

镍离子激活超宽带近红外发光微晶玻璃研究进展

高志刚¹, 赵 瑞¹, 肖 静¹, 崔鲁贵², 王 慈², 钱 森³, 任 晶²(1. 泰山学院物理与电子工程学院, 山东 泰安 271021; 2. 哈尔滨工程大学物理与光电工程学院, 哈尔滨 150001;
3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘 要: 处在六配位八面体晶体场的过渡金属镍离子(Ni^{2+})具有超宽带近红外发光特性, 其荧光半高宽是传统稀土离子(如 Pr^{3+} 、 Er^{3+})的 6~8 倍。 Ni^{2+} 激活的近红外增益材料有望应用于宽带光放大器和可调谐激光器, 引发了中国内外广泛关注。 Ni^{2+} 掺杂晶体具有极高的发光效率, 但晶体存在制备工艺复杂、机械加工困难和难以成纤等问题, 限制了此类材料在光纤放大器和激光器领域的应用。玻璃具有易加工和成纤的优点, 但 Ni^{2+} 在玻璃中缺少合适的晶体场(配位场)环境, 无法产生高效近红外发光。通过对玻璃进行热处理, 可以在玻璃内部原位生成出不同类型的纳米晶体, 即获得纳米晶体复合的微晶玻璃, 可以为 Ni^{2+} 提供必需的晶体场。同时, 控制玻璃内部生长的晶粒尺寸, 使其远小于可见光波长(如小于 30 nm), 可有效减弱瑞利散射, 使微晶玻璃具有较低的光学损耗, 满足光子器件实际应用要求。讨论了 Ni^{2+} 激活微晶玻璃的发光机理以及 Ni^{2+} 激活晶体、单相微晶玻璃、双相微晶玻璃和微晶玻璃光纤在超宽带近红外发光方面的研究进展, 同时展望了 Ni^{2+} 激活超宽带近红外发光微晶玻璃未来研究的发展方向。

关键词: 过渡金属离子; 微晶玻璃; 宽带发光; 光纤放大器; 近红外光源

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1739-10

网络出版时间: 2024-02-22



人类已经进入了信息时代, 信息量、信息传播的速度、信息处理的速度以及应用信息的程度等都以几何级数的方式在增长。中国先后出台了“宽带中国”以及“互联网+”等一系列战略方针, 截至 2023 年 7 月末, 全国互联网宽带接入端口数量达 11.1 亿个, 3 家基础电信企业的固定互联网宽带接入用户总数达 6.17 亿户。面对巨大的信息流量需求, 拓展光网络传输水平, 即拓展传输道路宽度是宽带网络发展的重中之重, 其本质上就是不断深入分析并充分利用全波石英光纤低损耗带宽资源。然而, 现有光纤放大器增益带宽与通讯石英光纤带宽不匹配成为制约光通信网络进一步扩容的瓶颈。常见光放大材料, 如稀土离子(Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+})掺杂玻璃, 通过改变玻璃基质结构或利用稀土离子共掺的方式, 在一定程度上可以增加频谱范围。但受到稀土离子本身窄线

宽发光特征的限制, 其增益带宽很难超过 100 nm。目前商用 EDFA 是基于 Er^{3+} 掺杂石英玻璃光纤获得 1 550 nm 波段光放大, 其增益带宽仅能覆盖通讯 C 波段(1 530~1 565 nm)以及部分 L 波段(1 565~1 625 nm)。基于 Pr^{3+} 激活的氟化物玻璃光纤放大器能获得 O 波段(1 260~1 360 nm)光放大。但为提高 Pr^{3+} 在 O 波段的辐射跃迁效率, 通常选用低声子能量的氟化物玻璃。该玻璃的物化不稳定性很大程度上限制了其应用。过渡金属离子(Ni^{2+} 、 Cr^{4+} 、 V^{3+})在晶体介质中处于特定配位场时表现出丰富的近红外波段电子跃迁, 已经在光通信、光化学、光谱学和泵浦探针实验等方面展现出了广泛的应用前景^[1-2]。但晶体存在制备工艺复杂、机械加工困难和难以成纤等问题, 限制了其在光纤放大器和激光器领域的应用。玻璃介质具有易加工的优点, 但过渡金属离子(如 Ni^{2+})

收稿日期: 2023-09-09。 修订日期: 2023-09-19。

基金项目: 国家自然科学基金(62305244、62374112)、山东省自然科学基金(ZR2021QE060)、山东省高等学校青年创新团队(2022KJ258)。

第一作者: 高志刚(1990—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 肖 静(1979—), 女, 博士, 教授;

钱 森(1981—), 男, 博士, 研究员;

任 晶(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-09-09. Revised date: 2023-09-19.

First author: GAO Zhigang (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: realgaozg@gmail.com

Correspondent author: XIAO Jing (1979—), female, Ph.D., Professor.

QIAN Sen (1981—), male, Ph.D., Professor.

REN Jing (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiaojingzx@163.com; qians@ihep.ac.cn; ren.jing@hrbeu.edu.cn

直接掺杂在玻璃中, 会因玻璃介质中畸变的配位场使其非辐射跃迁的概率变大。如, Ni^{2+} 在玻璃网络中处于五配位或四配位结构中则不具备近红外发光特性。图 1a 为透明微晶玻璃结构示意图。由图 1a 可见, 通过合理设计玻璃组成并采用传统熔融淬冷的方法制备块体玻璃前驱体, 随后对玻璃进行热处理, 可以在玻璃内部析出晶体, 获得纳米晶体复合微晶玻璃^[3]。由于在玻璃内部析出的晶粒尺寸一般为几十纳米, 远小于可见光的波长从而避免了散射, 因此微晶玻璃依然可以保持良好的透光性和较低的损耗。通过在玻璃中生长过渡金属离子掺杂的纳米晶, 可以巧妙的将激光晶体和玻璃的优点相结合, 有望作为一种理想的增益材料应用于超宽带近红外光纤放大器和可调谐激光器增益介质, 是非常值得研究的课题。

