

宽带近红外发光玻璃及光纤研究进展

谭林玲, 叶 鑫, 林常规

(宁波大学高等技术研究院, 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211)

摘 要: 随着全球信息化和网络化迅猛发展, 信息量呈爆炸式增长。激增的信息量急需构筑海量光通信系统, 充分利用全波石英光纤低损耗带宽资源。这迫切需要开发新型宽带光放大材料。因此, 宽带近红外发光玻璃及光纤近年来一直受到国内外的普遍关注, 发展迅猛。本文介绍了宽带近红外发光玻璃及光纤的发展现状, 内容包括稀土、过渡金属、主族元素、量子点掺杂玻璃及光纤, 分析这些玻璃及光纤材料目前存在的问题, 最后对宽带近红外发光玻璃及光纤的发展趋势和应用需求进行了总结和展望。

关键词: 宽带; 近红外发光; 玻璃; 光纤

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1109-08

网络出版时间: 2022-03-21



Research Progress on Broadband Near-Infrared Luminescence of Glass and Fiber

TAN Linling, YE Xin, LIN Changgui

(Laboratory of infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technologies,
Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Abstract: The rapid development of global information and network leads to an explosive growth of information capacity. The soaring information capacity urgently requires to construct the optical communication system with a ultrahigh capacity, which efficiently utilizes a low loss window of all wave silica fiber. This demands developing novel broadband amplification materials. The broadband near-infrared luminescence of glass and fiber has thus attracted recent attentions. In this review, we introduced recent development on the broadband near-infrared luminescence of glass and fiber, including rare-earth element ions, transition metal, main group element and quantum dots-doped glass and fiber. In addition, we also analyzed the current problems of broadband near-infrared luminescence of glass and fiber, and prospected the anticipated trend and application requirements.

Keywords: broadband; near-infrared luminescence; glass; fiber

信息化是当今世界经济和社会发展的趋势, 是衡量一个国家和地区现代化水平的重要标志, 也是提升国家整体实力和国际地位的重要手段。随着全球社会信息化和网络化迅猛发展, 医疗业、银行业、能源业、制造业以及教育业等都开始从数字化、网络化迈入了智能化阶段。例如, 最近成为国内外主流商业模式的“互联网+”, 整合了通信网络、大数据分析以及智能设备等功能, 移动网络由 4G 向 5G

转变, 智能设备处理器向多核与高速发展等, 大大改变了人类的社会生活方式以及提高了各产业的效率。信息化、智能化的发展对数据储存、处理与传输能力的要求也大幅度提高。这就急需提高通信网络的光纤数据传输能力^[1]。

Science 上的一篇报告统计表明, 全球的通用计算能力平均每年增长 58%, 双向通信容量每年增长 28%, 全球范围内的信息存储能力平均每年增长

收稿日期: 2021-11-29。 修订日期: 2022-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金(62105170); 广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室(华南理工大学)开放基金。

第一作者: 谭林玲(1991—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 林常规(1984—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-29. Revised date: 2022-01-06.

First author: TAN Linling (1991—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: tanlinling@nbu.edu.cn

Correspondent author: LIN Changgui (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: linchanggui@nbu.edu.cn

23%^[2]。在这种信息量呈爆炸式增长的发展趋势下, 研究学者认为商用系统中单根光纤的数据传输能力需要在 2022 年从过去的 10 Tbit/s 提升至 100 Tbit/s 甚至 1 000 Pbit/s, 才能满足高容量数据传输的需求^[3]。这就迫切需要未来数据传输系统具备更高的传输容量, 更充分地利用石英光纤低损耗窗口带宽资源。近红外光纤放大器与激光器作为光通信系统的核心部件, 其中光通信系统的数据传输容量取决于光纤放大器的增益带宽, 所以扩展近红外光纤放大器的增益带宽是提高数据传输容量的关键。因此, 开发新型宽带光纤放大材料具有重要的科学意义和应用价值。

以下主要介绍各种有望应用于宽带光放大的近红外发光玻璃及光纤研究进展, 讨论宽带近红外发光玻璃及光纤国内外研究现状分析及存在问题, 并对其发展趋势和应用前景进行了总结和展望。

1 稀土掺杂近红外发光玻璃及光纤

掺杂发光玻璃材料通常是指用激活离子作为发光激活中心, 透明玻璃作为增益介质的材料。稀土离子作为发光激活中心具有众多能级结构, 同时其 4*f* 电子层未被充满且被外层 5*s*、5*p* 电子所屏蔽, 这就使其具备丰富的光谱特性^[4–6]。因此, 稀土离子的吸收或发射波长可覆盖紫外、可见到红外光谱区域, 从而在光纤放大器和光纤激光器等领域获得广泛应用。由于不同稀土离子具有不同的能级跃迁, 即对应于不同的能量间隔, 因此可以在不同波段实现光放大和激光输出。工作波长在近红外光谱区域的稀土离子主要有 Er³⁺ (1 530 nm)、Pr³⁺ (1 310 nm)、Nd³⁺ (1 060 nm) 和 Yb³⁺ (1 020 nm)^[7–12], 其发射光谱如图 1 所示, 以及发光特性和掺杂基质详见表 1。另外,

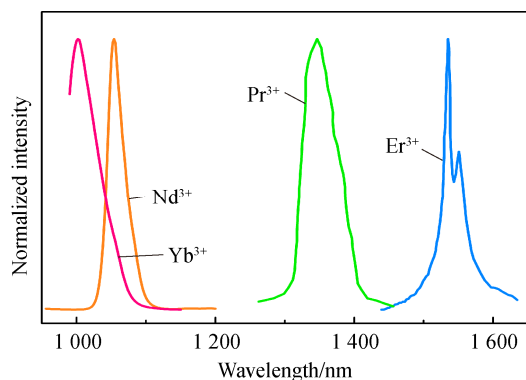


图 1 稀土离子(Nd³⁺、Yb³⁺、Er³⁺和 Pr³⁺)掺杂玻璃及光纤发光光谱^[7–12]

