

纳米晶复合玻璃光纤的研究进展

康世亮¹, 傅燕青¹, 林常规¹, 董国平²

(1. 宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 宁波 315211; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 光电功能纳米晶复合玻璃光纤在光通信、遥感、生物医学和非线性光学等领域具有广阔的应用前景。本文呈现了一种通用的光纤拉制方法(管内熔融法)来制备纳米晶复合玻璃光纤。在光纤制备过程中, 纤芯处于完全熔融状态, 而包层恰好处于软化状态。基于此方法, 介绍了玻璃纤芯-玻璃包层光纤、晶体纤芯-玻璃包层光纤和半导体纤芯-玻璃包层光纤的最新研究进展。此外, 还讨论了纳米晶复合玻璃光纤在光纤激光、光纤传感、频率转换、光电探测和热电转换等领域的广泛应用。

关键词: 纳米晶复合玻璃光纤; 管内熔融法; 光电性能

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1172-10

网络出版时间: 2022-03-21



Research Progress on Nanocrystals Doped Glass Fiber

KANG Shiliang¹, FU Yanqing¹, LIN Changgui¹, DONG Guoping²

(1. Laboratory of Infrared Material and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Glass optical fibers doped with nanocrystals with optoelectronic function are highly anticipated for potential applications in optical communication, remote sensing, biomedicine, and nonlinear optics. In this review, a versatile fiber-drawing approach so called “melt-in-tube” (MIT) was represented to produce nanocrystals doped glass optical fibers. In the fiber-drawing process, the core is fully melted and the cladding is only just softened. Recent advances on the nanocrystals doped glass fibers including glass core-glass cladding fiber, crystal core-glass cladding fiber, and semiconductor core-glass cladding fiber were reported. In addition, the extensive applications of the nanocrystals doped glass fibers in the fields of fiber laser, fiber sensing, frequency conversion, photodetection and thermoelectric conversion were also discussed.

Keywords: nanocrystals doped glass fibers; melt-in-tube method; optoelectronic properties

光纤具有长径比大、直径小、柔韧性高等特点, 普遍存在于人们的日常生活中。在光纤中实现优异的光电功能特性可以促进光通信、传感、生物医学和非线性光学等多个应用领域的发展^[1-3]。为了将光纤应用于实际, 新型光电功能材料以及将其和光纤相结合的方法引起了人们极大的研究兴趣。过去几十年中, 稀土和过渡金属掺杂的微晶玻璃^[4-5](例如 Er^{3+} : NaYF_4 和 Ni^{2+} : LiAlSiO_4)、单晶^[6-7](例如 Yb^{3+} :

YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)和 Cr^{4+} : Mg_2SiO_4)和半导体^[8-9](例如 Si 和 Ge)等光电材料的研发和制备取得了重要进展。然而, 由于缺乏一种将上述材料制备成纤维的有效方法, 使得这些材料被局限于块体形状, 难以用于光纤器件。

传统光纤制备方法主要是化学气相沉积法, 通常用于制备低损耗石英光纤^[10]。但是, 由于掺杂剂和二氧化硅之间的固-固或液-液不混溶性, 极大限

收稿日期: 2021-11-30。 修订日期: 2021-12-29。

基金项目: 国家自然科学基金(62105168, 51772101); 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: 康世亮(1990—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 董国平(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-30. Revised date: 2021-12-29.

First author: KANG Shiliang (1990—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: kangshiliang@nbu.edu.cn

Correspondent author: DONG Guoping (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dgp@scut.edu.cn

制了光纤组分和掺杂浓度, 因此只有一小部分光电材料可以使用该方法制备成光纤。此外, 石英的透过窗口被限制在近红外波段^[11], 因此基于石英光纤制成的器件无法满足中红外光纤激光等众多需求。另外一种常用的光纤制备方法是管棒法, 该方法通常用于玻璃纤芯-玻璃包层光纤的制备, 且要求纤芯和包层的组分、软化温度和熔融温度相接近^[12]。在光纤制备过程中, 纤芯和包层均经历软化过程。然而, 该方法不能用于制备微晶玻璃光纤, 主要是由于光纤拉制温度远高于纤芯晶化温度, 很难避免纤芯玻璃的不可控析晶。所制备的光纤纤芯完全失透, 导致光纤传输损耗急剧增大以及荧光猝灭。因此, 急需开发新型的光纤制备方法。值得注意的是, 一种用于制备纳米晶复合玻璃光纤的简单而通用的方法-管内熔融法被开发了, 其中包层使用高熔点材料而纤芯使用低熔点材料^[13]。当使用该方法制备光纤时, 纤芯处于完全熔融状态而包层仅处于软化状态。不同类型的纤芯材料, 如玻璃、单晶和半导体, 可以与合适的包层组成光纤预制棒进而制备成光纤。

本文首先介绍了基于管内熔融法制备纳米晶复合玻璃光纤的研究进展, 包括玻璃纤芯-玻璃包层光纤、晶体纤芯-玻璃包层光纤以及半导体纤芯-玻璃包层光纤。然后总结了上述纳米晶复合玻璃光纤在不同领域的应用。最后提出了纳米晶复合玻璃光纤进一步发展的展望。

1 纳米晶复合玻璃光纤的设计和发展

利用上述管内熔融法光纤拉制技术已经制备了含有不同纤芯材料的光纤。本节, 围绕纳米晶复合玻璃光纤的设计和发展, 简要介绍了玻璃纤芯-玻璃包层光纤、晶体纤芯-玻璃包层光纤以及半导体纤芯-玻璃包层光纤的制备。

1.1 玻璃纤芯-玻璃包层光纤

光子玻璃因其优异的可塑性、低传输损耗和可调光学特性被认为是构建全光纤系统的理想基质材料。起初, 对玻璃光纤的研究主要集中于石英光纤, 主要是由于其出色的机械性能、良好的化学稳定性和热稳定性、以及极低的传输损耗^[14]。然而, 由于石英玻璃较低的激活离子掺杂浓度和较窄的透过窗口, 其光纤器件通常表现出较低的单位长度光学增益并且工作波长被限制在近红外波段^[15]。此外, 非晶态玻璃基质的弱晶体场强导致了激活离子具有较高的非辐射跃迁几率和不佳的光学特性, 特别是在可见光和中红外波段^[16]。

微晶玻璃是一种由均质玻璃相和良好分散的纳米晶相组成的光学增益材料, 结合了纳米晶体强晶体场和玻璃良好成纤能力的优点, 被认为是一种潜在的光纤器件增益介质^[17]。在 1998 年 Tick 首次报道后, 微晶玻璃光纤由于在光纤放大器和激光器领域的潜在应用受到了广泛的关注^[18]。该光纤采用双坩埚法制备而成, 其中将纤芯和包层材料置于两个同轴坩埚中熔化, 然后在适当的黏度下拉制成光纤。然而, 由于对玻璃成纤能力的要求较高, 且制备工艺复杂, 因此只有少部分微晶玻璃光纤可采用该方法制备。