Ni^{2+} 作为一种固定价态的过渡金属离子, 其光学性质与其所处的配位场环境密切相关。具有近红外活性的 Ni^{2+} 处在六配位八面体晶体场中, 当晶体场强度发生变化时, 其发光峰位在 1 000~2 400 nm

极宽范围内可调。本文将从以下 5 个方面展开论述: 1) Ni^{2+} 激活透明微晶玻璃超宽带近红外发光机理; 2) Ni^{2+} 激活晶体材料; 3) Ni^{2+} 激活单相透明微晶玻璃; 4) Ni^{2+} 激活双相透明微晶玻璃; 5) Ni^{2+} 激活透明微晶玻璃光纤。最后对 Ni^{2+} 激活的超宽带近红外发光透明微晶玻璃未来研究的发展方向进行展望。

1 Ni^{2+} 超宽带近红外发光机理

过渡金属离子的吸收和发射源于外层 d 轨道电子跃迁和晶格振动的耦合, 其光谱性质会受到晶体场变化显著的影响。图 1b 为六配位 Ni^{2+} 的 Tanabe-Sugano 能级图。由图 1b 可见, 当 Ni^{2+} 以六配位形式占据晶体中八面体格位时, 其发光峰位随晶体场强($10D_q$)的增加而向短波高能区发生蓝移, 反之亦然^[4-5]。图 1c 为 Pr^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂氧化物 (ZBLAN) 玻璃及 Ni^{2+} 掺杂不同微晶玻璃的近红外荧光光谱。由图 1c 可见, 晶体场环境微小的差异性导致 Ni^{2+} 掺杂晶体具有超宽带发光特性, 其光谱范围可以覆盖整个通讯(O+E+S+C+L)波段。对于 Ni^{2+}

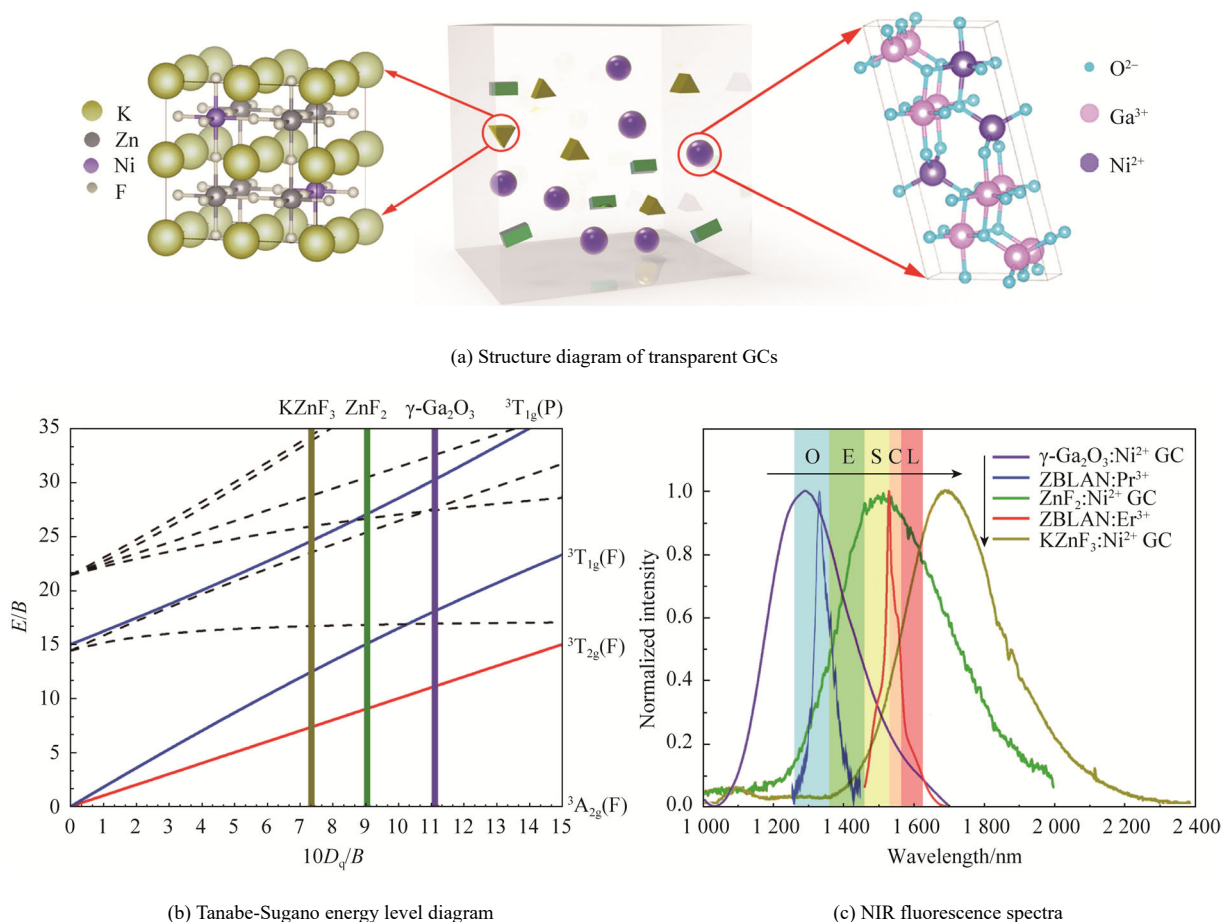


图 1 透明微晶玻璃结构示意图、六配位 Ni^{2+} 的 Tanabe-Sugano 能级图、掺杂不同微晶玻璃的近红外荧光光谱^[4-5]

Fig. 1 Structure diagram of transparent GCs. Tanabe-Sugano energy level diagram of six-coordination Ni^{2+} . NIR fluorescence spectra of doped different nanocrystalline GCs^[4-5]