Fig. 1 Emission spectra of rare earth ions (Nd³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ and Pr³⁺)-doped glasses^[7–12]

表 1 常见近红外发光稀土离子、掺杂基质及其发光特性

Table 1 Common active rare earth ions, host media and luminescence properties

Active dopant	Glass matrixes	Wavelength/ μm	References
Er ³⁺	Silica, fluoride, tellurite, phosphate	1.5–1.6	[7–8]
Pr ³⁺	Silica, fluoride, chalcogenide	1.3–1.4	[8]
Nd ³⁺	Silica, silicate, phosphate, fluoride	1.03–1.10	[7–10]
Yb ³⁺	Silica, aluminosilicate, phosphate	0.98–1.08	[11–12]

稀土离子掺杂的增益材料发光效率高、发光光谱带与光纤低损耗光谱区相吻合, 特别是 Pr³⁺ (1 310 nm) 和 Er³⁺ (1 530 nm) 掺杂增益材料的发光处于两个低损耗窗口。当前各国光纤通信系统大都采用稀土 Er³⁺ 掺杂光纤放大器, 但由于稀土离子的 *f-f* 跃迁导致吸收和发射带较窄, 且光谱带宽受基质和晶体场强影响较小, 致使稀土离子掺杂增益材料的带宽小于 100 nm, 成为制约宽带数据传输的一大难题^[3]。

2 过渡金属掺杂近红外发光玻璃及光纤

不同于上述稀土离子, 过渡金属离子的能级跃迁为 *d-d* 跃迁, 过渡金属离子掺杂材料呈现宽带发光, 有望开发新型的超宽带光纤放大器, 弥补稀土掺杂光纤放大器带宽不足的问题, 表 2 中列出了常见近红外发光的过渡金属离子、掺杂基质及其发光特性。如图 2 所示, Cr³⁺ 掺杂玻璃材料具有发光峰位为 900 nm、半高宽约 200 nm、覆盖 700~1 200 nm 的宽带近红外发光^[13–14]。Cr⁴⁺ 掺杂玻璃材料具有发光峰位为 1 140 nm、覆盖 1 000~1 400 nm 的近红外宽带发光^[14–15]。Cr 离子具有丰富的价态(Cr³⁺、Cr⁴⁺和 Cr⁶⁺), 玻璃基质中 Cr⁴⁺和 Cr³⁺易转化为其他价态(如 Cr⁶⁺)的非近红外发光中心, 导致 Cr 掺杂玻璃发光效率低, 难以实现稳定高效的近红外发光。

表 2 常见近红外发光的过渡金属离子、掺杂基质及其发光特性

Table 2 Common active transition metal ions, host media and luminescence properties

Active dopant	Glass matrixes	Wavelength/ μm	References
Cr ³⁺	Calcium aluminate, phosphate	0.7–1.1	[13–14]
Cr ⁴⁺	Calcium aluminate, aluminosilicate	1.0–1.4	[14–15]
Ni ²⁺	Aluminosilicate, germanosilicate, fluorosilicate	1.2–1.6, 1.3–2.2	[16–22]

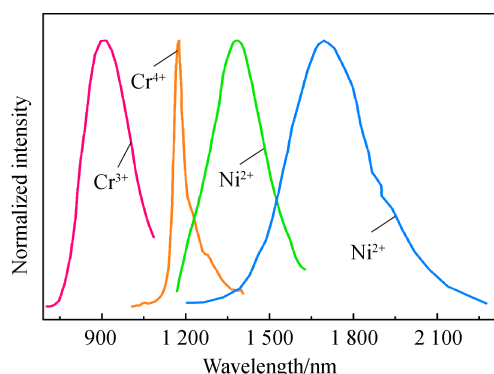


图2 过渡金属(Cr^{3+} , Cr^{4+} 和 Ni^{2+})掺杂玻璃发光光谱^[14, 16, 22]
Fig. 2 Emission spectra of transition-metal ions (Cr^{3+} , Cr^{4+} and Ni^{2+})-doped glasses^[14, 16, 22]

在 Ni^{2+} 掺杂玻璃中, 实现发光峰位为 1 400 nm、半高宽大于 200 nm、覆盖 1 200~1 600 nm 波段的近红外宽带发光(如图 2 所示)^[16]。虽然过渡金属离子 Ni^{2+} 的价态在玻璃基质中可以保持不变, 但是晶格振动容易减弱 Ni^{2+} 的发光强度, 导致 Ni^{2+} 掺杂玻璃发光效率较低甚至无发光。 Ni^{2+} 的发光往往需要合适的配位环境, 在 Ni^{2+} 掺杂微晶玻璃中, Ni^{2+} 处于六配位或者八配位的晶体环境中, 可实现较强近红外发光^[17-18]。通过调控 Ni^{2+} 周围晶体场环境, 在 Ni^{2+} 掺杂的微晶玻璃中实现可调谐宽带发光^[19]。通常, Ni^{2+} 在氧化物微晶玻璃中发光与氧化物玻璃中的相似, 范围在 1 200~1 600 nm^[18-20], 而在氟化物微晶玻璃中, 其发光可以被扩展到中红外 1 300~2 200 nm 区域的超宽带近红外发光(如图 2 所示)^[21-22]。高效的 Ni^{2+} 近红外发光所需的晶体场环境, 往往需要在玻璃中析出纳米晶。由于纳米晶体的折射率往往跟母体玻璃的折射率不匹配, 因此所制备的微晶玻璃光纤损耗大, 难以制备高质量光纤实现激光输出^[23]。因此目前国内尚无相关激光输出的报道。

