

基于多孔玻璃的发光材料研究进展

张东辰, 王苏钰, 苏魏全, 刘永光, 刘子畅, 王子航, 张 宁, 罗成西, 杨旅云

(华中科技大学武汉光电国家研究中心, 武汉 430074)

摘 要: 多孔玻璃在过去的几十年中被广泛应用于提纯过滤, 生物化学和离子选择等领域, 是一种多功能微结构材料。多孔玻璃所制备的材料在光学领域也展现出不俗的优势, 成为突破多种光学材料应用瓶颈的关键。对多孔玻璃在可见光和近红外波段的研究进行了综述, 介绍了各种稀土离子和金属离子在多孔玻璃中的发光特性, 展现了多孔玻璃在制备微晶发光玻璃和封装碳点、量子点方面的优势。描述了使用多孔玻璃制备光纤的方法, 此种方法有望突破各种有源光纤制备的技术难题。对多孔玻璃未来发展进行了展望。

关键词: 多孔玻璃; 发光物质; 发光玻璃; 有源光纤

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1054-09

网络出版时间: 2022-03-29



Research Progress on Luminescence Materials Based on Nano-Porous Glass

ZHANG Dongchen, WANG Suyu, SU Wei-quan, LIU Yongguang, LIU Zichang, WANG Zihang, ZHANG Ning,
LUO Chengxi, YANG Lvyun

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Nano-porous glass is a multifunctional microstructure material, which is widely used in the fields of purification and filtration, biochemistry and ion selection. Also, the optical materials prepared with porous glass have some superior advantages in optics. Recent research work on nano-porous glass in the visible and near-infrared bands was reviewed. The luminescent properties of various rare-earth element ions and metal ions in porous glass were introduced, and the advantages of porous glass in preparing luminescent glass-ceramics and encapsulating carbon dots and quantum dots were demonstrated. A method of fabricating optical fibers using porous glass was described, which could be expected to break through the technical difficulties of various active optical fiber fabrication technologies. In addition, some prospects for the future development of nano-porous glass were also given.

Keywords: porous glass; luminescent material; luminescent glass; active optical fiber

基于玻璃分相法制备的多孔玻璃已经被研究 60 年有余。在此期间, 多孔玻璃已应用于许多不同的领域, 例如吸附, 薄膜技术^[1], 固相生物化学和异质催化^[2]。多孔玻璃种类有高硼硅酸盐型的多孔玻璃、锆酸盐系列多孔玻璃、白砂多孔玻璃、莫来石系多孔玻璃、多孔高硅酸质泡玻璃和高硅氧的多孔玻璃。其中高硅氧多孔玻璃应用最为广泛, 其二氧化硅含量在 90% 以上。因此高硅氧多孔玻璃(以下

简称多孔玻璃)具有石英的种种优良性质, 如机械性能好, 耐腐蚀能力强和化学稳定性强。多孔玻璃内部孔道的尺寸大小一致, 分布均匀, 具有很高的比表面积。多孔玻璃作为多孔材料具有强大的吸附能力, 并且玻璃内壁的非桥氧键可为各种离子提供良好的配位环境, 使得其可掺入许多不同的离子并且获得相应的性能。如掺入氧化锆可制备出耐水、耐碱的多孔玻璃^[3]; 掺入氧化磷可以制备用作生物材

收稿日期: 2021-11-23。 修订日期: 2021-12-20。

第一作者: 张东辰(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 杨旅云(1978—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-11-23. Revised date: 2021-12-20.

First author: ZHANG Dongchen (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: z_dc@hust.edu.cn

Correspondent author: YANG Lvyun (1978—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: luyunyang@gmail.com

料及色谱填充剂的多孔玻璃^[4]；掺入氧化铁可以用于铀吸附及催化剂载体的多孔玻璃；掺入锆可以获得折射率渐变的玻璃^[5]；以及掺入钛可以获得具有耐碱、耐热的多孔玻璃^[6]。此外，多孔玻璃可作为各种具有发光的物质的良好载体，在掺入各种发光物质并在高温下烧结可获得各种光功能玻璃。如引入银或铜离子，经高温烧结后制得光色玻璃，其光敏性能比传统的光色玻璃高出很多；引入铜、钴等重金属离子获得有色玻璃；引入顺磁物质获得磁光玻璃；引入过渡金属离子或稀土离子烧结后获得荧光玻璃。多孔玻璃高额的比表面积使得其可容纳的发光物质的量相比于其他掺杂玻璃有大幅度的提升，均匀分布的孔道可降低发光衰减的阈值浓度。因此由多孔玻璃制作的光功能玻璃展现出优异的性能，推动着各种光功能玻璃在各自领域内的发展^[7]。多孔玻璃在光学领域成为备受关注和解决关键问题重要材料^[8]。

基于此，本文主要介绍了近年来多孔玻璃在光学方面的最新研究进展，特别是本研究团队所开展的研究工作，希望能进一步促进各种光学玻璃的研究工作，同时为多孔玻璃在光学领域的实际应用提供基础和技术支撑。

1 多孔玻璃的制备方法

和传统的玻璃制备方法相似，多孔玻璃的制备方法主要有熔融分相法和溶胶凝胶法^[9-10]。溶胶凝胶法制备薄膜材料具有很大的优势，制备过程在常温下进行，但在制备体积较大的多孔玻璃时很容易开裂，工艺较为复杂，对制备条件要求较为苛刻。而熔融分相法技术较为成熟，制备流程较为简单，可制作较大的立方体和圆柱体多孔玻璃。熔融法制备多孔玻璃流程如下：首先将石英粉，硼酸和纯碱在高温下熔融为硼硅酸盐玻璃；第二步将制备好的硼硅酸盐玻璃置于 550~650 °C 的温度中分相，经过一段时间后，玻璃中的硅和硼不相混溶，分为相连的富硅相和富硼相，富硅相中主要为二氧化硅，富硼相中成分为硼酸钠；第三步将分相好的玻璃置于热酸中洗涤，玻璃中富硼相会溶解于酸中，留下二氧化硅的骨架；最后将二氧化硅骨架中的留存的酸和水烘干即可得到多孔玻璃。孔的结构包括孔容、比表面积、孔径尺寸以及孔隙度受前驱体玻璃组分，分相温度和分相时间，浸泡酸液温度以及浓度的影响^[10-11]。得到的多孔玻璃中孔道尺寸可控制在 5~100 nm，比表面积可从 100~600 m²/g 连续可调，

