glasses and glass-ceramic materials of the lithium-aluminium-silicate system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1991, **127**(1): 44–52.
- [23] FENG G F, ZHOU S F, XU S Q, *et al.* Broadband luminescence and optical amplification of transparent Ni^{2+} -doped glass-ceramics. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, **35**(S1): 66–73.
- [24] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1954, **9**(5): 753–766.
- [25] ZHOU S F, LI C Y, YANG G, *et al.* Self-limited nanocrystallization-mediated activation of semiconductor nanocrystal in an amorphous solid. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(43): 5436–5443.
- [26] SUZUKI T, OHISHI Y. Broadband 1400 nm emission from Ni^{2+} in zinc-alumino-silicate glass. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(19): 3804–3806.
- [27] WU B T, ZHOU S F, QIU J R, *et al.* Transparent Ni^{2+} -doped $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics with broadband infrared luminescence. *Chinese Physics Letters*, 2006, **23**(10): 2778–2781.