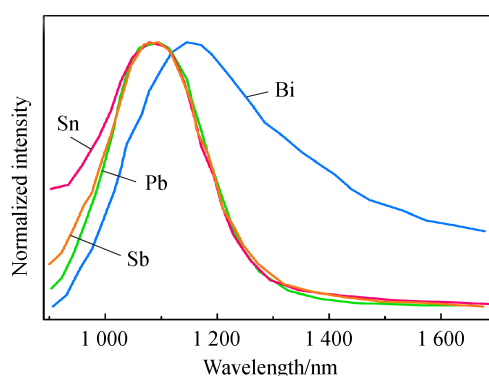
除此之外, V^{2+} 及 Mn^{6+} ^[24-25]在合适的配位场环境中也有近红外光发射, 但目前在玻璃中尚无相关报道。

3 主族元素掺杂近红外发光玻璃及光纤

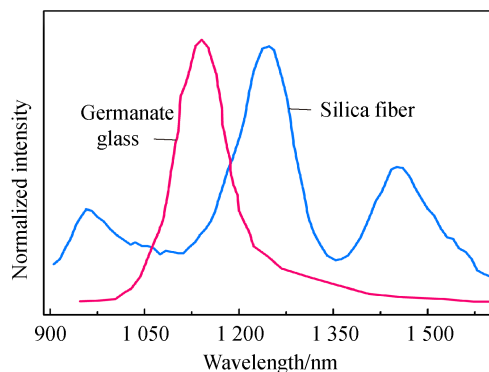
早在 20 世纪 80 年代, 研究者们发现具有 ns^2np^1 和 ns^2np^2 电子构型的主族原子或离子具有特殊的宽带红外发光特征。由于主族元素的能级跃迁与自旋-轨道相互作用和晶体场密切相关。因此, 在分析与发光性能有关的能级跃迁时, 必须考虑自旋轨道相互作用、晶体场和其他静电相互作用等因素^[26]。另外, 主族元素的价态可在 M^{n+} (ns^3np^2)和 $\text{M}^{(n+5)+}$ (ns^0)

之间变化(其中 M 和 ns^2np^3 分别代表离子的种类和外层电子构型), 导致其发光性能极易受到周围化学环境的影响^[27-28]。主族元素的这些特性表明通过改变基质环境等因素可以有效调控其光学性能, 有助于研制出新型超宽带发光材料。下面就各个具体的主族原子或离子发光中心进行讨论。

主族元素 Pb、Sn、Sb 和 Bi 掺杂的铬酸盐玻璃具有发光峰位在 1 100 nm 和 1 200 nm, 半高宽大于 200 nm 的宽带近红外发光(如图 3a 所示)^[29], 这些近红外发光的主族元素、掺杂基质及其发光特性详见表 3。在 Pb 掺杂石英光纤中观察到近红外发光和光学增益, 并研究其吸收、发光和泵浦开/关光学增益, 以及荧光寿命等特征, 发现 Pb 掺杂石英光纤近红外发光位于 1 100 nm 附近, 半高宽约 100 nm, 难以达到重要的第一、二通信窗口(如图 3b 所示)^[30]。后续在 MCVD 制备的 Pb 掺杂 SiO_2 玻璃中, 探究了 Pb 玻璃的吸收, 发光和激发光谱, 发现 Pb 掺杂 SiO_2 玻璃在 900~1 050、1 100~1 350 nm 和 1 350~1 600 nm 范围内均具有半高宽约 100 nm 的近红外发光(如图 3b 所示)。对 Pb 掺杂 SiO_2 玻璃进行计算机模拟结果表明 1 100~1 350 nm 红外发光带来源于位



(a) Main group element (Sn, Sb, Pb and Bi)-doped glasses



(b) Pb-doped glass and fiber

图3 主族元素掺杂玻璃及光纤发光光谱^[29, 32]

Fig. 3 Emission spectra of main group element-doped glasses and fiber^[29, 32]

表 3 常见近红外发光主族元素、掺杂基质及其发光特性
Table 3 Common active main group element, host media and luminescence properties

Active dopant	Glass matrixes	Wavelength/ μm	References
Pb	Germanate, silicate, silicate	0.9–1.05、0.9–1.4、1.1–1.35、1.350–1.6	[29–31]
Sn	Silicate, phosphate, germanate, borate	0.9–1.4、1.0–2.0	[29, 32]
Sb	germanate	0.9–1.4	[29]
Bi	Silicate, phosphate, germanate, borate, silica	0.9–1.6、0.9–1.8	[33–41]
Te	Silicate, phosphate, germanate, silica	0.6–1.5、1–1.5、1.3–1.7、1–1.7	[45–48, 54–55]