管内熔融法可克服上述限制, 且该方法被证实是一种制备纳米晶复合玻璃光纤的有效方法。1924 年, Taylor 等率先利用该方法制备了金属纤芯-玻璃包层光纤^[19]。在光纤制备过程中, 金属纤芯处于熔融状态, 而玻璃包层处于软化状态。1989 年, Snitzer 等利用该方法制备了稀土掺杂的软玻璃纤芯-石英包层光纤以应用于光纤激光领域^[20]。1995 年, Ballato 等利用该技术将含有高浓度 Tb_2O_3 的混合粉末填充到石英毛细管中直接拉制成光纤以应用于全光纤隔离器^[21]。这种从混合粉末到光纤的一步形成成为新型纳米晶复合玻璃光纤的发展提供了新方向。受此方法的启发, 科研人员对新型光纤材料的制备和性能进行了深入的研究, 例如稀土(Er^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+})或过渡金属(Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+})离子掺杂的微晶玻璃光纤^[22-27], 以及量子点(PbS , CdS)掺杂光纤^[28-29]。量子点掺杂光纤可以被认为是一种特殊的微晶玻璃光纤, 这是由于量子点在玻璃中的形成过程与微晶玻璃的制备类似, 通常是对前驱体玻璃进行热处理获得。表 1 汇总了含有不同纤芯和包层材料的纳米晶复合玻璃光纤。从表中可得, 众多纳米晶复合玻璃光纤已经得到了研究, 包括 Yb^{3+} : SrF_2 纳米晶复合铝酸盐玻璃光纤^[22], Er^{3+} : $\text{NaLuF}_4(\text{Er}^{3+}$: $\text{NaYF}_4)$ 纳米晶复合硼硅酸盐玻璃光纤^[23, 30], Er^{3+} : CaF_2 纳米晶复合硼酸盐玻璃光纤^[31], Cr^{3+} : ZnAl_2O_4 纳米晶复合硅酸盐玻璃光纤^[26], PbS 量子点掺杂硼硅酸盐玻璃光纤^[32]等。这些纳米晶复合玻璃光纤表现出良好的芯包结构, 光纤直径分布在 125~300 μm 之间。在这些微晶玻璃光纤中, 由于激活离子优先进入到强晶体场环境的晶体中, 发光强度和波长可以得到有效的调制。例如, 当 Er^{3+} 进入到低声子能量的 CaF_2 晶体中, 可以观察到增强的上转换发光, 而在高声子能量的前驱体玻璃中几乎探测不到荧光信号。

表 1 含有不同纤芯材料的纳米晶复合玻璃光纤

Table 1 Glass optical fibers doped with nanocrystals containing different core materials

Fiber system	Core composition	Cladding composition	Ref.
Glass core-glass cladding	54Tb ₂ O ₃ -27SiO ₂ -18Al ₂ O ₃ -1Sb ₂ O ₃	Silica glass	[21]
	Al ₂ O ₃ -SrF ₂ -YbF ₃	Silica glass	[22]
	70SiO ₂ -5Al ₂ O ₃ -2AlF ₃ -2Na ₂ O-18NaF ₃ -3Lu ₂ O ₃ -0.5ErF ₃ -2YbF ₃	DURAN® glass (borosilicate glass)	[23]
	39.3SiO ₂ -9.7GeO ₂ -8.5Al ₂ O ₃ -31.1Mg ₂ CO ₃ -17KNO ₃ -2.9TiO ₂ -0.1Cr ₂ O ₃	Silica glass	[25]
	60.9SiO ₂ -16Al ₂ O ₃ -16ZnO-7TiO ₂ -0.1Cr ₂ O ₃	Silica glass	[26]
	64SiO ₂ -23Ga ₂ O ₃ -13Li ₂ O-0.1NiO	Silica glass	[27]
	12SiO ₂ -40B ₂ O ₃ -20K ₂ O-15ZnO-13BaO-0.6CdS-3TmF ₃	Borosilicate glass	[28]
	40B ₂ O ₃ -25SiO ₂ -18Na ₂ O-7NaF-10YF ₃ -2ErF ₃	K9 glass (borosilicate glass)	[30]
	60B ₂ O ₃ -8Bi ₂ O ₃ -32CaF ₂ -1YbF ₃ -0.5ErF ₃	BK7 glass (borosilicate glass)	[31]
	37B ₂ O ₃ -28SiO ₂ -18Na ₂ O-7NaF-10YF ₃ -2ErF ₃ -2HoF ₃	K9 glass (borosilicate glass)	[59]
Crystal core-glass cladding	25SiO ₂ -35B ₂ O ₃ -25Na ₂ O-10ZnO-5BaO-1PbO-1ZnS	K9 glass (borosilicate glass)	[62]
	YAG: Cr ⁴⁺	Silica glass	[36]
	YAG: Er ³⁺	Silica glass	[37]
	YAG: Yb ³⁺	Silica glass	[38]
	YAG: Nd ³⁺	Silica glass	[39]
	MgAl ₂ O ₄	Silica glass	[40]
Semiconductor core-glass cladding	Bi ₁₂ GeO ₂₀	Borosilicate glass	[41]
	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	Borosilicate glass	[42]
	BaO	Silica glass	[43]
	Si	Silica glass	[50]
	Ge	Aluminosilicate glass	[51]
	GaSb	Borosilicate glass	[52]
	Au ₈₀ Sn ₂₀	Tellurate glass	[53]
	Te	Phosphate glass	[55]

光纤中析出纳米晶将会引起光学散射进而增加光纤损耗,严重影响光纤的传输性能。一般而言,纳米晶尺寸(D)分布在几纳米到几十纳米,远小于光波长(λ),且满足条件 $D/\lambda < 0.1$ 。因此,可利用以下瑞利散射模型阐明光传输性能^[33]:

$$T = e^{-\varepsilon L} = e^{-\frac{32mL\pi^4 n^4 a^3}{\rho \lambda_0^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2} \quad (1)$$

其中: ε 表示散射损耗; L 表示光传输路径; ρ 表示密度; m 表示质量; λ_0 表示光在真空中的波长; a 表示晶体半径; n 和 n_0 分别表示晶体和玻璃的折射率。由式(1)可知光传输性能与纳米晶尺寸和晶体/玻璃之间折射率差密切相关。因此,为了降低光纤损耗,纳米晶尺寸应精确控制,以及折射率差应较小。通常情况下,当晶粒尺寸小于 15 nm,分布较窄,且折射率差小于 0.1 时,可以实现具有良好光传输性能的微晶玻璃光纤^[34]。

1.2 晶体纤芯-玻璃包层光纤

将晶体材料与光纤相结合是制备优异光电器件的重要途径。这里,前驱体晶体纤芯在光纤拉制后以玻璃态或晶态形式存在,主要取决于初始纤芯组分。这种晶体纤芯-玻璃包层光纤是对全玻璃光纤系统的补充,其中晶体纤芯由于其较高的熔制温度,