其中二氧化硅的含量可达到 90% 以上。

在得到多孔玻璃后，将其浸泡在含有目标掺杂离子的溶液中，由于毛细效应，溶液将均匀进入到纳米孔道中。随后将多孔玻璃从溶液中取出晾干并置于高温炉中烧结至 1 100~1 300 °C，高温会使孔道塌陷，留在孔道内的离子将进入到玻璃结构中。这种掺杂方式简单易行，并且可根据不同的需求在烧结时通入氮气、氢气或氧气等气体，营造惰性或氧化还原的气氛以控制目标离子的价态。也可在溶液中加入共掺离子用以调控目标离子的发光，由于共掺离子和目标离子被限制在纳米级的孔道中，共掺离子对目标离子的影响更为明显。使用熔融法制备高硅氧玻璃时，因为二氧化硅的熔点很高，熔制玻璃只能使用石墨材质的坩埚和载具，石墨的还原性会对玻璃中价态不稳定的离子产生影响。此外很难在熔制过程中对高温的玻璃液进行搅拌，那么稀土离子等材料容易在玻璃中发生团簇，冷凝玻璃中也容易产生气泡。使用溶胶-凝胶法制备高硅氧玻璃，由于方法本身原因限制了玻璃成形的尺寸，并且原料中含有的大量的有机物很难在技术上完全除干净，这对掺入的发光离子也会产生影响。相比于这 2 种制备离子掺杂高硅氧玻璃的方法，烧结多孔玻璃方法更具有优势。

2 多孔玻璃可见发光

可见发光与我们的生活息息相关，人类社会的正常运作离不开可见光的运用，如室内外的照明，各种仪器的显示等。当今社会的照明光源主要为 LED 加荧光粉，但荧光粉需要机械性的混入环氧树脂中，容易造成荧光粉分布不均匀，发光衰减等缺点。因此更稳定的发光玻璃进入人们的眼帘，在研究初期对于发光玻璃的基质研究主要是以磷酸盐和硼酸盐玻璃为主，这是因为考虑到稀土离子和过渡金属离子在这些玻璃中的溶解度较大，可以产生较强的发光。但这些玻璃本身的机械性能和化学稳定性使其应用比较受限。硅酸盐的玻璃的机械性能和化学稳定性相比于以上的玻璃要好很多，但是发光离子在硅酸盐玻璃中溶解度较低，导致掺杂量较低从而无法获得高强度的发光。多孔玻璃随机均匀分布的孔道可以有效的分散掺杂离子，并且兼具石英玻璃的优异的性能，这使得多孔玻璃在照明显示方面有着广阔的应用前景。

2.1 稀土及过渡金属可见光发光

在紫外光泵浦下，常见的可见光的发光离子有

稀土离子铕、铽、铈，过渡金属离子锰。三基色对应的发光分别为具有红色发光的 Mn^{2+} 和 Eu^{3+} ，具有绿色发光的 Tb^{3+} ，具有蓝色发光的 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 。在空气中熔融玻璃中的锰离子和铈离子多以 Mn^{3+} 和 Ce^{4+} 存在，不具备发光。1984 年时，黄熙怀就在还原氛围下实现了多孔玻璃掺杂 Mn^{2+} 和 Ce^{3+} 的发光^[13]，其中 Ce^{3+} 的激发谱峰值在 300 nm，荧光峰值在 380 nm。 Mn^{2+} 的激发谱峰值在 350 nm 和 410 nm，荧光峰值在 600 nm。2005 年，陈丹平组开始研究稀土离子掺杂高硅氧玻璃的发光性能，使用在还原气氛下浸泡烧结多孔玻璃制备了发蓝光的 Eu^{2+} 掺杂高硅氧玻璃^[14]，发光效率可高达 97%。并且发现在多孔玻璃不仅可抑制稀土离子在硅酸盐网络中的团簇，而且其微观孔道为掺杂离子提供了良好的氧化还原环境。这种方法同样适用于制备铜锡等过渡金属离子掺杂高硅氧玻璃。随后该组在多孔玻璃中实现 Tb^{3+} 的发光，也在稀土离子掺杂玻璃中实现真空紫外泵浦发光^[15–16]。随后揭示了 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 在 160 nm 真空紫外光下激发的能量传递和发光机理^[17]，这对稀土离子浸渍玻璃在真空紫外波段的应用具有重要的指导意义。铕离子 2 种价态分别具有不同的发光， Eu^{3+} 为红色发光， Eu^{2+} 为蓝色发光。通常情况下在玻璃中会同时具有 2 种价态的离子，在烧结过程中通入氧气和氢气也无法有效调控铕的价态，而在多孔玻璃中使用共掺离子可有效调控铕的价态和荧光^[18]。根据光学碱度理论，加入光学碱度不同的物质会使玻璃中氧离子捐献电子的能力不同，加入光学碱度较高的 Y^{2+} 会使玻璃中氧离子捐献电子能力变高，利于高价的 Eu^{3+} 存在于玻璃中，从而使得 Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 位于 570 nm 和 700 nm 的发光增强。加入光学碱度较低的 Al^{3+} ，利于低价的 Eu^{2+} 存在于玻璃中，从而使得 Eu^{2+} 的 $5d-4f$ 位于 430 nm 的发光增强。同时共掺 V^{5+} 会使 Eu^{3+} 与 V^{5+} 之间发生能量传递，同时促进其红色发光^[19]。铽离子虽然在玻璃中很稳定的以 Tb^{3+} 形式存在，但是其在多孔玻璃中的发光并不明显，这归因于石英的声子能量过高。而在多孔玻璃中将 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 与 La^{3+} 共掺，可显著的提高 Tb^{3+} 的发光强度^[19]。 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 在合适的间距下会发生能量传递，促进 Tb^{3+} 的发光。但玻璃中会形成大量距离过近的 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 团簇，从而导致 Tb^{3+} 的发光淬灭。引入的 La^{3+} 可以取代团簇中 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} ，使这些 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 恢复到可以发生能量传递的距离状态，从而提升 Tb^{3+} 的发光。 Ce^{3+} 具有同样的效果^[20]。在制备了发光强度较高的三基色的玻璃后，可调控