于间隙的 Pb 离子, 900~1 050 nm、1 350~1 600 nm 近红外发光来源于间隙 Pb^0 原子和氧空位引起^[31]。

除了在 Sn 掺杂锗酸盐玻璃中发现宽带近红外发光特性外^[29], Sn 在其他种类玻璃(硅酸盐、磷酸盐、锗酸盐、硼酸盐和许多混合组合物)中也具有近红外宽带发光, 并且在各种网络形成剂玻璃中展示出与图 4a 不同的近红外发光特性。如图 4a 所示, SnO 掺杂硅酸盐和锗酸盐以及混合玻璃体系中均展现出发光峰位 1 500 nm 附近, 半高宽大于 350 nm, 覆盖 1 000~2 000 nm 的宽带发光^[32]。并认为 Sn 近红外发光中心在玻璃中的含量是非常少的, Sn^{2+} 应该不是这些近红外发光的来源, 该近红外中心可能来源于制备玻璃过程中还原气氛导致的 Sn 相关的缺陷。近红外发光 Sn 掺杂玻璃为宽带可调谐光纤激光器和宽带放大器应用提供另一种新材料。但目前 Sn 掺杂玻璃的近红外发光机理有待考证, 且 Sn 掺杂近红外玻璃的发光特性调控方案尚不清楚。另外, Sn 掺杂玻璃的制备需要特殊的坩埚和气氛, 过程相对复杂, 且容易形成 Sn 颗粒, 影响玻璃的性能。因此 Sn 掺杂玻璃光纤的制备及性能优化有待进一步研究。Sb 仅在锗酸盐玻璃中实现了与 Sn 及 Pb 相似的峰位于 1 100 nm 附近近红外发光(如图 3a 所示)。

Bi 掺杂玻璃具有 1 000~1 800 nm 的宽带近红外发光^[33–39], 覆盖了整个光通信低损耗波段。因此, Bi 掺杂玻璃宽带近红外发光引起了各国科学家的广泛关注, 并引发了对于 Bi 掺杂近红外材料的研究热潮。Bi 掺杂近红外发光玻璃的激发和吸收带覆盖了紫外–可见光–近红外 300~1 000 nm 范围, 这为使用紫外、可见光或红外激光泵浦 Bi 玻璃与光纤提供了可能。如图 4b 所示, 在不同的激发波长下, 不同基质材料中 Bi 掺杂近红外发光玻璃发射峰位在 1 100~1 510 nm 间可调, 半高宽从 200 nm 到 410 nm

可变^[35, 37, 39]。由于 Bi 发光性能非常容易受到基质及周围环境的影响^[37–41], 这就意味着很多变量都可以调控 Bi 掺杂材料的发光性能, 从而制备出新型的超宽带光纤放大器。因此, 很多研究者们尝试改变激发波长、玻璃组分、制备条件以及掺杂浓度以及熔制气氛等, 实现了发光可调谐和带宽扩展, 并制备出均匀性好、发光强, 适合光纤拉制的新 Bi 激活玻璃。并且采用化学气相沉积法(MCVD)制备了 Bi 掺杂硅铝酸盐、磷硅酸盐、硅酸盐和锗硅酸盐光纤, 并进一步制备激光器和光放大器, 激光输出波长覆盖 1 150~1 755 nm^[42–44]。虽然, Bi 掺杂玻璃增益材料在宽带光纤放大器和可调谐光纤激光器领域具有较大的应用潜力, 但同时遇到许多棘手难题: 发光机理饱受争议, 受限的光纤制备方法, 较低的激光输出效率等, 这些问题严重限制了 Bi 掺杂玻璃增益材料在光纤通信系统领域的应用。

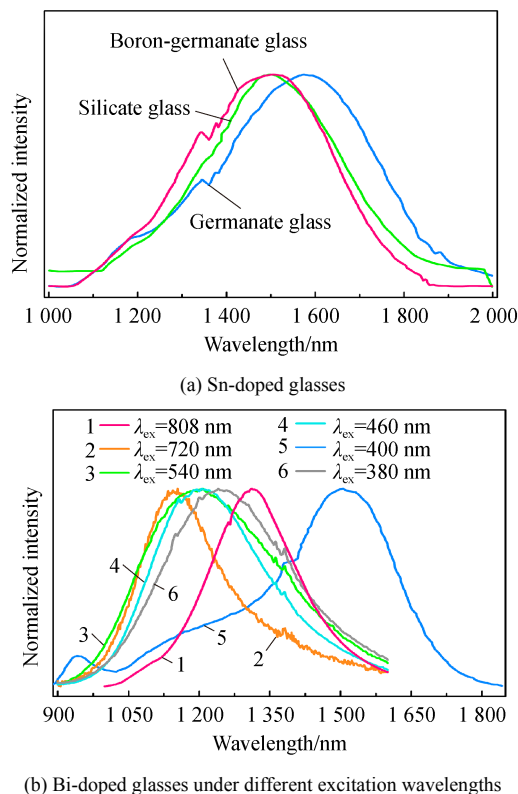
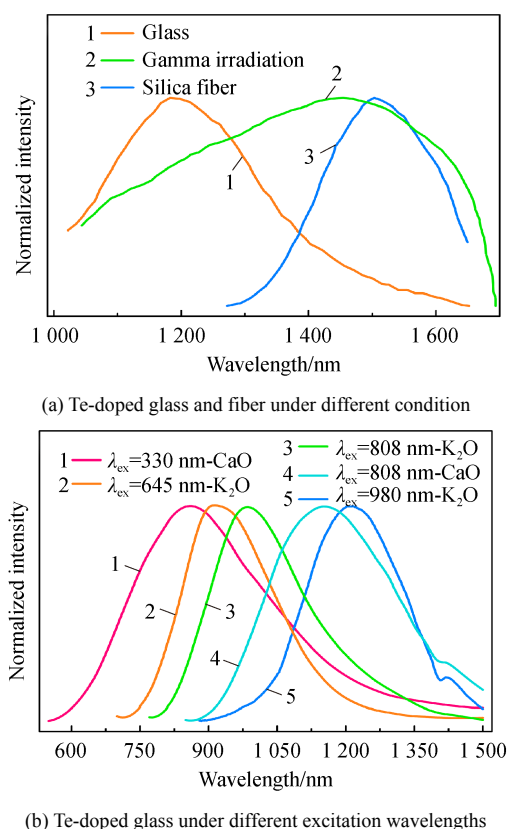