激活的超宽带近红外发光材料,从报道的研究结果可以总结出 3 个特点:1) 红外活性 Ni^{2+} 具有较高的八面体选择能,一般通过取代八面体晶体格位进入晶格;2) 不同于多数变价过渡金属离子, Ni^{2+} 激活发光材料不需要特殊的气氛来控制离子价态;3) Ni^{2+} 发光具有较高的荧光寿命,可达几毫秒,在某些晶格中其室温下的荧光寿命与低温下的荧光寿命相差不大,具有很高的发光量子效率。

游离的 Ni^{2+} 具有 ^3F 、 ^1D 、 ^3P 、 ^1G 和 ^1S 态,根据配体场理论,当 Ni^{2+} 位于特定晶格位置时,这些状态会发生劈裂。以六配位八面体位为例,基态 ^3F 会分裂为 $^3\text{A}_2(\text{F})$ 、 $^3\text{T}_2(\text{F})$ 和 $^3\text{T}_1(\text{F})$ 3 个能级,其中 $^3\text{A}_2(\text{F})$ 为基态,同时,自由态 Ni^{2+} 的其他激发态也会劈裂成几个态。这些能级之间的跃迁可以分为 2 种类型:一种是允许自旋的,如 $^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_2(\text{F})$ 和 $^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{F})$ 跃迁,这种跃迁导致强而宽的吸收;另一种类型是自旋禁止的,如 $^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^1\text{E}(\text{D})$ 和 $^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^1\text{T}_2(\text{D})$ 跃迁,表现为弱吸收带。 Ni^{2+} 的超宽带近红外发光主要来自于 $^3\text{T}_2 \rightarrow ^3\text{A}_2$ 的辐射电子跃迁。根据吸收光谱吸收峰的位置,通过拟合可以得到晶体场参数 D_q 和 Racah 参数 B 和 C 。由图 1b 可见,当在玻璃中析出不同的晶体 KZnF_3 、 ZnF_2 、 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 时,八面体 Ni^{2+} 的 $10D_q/B$ 值在 7.3~11.1 之间变化。由图 1c 可见,由于 Tanabe-Sugano 图中相对较低的晶体场($10D_q/B=7.3$)和能级的缩小, $\text{KZnF}_3:\text{Ni}^{2+}$ 微晶玻璃中的近红外发射发生了强烈的红移。

2 Ni^{2+} 激活晶体发光材料

1963 和 1966 年美国 Bell 电话实验室 L. F. Johnson 等^[6-7]最早开始关注 Ni^{2+} 光学性质的研究。他们首先制备了 Ni^{2+} 掺杂的 MgF_2 晶体,并在低温下(20、77 K 和 85 K)发现其在脉冲氙灯或钨灯的激发下荧光发射特性和棱镜调谐下的光学激光震荡现象。随后在 1979 和 1982 年美国麻省理工学院 Lincoln 实验室 P. F. Moulton 等^[8-9]制备了 Ni^{2+} 掺杂的 MgF_2 和 $\text{CaY}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶体,在低温下(77 K 和 80 K)发现其在连续光激发下阈值在毫瓦量级的近红外激光输出现象。1983 年, L. F. Johnson 等^[10]报道了 Ni^{2+} 在立方基体 KMgF_3 晶体中的光学性质,并首次在低温 77 K 下 1.591 μm 波长位置处观察到声子端激光发射。遗憾的是,在温度 ≥ 195 K 时,由于激发态吸收降低了振动边带波长部分的增益,因此没有观察到激光发射,并且这种现象在 Ni^{2+} :

KMgF_3 中比在 $\text{Ni}:\text{MgF}_2$ 中表现更强。1984 年, B. C. Johnson 等^[11]首次报道了连续光泵浦 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_2$ 晶体中可调谐、锁模激光输出。在低温 77 K 时 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgF}_2$ 晶体中激光输出波长范围在 1.61~1.73 μm 内。1997 年, N. V. Kuleshov 等^[12]报道了 Ni^{2+} 掺杂 MgAl_2O_4 晶体的发光、基态和激发态吸收以及荧光寿命的测试。结果表明,在室温下, $^3\text{T}_2 \rightarrow ^3\text{T}_1(^3\text{F})$ ESA 带与发射带重叠,阻止了室温下 $\text{Ni}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 的激光发射。随后, Ni^{2+} 掺杂的 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{LaMgGa}_5\text{Al}_6\text{O}_{19}$ 、 $\text{LaMgGa}_{11}\text{O}_{19}$ 和 MgGa_2O_4 晶体中的宽带近红外发光现象陆续被报道^[13-15]。这些材料的晶胞由含有 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和(或) Ga^{3+} 的尖晶石结构组成。

从上述研究中可以看出 Ni^{2+} 掺杂晶体受限于热效应只有在低温泵浦下才能实现荧光或激光出射,主要原因归于 Ni^{2+} 近红外发光很大程度源自磁偶极跃迁,增益截面较低($\sim 10^{-21} \text{ cm}^2$),比稀土离子(如 Yb^{3+})低 1 个数量级;同时,其还受到激发态吸收(ESA)和热猝灭效应的影响,导致多数情况只能实现低温(如液氮温度)激光发射。