对应离子的浓度比例获得任何想要的发光，可利用 Mn^{2+} 的红色发光， Tb^{3+} 的绿色发光， Ce^{3+} 的蓝色发光，在多孔玻璃中共掺这 3 种离子制备了发白光的透明玻璃^[8]。共掺的铝离子在其中扮演一个非常重要的角色。首先铝离子可以起到分散稀土离子的作用。其次，在硅酸盐中低浓度的铝形成 $[\text{AlO}_4]^-$ ，不仅利于低价锰离子的存在，还可以吸引稀土阳离子，抑制形成距离过近的 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 团簇，促进 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 的能量传递，从而整体提升了蓝色、红色、绿色的荧光。

具有可将光发光的过渡金属还有铋，铋近几年来一直是近红外发光材料的研究热点，但高价的铋离子在可见光也具有荧光，2008 年周时凤使用多孔玻璃在不同气氛中烧结，得到了具有蓝光，橙光，红光和近红外发射的透明玻璃^[21]。在空气氛围中烧结的样品在 280 nm 紫外光激发下产生 465 nm 的荧光，这是来自于 Bi^{2+} 的发光。在氩气氛围中烧结的样品在不同波长光的激发下产生白色、紫红色和红橙色的光。这是来自于低价的铋离子发光。但是由于其发光较弱，因此铋在可见光发光方面的应用较少。

2.2 上转换发光

产生可见光发光的另外一种方式是利用一些发光离子的近红外发光倍频效应或一些离子的上转换效应，前者多为使用非线性的晶体，后者为利用多光子吸收过程。多光子吸收过程的效率理论上都为低，但是在另外一些共掺离子的帮助下，可以促进这种多光子上转换效应。 Yb^{3+} 经常用于提升 Tb^{3+} 的上转换，2010 年上海光机所在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的多孔玻璃发现了相比其他基质材料异常的上转换发光^[22]，并认为这种异常的上转换是由于 Yb^{3+} 的本征光学双稳态导致的。本征双稳态一般只能在低温下观测到，这是首次在常温下观测到 Yb^{3+} 的本征光学双稳态。这是由于 Yb^{3+} 聚集在多孔玻璃纳米级别的孔道中，使得玻璃中 Yb^{3+} 之间的近偶极子相互作用大大增强，从而使得 Yb^{3+} 本征双稳态也得到了增强。2015 年，华中科技大学利用这一特性成功制备了具有高强度绿光发射的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺光纤^[23]，光纤纤芯即通过多孔玻璃浸泡烧结制备而成。发光光谱表明， Yb^{3+} 与 Tb^{3+} 之间存在着能量转移，能量转移效率为 35.6%。接着研究了在多孔玻璃中 Yb^{3+} 对 Tm^{3+} 的蓝色上转换发光影响^[24–25]，发现一定浓度的 Yb^{3+} 可以促进 Tm^{3+} 能级 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的发光。

2.3 纳米颗粒发光

诸如碳点、量子点、晶体颗粒和金属颗粒等纳米发光材料由于其新奇的光学特性，成为最近几年研究的热点。而制备纳米颗粒的难点在于颗粒的生长技术以及其生长所需要的载体。多孔玻璃的纳米孔道可以很好的控制掺杂物质的尺寸，并且其本身作为高硅氧材料，具有良好的机械性能和化学稳定性，非常适合作为这些纳米颗粒生长的载体。

稀土离子掺杂的晶体常作为磷光粉应用在发光和照明领域中。在稀土离子掺杂的微晶玻璃中，稀土离子被包含进纳米晶格中，纳米晶又存在于非晶态的玻璃包裹中，在这种特殊的体系中，小尺寸效应、表面界面效应等协同作用，影响其中稀土离子的发光。由于处于晶格场中，稀土离子的能级也会发生劈裂，形成新的能级结构，从而改变稀土离子的发光。但在玻璃中掺杂纳米晶是一个难题，传统的熔融凝胶和熔融法非常容易使晶体团聚和严重析晶，而多孔玻璃恰好可以有效的抑制纳米晶的团聚。上文提及到在多孔玻璃中单掺铈烧结出的玻璃同时存在 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} ，在紫外的激发下会同时出现蓝色和红色的发光，这会使其作为单色光源带来不便。即使在氧气氛围下烧结也并不能避免 Eu^{2+} 的出现。但若在玻璃中掺入 YVO_4 ， YVO_4 晶体可以保护 Eu^{3+} ，抑制 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的转变，使得 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 这种材料的红光单色性较好，发光强度也较高。一直以来使用高温熔融或溶胶凝胶法制备含 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 的玻璃会导致钒酸盐与玻璃前驱体发生反应，很难获得具有均匀 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 分布的发光玻璃。使用多孔玻璃可以很好的避免这个问题。2010 年中科院上海光机所陈丹平课题组成功使用多孔玻璃制备了发红光的含 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 高硅氧玻璃^[26]。稀土掺杂钒酸盐晶体($\text{GOVO}_4:\text{RE}$)因为其优异的化学稳定性，高导热性，强能量吸收和高能量转移效率，被认为是优异的发光材料。2020 年，陈丹平组使用多孔玻璃制备了 $\text{GOVO}_4:\text{Eu}$ 和 $\text{GOVO}_4:\text{Tb}$ 纳米晶玻璃^[27-28]。并且详细研究了掺杂离子之间的能量转换。在掺 $\text{GOVO}_4:\text{Eu}$ 玻璃中，未形成纳米晶时 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ， $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$ 的能量传递效率分别为 22.3%，24.7% 和 70.1%。形成纳米晶后 $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 骤升到 90.9%，极大的增强了 Eu^{3+} 的发光。在掺 $\text{GOVO}_4:\text{Tb}$ 玻璃中， $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递也增强了 Tb^{3+} 的发光。

铟锡等金属氧化物是宽禁带的半导体氧化物，这种半导体氧化物常用来与纳米材料结合制备新奇

的光电材料，在能源和太阳能电池领域具有独特的应用潜力。2017 年，陈丹平课题组使用多孔玻璃成功制备了掺 SnO_2 纳米晶体的玻璃。华中科技大学通过多孔玻璃成功制备了铟锡氧化物与稀土离子共掺的纳米晶玻璃^[29-31]。相比于单掺 Eu 的多孔玻璃，掺入纳米晶会影响其峰形和峰强。 SnO_2 会影响可以使 Eu^{3+} 的 ${}^7F_1$ 劈裂为 3 个能级，对应发射波长峰值为 588, 593 nm 和 598 nm 的荧光峰， ${}^7F_2$ 劈裂为 5 个能级，对应发射波长峰值为 608、611、613、620 nm 和 628 nm 的荧光峰。 SnO_2 晶体更有利于高价的 Eu^{3+} 存在， In_2O_3 更利于低价的 Eu^{2+} 存在。多孔玻璃中这些纳米晶对于 Er/Yb 的上转换影响同样被研究了^[31]。除了以上在高温析晶点生长晶体的方法，俄罗斯的 Sidorov 等使用电镀的方法在多孔玻璃的孔道中生长纳米树枝晶，利用了硫化锌和硫化锡与玻璃结合的晶格缺陷在紫外激发下产生了蓝光和红光^[32]。