图 4 Sn 和 Bi 掺杂玻璃发光光谱^[32, 35, 37, 39]
Fig. 4 Emission spectra of Sn and Bi-doped glasses^[32, 35, 37, 39]

Te 掺杂磷酸盐及硅酸盐玻璃具有发光峰位在 1 200 nm, 半高宽达 240 nm, 覆盖 1 000~1 500 nm 波段宽带近红外发光, 研究表明 Te 近红外发光可能来源于 $\text{Te}_2/\text{Te}_2^-$ 团簇^[45–48]。后续, 采用改进的化学气相沉积法(MCVD)制备 Te 掺杂石英光纤, 实现了发光峰位 1 550 nm, 半高宽 350 nm 的超宽带近红外

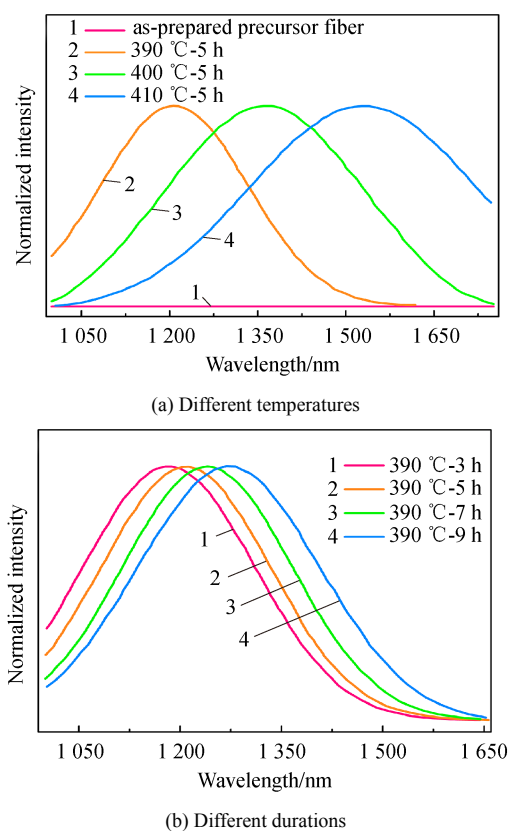
发光, 并且在 ^{60}Co 伽马射线辐照下, 近红外发光明显拓宽 $1\,000\sim 1\,700\text{ nm}$, 半高宽 580 nm , 覆盖低损耗窗口全波段(如图 5 所示)。同时, Te 掺杂石英光纤中实现了 $1\,550\text{ nm}$ 的激光输出, 最大增益系数约 $0.6\text{ dB/m}^{[49]}$ 。通过对 Te 发光机理研究发现与上述单个离子掺杂材料不同, Te 掺杂玻璃发光来源于多原子组成的 Te 团簇。由于 Te 元素特殊的缺电子特性, 易形成团簇结构, Te 团簇的构型(团簇大小尺寸及结构)和价态复杂多样且易相互转化 $^{[50-53]}$ 。通过改变玻璃组分, 调整玻璃微观拓扑笼结构, 调控形成和稳定不同构型和价态的 Te 发光中心, 实现发光大范围可调谐。结合改变激发方案, 实现在 $600\sim 1\,500\text{ nm}$ 光谱范围内可调谐的可见-近红外发光(如图 5 所示) $^{[54-55]}$ 。因此, 开发这种材料为研制新型超宽带光纤放大器和可调谐激光光源奠定基础, 为大幅提高未来光通信系统的数据传输容量提供了可能。但 Te 掺杂玻璃发光强较弱, 激光输出效率低急需进一步突破, 以实现高效、高容量数据传输应用。

图 5 Te 掺杂玻璃及光纤发光光谱 $^{[49, 54]}$ Fig. 5 Emission spectra of Te-doped glass and fiber $^{[49, 54]}$

4 量子点掺杂近红外发光玻璃及光纤

量子点掺杂增益材料由于受到量子限域效应影响, 材料中连续带结构变得离散, 并且带隙可以通过

改变量子点尺寸来调节。因此, 量子点掺杂增益材料具有连续且宽带的激发光谱特性, 发光带宽和峰位也可以通过改变量子点大小和组成进行调控, 从而使量子点掺杂增益材料具有宽带可调谐发光, 备受宽带光纤放大器领域的研究者们广泛关注。与元素周期表中 II-IV 和 III-V 族元素组成的量子点增益材料相比, IV-VI 族材料具有较强的量子限域效应, 特别是 PbS 量子点材料, 激子玻尔半径约 18 nm , 当尺寸小于 10 nm 时, 具有几乎等效的空穴半径 $^{[56-57]}$ 。PbS 量子点的量子限域效应约为 CdSe 量子点的数千倍以及 GaAs 量子点的数十倍。此外, 量子点具有低噪声系数, 高饱和功率, 这也有助于制备低损耗、高增益光学器件。因此, PbS 量子点被认为是优异的光学增益材料。更重要的是, PbS 量子点除了具有较强的量子限域效应之外, 还具有较小的能带间隙(0.41 eV) $^{[56-59]}$ 。因此, 研究者们通过优化玻璃组成或者调控热处理制度以控制量子点尺寸, 改变其能带间隙, 从而实现宽带可调谐发光。如图 6 所示, 在 PbS 量子点掺杂光纤中, 通过改变热处理温度和时间, 实现了覆盖整个光纤通信低损耗窗口 $1\,000\sim 1\,700\text{ nm}$, 半高宽大于 250 nm 的宽带可调谐近红外发光 $^{[60]}$ 。

图 6 不同条件热处理的 PbS 量子点掺杂光纤发光光谱 $^{[60]}$ Fig. 6 Emission spectra of PbS quantum dots doped fiber heat treated under different condition $^{[60]}$