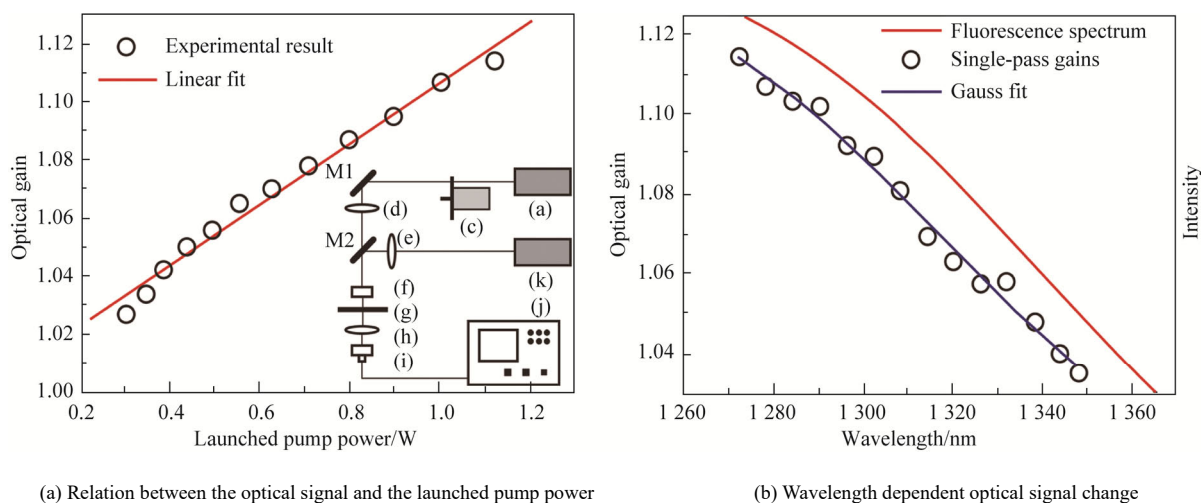
3 Ni^{2+} 激活单相透明微晶玻璃

1987 年美国 Oklahoma State 大学 Y. Suzuki 等^[16]制备了 Ni^{2+} 掺杂的 $57\text{ZrF}_6\text{-}36\text{BaF}_2\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3$ (ZBLA)氟化物玻璃,研究发现玻璃中的过渡金属离子具有较弱的晶体场、较高的振子强度、较短的发光寿命、较强的发光热猝灭性效应,导致在低温下(11 K 和 152 K)可以探测到 Ni^{2+} 荧光发射,但室温下无法探测到。2005 年日本丰田技术研究院 Ohishi 等^[17]报道了 Ni^{2+} 激活的包含有 LiGa_5O_8 纳米晶的微晶玻璃,在 976 nm 光激发下,观察到以 1.3 μm 为中心、半宽度大于 300 nm 的强宽带荧光发射,在 5 K 和 300 K 的寿命分别大于 900 μs 和 500 μs ,光内量子效率和外量子效率分别达到 100%和 9%。这种发射可以归因于 Ni^{2+} 在 LiGa_5O_8 晶体中六配位八面体位上的 $^3\text{T}_{2g}(^3\text{F}) \rightarrow ^3\text{A}_{2g}(^3\text{F})$ 能级跃迁。2006 至 2007 年,中国邱建荣教授、周时凤教授、吴伯涛教授课题组^[18-20]相继报道了 Ni^{2+} 掺杂的包含 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 ZnAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 纳米晶体的透明微晶玻璃的超宽带发光。然而,在 Ni^{2+} 掺杂的透明微晶玻璃中, Ni^{2+} 的掺杂浓度通常很低(一般为 0.10%~0.15%,摩尔分数),导致 Ni^{2+} 的近红外吸收系数较低,降低了 Ni^{2+} 的泵浦效率和红外光学性能。2008 至 2009 年,上述课题组又分别相继报道了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 等共掺杂增强 Ni^{2+} 近红外超宽带发光的办法,

并对其能量传递及增强的机理作了详细的研究^[21–23]。稀土 Yb^{3+} 在 980 nm InGaAs 激光二极管泵浦下, 其强吸收带与 980 nm InGaAs 的发射波长完全匹配, 在 1.02 μm 波长处具有较强的荧光发射^[22, 25]。同时, Ni^{2+} 掺杂的透明微晶玻璃中六配位八面体中 Ni^{2+} 的吸收带与 Yb^{3+} 的发射波长也有较高的重叠, 这正好符合共振能量转移的基本理论, 即敏化离子的吸收波长与活化离子的发射波长重叠, 重叠越高, 能量转移效率越高。因此, 在 Ni^{2+} 掺杂的透明微晶玻璃中经常使用 Yb^{3+} 作为敏化离子。

2008 年, 周时凤教授在国际上首次报道了 Ni^{2+} 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶透明微晶玻璃的近红外光放大的现象^[25]。研究表明, 通过控制 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶的尺寸, 六配位八面体中 Ni^{2+} 的晶体场强 D_q 的变化使得 Ni^{2+} 的近红外发光是可调谐的。图 2 为 Ni^{2+} 掺杂的包含 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶透明微晶玻璃的近红外光放大的测试。由图 2 可见, 在打开或关闭 980 nm 泵浦种子光的情况下, 出射光信号在光纤通讯波长 1.3 μm 处的增益系数为 0.26 cm^{-1} 。2015 年至 2016 年, 中国宁波大学林常规研究员报道了 Ni^{2+} 掺杂的包含 KZnF_3 、 K_2SiF_6 、 ZnF_2 透明微晶玻璃的

近红外超宽带发光的研究, 与之前报道的六配位的氧化物纳米晶体相比, Ni^{2+} 掺杂的六配位氟化物纳米晶体具有更宽的 (1 200~2 400 nm) 近红外发光^[26–27]。2017 年, 笔者所在哈尔滨工程大学课题组报道了在 ZnGa_2O_4 和 $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ 纳米尖晶石中选择性掺杂 Ni^{2+} , 获得了 1 050~1 650 nm 宽带近红外发射。成核剂 (如 TiO_2) 的使用促进了 Ni^{2+} 占据八面体 Ga^{3+} 位点, 使得发光增强和寿命延长, 而 Ge^{4+} 在 ZnGa_2O_4 尖晶石中的分配导致 Ni^{2+} 近红外发光性能降低, 这被认为与反配位缺陷的形成有关^[28]。 $^6\text{Ni}^{2+}$ 和 $^6\text{Ge}^{4+}$ 之间的价态和离子半径的巨大不匹配性极大地限制了 $^6\text{Ni}^{2+}$ 对 $^6\text{Ge}^{4+}$ 的取代, 这也是导致 Ni^{2+} 掺杂包含 $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ 微晶玻璃近红外发射相对较弱的原因。2019 年, 笔者课题组报道了在含有 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶的透明微晶玻璃中, 以 808 nm 泵浦光激发 Nd^{3+} , 获得了 Ni^{2+} 的超宽带近红外荧光发射^[29]。本工作表明, 通过进一步添加 Yb^{3+} 作为能量传递桥梁, 可以显著增强 Ni^{2+} 的荧光发射强度。 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 三掺杂微晶玻璃为宽带光纤放大器和可调谐近红外激光器提供了一种有前途的增益介质。