量子点和碳点(CDs)作为一种发光纳米点材料，具有许多方面表现出突出的优势，包括吸收力强、光致发光较强和优异的光稳定性、多色发射等特点。但纳米点发光材料只在溶液中具有有良好的发光性能，在固态中荧光完全消失，且淬灭的机制目前尚不清楚。而为了解决纳米点材料荧光淬灭现象的问题，常用的解决办法是将制备好的纳米点材料加入到适当的固态基质中制备成复合材料，如盐、聚合物、淀粉和二氧化硅干凝胶等，这些基质一定程度上改变了纳米点的聚集猝灭现象，但大部分成效不太明显，其中的分散基质仍然只是充当媒介的角色，类似分散在水溶剂中，并没有真正解决纳米点材料关的问题。将多孔玻璃放入含有量子点或者碳点的溶液中静置一段时间后，在 200~400 °C 烘干即可获得完整封装在块体中的固态量子点或碳点，可有效解决这一问题。2017 年，圣光机大学的 Aleksandr 研究了不同尺寸 PbS 量子点在多孔玻璃中的发光^[33]。发现多孔玻璃这种载体可有效的均匀分散量子点，相比其他多孔介质有着很好的光学稳定性，其发光性能可媲美以溶液为基质的量子点的发光。并且可通过控制溶液浓度制作不同密度的量子点掺杂玻璃，即可实现同一介质中不同尺寸量子点的独立发光，又能在研究同一介质中不同尺寸量子点的能量传递效应。这表明了多孔玻璃是一种完美的量子点和碳点的载体。2019 年，叶柿等通过溶液浸渍法将钙钛矿量子点引入到多孔玻璃中制备出的复合材料表现出对外界环境的

刺激响应行为和抗水性, 多孔玻璃的孔道保护作用使得该材料在固态 LED 中的衰减明显减弱, 为固态 LED 照明和背光源显示等领域开辟了新途径。碳点相比其他的纳米发光材料, 不仅继承了碳基材料低毒性、生物相容性好等特性, 还兼具优异的光学性能。碳点也同样面临无法兼容进固体的困境, 并且此前大多数所报道的 CDs 发光集中在蓝光区域, 而长波区域 CDs 尚处在探索阶。为此, 提出了将 CDs 引入到纳米多孔玻璃中^[34], 不仅实现了固态封装 CDs 高强度发光, 并且 CDs 发射波长显著红移, 荧光峰逐渐从 424 nm 红移到 605 nm。

3 多孔玻璃近红外发光

近红外波段在日常生活中同样扮演不可或缺的角色, 广泛应用在光谱分析和通信传输方面, 尤其是在激光技术和光纤通信方面。自 1985 年, 英国南安普顿大学成功制备了低损耗掺铒光纤实现了光通信的无中继放大, 解决了人类进入信息时代的门槛问题后, 诸如镱、铥、钕和铒等稀土离子掺杂玻璃被广泛的应用到光纤激光器和光纤放大器中。与可见光稀土离子面临的问题一样, 在硅酸盐中有限的溶解度使得常规方法制备石英有源光纤的掺杂量受到限制, 从而使得光纤激光器的功率和放大器的效率受到影响。虽然其他基质的玻璃诸如锗酸盐和氟化物等玻璃可以提高稀土离子的掺杂量, 但是其不稳定的化学性能和机械性质为这些玻璃成纤带来巨大的阻碍。所以, 多孔玻璃抑制团簇这个特点有望成为解决激光技术面临瓶颈问题的关键。本课题组基于多孔玻璃这一特点, 近几年来一直致力于其在光纤制备方面的研究, 并且取得了不错的成果。

3.1 掺 Yb³⁺多孔玻璃

高功率的光纤激光器因其较低的泵浦阈值, 更高的转换效率, 更好的散热, 可调波长范围, 较高的耦合效率和紧凑的结构被广泛应用于各个领域, 例如切割, 焊接, 汽车, 军工设备, 钢铁冶金等。Yb³⁺因其简单的能级结构和卓越的量子效率, 成为光纤激光器在高功率激光方面的主要研究方向。但是诸如 Brillouin 散射(SBS), Raman 散射(SRS)等非线性效应, 以及自相调制(SPM)和热损伤阈值限制了高功率光纤激光器的激光功率^[35]。减少光纤中激光的功率密度可突破这种限制, 主要方法有增加纤

芯的直径和降低光纤的数值孔径(NA)。主流的预制棒制备方法化学气相沉积法(MCVD)虽然发展比较完善, 但是其很难精确控制沉积的温度, 此外其疏松层不均匀的孔道尺寸也很难制备具有高均匀性大尺寸纤芯。而不均匀的材料分布会导致纤芯的折射率分布不均, 在芯径尺寸较大的情况下, 折射率即使很小的波动就会影响光纤中激光的模式分布从而影响光束质量。多孔玻璃均匀分布的孔道恰好可以解决这一难题。Chu 等在 2016 年时成功的制备大尺寸纤芯掺镱光纤^[36], 纤芯中镱的掺杂量为 9.811×10^{-6} , 数值孔径为 0.09, 背景损耗为 0.02 dB/m, 使用了该光纤搭建了激光器, 斜率效率为 72.8%, 并且纤芯的掺杂离子分布和折射率分布都很均匀。随后我们改进制备技术, 提升了工艺水平, 在 2018 年制备了纤芯尺寸为 80 μm 的掺镱光纤, 为了进一步降低其数值孔径, 氟和硼也被掺入到纤芯中, 数值孔径可达 0.029^[12]。我们用此光纤成功实现了 1 080 nm 处 600 W 的激光输出。光子晶体光纤由于其空气孔的存在, 可在不降低纤芯的折射率的情况下也可以达到较低的数值孔径。在光子晶体的基础上只需要增加预制棒的尺寸即可, 在 2017 年成功使用多孔玻璃制备了掺镱光子晶体光纤^[37], 在 1 033 nm 出实现 1.3 W 的激光输出, 激光斜率为 64.5%。根据以上报道, 可以发现多孔玻璃相比较主流光纤制作放大 MCVD 具有着高均匀性和高掺杂的优点, 并且由于没有衬管的局限性, 多孔玻璃制作纤芯更为灵活, 可制备大尺寸的纤芯和诸如光子晶体光纤复杂结构的光纤。