然而, 注意到玻璃或光纤析出量子点必须经历退火或是二次热处理过程^[60]。并且, 光纤制备过程通常包括玻璃熔制、成型和退火、玻璃加工、软化并拉制纤维等工艺。因此, 在光纤制备过程中, 玻璃样品必须经历复杂的热历史即多重加热和冷却阶段^[61]。这些必要的退火或加热步骤可能会引起不良副反应, 例如二次结晶、相分离、氧化还原反应等。二次不可控结晶或相分离将会导致玻璃透过性能急剧降低, 引起严重的光学散射和吸收, 从而极大削弱量子点掺杂玻璃或光纤发光强度, 甚至导致发光完全猝灭^[62]。这些瓶颈问题严重限制了高性能量子点掺杂玻璃光纤的制备和应用。

5 总结与展望

进入 21 世纪以来, 世界迈入信息社会的步伐加快。信息化发展水平已经成为决定国家生产水平、衡量国家综合国力和国际竞争力的重要标志。在信息化这个新阶段里, 人类生存的一切领域, 在政治、商业, 甚至个人生活中, 都是以信息的获取、加工、传递和分配为基础。因此, 信息化发展对数据储存、处理与传输能力的要求也大幅度提高。通信网络的光纤数据传输能力也急需被提高。为此, 科研工作者们一方面努力探索新颖的可调谐宽带激光材料, 以用于新型光纤放大器的设计。另一方面设法努力改善现有光纤放大器的放大性能。现行的通信系统和光纤激光大多是基于石英或多组分玻璃, 且已有成熟的光纤和激光的设计和制备工艺, 这样利用玻璃制备的光纤更容易与现有的系统相互融合。因此, 在无定型态玻璃中实现掺杂离子的高效、超宽带近红外发光成为解决当今通讯问题的关键途径之一。目前研究者在稀土、过渡金属、主族元素及半导体量子点掺杂玻璃及光纤中实现了宽带近红外发光, 但这些近红外发光的实现也伴随着一些难以解决的问题。

在稀土掺杂玻璃光纤材料中, 由于稀土离子固有跃迁特征, 且光谱带宽受基质和晶体场强影响较小, 导致稀土激活的近红外玻璃具有发射峰窄、峰位固定的特点, 无法在玻璃中通过单掺杂稀土离子实现覆盖整个光通信窗口的宽带近红外发光, 制约宽带数据传输。在过渡金属掺杂玻璃光纤材料中, 一方面过渡金属离子易变价, 在玻璃中发光中心较少, 发光效率低; 另一方面过渡金属离子的发光往往需要合适的配位场环境, 这就需要在玻璃中析出纳米晶, 这些晶体的析出导致光损耗大和光纤制备

难题, 限制激光输出。在主族元素掺杂玻璃光纤材料中, 主族元素发光机理不明确, 增强和调控方案尚不清楚, 受限的光纤制备方法, 较低的激光输出效率等, 这些问题严重限制了主族元素掺杂玻璃光纤材料在光通信系统领域的应用。在量子点掺杂玻璃光纤材料中, 量子点玻璃或光纤析出量子点必须经历退火或是二次热处理过程, 这些必要的退火或加热步骤会引起二次不可控结晶或相分离将会导致玻璃透过性能急剧降低, 引起严重的光学散射和吸收, 从而极大削弱量子点掺杂玻璃或光纤发光强度, 甚至导致发光完全猝灭, 难以制备高性能量子点掺杂玻璃光纤。因此, 近红外宽带发光玻璃及光纤目前仍然处于研究阶段, 距离应用于光通信系统还有很长的一段路需要走。开发用于超宽带光纤放大器及可调谐激光的、具有新型高效和覆盖整个通信窗口超宽带近红外发光玻璃光纤仍然是光电学及材料学等领域的研究热点。

参考文献:

- [1] 余少华, 何炜. 光纤通信技术发展综述[J]. 中国科学, 2020, 50(9): 1361.
YU Shaohua, HE Wei. Sci Sin Inform tionis(in Chinese), 2020, 50(9): 1361.
- [2] HILBERT M, LÓPEZ P. The world's technological capacity to store, communicate, and compute information[J]. Science, 2011, 332(6025): 60–65.
- [3] DIANOV E M. Amplification in extended transmission bands using bismuth-doped optical fibers[J]. J Lightwave Technol, 2013, 31(4): 681–688.
- [4] DORENBOS P. The $4f^0 \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides[J]. J Lumin, 2000, 91(1-2): 91–106.
- [5] OGASAWARA K, WATANABE S, SAKAI Y, et al. Calculations of complete $4f^n$ and $4f^{n-1}5d^1$ energy level schemes of free trivalent rare-earth ions[J]. Jpn J Appl Phys, 2004, 43(5A): L611–L613.
- [6] PEIJZEL P S, MEIJERINK A, WEGH R, et al. A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions[J]. J. Solid State Chem, 2005, 178(2): 448–453.
- [7] 何冬兵, 胡丽丽, 陈树彬, 等. 稀土掺杂光功能玻璃及器件应用[J]. 红外与激光工程, 2020, 49(12): 20201081–20201086.
HE Dongbing, HU Lili, CHEN Shubing, et al. Infrared Laser Eng (in Chinese), 2020, 49(12): 20201081–20201086.
- [8] DEJNEKA M, SAMSON B. Rare-earth-doped fibers for telecommunications applications[J]. MRS Bull, 2013, 24(9): 39–45.
- [9] RANI P R, VENKATESWARLU M, SWAPNA K, et al. NIR photoluminescence studies of Nd^{3+} doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{--BaF}_2\text{--PbF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ glasses for 1.063 μm laser applications[J]. J Lumin, 2021, 229: 117701.
- [10] WANG Y, WU J, ZHAO Q, et al. Single-frequency DBR Nd-doped fiber laser at 1120 nm with a narrow linewidth and low threshold[J]. Opt Lett, 2020, 45(8): 2263–2266.
- [11] DENG H, CHEN D, ZHAO Q, et al. An efficient low-noise single-frequency 1033 nm Yb^{3+} -doped MOPA phosphate fiber laser