很难用简单的玻璃制备方法(熔融淬冷法)获得。此外,一些晶体可以掺杂较高浓度的激活离子,易制备高增益光纤用于光纤放大器和激光器领域。例如, Tm^{3+} 在 YAG 晶体中的掺杂浓度可高达 15%,远高于商用石英光纤^[35]。使用氧化物晶体纤芯和石英包层制备的光纤可以直接和商用石英光纤熔接,从而构建全光纤系统。2006 年, Huang 等报道了晶体纤芯-玻璃包层光纤,其中将 Cr^{4+} : YAG 晶体插入到石英包层管中形成预制棒^[36]。在 2 050 °C 下,石英包层软化而 Cr^{4+} : YAG 晶体完全熔融。所制备的光纤在 800 nm 激光泵浦下,表现出 1.0~1.6 μm 宽带放大自发辐射光谱,在宽带光纤放大器领域具有潜在的应用。随后,对 YAG 衍生的光纤进行了更加细致的研究,例如 Er^{3+} : YAG, Yb^{3+} : YAG, Nd^{3+} : YAG, 和 Tm^{3+} : YAG^[37-39], 有望应用于非线性光学和高功率光纤激光器。随着 YAG 光纤的发展,一些研究人员利用其他晶体作为纤芯材料来制备光纤以应用于光电领域,结果如表 1 所示。由表可知,多种晶体材料得到了研究且被拉制成光纤,包括 MgAl_2O_4 ^[40], $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ^[41], $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ^[42], BaO ^[43], Al_2O_3 ^[44], Ce^{3+} : Mg_2SiO_4 和 Ce^{3+} : KAlSi_2O_6 ^[45]。这些晶体材料具有较高的熔点,因此需要将拉丝温度设置在 1 900~2 100 °C。

尽管晶体纤芯-玻璃包层光纤得到了广泛的研究,但是在光纤制备过程中芯包层材料的组分稳定性仍然是一项重大挑战。由于较高的控制温度,纤芯和包层之间的元素扩散不可避免。与初始设计的光纤组分相比,所制备的光纤中芯包层材料的组分将发生较大变化。与此同时,与组分相关的热膨胀系数和折射率等热学和光学性能也发生较大改变,导致光纤应力和传输模式产生畸变。例如,对于 YAG 晶体-石英包层光纤,由于在光纤制备过程中 Si 元素从包层扩散到纤芯,使得纤芯中 Si 含量从 0 增加到 62.9%,芯包层折射率差也相应的从 0.48 降低到 0.07^[46]。此外,在光纤制备过程中,高黏度的软化态包层对低黏度的熔融态纤芯产生挤压,这将导致芯包层直径的比例难以控制。例如,在制备 YAG 晶体-石英玻璃光纤时,芯包层直径比例由初始的 3:20 改变为最终的 6.2:125, 22.4:125 以及 32.4:125。为了缓解扩散问题,可根据芯包层组分在二者界面添加一些改性剂。另外,通过仔细调整光纤控制温度和速度可以调控芯包层直径比例。

1.3 半导体纤芯-玻璃包层光纤

在上述光电功能光纤研究的基础上,一些科研人员将非晶态或晶态半导体材料与玻璃组成光纤预制棒拉制成光纤,有望应用于非线性光学、光开关、光电检测和热电转换等领域^[47]。高压化学气相沉积法被证实是一种制备半导体纤芯-玻璃包层光纤的有效方法,并且多种半导体材料,如 Si, Ge 和 PbTe,易于沉积到石英毛细管或微结构光纤中^[48-49]。但是,由于其较低的沉积速率,很难制备较长的光纤。如上所述,管内熔融法是一种通用且简单的光纤制备方法,且可拉制出较长的光纤。2008 年, Ballato 等利用该方法对半导体纤芯-玻璃包层光纤进行了探究,其中半导体 Si 作为纤芯,石英玻璃作为包层。所制备的光纤表现出良好的非线性效应,且传输波长拓展到中红外波段^[50]。在此基础上,人们对更多的半导体材料进行了深入的研究,包括 Ge, III-V 和 II-VI 族合金,以及其他晶体化合物^[51-53],结果如表 1 所示。对于一些高熔点的半导体材料(Si 和 Ge),优先选择具有较高软化温度的石英或硅酸盐玻璃作为包层^[54]。对于其他低熔点半导体材料(InSb, Te, Se),具有低软化温度的磷酸盐玻璃可作为合适的包层^[55]。尽管在光纤制备过程中由于元素扩散导致纤芯以多晶形式存在,但是这些半导体纤芯-玻璃包层光纤为非线性器件的研究提供了新思路。

近几年,激光诱导析晶方法在制备单晶半导体光纤方面受到广泛关注。通过精确控制激光功率和辐照时间,可以调节纤芯组分和晶化程度。例如,通过结合管内熔融法和激光诱导析晶方法,制备出低传输损耗的 SiGe 半导体纤芯-石英玻璃包层光纤^[56]。在激光热处理过程中,通过控制激光功率和移动速率,可有效调节纳米晶成核和生长过程,最终获得长 7 cm、组分均匀的 SiGe 单晶光纤。此外,该方法可用于制备梯度组分结构,例如复合光栅,通过周期性打开/关闭 CO₂ 激光束,获得了具有 40 μm 周期结构的富锗区域和富硅区域。这些工作表明激光诱导析晶方法可作为一种有效手段来调控光纤微结构和元素分布,从而进一步控制光学特性。Healy 等利用该方法制备了硅半导体纤芯-石英玻璃包层光纤,通过精确控制激光功率,最终获得了 1.8 cm 长的高质量单晶硅半导体光纤,其最低传输损耗为~2 dB/cm@1.55 μm 和 1 dB/cm@2 μm^[57]。

此外,通过利用管内熔融法和氧化还原反应,成功制备了数米长的单晶硅光纤^[58]。该光纤预制棒由一段铝线和石英包层管组成,并在 2 200 °C 条件下拉制而成。光纤拉制过程中,发生了反应 $4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$,促使铝纤芯转化为硅半导体纤芯。这一机理也适用于其他还原性纤芯材料,例如 Ti 和 Ca,由于其较强的还原能力,可将 SiO₂ 还原为 Si。

2 纳米晶复合玻璃光纤的应用

随着科技发展和人类日常生活日益增长的需求,目前的光纤性能已无法满足要求,因此开发新型功能的光纤材料将成为必然趋势。微晶玻璃、单晶和半导体材料,以其优异的光学和电学特性,在光电子器件领域受到了广泛关注。在本节中,以光电功能为重点,我们介绍了玻璃纤芯-玻璃包层光纤、晶体纤芯-玻璃包层光纤和半导体纤芯-玻璃包层光纤的潜在应用。

2.1 玻璃纤芯-玻璃包层光纤

如 1.1 部分所述,微晶玻璃结合了玻璃和晶体二者的优势,可为激活离子提供合适的配位环境,进而显著改善其发光效率。使用管内熔融法拉制光纤,可以通过控制晶粒尺寸和分布,制备出高透过率和低散射损耗的微晶玻璃光纤。稀土掺杂的氟氧化物微晶玻璃光纤,具有氧化物玻璃良好的机械强度和化学稳定性以及氟化物晶体较低的声子能量,被认为是光纤激光优异的增益介质。例如,利用管