3.2 掺 Er³⁺多孔玻璃

Er³⁺可以说是稀土离子中应用的典范, 实际上第一根有源光纤就是以掺 Er³⁺石英玻璃为基础拉制的光纤。掺铒光纤成功实现光纤的无中继放大, 将光纤通信这一技术真正的带入到人们的生活中, 使得通讯速率有了质的提升, 并将人类社会推进到了信息时代。但随着科技发展和大数据时代的来临, 人们对通讯速率又提出了新的要求。迄今为止提升光纤通讯速率的方法主要有以下几种, 一种是提高单通道的传输速率, 但这肯定会提高对传输系统的色散管理和光学孤子传输技术的要求。另一种是增加信道数, 但这需要精确控制波长, 有效地抑制非线性效应, 高度复杂的均衡和钳位光学增益, 这需要一个具有非常高稳定性密集的波分复用器, 这种方法也将导致强烈的非线性效应导致信号之间的串

扰。与这 2 种方法相比, 拓展掺 Er^{3+} 光纤的放大带宽是一件更容易实现的方式。2006 年陈丹平等就使用多孔玻璃制作低羟基含量的掺 Er^{3+} 石英玻璃, 其量子效率可达 78%, Er^{3+} 的质量百分比可达 0.6%, 发光带宽可达 50 nm。此外, 为了提升 Er^{3+} 的泵浦效率, Yb^{3+} 通常与 Er^{3+} 共掺来辅助其发光。因为 Yb^{3+} 拥有更高的吸收截面, 并且可以与 Er^{3+} 发生能量传递。另外为了促进 Er^{3+} 向 Yb^{3+} 能量传递, 抑制 Er^{3+} 向 Yb^{3+} 能量的传递, 需要大量引入磷。磷的加入可以在玻璃中形成磷氧双键, 提升玻璃的声子能量, 促进无辐射跃迁。 Er^{3+} 的 $^4F_{11/2}$ – $^4F_{13/2}$ 的即为无辐射跃, 加快 $^4F_{11/2}$ 能级上光子数的消耗速率会减少 $^4F_{11/2}$ 到 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 的传递。而磷相关化合物的挥发点较低, 使得 MCVD 法在沉积磷时难度较大。为此, Wang 等制备了高磷掺杂的 Er^{3+} – Yb^{3+} –P 共掺的多孔玻璃^[38], 并研究了其光学性能。当铒磷的质量百分比各为 0.2% 时, 增加铒的浓度可以提高铒和铒的自发辐射。当铒的质量百分比为 0.2%, 铒的质量百分比为 0.8% 时, 磷的质量百分比达到 0.8% 以上会使上转换发光强度有所减弱, 且磷离子的引入对铒离子红外发光强度整体呈现增强作用。并且磷离子与铒离子的引入使得铒离子在 1 530 nm 处的荧光光谱有了很大程度的展宽。这种体系下的 Er^{3+} 的荧光带宽可达 72 nm, 峰值波长在 1 542 nm, 这对增加掺铒光纤放大器的 C 和 L 波段放大带宽都具有不错的意义。

3.3 掺 Tm^{3+} 多孔玻璃

2 μm 的激光器在激光手术和雷达传感中扮演重要的角色。在众多的稀土离子当中, Tm^{3+} 的发光最接近于 2 μm 。它的泵浦波长正好处于商用激光器可覆盖的 790 nm 波段, 本身通过交叉弛豫可以产生 1.8 μm 的荧光。但是因为 Tm^{3+} 的能级较为复杂, 本身发光机制为交叉弛豫, 所以在声子能量比较高的石英玻璃中并不易产生 $^3H_4+^3H_6$ – $^3F_4+^3F_4$ 发射。目前为止实现 Tm^{3+} 在 2 μm 激光输出的光纤基质多为声子能量较小的氟化物和碲酸盐玻璃。但是这些玻璃较难成纤, 铒掺杂石英玻璃仍是成纤的最佳选择。实现 Tm^{3+} 在石英玻璃体系发光的关键因素是提升 Tm^{3+} 的掺杂浓度, 因为铒的发光通过 2 个 Tm^{3+} 之间的交叉弛豫产生的, 这就需要玻璃中的 Tm^{3+} 距离足够近来产生能量传递, 但是又不能太近形成团簇导致发光淬灭。在上文中对 Tb^{3+} 等可见光发光离子研究中叙述过 Al^{3+} 可以产生这样的作用。2019 年, Chu 等尝试制作了 Tm^{3+} – Al^{3+} 共掺的石英光纤^[39]。

我们根据样品的吸收谱按照 J–O 理论计算了样品的 Ω 的值并将其和其它硅基质玻璃进行了对比, 如表 1。依据 J–O 理论可知, Ω_2 的值越高, 稀土离子的配位环境对称性越低, 氧与稀土离子之间的共价性就越强。由表 1 可知多孔玻璃的 Ω_2 比锗酸盐以外的玻璃都要大, 说明在多孔玻璃中 Tm^{3+} 的配位对称性比较低, 铒氧之间的共价性更强。 Ω_4/Ω_6 说明多孔玻璃比氟化物和碲酸盐具有更好的光谱性质。

表 1 掺 Tm^{3+} 多孔玻璃 Ω 与其它基质玻璃对比
Table 1 Ω of Tm^{3+} doped porous glass compare to other based glass

Host glass	$\Omega_2/(10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_2/(10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_2/(10^{-20}\text{cm}^2)$	Ω_4/Ω_6
Fluoride ^[40]	1.96	1.36	1.16	1.17
Germanate ^[41]	5.55	2.03	1.26	1.61
Tellurite ^[42]	3.79	1.10	0.98	1.12
Silicate ^[43]	3.08	0.99	0.40	2.48
Nano porous glass	4.72	1.37	1.03	1.33

$\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$: J–O parameters.