Note: Inset shows the schematic diagram. a: 1.3 μm tunable laser diode as seed beam. b: 980 nm laser diode as excitation resource. c: Chopper, d: Lens with 100 mm focal length. e: Lens with 50 mm focal length. f: Sample. g: Filter. h: Lens with 25 mm focal length. i: InGaAs PIN detector. j: Digital oscilloscope. M1 and M2 are mirrors.

图 2 Ni^{2+} 掺杂的包含 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶透明微晶玻璃的近红外光放大的测试^[26]

Fig. 2 Near-infrared light amplification measurement of Ni^{2+} doped transparent glass-ceramics containing $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanocrystals^[26]

4 Ni^{2+} 激活双相透明微晶玻璃

构造稀土/过渡金属离子共掺的透明光子微晶玻璃, 对于同时实现集成的多色可见发光以及近红外超宽带发光, 在包括三维立体显示、可调谐光纤激光器、光纤通讯等领域具有重要的应用前景, 其

最大的挑战是如何有效的调控多个光学活性中心之间的能量传递^[30]。

在上述讨论中提到的单相只包含 1 种纳米晶体的光子微晶玻璃, 在其中很难实现对稀土/过渡金属离子共掺杂模式下的能量传递调控, 主要原因归于稀土离子和过渡金属离子对纳米晶体的选择倾向性差

别很大,稀土离子更适宜富集在低声子能量环境的氟化物纳米晶体中,过渡金属离子的发光更须选择具有恰当配位场环境的纳米晶体。针对该问题,2010 年中国华南理工大学周时凤教授在美国化学学会期刊 *Journal of American Chemical Society* 发表了开创性的工作,设计了 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{LaF}_3=51\%/15\%/20\%/14\%$ (摩尔分数)特殊玻璃体系,能够有序的析出 LaF_3

和 Ga_2O_3 2 种纳米晶体。图 3 为 Ni^{2+} 掺杂包含 LaF_3 和 Ga_2O_3 纳米晶的双相透明微晶玻璃能量传递机理及发光测试。由图 3 可见,受益于共掺的 Er^{3+} 和 Ni^{2+} 能够分别进入到 2 种纳米晶体中,2 种活性离子之间物理意义上距离的隔离以及局部晶体场的变化,有效的抑制了 2 种不同属性的活性离子的能量传递,实现了集成的多色可见以及 $\text{Er}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 复合近红外超宽带发光^[31]。

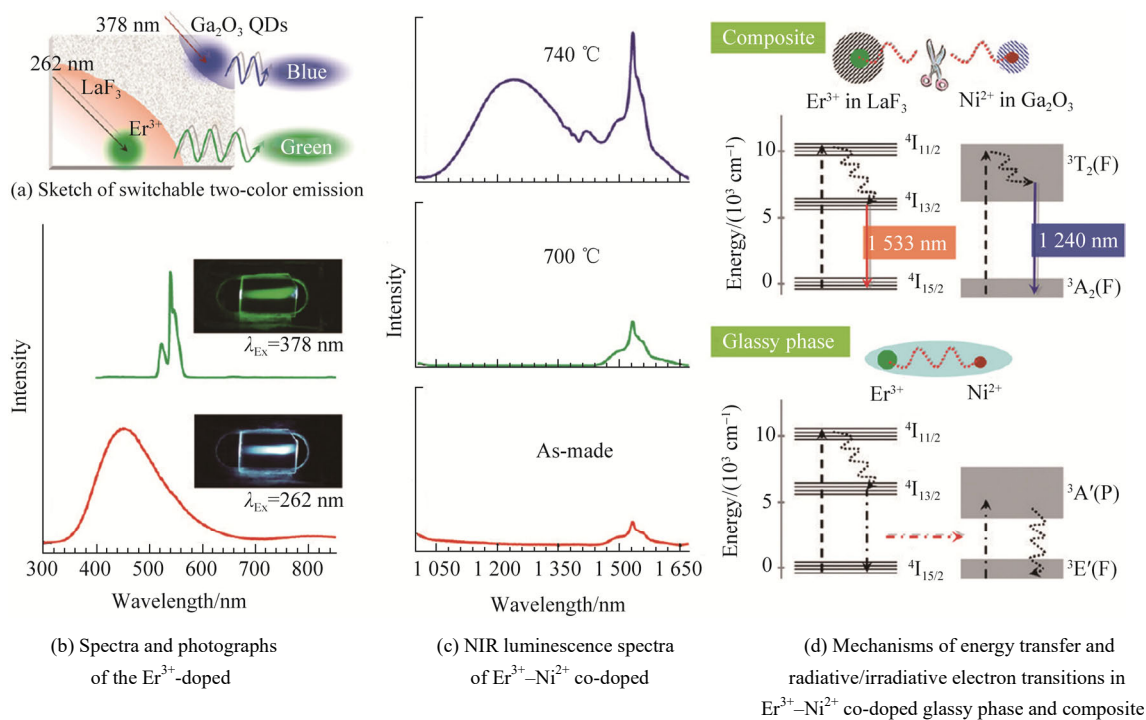


图 3 Ni^{2+} 掺杂包含 LaF_3 和 Ga_2O_3 纳米晶的双相透明微晶玻璃能量传递机理及发光测试^[32]