- system[J]. *J Opt*, 2017, 19(6): 065502.
- [12] XIAO H, ZHOU P, WANG X L, et al. High power 1018 nm monolithic Yb³⁺-doped fiber laser and amplifier[J]. *Laser Phys Lett*, 2012, 9(10): 748–753.
- [13] SHARP E, MILLER J, WEBER M. Broad-band infrared emission from Cr³⁺ in phosphate glasses[J]. *Phys Lett A*, 1969, 30(3): 142–143.
- [14] LI X, LUO H, WANG Y, et al. Selective self-redox and crystal field modulation for enhanced and tuned broadband emission in chromium-doped aluminate glasses[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(18): 5401–5409.
- [15] HO U, EILERS H, YEN W, et al. Near infrared emission at 1.35 μm in Cr doped glass[J]. *J Lumin*, 1994, 60: 119–122.
- [16] SUZUKI T, OHISHI Y. Broadband 1400 nm emission from Ni²⁺ in zinc—aluminosilicate glass[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(19): 3804–3806.
- [17] FANG Z, ZHENG S, PENG W, et al. Ni²⁺ doped glass ceramic fiber fabricated by melt-in-tube method and successive heat treatment[J]. *Opt Express*, 2015, 23(22): 28258–28263.
- [18] LV S, CAO M, LI C, et al. *in-situ* phase transition control in the supercooled state for robust active glass fiber[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2017, 9(24): 20664–20670.
- [19] YU Y, FANG Z, MA C, et al. Mesoscale engineering of photonic glass for tunable luminescence[J]. *NPG Asia Mater*, 2016, 8(10): e318 (1–9).
- [20] GOLUBEV N, IGNATEVA E, MASHINSKY V, et al. Pre-crystallization heat treatment and infrared luminescence enhancement in Ni²⁺-doped transparent glass-ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, 515: 42–49.
- [21] WANG X, WANG P, ZHAO H, et al. Ultra-broadband near-infrared photoluminescence in Er³⁺-Ni²⁺ co-doped transparent glass ceramics containing nano-perovskite KZnF₃[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(16): 25987–25991.
- [22] LIN C, LIU C, ZHAO Z, et al. Broadband near-IR emission from cubic perovskite KZnF₃:Ni²⁺ nanocrystals embedded glass-ceramics[J]. *Opt Lett*, 2015, 40(22): 5263–5266.
- [23] KANG S, OUYANG T, YANG D, et al. Enhanced 2 μm mid-infrared laser output from Tm³⁺-activated glass ceramic microcavities[J]. *Laser Photon Rev*, 2020, 14(5): 1900396.
- [24] BIERNACKI S W, ROUSSOS G, SCHULZ H J. The luminescence of V²⁺(d₃) and V³⁺(d₂) ions in ZnS and an advanced interpretation of their excitation levels[J]. *J Phys C*, 1988, 21(33): 5615–5630.
- [25] CAO R, QIU J, YU X, et al. Spectroscopic investigation on BaSO₄:(Mn⁶⁺, Mn⁵⁺) crystal[J]. *ECS J Solid State Sc*, 2013, 2(11): R237.
- [26] BARTRAM R, FOCKELE M, LOHSE F, et al. Crystal-field model of the Pb0 (2) centre in SrF₂[J]. *J Phys Condens Matter*, 1989, 1(1): 27.
- [27] RADHAKRISHNA S, SETTY R S S. Bismuth centers in alkali halides[J]. *Phys Rev B*, 1976, 14(3): 969–976.
- [28] MIZOGUCHI H, WOODWARD P M, PARK C-H, et al. Strong near-infrared luminescence in BaSnO₃[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(31): 9796–9800.
- [29] SHARONOV M Y, BYKOV A, PETRICEVIC V, et al. Spectroscopic study of optical centers formed in Bi-, Pb-, Sb-, Sn-, Te-, and In-doped germanate glasses[J]. *Opt Lett*, 2008, 33(18): 2131–2133.
- [30] BUFETOV I A, FIRSTOV S V, KHOPIN V F, et al. Luminescence and optical gain in Pb-doped silica-based optical fibers[J]. *Opt Express*, 2009, 17(16): 13487–13492.
- [31] SOKOLOV V O, KHARAKHORDIN A V, LAPTEV A Y, et al. Lead-related centers of UV, visible and near-IR luminescence in SiO₂ glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 452: 176–186.
- [32] DENKER B I, GALAGAN B I, SVERCHKOV S E, et al. SnO-containing oxide glasses emitting in 1.0–2.0 μm spectral range[J]. *Laser Phys*, 2018, 28(6): 065801.
- [33] MENG X G, QIU J R, PENG M Y, et al. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass[J]. *Opt Express*, 2005, 13(5): 1628–1634.
- [34] PENG M, QIU J, CHEN D, et al. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses[J]. *Opt Lett*, 2005, 30(18): 2433–2435.
- [35] ZHANG N, QIU J, DONG G, et al. Broadband tunable near-infrared emission of Bi-doped composite germanosilicate glasses[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(7): 3154–3159.
- [36] ZHAO Y, WONDRAKZEK L, MERMET A, et al. Homogeneity of bismuth-distribution in bismuth-doped alkali germanate laser glasses towards superbroad fiber amplifiers[J]. *Opt Express*, 2015, 23(9): 12423–12433.
- [37] TAN L, WANG L, PENG M, et al. Unusual anti-thermal degradation Bi NIR lithium tantalum silicate laser glasses[J]. *Opt Express*, 2016, 24(16): 18649–18654.
- [38] WANG L, TAN L, YUE Y, et al. Efficient enhancement of bismuth NIR luminescence by aluminum and its mechanism in bismuth-doped germanate laser glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(6): 2071–2076.
- [39] LIU C, ZHUANG Y, HAN J, et al. Multi-band near-infrared emission in low concentration bismuth doped alkaline earth aluminoborogermanate glass[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 15544–15553.
- [40] 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.
- [41] ZHANG Z, CAO J, XUE Y, et al. Tunable luminescence from bismuth-doped phosphate laser glass by engineering photonic glass structure[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(5): 1916–1922.
- [42] BUFETOV I A, MELKUMOV M A, FIRSTOV S V, et al. Bi-Doped Optical Fibers and Fiber Lasers[J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2014, 20(5): 111–125.
- [43] DIANOV E M, SEMJONOV S, BUFETOV I A. New generation of optical fibres[J]. *Quantum Electron*, 2016, 46(1): 1.
- [44] WANG Y, THIPPARAPU N K, RICHARDSON D J, et al. Ultra-broadband bismuth-doped fiber amplifier covering a 115-nm bandwidth in the O and E bands[J]. *J Lightwave Technol*, 2021, 39(3): 795–800.
- [45] PUNPAI P, MORIMOTO S, KHONTHON S, et al. Effect of carbon addition and TeO₂ concentration on NIR luminescent characteristics of TeO₂-doped soda-lime-silicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354(52): 5529–5532.
- [46] PENPRAPA P. NIR luminescence characteristics of Te-doped glasses[D]. 2009.
- [47] KHONTHON S, MORIMOTO S, ARAI Y, et al. Luminescence characteristics of Te- and Bi-doped glasses and glass-ceramics[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2007, 115: 259–263.
- [48] TAN L, KANG S, PAN Z, et al. Topo-chemical tailoring of tellurium quantum dot precipitation from supercooled polyphosphates for broadband optical amplification[J]. *Adv Opt Mater*, 2016, 4(10): 1624–1634.
- [49] ALYSHEV S V, RYUMKIN K, SHUBIN A V, et al. Fibre laser based