3.4 掺铒多孔玻璃

稀土离子掺杂有源光纤一直作为光纤激光器和光纤放大器的主要增益介质, 目前在近红外区域中产生的波长的高功率稀土掺杂光纤激光器已经在光通信, 医学, 材料加工和其他应用中得到广泛使用。但是玻璃中稀土离子发光并不能覆盖整个近红外波段, 图 1 显示了高纯石英的损耗谱, 放大器现状, 铒和各种稀土离子的发光情况。可以看出, 在 1 150~1 500 nm 的光谱范围内, 没有有效增益活性元素存在。但是该光谱区域在医学, 天体物理学等领域有着重要的应用。自从 1999 年 K. Murata 等在掺铒石英玻璃中发现中心波长为 1 150 nm, 荧光半高宽为 150 nm 的超宽带荧光光谱后^[44], 铒掺杂玻璃体系成为近年来的研究热点, 并被广泛应用于光纤激光器和光纤放大器中^[45]。

表 2 为以上在各个波段发展最新报导的掺铒光纤激光器和放大器, 可以看出铒掺杂光纤激光器虽然取得一定成果, 但是存在几个明显的不足: 1) 铒掺杂浓度很低。2) 激光斜率效率或放大效率较低。3) 激光器或放大器中的光纤长度较长。导致这几种现象原因主要为目前为止铒的近红外发光原理还没有被确定。此外 MCVD 制作方法中, 铒的阈值浓度(摩尔分数)只有 0.02%, 这导致单位长度掺铒光纤中铒含量很低, 所带来的增益也比较低, 因此就需要足够长的光纤来产生足够的增益, 但是长的光纤长度会不可避免的带来非线性效应。所以亟需寻找提升铒掺杂量的光纤制备方法。2018 年华中科技大学与俄罗斯科学院合作, 成功使用多孔玻璃制作出高浓度掺铒的光纤预制棒^[52–53]。均匀分布的纳米多孔

可以有效分散所掺杂的离子抑制其团簇从而获得更高的掺杂浓度。荧光强度随铋浓度增长先上升后下降, 在铋浓度为 0.55% (摩尔分数) 时达到最大值,

代表着在多孔玻璃中铋的浓度超过至少超过 0.55% 时才会发生团簇, 这个阈值浓度比 MCVD 方法做出的光纤高了将近 40 倍^[51]。

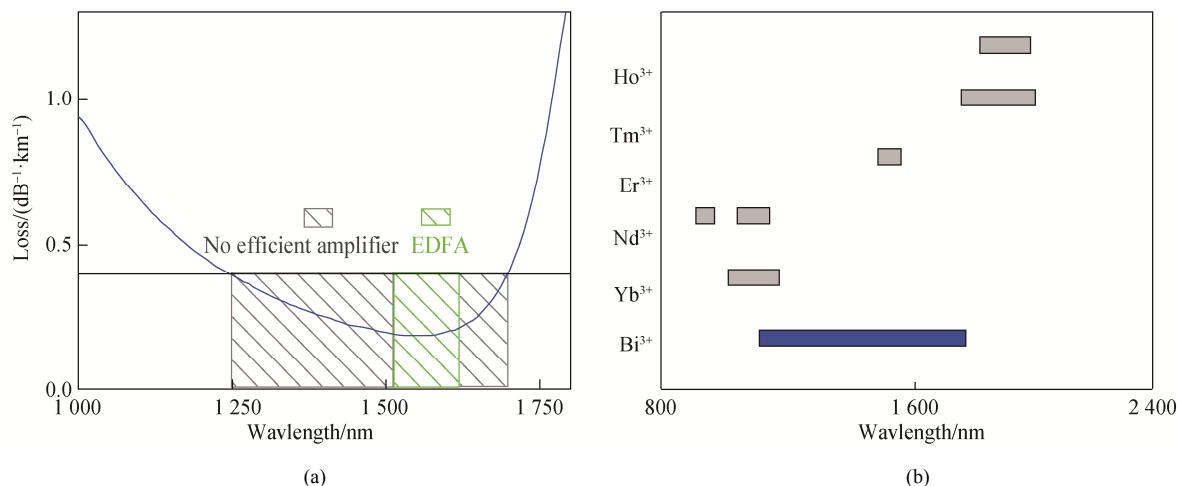


图 1 (a)高纯石英光纤损耗谱及放大器现状(b)铋及各种稀土离子近红外发光情况

Fig. 1 (a) Loss spectrum of high-purity quartz fiber and amplifier status (b) near-infrared emission of bismuth and rare earth ions

表 2 最新掺铋光纤激光器和放大器信息
Table 2 Latest bismuth doped fiber lasers and amplifiers

Composition	Mole fraction of Bi	λ_{Pump} /nm	Amplification/nm	Loss	η	L/m
Al—Si ^[46]	$\leq 0.02\%$	1 085	1 160	≤ 10 dB/m	21%	80
Al—Si ^[47]		1 120	1 180	0.28 dB/km	0.017 dB/mW	100
P—Ge—Si ^[48]	$\leq 0.02\%$	1 230	1 330	≤ 0.35 dB/m	50%	100
P—Ge—Si ^[49]		1 270	1 260–1 360	0.59 dB/m	0.05 dB/mW	150
Ge—Si ^[50]	170×10^{-6}	1 568	1 700	≤ 1.5 dB/m	33%	25
Ge—Si ^[51]	0.004 5%	1 550	1 710	0.92 dB/m	0.1 dB/mW	50

4 总结与展望

多孔玻璃在过去的 60 年里被广泛应用在气、液分离, 催化剂载体和生物医学等方面, 但对于其在光学方面的研究较少。多孔玻璃本身作为高硅氧玻璃, 具有和石英玻璃一样的优良的化学稳定性和机械性能, 同时均匀分布的孔道可以有效解决稀土等发光离子在硅酸盐玻璃中溶解度不高的缺点。本文对多孔玻璃在可见光和近红外波段的研究进行了综述。利用多孔玻璃可以制作出具有高强度发光的三基色和白光玻璃, 其中可以借助共掺离子实现对玻璃发光的调控。多孔玻璃是一种不错的纳米介质载体, 可以简单高效的制备固体掺杂纳米晶, 碳点和量子点等纳米发光材料, 在封装纳米发光材料方面展现不错的潜力。并且使用多孔玻璃制备的固体纳米点发光材料展现出了新奇的发光性能。此外在近红外有源光纤预制棒的制备方面, 多孔玻璃展现出