内熔融法制备了 Er^{3+} 掺杂的氟氧化物玻璃光纤，在 470~500 °C 热处理 5 h 后，光纤中可控析出 NaYF_4 晶体^[30]。所制备的微晶玻璃光纤中观察到增强的 2.7 μm 中红外发光，相反，由于氧化物玻璃较高的声子能量，在前驱体光纤中探测不到中红外发光。在微晶玻璃光纤中引入 Ho^{3+} 后，由于 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 之间有效的能量传递，使得 2.7 μm 发射得到了进一步增强并且发光范围由 2.6~2.82 μm 拓展到 2.6~2.95 μm ，表明该微晶玻璃光纤在可调谐中红外光纤激光器领域具有广阔的应用前景^[59]。此外，Dong 等制备了含有 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{KYF}_4$ 纳米晶的微晶玻璃光纤并实现了增强的 1.55 μm 激光输出^[60]。与前驱体玻璃光纤相比，由于稀土离子进入到低声子能量的 KYF_4 纳米晶中，微晶玻璃光纤中的激光斜率效率从 8.9% 提高到 11.8%。通过采用线性短腔结构，实现

了线宽为 7.4 kHz、相对强度噪声为 $-148.8 \text{ dB Hz}^{-1}$ 的单纵模激光输出，结果如图 1 所示。对于应用于光通信系统的光纤放大器，过渡金属离子掺杂的微晶玻璃光纤可产生宽带发光，覆盖整个通信窗口，被认为是理想的增益介质。然而，过渡金属离子只有在适当的配位环境下才能产生高效发光，而在非晶玻璃基质中难以实现。因此，需要选择合适的玻璃组分。Yu 等制备了含有 LiTaO_3 和 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 纳米晶的 Ni^{2+} 掺杂微晶玻璃光纤，其中 Ni^{2+} 处于八面体配位^[61]。所制备的微晶玻璃光纤可以很好地与商用石英光纤进行熔接，通过优化热处理工艺，光纤传输损耗进一步减小，并在 1 300 nm 处实现了 1.4 dB 的光增益。该微晶玻璃光纤可产生半高宽为 400 nm 的超宽带近红外发射，在下一代大容量信息传输系统中具有潜在的应用。

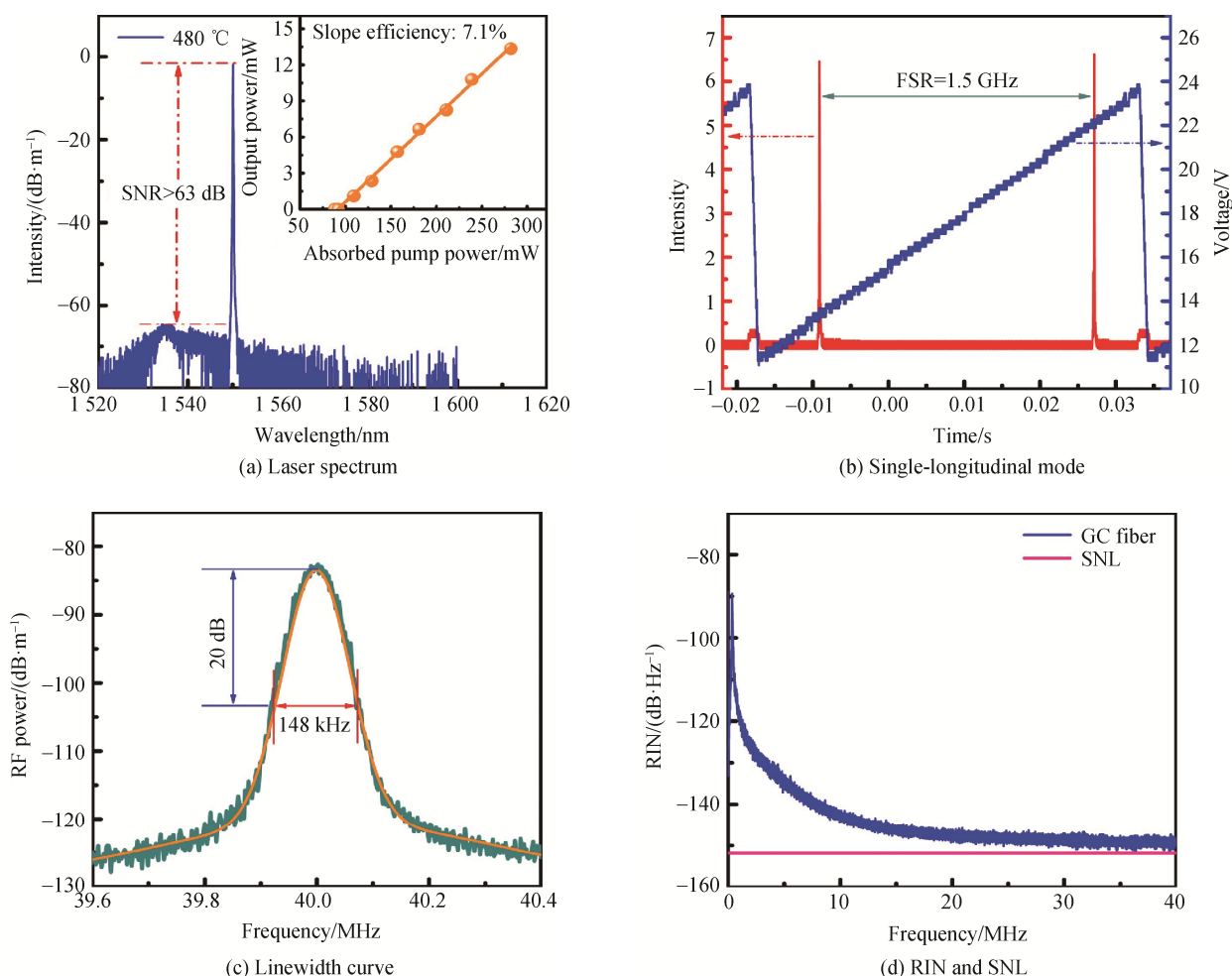


图 1 微晶玻璃光纤单纵模激光性能

Fig. 1 Single-longitudinal mode laser properties of the glass-ceramic fiber

量子点掺杂材料由于其可调谐的发射波段而被广泛研究。同时，量子点具有噪声指数低、饱和功率高、荧光带宽宽等优点，有望制备成光纤实现高

光学增益。在不同的半导体量子点中，PbS 量子点具有较大的激子玻尔半径和几乎等效的电子与空穴有效质量，可获得较强的量子限域效应。起初，PbS

量子点掺杂玻璃光纤是在玻璃软化温度附近制备, 远高于晶化温度。由于在光纤拉制过程中量子点快速且不可控生长, 量子点尺寸极易超过激子玻尔半径, 使得光纤变黑失透, 导致光纤较高的传输损耗和荧光猝灭。最近, Dong 等采用管内熔融法和热处理工艺成功制备了透明的 PbS 量子点掺杂玻璃光纤^[62]。所得光纤表现出良好的芯包结构, 光纤中析出的 PbS 量子点尺寸分布在 1-5 nm 之间。通过调控 PbS 量子点尺寸和分布, 在玻璃光纤中实现了 1 000~1 700 nm 的宽带可调谐近红外发射。然而, 由于纤芯和包层玻璃之间较大的热膨胀系数差, 纤芯中积累了应力, 引起较大的光纤传输损耗。在对纤芯和包层玻璃的组分优化后, 热膨胀系数仅相差 $1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 光纤传输损耗随之降低一半。在 808 nm 激光激发下, PbS 量子点掺杂玻璃光纤中观察到了宽带可调的近红外发射, 半高宽约 400 nm, 表明该微晶玻璃光纤有望应用于光纤放大器和可调谐光纤激光器。