- on tellurium-doped active fibre[J]. Quantum Electron, 2014, 44(2): 95.
- [50] HUME-ROTHERY W. VIII. The crystal structures of the elements of the B sub-groups and their connexion with the periodic table and atomic structures[J]. Phil Mag, 1930, 9(55): 65–80.
- [51] PAN B C. Geometric structures, electronic properties, and vibrational frequencies of small tellurium clusters[J]. Phys Rev B, 2002, 65(8): 085407.
- [52] BJOERGVINSSON M, SCHROBILGEN G J. Homo- and heteropolychalcogenide anions Ch^{2-} , HCh^- , Ch_2^{2-} , Ch_3^{2-} , and Ch_4^{2-} (Ch=selenium and/or tellurium): solution ^1H , ^{77}Se , ^{123}Te , and ^{125}Te NMR Study[J]. Inorg Chem, 1991, 30(11): 2540–2547.
- [53] BECK J. Rings, cages and chains-The rich structural chemistry of the polycations of the chalcogens[J]. Coord Chem Rev, 1997, 163: 55–70.
- [54] TAN L, HUANG L, HE C, et al. Tailoring cluster configurations enables tunable broad-band luminescence in glass[J]. Chem Mater, 2020, 32(19): 8653–8661.
- [55] TAN L, HUANG L, PENG M. D_{2h}-symmetric tetratellurium clusters in silicate glass as a broadband NIR light source for spectroscopy applications[J]. ACS Appl Mater Inter, 2020, 12(46): 51628–51636.
- [56] AUXIER J M, MORRELL M M, WEST B R, et al. Ion-exchanged waveguides in glass doped with PbS quantum dots[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(25): 6098–6100.
- [57] HEO J, LIU C. PbS quantum-dots in glass matrix for universal fiber-optic amplifier[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2007, 18(S1): 135–139.
- [58] HINES M A, SCHOLLES G D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution[J]. Adv Mater, 2003, 15(21): 1844–1849.
- [59] JIANG C. Ultrabroadband Gain characteristics of a quantum-dot-doped fiber amplifier[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2009, 15(1): 140–144.
- [60] HUANG X, FANG Z, KANG S, et al. Controllable fabrication of novel all solid-state PbS quantum dot-doped glass fibers with tunable broadband near-infrared emission[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(31): 7927–7934.
- [61] TAN L, MAURO J C, XU S, et al. Unusual thermal response of tellurium near-infrared luminescence in phosphate laser glass[J]. Opt Lett, 2018, 43(19): 4823–4826.
- [62] KIM M A, KWON Y K, LIU C, et al. Lead sulfide quantum dots in glasses containing rare-earth ions[J]. J Non-Cryst Solids, 2014, 383: 173–175.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



谭林玲，博士，讲师。2020 年于华南理工大学获得博士学位。科研工作主要从事光功能玻璃、光纤与器件，包括新型光功能材料的设计、合成、理论计算与光学特性等系统研究。



林常规，男，博士，研究员。2010 年于武汉理工大学获得博士学位。科研工作主要集中于特种玻璃材料光功能开发及其器件化研究方面，包括玻璃晶化机理、光功能玻璃陶瓷材料、红外玻璃材料、基于硫系玻璃的红外光学系统等。