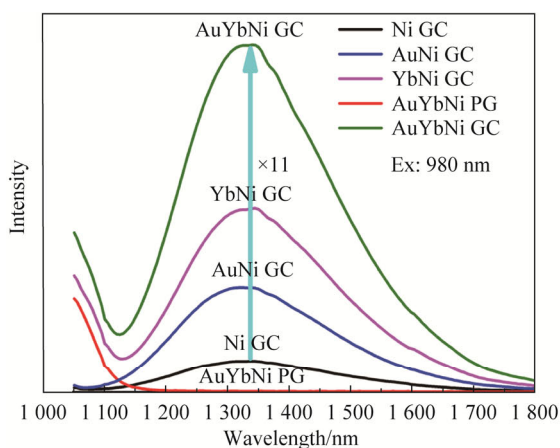
Fig. 3 Energy transfer mechanism and luminescence measurement of Ni^{2+} doped dual-phase transparent glass-ceramics containing LaF_3 and Ga_2O_3 nanocrystals^[32]

然而,根据 Goutaland 等^[32]的计算,由于八配位 Er^{3+} (1.14 Å) 的半径小于 La^{3+} (1.32 Å), Er^{3+} 掺入六方 LaF_3 纳米晶体中的比例低至 2%~3%。大量 Er^{3+} 仍残留在玻璃基体中或富集在析出的纳米晶体表面,不利于 Ni^{2+} 和 Er^{3+} 之间能量传递的切断。2013 年中科院福建物构所王元生教授课题组报道了 $\text{Er}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 离子对共掺的包含 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶体的双相微晶玻璃,由于 Y^{3+} 和 Er^{3+} 的离子半径更加接近,能够更有利于稀土活性离子更大程度地富集在 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶体中,从而更加彻底的抑制稀土离子和过渡金属离子之间的能量传递^[33-34]。2015 年及 2016 年杭州电子科技大学陈大钦教授又报道了多种双相微晶玻璃,包括 $\text{YF}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{GdF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{EuF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$, 主要研究了 Cr^{3+} 与稀土离子共掺的发光现象,并探究了发光随温度的变化关系,揭示了其在光学测温及传感领

域的实用化可能性^[35-38]。2016 年,华南理工大学周时凤教授课题组报道了 1 种 Ni^{2+} 掺杂的同时析出 LiTaO_3 和 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 2 种氧化物纳米晶的双相微晶玻璃,获得了 Ni^{2+} 半宽值为 480 nm 的超宽带近红外发光^[39]。2018 年哈尔滨工程大学课题组基于先前报道的包含 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-YF}_3$ 纳米晶体的双相微晶玻璃,在 $\text{Ni}^{2+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 多掺杂模式下,有效抑制了过渡金属离子和多种稀土离子之间能量传递,同时保证了不同稀土离子之间能量传递有效的增强,实现了使用单一泵浦光源激发下,能够同时发射覆盖整个光纤通讯窗口 1 000~2 000 nm 的近红外超宽带发光以及覆盖整个三基色和位于第一生物窗口的 808 nm 短波近红外发光^[40]。2020 年,他们又报道了通过简单的一步热诱导结晶工艺,同时析出氧化物 ZnGa_2O_4 和氟化物 ZnF_2 纳米晶的 Ni^{2+} 掺杂双相透明微晶玻璃^[41]。室温下使用 808 nm 光泵浦时,可

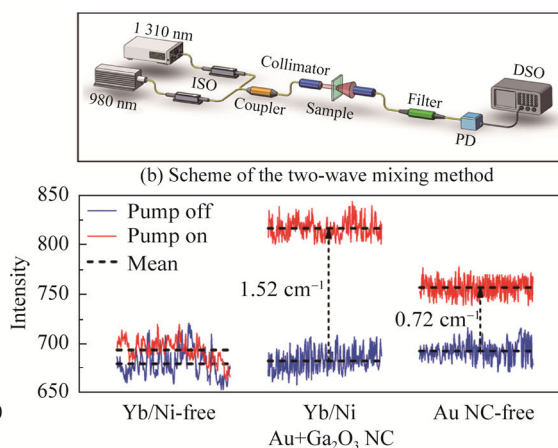
以观察到 1 100~2 100 nm 超宽近红外荧光发射。

近期研究发现了贵金属纳米晶调控光场增强 Ni^{2+} 近红外发光效应。如基于镓硅酸盐玻璃独特的微观分相和贵金属自发还原效应, 获得了 Ni^{2+} 掺杂的包含 Au/Ag 贵金属/ $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电介质纳米晶的双相透明微晶玻璃^[42-43]。图 4 为 Ni^{2+} 掺杂包含 Au-metal/ $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电介质纳米晶的双相透明微晶玻璃发光及增益测试。由图 4a 可见, 与不含 Au 金属纳米晶的



(a) Emission spectra of different doped ions

样品相比, 在 Au/ $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 双相微晶玻璃中, 半宽值超过 280 nm 的 Ni^{2+} 超宽带近红外发光增强了 2 倍, 在此基础上, 加入敏化离子 Yb^{3+} , 获得了 Ni^{2+} 近红外荧光发射超 10 倍的增强。由图 4b 可见, 进一步搭建了复合双波长光路, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 共掺的包含 Au/ $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 双相微晶玻璃在 1 310 nm 波长增益系数为 1.52 cm^{-1} , 而 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 共掺的只包含 $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的单相微晶玻璃增益系数为 0.72 cm^{-1} 。



(c) Optical amplification properties of the dual-phase GCs co-doped with and without $\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, and of the single-phase GC co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ for comparison

图 4 Ni^{2+} 掺杂包含 Au-metal/ $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 电介质纳米晶的双相透明微晶玻璃发光及增益测试^[43]

Fig. 4 Luminescence and gain measurement of Ni^{2+} doped dual-phase transparent glass-ceramics containing Au-metal/ $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dielectric nanocrystals^[43]