掺有非线性功能纳米晶的光纤在频率转换方面具有应用前景, 其中 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体因其突出的介电和二阶非线性光学特性引起了广泛的关注。在脉冲激光激发下, 含有 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 纳米晶的微晶玻璃光纤可以产生接近单色的可见光发射, 且频率转换的发生与入射波长无关。Fang 等采用管内熔融法制备了含有 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 纳米晶的透明微晶玻璃光纤, 晶体尺寸分布为 1~6 nm 之间。所制备的光纤具有良好的波导结构, 纤芯和包层直径分别为 8.5 μm 和 125.1 μm 。在功率为 100 mW、波长为 1 030 nm 的飞秒激光泵浦下, 微晶玻璃光纤中探测到明显的 515 nm 绿光发射^[63], 频率转换效率为 1.2%。这一结果表明该微晶玻璃光纤在激光频率转换方面具有潜在的应用。

2.2 晶体纤芯-玻璃包层光纤

近十年来, 不同的晶体前驱体纤芯被制备成新型功能光纤材料。YAG 晶体由于具有高稀土离子掺杂浓度、优异的机械性能、高导热系数和高受激布里渊散射阈值而备受关注。在光纤拉制过程中, YAG 晶体将转化为非晶态钇铝硅酸盐纤芯。这些优异性能使得 YAG 衍生的玻璃光纤在高功率光纤激光系统中具有巨大的应用前景。截至目前, 已经制备了含有不同稀土离子(如 Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} 和 Tm^{3+})掺杂的 YAG 晶体纤芯光纤, 并详细研究了其相应的激光性能。Zheng 等采用改进的管内熔融法制备了 Nd^{3+} : YAG 晶体纤芯玻璃光纤, 其中直径为 1.5 mm

的球形颗粒和尺寸为 $\phi 0.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆柱形颗粒作为前驱体纤芯^[66]。在光纤制备过程中, 前驱体纤芯依次加入到石英包层管内, 并且只有当前一个纤芯消耗完才能添加另外的纤芯。所得光纤在 808 nm 激光泵浦下, 实现了 1 062 nm 激光输出。与传统的管内熔融法相比, 在用这种改良的方法制备的光纤中, 硅元素从包层向纤芯的扩散明显减少, 从 73.76%(质量分数)下降到 45.08%, 同时激光斜率效率从 28%提高到 35%。此外, 包有铝箔的 Er^{3+} : YAG 晶体棒作为纤芯和石英玻璃管组成预制棒被拉制成光纤^[67]。使用铝箔的目的是为了增加纤芯中 Al_2O_3 含量, 这不仅有助于降低 Brillouin 增益系数, 而且有利于提高稀土离子掺杂浓度。所得光纤在 1 310 nm 处的传输损耗为 0.25 dB/m, 并实现了高性能的 1 550 nm 激光输出, 斜率效率为 38.2%。随后, Zhang 等制备了 Tm^{3+} : YAG 纤芯玻璃光纤, Tm^{3+} 掺杂浓度高达 15%, 这远高于多组分硅酸盐玻璃(7%)^[68]。在自制的瓦级 1 568 nm 光纤激光激发下, 实现了 1 950 nm 激光发射, 激光阈值为 215 mW, 斜率效率为 12.8%。

单频光纤激光器因其长相干长度、窄线宽等特点, 在高分辨传感、非线性频率转换和量子密钥分布等方面得到了广泛的研究。分布式 Prague 反射结构是一种实现单频光纤激光的高效、紧凑且稳定的装置。该装置需要有限的腔长来实现 2 个相邻纵模之间较大的频率间隔。因此, 需要高掺杂浓度的增益光纤来获得高的光学增益。Liu 等制备了掺杂 10%(摩尔分数) Yb^{3+} 的 Yb^{3+} : YAG 纤芯玻璃光纤, 增益系数为 1.7 dB cm^{-1} ^[69]。在 976 nm 激光激发下, 在 14 mm 长的增益光纤中获得了 1 064.1 nm 的单频激光输出, 斜率效率为 18.5%, 光学信噪比为 80 dB。

晶体纤芯-玻璃包层光纤也可在温度传感领域得到广泛应用。反射光谱依赖于温度, 因此光纤 Prague 光栅可作为温度传感器。通常情况下, 光栅通过相干场模式刻蚀引入到光纤中, 引起轴向折射率发生周期性变化。光栅的最高工作温度由光纤材料的软化温度决定。由于含有高浓度 Si 或 Al 光纤的软化温度可高达 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 因此这类光纤有望应用于高温传感器。Elsmann 等制备了蓝宝石纤芯玻璃光纤, 其中铝含量为 49.4%^[44]。使用 400 nm 飞秒激光和双光束相位掩膜干涉仪, 将光纤 Prague 光栅刻入光纤中。在加热过程中, 反射信号光谱随温度的升高发生红移。与石英光纤相比, 该光纤光栅具有更高的光栅反射率和更好的高温工作稳定性。特

别的, 该光纤光栅可以在 950 °C 条件下稳定工作 24 h, 使其在高温传感领域得到应用。

2.3 半导体纤芯-玻璃包层光纤

由半导体纤芯和玻璃包层组成的光纤可以产生新颖的功能。非线性效应是其主要特性之一, 并且与泵浦功率和传输距离密切相关。因此, 优先考虑具有较长长度的半导体材料, 而这受到了晶体生长技术中高成本和复杂制备工艺的限制。如上所述, 管内熔融法可制备较长长度的半导体纤芯玻璃光纤, 从而同时满足高泵浦功率和长传输路径。此外, 与块状晶体相比, 光纤具有优异的散热性能, 这使其具有出色的热稳定性和高功率工作稳定性。以往的研究主要集中在一元半导体材料的光电特性上, 如 Si 和 Ge。Huang 等利用管内熔融法制备了 Si 半导体纤芯光纤, 并研究了其在 1 550 nm 处的光探测特性^[70]。该光纤的探测能力归因于内部光发射, 在 0.45 V 反向偏压下, 器件的响应特性为 0.225 mA/W。另外, Sui 等研究了 Ge 半导体纤芯光纤的光电特性, 结果发现光纤中存在非欧姆的电压-电流关系^[71]。通过构建三根平行排布的光纤阵列, 实现了对 1 550 nm 脉冲激光的低噪声和高速光电响应。由于在中红外区域(2~20 μm)具有优异的透过性能, 因此 Ge 半导体纤芯光纤在中红外光电探测器件中具有较大的应用潜力。

光纤拉制技术和半导体材料的发展为其他复合半导体光纤器件的制备提供了良好的条件。Tang 等

制备了 Sb₂Se₃ 半导体纤芯光纤, 将光线两端镀上银电极和外部电路连接, 可研究其光电性能^[72]。在 808 nm 激光辐照下, 与黑暗条件相比, 该光纤的电导率显著增加。此外, 该光纤对温度也十分敏感, 当光纤从 25 °C 加热到 195 °C 时, 其电导率提升了 4 个数量级。这些结果表明, Sb₂Se₃ 半导体纤芯光纤在光电探测器、光开关和温度传感等方面具有潜在的应用。另外, 在 Se_{0.8}Te_{0.2} 和 GeSe 半导体纤芯光纤中也观察到了类似的光电特性^[73–74]。随后, Huang 等制备了 Se_{0.5}Te_{0.5} 半导体纤芯光纤, 并研究了电导率与施加应力之间的关系^[75]。结果表明, 在施加应力前后, 光纤的电导率存在显著差异, 表明该光纤有望应用于压力传感领域。