巨大的优势。利用多孔玻璃可制备大芯径低 NA 的掺铋光纤, 相比于主流 MCVD 光纤制备方法, 多孔玻璃在掺杂均匀性、芯径尺寸和制备灵活性方面都具备明显的优势。此外, 使用多孔玻璃制备的掺铋、铟、铋玻璃具有新奇的近红外发光性质, 可以有效解决这些离子在光纤中存在的荧光带宽较低和掺杂浓度过低引起的效率不足等问题。由此看来多孔玻璃制作的各种光功能玻璃展现出优异的性能, 多孔玻璃有望成为解决光学领域关键问题重要材料。

参考文献:

- [1] KURAOKA K, CHUJO Y, YAZAWA T. Hydrocarbon separation via porous glass membranes surface-modified using organosilane compounds[J]. J Membr Sci, 2001, 182(1): 139–149.
- [2] 马海龙. 纳米多孔玻璃的性质、应用及其研究进展[J]. 河北化工, 2007, 23(7): 7–9.
MA Hailong. Hebei Chem (in Chinese), 2007, 23(7): 7–9.
- [3] YAZAWA T, TANAKA H, NAKAMICHI H, et al. Preparation of water and alkali durable porous glass membrane coated on porous alumina

- tubing by sol-gel method[J]. *J Membr Sci*, 1991, 60(2): 307–317.
- [4] NICOLL S B, RADIN S, SANTOS E M, et al. *In vitro* release kinetics of biologically active transforming growth factor- β 1 from a novel porous glass carrier[J]. *Biomaterial*, 1997, 18(12): 853–859.
 - [5] 陈全庆, 王和明, 朱永花. 溶胶-凝胶法制备梯度折射率玻璃涂层的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1992, 24(5): 436–441.
CHEN Quanqing, WANG Heming, ZHU Yonghua. *J Chin Ceram Soc*, 1992, 24(5): 436–441.
 - [6] KOKUBU T, YAMANE M. Thermal and chemical properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ porous glass-ceramics[J]. *J Mater Sci*, 1987, 22(7): 2583–2588.
 - [7] XAVIER MAP, VALLEJO B, MARAZUELA MAD, et al. Fiber optic monitoring of carbamate pesticides using porous glass with covalently bound chlorophenol red[J]. *Biosens Bioelectron*, 2000, 14(12): 895–905.
 - [8] YANG L, DAI N, LIU Z, et al. Tailoring of clusters of active ions in sintered nanoporous silica glass for white light luminescence[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(17): 6274–6279.
 - [9] 石成利, 梁忠友, 李玉亮. 纳米多孔玻璃研究进展[J]. *玻璃与搪瓷*, 2006(2): 41–44.
SHI Chengli, LIANG Zhongyou, LI Yuliang. *Glass Enamel(in Chinese)*, 2006(2): 41–44.
 - [10] ENKE D, JANOWSKI F, SCHWIEGER W. Porous glasses in the 21st century—a short review[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2003, 60(1): 19–30.
 - [11] 杨雨. 基于钠硼硅玻璃分相法的稀土离子掺杂石英玻璃和光纤研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
YANG Yu. Rare earth ions doped silica glass and fiber based on sodium-borosilicate glass phase-separation technology (in Chinese dissertation). Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2018.
 - [12] CHU Y, YANG Y, LIAO L, et al. 3D Nanoporous Silica Rods for Extra-Large-Core High-Power Fiber Lasers[J]. *ACS Photon*, 2018, 5(10): 4014–4021.
 - [13] 黄熙怀. 掺 Ce^{3+} 、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 高硅氧玻璃的吸收、激发和荧光光谱[J]. *红外研究*, 1984, 23(4): 311.
HUANG Xihuai. *Infr Technol (in Chinese)*, 1984, 23(4): 311.
 - [14] CHEN D, MIYOSHI H, AKAI T, et al. Colorless transparent fluorescence material: Sintered porous glass containing rare-earth and transition-metal ions[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(23): 231908.
 - [15] LIU W, CHEN D, MIYOSHI H, et al. Colorless transparent fluorescence material at the vuv excitation: the leached sintered glass with impregnation of Tb^{3+} ions[J]. *Chem Lott*, 2005, 34: 1176–1177.
 - [16] LIU W, CHEN D, MIYOSHI H, et al. Tb^{3+} -impregnated, non-porous silica glass possessing intense green luminescence under UV and VUV excitation[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352(28): 2969–2976.
 - [17] LIU W, CHEN D, AKAI T. Preparation and photoluminescence properties of Vycor glasses impregnated with Tb^{3+} and Ce^{3+} (or Gd^{3+})[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 109(2): 257–261.
 - [18] YANG L, YAMASHITA M, AKAI T. Adjusting valence state of europium in sintered porous glass by adding of aluminum and yttrium[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357(11): 2400–2402.
 - [19] YANG L, YAMASHITA M, AKAI T. Green and red high-silica luminous glass suitable for near-ultraviolet excitation[J]. *Opt Express*, 2009, 17(8): 6688–6695.
 - [20] LIU Z, DAI N, LUAN H, et al. Enhanced green luminescence in Ce-Tb-Ca codoped sintered porous glass[J]. *Opt Express*, 2010, 18(20): 21138–21146.
 - [21] ZHOU S, JIANG N, ZHU B, et al. Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(9): 1407–1413.
 - [22] ZHANG Q, CHEN G, XU Y, et al. Abnormal upconversion luminescence from Yb^{3+} doped and $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped high silica glasses induced by intrinsic optical bistability[J]. *Appl Phys B*, 2010, 98(2): 261–265.
 - [23] CHU Y, YANG Y, LIU Z, et al. Enhanced green upconversion luminescence in Yb-Tb co-doped sintered silica nanoporous glass[J]. *Appl Phys A*, 2015, 118(4): 1429–1435.
 - [24] YANG Y, CHU Y, CHEN Z, et al. Blue upconversion luminescence for $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped borosilicate glasses[J]. *J Lumin*, 2018, 195: 247–251.
 - [25] YANG Y, CHU Y, CHEN Z, et al. Blue upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped silica fiber based on glass phase-separation technology[J]. *Appl Phys A*, 2018, 124(2): 205.
 - [26] YAN-BO Q, XIAO-FENG L, QIANG Z, et al. Synthesis and luminescence properties of $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ nanocrystals grown in nanoporous glass[J]. *Mater Lett*, 2010, 64: 1306–1308.
 - [27] HAN S, DU Y, YUAN J, et al. Luminescence behavior of Eu^{3+} in silica glass containing $\text{GdVO}_4\text{:Eu}$ nanocrystals[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 532: 119894.
 - [28] HAN S, TAO Y, DU Y, et al. Luminescence behavior of $\text{GdVO}_4\text{:TB}$ nanocrystals in silica glass-ceramics[J]. *Crystal*, 2020, 10(5): 396.
 - [29] CHEN P, MAO Y, HOU S, et al. Growth of SnO_2 nanocrystals co-doped with Eu^{3+} for highly enhanced photoluminescence in mesoporous silica glasses[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(6): 1568–1574.
 - [30] CHEN P, MAO Y, HOU S, et al. Effects of In_2O_3 nanoparticles doping on the photoluminescent properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ions in silica glasses[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(1): 233–238.
 - [31] CHEN P, HOU S, YANG Y, et al. ITO nanoparticles enhanced upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped silica glasses[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(7): 3299–3306.
 - [32] SIDOROV AI, TUNG ND, VAN WU N, et al. Optical properties of nanocomposites based on zinc and tin sulfides in nanoporous silicate glass[J]. *Opt Spectrosc*, 2019, 127(5): 914–918.
 - [33] LITVIN A P, BABAEV A A, PARFENOV P S, et al. Photoluminescence of lead sulfide quantum dots of different sizes in a nanoporous silicate glass matrix[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(15): 8645–8652.
 - [34] MA Y, ZHANG N, YANG L. Long-wavelength emissive solid-state carbon dots in nanoporous glass with excellent thermal stability[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 599: 686–693.
 - [35] ZERVAS M N, CODEMARD C A. High power fiber lasers: A review[J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2014, 20(5): 219–241.
 - [36] CHU Y, MA Y, YANG Y, et al. Yb^{3+} -doped large core silica fiber for fiber laser prepared by glass phase-separation technology[J]. *Opt Lett*, 2016, 41(6): 1225–1228.
 - [37] CHU Y, YANG Y, HU X, et al. Yb^{3+} heavily doped photonic crystal fiber lasers prepared by the glass phase-separation technology[J]. *Opt Express*, 2017, 25(20): 24061–24067.
 - [38] WANG S, LIU Y, ZHANG D, et al. Tailoring of communication band luminescence for super broadband optical amplifier based on $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{P}^{5+}$ co-doped nanoporous silica glass[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(13): 18913–18919.