5 Ni^{2+} 激活透明微晶玻璃光纤

Ni^{2+} 掺杂的透明微晶玻璃荧光调控已得到了充分的研究, 但在块体玻璃还未有激光出射的报道。因此, 找到提升 Ni^{2+} 掺杂透明微晶玻璃增益系数的有效途径并实现近红外波段激光出射是亟待解决的科学问题。将上述块体玻璃加工为光纤或者微球等, 能提高其对光场的束缚能力并进一步降低热猝灭效应的不利影响, 有望从物理本质上突破获得 Ni^{2+} 室温激光发射^[44-45]。

2002 年, 美国 Corning 公司首次通过双坩埚法制备了 Ni^{2+} 掺杂的微晶玻璃光纤, 采用商业化成熟的 980 nm 半导体激光器泵浦, 观测到光纤在室温下的超宽带近红外发光(峰位 1 250 nm、半高宽 250 nm、寿命 1 ms)^[46]。采用双坩埚法制备纳米晶复合玻璃光纤工艺复杂, 且对玻璃的成纤性要求非常高, 不具备通用性。2015 年华南理工大学方再金等^[47]使用管中熔体法制备了 Ni^{2+} 掺杂的微晶玻璃光纤, 在 980 nm 激发下在复合玻璃光纤中探测到宽带近红外荧光发射, 未有激光出射。采用管

中熔体法制备纳米晶复合玻璃光纤的关键在于选择合适的包层与纤芯玻璃材料, 使得光纤拉制温度下包层处于软化状态, 而纤芯处于熔融状态。在快速拉丝过程中, 纤芯玻璃迅速冷却并越过析晶区形成固体玻璃, 避免了光纤拉制时的不可控析晶。第二步是将制备完成的光纤在适当的温度下进行热处理, 在光纤中析出粒径可控的晶体, 最终制备出纳米晶复合玻璃光纤。2016 年, 华南理工大学周时凤教授课题组^[39]进一步优化了复合微晶玻璃光纤制备工艺, 采用管中熔体法制备了 Ni^{2+} 掺杂的包含 LiTaO_3 纳米晶的微晶玻璃光纤。图 5 为 Ni^{2+} 掺杂包含包含 LiTaO_3 纳米晶的微晶玻璃光纤。由图 5 可见, 制备的光纤具有良好的密度均匀性和标准芯包层结构, 并且可以很好地与商用二氧化硅光纤熔接。与管棒法相比, 管中熔体方法可以实现可控结晶, 为新型复合微晶玻璃光纤的制备开辟了新的途径。遗憾的是, 目前还未有 Ni^{2+} 掺杂的微晶玻璃光纤中激光输出的相关报道, 未来还需进一步优化制备工艺, 使析出晶体获得的增益远大于散射所造成的损耗^[48-49]。

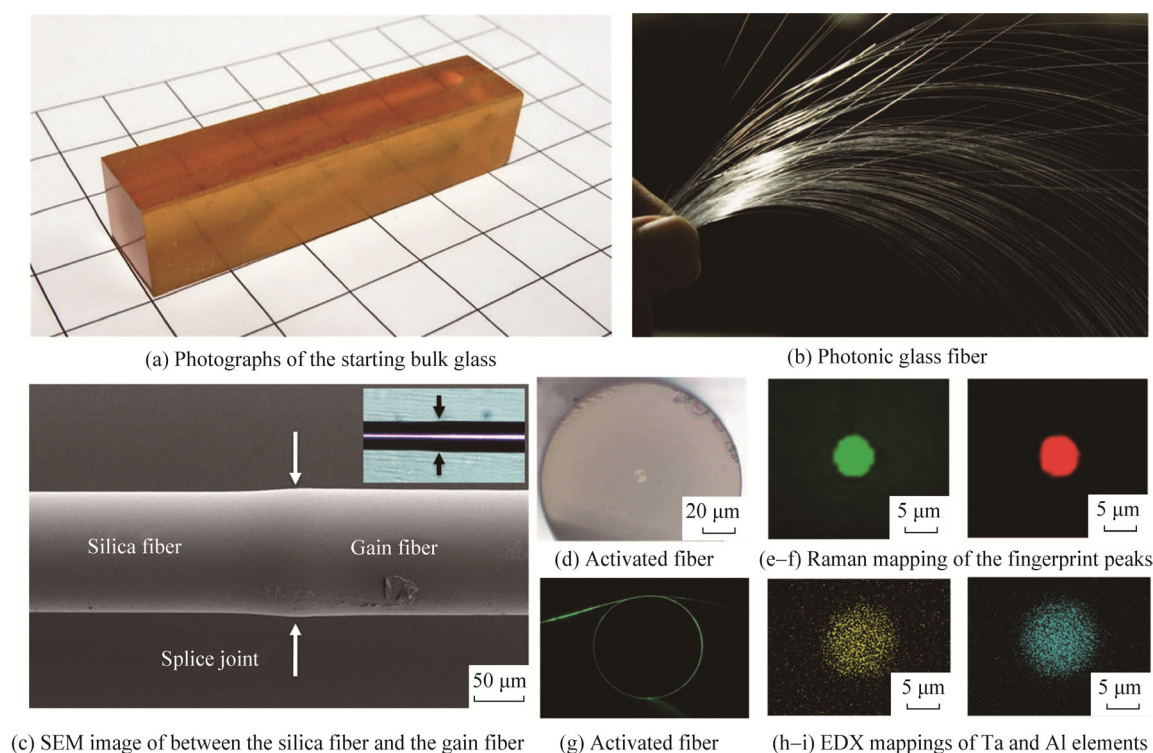


图 5 Ni^{2+} 掺杂包含 LiTaO_3 纳米晶的微晶玻璃光纤^[40]
Fig. 5 Ni^{2+} doped glass-ceramics fiber containing LiTaO_3 nanocrystals^[40]