热电材料能够将废热转化为电能用于发电, 或将电能转换为热能用于制冷。人们期望将这些半导体材料集成到玻璃光纤中, 以实现新颖的性能。管内熔融法可用于多种热电材料的光纤制备, 如 Bi₂Te₃、SnSe、In₄Se₃ 和 SiGe。Zhang 等制备了柔性、超长、机械性能稳定的 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 和 n 型 Bi₂Se₃ 热电光纤^[76]。这些光纤纤芯在结构上是晶态的, 并能保持原块体材料的高热电性能。通过将两种类型的热电器件分别覆盖在杯体及管状物表面, 可提供 mW cm⁻² 量级的输出功率密度, 这些结果可与已报道的可穿戴热电器件的最高值相媲美。表 2 总结了详细的纤芯和包层组分以及这些光纤潜在的应用。

表 2 具有不同应用的纳米晶复合玻璃光纤

Table 2 Glass optical fibers doped with nanocrystals for different applications

Fiber system	Core composition	Cladding composition	Application	Ref.
Glass core-glass cladding	37B ₂ O ₃ -18SiO ₂ -20K ₂ O-15ZnO-10YF ₃ -1ErF ₃ -1YbF ₃	Borosilicate glass	Fiber laser	[60]
	Li ₂ O-Ta ₂ O ₅ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -NiO	Silica glass	Fiber amplifier	[61]
	45SiO ₂ -5Al ₂ O ₃ -35BaO-15TiO ₂	Silica glass	Fiber laser	[63]
	23.75Al ₂ O ₃ -71.25SrF ₂ -5YbF ₃	Silica glass	Fiber laser	[64]
	50Li ₂ O-50Al ₂ O	Silica glass	Strain sensing	[65]
Crystal core-glass cladding	YAG: Tm ³⁺	Silica glass	Fiber laser	[35]
	Al ₂ O ₃	Silica glass	Temperature sensing	[44]
	YAG: Nd ³⁺	Silica glass	Fiber laser	[66]
	YAG: Er ³⁺	Silica glass	Fiber laser	[67]
	YAG: Yb ³⁺	Silica glass	Fiber laser	[69]
Semiconductor core-glass cladding	GeO ₂ : SiO ₂ -Au	Silica glass	Nonlinear optics	[54]
	Si	Silica glass	Photodetection	[70]
	Ge	Borosilicate glass	Photodetection	[71]
	Sb ₂ Se ₃	Phosphate glass	Photodetection	[72]
	Se _{0.8} Te _{0.2}	Phosphate glass	Optical switch	[73]
	GeSe	Borosilicate glass	Thermoelectric conversion	[74]
	Se _{0.5} Te _{0.5}	Phosphate glass	Stress sensing	[75]
	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ /Bi ₂ Se ₃	Borosilicate glass	Thermoelectric conversion	[76]

3 结论与展望

综上所述,详细报道了玻璃纤芯-玻璃包层光纤,晶体纤芯-玻璃包层光纤,以及半导体纤芯-玻璃包层光纤的制备和发展,以及这些光纤在光通信、传感、高功率激光和非线性光学等方面的潜在应用。当纤芯和包层材料的热学和光学性能匹配良好的情况下,管内熔融法可将多种功能材料制备成光纤。对于玻璃纤芯-玻璃包层光纤,经过适当热处理后,光纤纤芯中会可控析出纳米晶体,这将使光纤激光器、光纤放大器和其他光电设备的性能得到显著提升。对于晶体纤芯-玻璃包层光纤,如YAG晶体衍生的光纤,纤芯中具有较高的Al和Y含量,可显著提高活性离子的掺杂浓度,有利于构建高功率光纤激光系统。此外,在光纤中引入其他晶体可产生新型功能,如光纤传感和布里渊散射。基于半导体材料优异的非线性效应,超长和机械性能稳定的半导体纤芯-玻璃包层光纤在光电探测、应力传感和热电转换等领域具有重要的应用价值。尽管纳米晶复合玻璃光纤在制备和应用方面取得了重要进展,但仍存在一些问题有待解决。在未来研究中,需要在以下方面进行进一步探索:

1) 光纤损耗需要进一步改善。由于纳米晶复合玻璃光纤是采用管内熔融法制备而成,将会产生芯包层组分不匹配以及界面不规则等问题,在加热或冷却过程中会产生微小裂痕,导致严重的光学散射。此外,纤芯中析出的纳米晶和引入的杂质也会引起光散射,对光纤损耗产生负面影响。因此,为了减小散射损耗,应精确匹配纤芯和包层组分,进行原料提纯,避免在光纤拉制过程中引入杂质,以及在后续热处理过程中仔细调控纳米晶尺寸和分布。

2) 光纤结构有待进一步发展。目前,大多数光纤主要由简单的芯包层结构构成,这无疑限制了对光纤结构与光电性能之间关系的研究。因此,应该探索多结构光纤,如光子晶体光纤、多芯光纤、大模场光纤和双包层光纤,这会发现目前复合光纤中没有观察到的有趣现象。

3) 单根光纤中实现功能多样性需要进一步探索。目前纳米晶复合玻璃光纤器件仅包含一种材料,功能有限,阻碍了其在不同领域的广泛应用。从功能材料和光纤结构的角度出发,期望将多种功能材料集成到合适的光纤结构中,进而实现光纤系统的多功能性。

4) 纳米晶复合玻璃光纤与商用光纤的熔接方法有待进一步研究。对于一些复合光纤,如微晶玻

璃光纤和半导体纤芯光纤,其热学性能与商用光纤差异较大,导致了他们之间较难熔接。此外,纳米晶复合玻璃光纤和商用光纤之间不同的纤芯直径或传输模式也会导致较大的熔接损耗。因此,为了获得紧凑和稳定的光纤系统并应用于实际,需要进一步优化熔接方法。

参考文献:

- [1] REIN M, FAVROD V D, HOU C, et al. Diode fibres for fabric-based optical communications[J]. *Nature*, 2018, 560(7717): 214–218.
- [2] GLADYSHEV A V, KOSOLAPOV A F, KOLYADIN A N, et al. Mid-IR hollow-core silica fibre Raman lasers[J]. *Quantum Electron*, 2017, 47(12): 1078.
- [3] ZHOU M, GUO J, YANG C. Ratiometric fluorescence sensor for Fe^{3+} ions detection based on quantum dot-doped hydrogel optical fiber[J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2018, 264: 52–58.
- [4] LIU Y, LIU X, WANG W, et al. Intense 2.7 μm mid-infrared emission of Er^{3+} in oxyfluoride glass ceramic containing NaYF_4 nanocrystals[J]. *Mater Res Bull*, 2016, 76: 305–310.
- [5] FENG G, ZHOU S, BAO J, et al. Transparent Ni^{2+} -doped lithium aluminosilicate glass-ceramics with broadband infrared luminescence [J]. *J Alloys Compd*, 2008, 457(1-2): 506–509.
- [6] IKESUE A, AUNG Y L. Synthesis of Yb: YAG ceramics without sintering additives and their performance[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(1): 26–30.
- [7] SANINA V V, SUBBOTIN K A, LIS D A, et al. Spectroscopic Characteristics of Cr: Mg_2SiO_4 Laser Crystals Grown from Non-Stoichiometric Melts [C]//ICLO, St. Petersburg, Russia, 2018: 44–44.
- [8] BAE J, KIM H, ZHANG X M, et al. Si nanowire metal-insulator-semiconductor photodetectors as efficient light harvesters[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(9): 095502.
- [9] DAYEH S A, PICRAUX S. Direct observation of nanoscale size effects in Ge semiconductor nanowire growth[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(10): 4032–4039.
- [10] ABRAMOV A N, BUBNOV M M, GURYANOV A, et al. Fabrication of active fluoroaluminosilicate fibers for high-power fiber lasers[J]. *Inorg Mater*, 2018, 54(3): 271–275.
- [11] JACKSON S D. Towards high-power mid-infrared emission from a fibre laser[J]. *Nat Photon*, 2012, 6(7): 423–431.
- [12] 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.
- [13] BALLATO J, PEACOCK A C. Perspective: Molten core optical fiber fabrication—a route to new materials and applications[J]. *APL Photon*, 2018, 3(12): 120903.
- [14] BENSALD N, BENBAHOUCHE S, ROUMILI F, et al. Influence of the normal load of scratching on cracking and mechanical strength of soda-lime-silica glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 483: 65–69.
- [15] LOU F, KUAN P-W, ZHANG L, et al. 2 μm laser properties of Tm^{3+} -doped large core sol-gel silica fiber[J]. *Opt Mater Express*, 2014, 4: 1267–1275.
- [16] KANG S, SONG X, HUANG X, et al. Enhanced emission and spectroscopic properties in oxyfluoride glass ceramics containing LaOF : Er^{3+} nanocrystals[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(7): 2351–2359.

- [17] CHEN Z, WANG W, KANG S, et al. Tailorable upconversion white light emission from Pr^{3+} single-doped glass ceramics via simultaneous dual-lasers excitation[J]. *Adv Opt Mater*, 2018, 6(4): 1700787.
- [18] TICK P. Are low-loss glass-ceramic optical waveguides possible?[J]. *Opt Lett*, 1998, 23(24): 1904–1905.
- [19] Taylor G F. A method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses[J]. *Phys Rev*, 1924, 23: 655–660.
- [20] Snitzer E, Tumminelli R. SiO_2 -clad fibers with selectively volatilized soft-glass cores[J]. *Opt Lett*, 1989, 14: 757–759.
- [21] BALLATO J, SNITZER E. Fabrication of fibers with high rare-earth concentrations for Faraday isolator applications[J]. *Appl Opt*, 1995, 34(30): 6848–6854.
- [22] CAVILLON M, FAUGAS B, ZHAO J, et al. Investigation of the structural environment and chemical bonding of fluorine in Yb-doped fluorosilicate glass optical fibres[J]. *J Chem Thermodyn*, 2019, 128: 119–126.
- [23] GORNI G, VELAZQUEZ J J, KOCHANOWICZ M, et al. Tunable upconversion emission in NaLuF_4 -glass-ceramic fibers doped with Er^{3+} and Yb^{3+} [J]. *RSC Adv*, 2019, 9(54): 31699–31707.
- [24] SAMSON B N, TICK P A, BORRELLI N F. Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier[J]. *Opt Lett*, 2001, 26(3): 145–147.
- [25] CHEN J, SHI Z, ZHOU S, et al. Local chemistry engineering in doped photonic glass for optical pulse generation[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 76: 1801413.
- [26] FANG Z, ZHENG S, PENG W, et al. Fabrication and characterization of glass-ceramic fiber-containing Cr^{3+} -doped ZnAl_2O_4 nanocrystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(9): 2772–2775.
- [27] FANG Z, ZHENG S, PENG W, et al. Ni^{2+} doped glass ceramic fiber fabricated by melt-in-tube method and successive heat treatment[J]. *Opt Express*, 2015, 23(22): 28258–28263.
- [28] PENG Z, HUANG X, MA Z, et al. Surface modification and fabrication of white-light-emitting $\text{Tm}^{3+}/\text{CdS}$ quantum dots co-doped glass fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(10): 5818–5827.
- [29] BHARDWAJ A, HREIBI A, LIU C, Heo, et al. PbS quantum dots doped glass fibers for optical applications[C]//Conference on Lasers and Electro-Optics, United States of America, 2012: CTh1G. 1.
- [30] KANG S, FANG Z, HUANG X, et al. Precisely controllable fabrication of Er^{3+} -doped glass ceramic fibers: novel mid-infrared fiber laser materials[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(18): 4549–4556.
- [31] PENG W, FANG Z, MA Z, et al. Enhanced upconversion emission in crystallization-controllable glass-ceramic fiber containing Yb^{3+} - Er^{3+} codoped CaF_2 nanocrystals[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(40): 405203.
- [32] HUANG X, FANG Z, PENG Z, et al. Formation, element-migration and broadband luminescence in quantum dot-doped glass fibers[J]. *Opt Express*, 2017, 25(17): 19691–19700.
- [33] OUYANG T, KANG S, ZHANG Z, et al. Microlaser output from rare-Earth ion-doped nanocrystal-in-glass microcavities[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1900197.
- [34] LIU X, ZHOU J, ZHOU S, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. *Prog Mater Sci*, 2018, 97: 38–96.
- [35] ZHANG Y, QIAN G, XIAO X, et al. The preparation of yttrium aluminosilicate (YAS) glass fiber with heavy doping of Tm^{3+} from polycrystalline YAG ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(10): 4627–4633.
- [36] HUANG Y C, LU Y K, CHEN J C, et al. Broadband emission from Cr-doped fibers fabricated by drawing tower[J]. *Opt Express*, 2006, 14(19): 8492–8497.
- [37] BALLATO J, HAWKINS T, FOY P, et al. On the fabrication of all-glass optical fibers from crystals[J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(5): 053110.
- [38] XIE Y Y, LIU Z J, CONG Z H, et al. All-fiber-integrated Yb: YAG-derived silica fiber laser generating 6 W output power[J]. *Opt Express*, 2019, 27(3): 3791–3798.
- [39] ZHANG Y M, QIAN G Q, XIAO X S, et al. A yttrium aluminosilicate glass fiber with graded refractive index fabricated by melt-in-tube method[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(4): 1616–1622.
- [40] MANGOGNIA A, KUCERA C, GUERRIER J, et al. Spinel-derived single mode optical fiber[J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3(4): 511–518.
- [41] BALLATO J, MCMILLEN C, HAWKINS T, et al. Reactive molten core fabrication of glass-clad amorphous and crystalline oxide optical fibers[J]. *Opt Mater Express*, 2012, 2(2): 153–160.
- [42] FAUGAS B, HAWKINS T, KUCERA C, et al. Molten core fabrication of bismuth germanium oxide $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystalline core fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 4340–4349.
- [43] DRAGIC P, KUCERA C, FURTICK J, et al. Brillouin spectroscopy of a novel baria-doped silica glass optical fiber[J]. *Opt Express*, 2013, 21(9): 10924–10941.
- [44] ELSMANN T, LORENZ A, YAZD N S, et al. High temperature sensing with fiber Bragg gratings in sapphire-derived all-glass optical fibers[J]. *Opt Express*, 2014, 22(22): 26825–26833.
- [45] LIU C N, HUANG Y C, HUANG P L, et al. Broadband Ce/Cr-doped crystal fibers for high axial resolution OCT light source[J]. *Opt Express*, 2015, 23(23): 29723–29728.
- [46] ZHANG Y M, SUN Y, WEN J X, et al. Investigation on the formation and regulation of yttrium aluminosilicate fiber driven by spontaneous element migration[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(15): 19182–19188.
- [47] MORRIS S, HAWKINS T, FOY P, et al. Cladding glass development for semiconductor core optical fibers[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2012, 3(2): 144–153.
- [48] HEALY N, MAILIS S, BULGAKOVA N M, et al. Extreme electronic bandgap modification in laser-crystallized silicon optical fibres[J]. *Nat Mater*, 2014, 13(12): 1122–1127.
- [49] JI X Y, PAGE R L, CHAUDHURI S, et al. Single crystal germanium core optoelectronic fibers[J]. *Adv Opt Mater*, 2017, 5(1): 1600592.
- [50] BALLATO J, HAWKINS T, FOY P, et al. Silicon optical fiber[J]. *Opt Express*, 2008, 16(23): 18675–18683.
- [51] BALLATO J, HAWKINS T, FOY P, et al. Glass-clad single-crystal germanium optical fiber[J]. *Opt Express*, 2009, 17(10): 8029–8035.
- [52] SONG S, HEALY N, SVENDSEN S, et al. Crystalline GaSb-core optical fibers with room-temperature photoluminescence[J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(6): 1435–1440.
- [53] STRUTYNSKI C, DESEVEDAVY F, LEMIÈRE A, et al. Tellurite-based core-clad dual-electrodes composite fibers[J]. *Opt Mater Express*, 2017, 7(5): 1503–1508.
- [54] TYAGI H K, LEE H W, UEBEL P, et al. Plasmon resonances on gold nanowires directly drawn in a step-index fiber[J]. *Opt Lett*, 2010, 35(15): 2573–2575.
- [55] TANG G W, QIAN Q, WEN X, et al. Phosphate glass-clad tellurium semiconductor core optical fibers[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 633: 1–4.
- [56] COUCHERON D A, FOKINE M, PATIL N, et al. Laser recrystallization and inscription of compositional microstructures in