- [39] CHU Y, YANG Y, LIU Y, et al. 1.8 μm fluorescence characteristics of Tm^{3+} doped silica glasses and fiber prepared by the glass phase-separation technology[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 529:119704.
- [40] WALSH B M, BARNES N P. Comparison of Tm^{3+} :ZBLAN and Tm^{3+} :silica fiber lasers; Spectroscopy and tunable pulsed laser operation around 1.9 μm [J]. Appl Phys B, 2004, 78(3): 325–333.
- [41] LI M, BAI G, GUO Y, et al. Investigation on Tm^{3+} -doped silicate glass for 1.8 μm emission[J]. J Lumin, 2012, 132(7): 1830–1835.
- [42] LI K, ZHANG G, HU L. Watt-level $\sim 2 \mu\text{m}$ laser output in Tm^{3+} -doped tungsten tellurite glass double-cladding fiber[J]. Opt Lett, 2010, 35(24): 4136–4138.
- [43] BROCKLESBY W S, MATHIEU A, BROWN R S, et al. Defect production in silica fibers doped with Tm^{3+} [J]. Opt Lett, 1993, 18(24): 2105–2107.
- [44] MURATA K, FUJIMOTO Y, KANABE T, et al. Bi-doped SiO_2 as a new laser material for an intense laser[J]. Fusion Eng Des, 1999, 44(1): 437–439.
- [45] THIPPARAPU N K, WANG Y, WANG S, et al. Bi-doped fiber amplifiers and lasers[J]. Opt Mater Express, 2019, 9(6): 2446–2465.
- [46] DIANOV E M, SHUBIN A V, MELKUMOV M A, et al. High-power cw bismuth-fiber lasers[J]. J Opt Soc Am B, 2007, 24(8): 1749–1755.
- [47] THIPPARAPU N K, JAIN S, UMNIKOV A A, et al. 1 120 nm diode-pumped Bi-doped fiber amplifier[J]. Opt Lett, 2015, 40(10): 2441–2444.
- [48] BUFETOV I, MELKUMOV M, KHOPIN V, et al. Efficient Bi-doped fiber lasers and amplifiers for the spectral region 1 300–1 500 nm[C]// SPIE LASE, California, United States, 2010:7580.
- [49] THIPPARAPU N K, WANG Y, UMNIKOV A A, et al. 40 dB gain all fiber bismuth-doped amplifier operating in the O-band[J]. Opt Lett, 2019, 44(9): 2248–2251.
- [50] FIRSTOV S V, ALYSHEV S V, RIUMKIN K E, et al. Watt-level, continuous-wave bismuth-doped all-fiber laser operating at 1.7 μm [J]. Opt Lett, 2015, 40(18): 4360–4363.
- [51] FIRSTOV S V, ALYSHEV S V, RIUMKIN K E, et al. A 23-dB bismuth-doped optical fiber amplifier for a 1 700 nm band[J]. Sci Rep, 2016, 6(1): 28939.
- [52] LDI A, VMM A, FOMA B, et al. Microstructure, composition, and luminescent properties of bismuth-doped porous glass and optical fiber preforms[J]. J Non-Cryst Solids, 2019, s 503–504: 28–35.
- [53] DIANOV E M, YANG L, ISKHAKOVA L D, et al. Use of nanoporous glass for the fabrication of heavily bismuth-doped active optical fibres[J]. Quantum Electron, 2018, 48(7): 658–661.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



张东辰，华中科技大学在读博士研究生，主要从事铋掺杂多孔玻璃光学性能研究及有源光纤制备工艺研究。



杨旅云，2006 年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得工学博士学位，2006 年至 2008 年在日本产业技术综合研究所从事博士后研究工作，现华中科技大学武汉国家光电实验室副教授，主要从事纳米多孔材料、创新 MCVD 技术、有源光纤、微纳结构光纤、超宽带光纤放大、光纤激光器研究。擅长开发各种类型和结构的光纤。