- crystalline SiGe-core fibres[J]. Nat Commun, 2016, 7(1): 1–9.
- [57] HEALY N, FOKINE M, FRANZ Y, et al. CO₂ laser-induced directional recrystallization to produce single crystal silicon-core optical fibers with low loss[J]. Adv Opt Mater, 2016, 4(7): 1004–1008.
- [58] HOU C, JIA X T, WEI L, et al. Crystalline silicon core fibres from aluminium core preforms[J]. Nat Commun, 2015, 6(1): 1–6.
- [59] KANG S L, YU H, OUYANG T C, et al. Novel Er³⁺/Ho³⁺-codoped glass-ceramic fibers for broadband tunable mid-infrared fiber lasers[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 10(19): 3956–3967.
- [60] KANG S L, HUANG Z P, LIN W, et al. Enhanced single-mode fiber laser emission by nano-crystallization of oxyfluoride glass-ceramic cores[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(17): 5155–5162.
- [61] YU Y Z, FANG Z J, MA C S, et al. Mesoscale engineering of photonic glass for tunable luminescence[J]. NPG Asia Mater, 2016, 8(10): e318.
- [62] HUANG X J, FANG Z J, KANG S L, 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.
- [63] FANG Z J, XIAO X S, WANG X, et al. Glass-ceramic optical fiber containing Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals for frequency conversion of lasers [J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 1–8.
- [64] YU N, CAVILLON M, KUCERA C, et al. Less than 1% quantum defect fiber lasers via ytterbium-doped multicomponent fluorosilicate optical fiber[J]. Opt Lett, 2018, 43(13): 3096–3099.
- [65] DRAGIC P, RYAN C, KUCERA C, et al. Single-and few-moded lithium aluminosilicate optical fiber for athermal Brillouin strain sensing[J]. Opt Lett, 2015, 40(21): 5030–5033.
- [66] ZHENG S P, LI J, YU C L, et al. Preparation and characterizations of Nd: YAG ceramic derived silica fibers drawn by post-feeding molten core approach[J]. Opt Express, 2016, 24(21): 24248–24254.
- [67] TUGGLE M, KUCERA C, HAWKINS T, et al. Novel reactive molten core fabrication employing *in-situ* metal oxidation: Erbium-doped intrinsically low Brillouin scattering optical fiber[J]. Opt Mater X, 2019, 1: 100009.
- [68] LEE Y W, CHO C H, TSEN H W, et al. Tm³⁺-doped silicate fiber amplifier with gain per unit length of 3.17 dB/cm[C]//Advanced Solid State Lasers, Shanghai, China, 2014: AW3A.3.
- [69] LIU Z J, XIE Y Y, CONG Z H, et al. 110 mW single-frequency Yb: YAG crystal-derived silica fiber laser at 1064 nm[J]. Opt Lett, 2019, 44(17): 4307–4310.
- [70] HUANG Y P, WANG L A. In-line silicon Schottky photodetectors on silicon cored fibers working in 1550 nm wavelength regimes[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106: 191106.
- [71] SUI K, FENG X, HOU Y, et al. Glass-clad semiconductor germanium fiber for high-speed photodetecting applications[J]. Opt Mater Express, 2017, 7(4): 1211–1219.
- [72] TANG G, LIU W, QIAN Q, et al. Antimony selenide core fibers[J]. J Alloys Compd, 2017, 694: 497–501.
- [73] TANG G, QIAN Q, WEN X, et al. Reactive molten core fabrication of glass-clad Se_{0.8}Te_{0.2} semiconductor core optical fibers[J]. Opt Express, 2015, 23(18): 23624–23633.
- [74] LIU Y, SUN M, TANG G, et al. Multifunctional GeSe core fibers[J]. Mater Lett, 2019, 247: 193–196.
- [75] HUANG K, TANG G, LUO Q, et al. SeTe alloy semiconductor core optical fibers[J]. Mater Res Bull, 2018, 100: 382–385.
- [76] ZHANG T, LI K, ZHANG J, et al. High-performance, flexible, and ultralong crystalline thermoelectric fibers[J]. Nano Energy, 2017, 41: 35–42.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



康世亮, 宁波大学高等技术研究院讲师。2020 年于华南理工大学获得博士学位, 主要从事光功能玻璃和光纤器件研究。



董国平, 华南理工大学材料科学与工程学院教授, 博士研究生导师。主要研究方向为光功能玻璃、光纤与器件, 对新型光功能材料的设计、合成、理论计算与光学特性等也具有系统的研究。