6 总结与展望

目前 Ni^{2+} 掺杂的微晶玻璃荧光调控已得到了充分的研究, 在宽带放大器、可调谐激光器、非侵入式传感、红外夜视光源以及红外医疗诊断等领域展示了巨大的应用潜力。大量研究已经证明: 1) 通过控制微晶玻璃中晶体的种类(氧化物、氟化物)和模式(单相或双相), 可以调控 Ni^{2+} 近红外发光波段和宽带; 2) 通过能量传递, 如利用 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Cr^{3+} 等敏化剂, 可以进一步增强 Ni^{2+} 发光强度; 3) 通过光场调控, 如利用贵金属纳米晶提高对泵浦光的收集效果, 进而增强 Ni^{2+} 发光强度。

但 Ni^{2+} 激活的透明微晶玻璃材料仍面临着一些挑战: 1) Ni^{2+} 在微晶玻璃和微晶玻璃光纤等材料中的掺杂浓度较低, 通常低于 0.2% (摩尔分数), 导致近红外吸收系数较低, 红光光学性能仍需提高; 2) 承载 Ni^{2+} 激活的基质玻璃仍然非常有限, 探索可析出新类别晶相的多组分玻璃基质仍是主要的任务之一; 3) 残留的在玻璃相或玻璃相-晶相界面处的 Ni^{2+} 仍占了较大比例, 需要找到新的策略使得绝大部分 Ni^{2+} 进入到目标晶体中, 进一步提高其红外光学性能; 4) 受玻璃中纳米晶的体积占比(即晶化率)的限制和纳米晶表/界面缺陷的影响, 目前已报道的 Ni^{2+} 掺杂微晶玻璃/光纤增益系数偏低($<0.3 \text{ cm}^{-1}$), 同时,

由于缺少高品质谐振腔, 无法形成高效正反馈, 造成仅能观测到 Ni^{2+} 室温发光, 尚未获得激光发射。实现激光发射的前提保障是: 获得增益足够高的激光材料。

通过 Purcell 效应可以加速发光材料的辐射弛豫过程, 从而导致辐射概率增加, 并相应增加光致发光的量子效率。基于回音壁模式(WGM)的玻璃微球, 可以利用全反射原理将光长时间约束在微米量级腔内。因此, 其具有极高的品质因子($\geq 10^5$)和极小的模式体积($\leq 10^3 \mu\text{m}^3$), 可以充分发挥 Purcell 效应增强光与物质的相互作用。借助 WGM 玻璃微球腔的独特优势, 制备新型 Ni^{2+} 掺杂微晶玻璃微球激光器, 有望突破室温 Ni^{2+} 激光发射所面临的物理瓶颈, 为发展低阈值、超宽带近红外多波长微型激光器提供一种新的途径。

参考文献:

- [1] FENG X, LIN L T, DUAN R, et al. Transition metal ion activated near-infrared luminescent materials[J]. Prog Mater Sci, 2022, 129: 100973.
- [2] CORMIER L, ZHOU S. Transition metals as optically active dopants in glass-ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2020, 116(26): 260503.
- [3] LIU X F, ZHOU J J, ZHOU S F, et al. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals[J]. Prog Mater Sci, 2018, 97: 38-96.
- [4] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions.

- I[J]. *J Phys Soc Jpn*, 1954, 9(5): 753–766.
- [5] TANABE Y, SUGANO S. On the absorption spectra of complex ions II[J]. *J Phys Soc Jpn*, 1954, 9(5): 766–779.
- [6] JOHNSON L F, DIETZ R E, GUGGENHEIM H J. Optical maser oscillation from Ni^{2+} in MgF_2 involving simultaneous emission of phonons[J]. *Phys Rev Lett*, 1963, 11(7): 318–320.
- [7] JOHNSON L F, GUGGENHEIM H J, THOMAS R A. Phonon-terminated optical masers[J]. *Phys Rev*, 1966, 149(1): 179–185.
- [8] MOULTON P F, MOORADIAN A. Broadly tunable cw operation of Ni^{2+} : MgF_2 and Co^{2+} : MgF_2 lasers[J]. *Appl Phys Lett*, 1979, 35(11): 838–840.
- [9] MOULTON P. Pulse-pumped operation of divalent transition-metal lasers[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1982, 18(8): 1185–1188.
- [10] JOHNSON L F, GUGGENHEIM H J, BAHNCK D, et al. Phonon-terminated laser emission from Ni^{2+} ions in KMgF_3 [J]. *Opt Lett*, 1983, 8(7): 371–373.
- [11] JOHNSON B C, MOULTON P F, MOORADIAN A. Mode-locked operation of Co^{2+} : MgF_2 and Ni^{2+} : MgF_2 lasers[J]. *Opt Lett*, 1984, 9(4): 116–118.
- [12] KULESHOV N V, SHCHERBITSKY V G, MIKHAILOV V P, et al. Spectroscopy and excited-state absorption of Ni^{2+} -doped MgAl_2O_4 [J]. *J Lumin*, 1997, 71(4): 265–268.
- [13] MONCORGE R, BENYATTOU T, VIVIEN D, et al. Ni^{2+} doped $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$: a potential vibronic laser system near 1.1 μm [J]. *J Lumin*, 1986, 35(4): 199–206.
- [14] MONCORGE R, THERY J, VIVIEN D. Enhancement of fluorescence from octahedrally coordinated Ni^{2+} in $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ materials by $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ ion substitution[J]. *J Lumin*, 1989, 43(3): 167–172.
- [15] Takenobu Suzuki, Ganapathy Senthil Murugan and Yasutake Ohishi, Spectroscopic properties of a novel near-infrared tunable laser material $\text{Ni}:\text{MgGa}_2\text{O}_4$ [J]. *J Lumin*, 2005, 113, 265–270.
- [16] SUZUKI Y, SIBLEY W A, OH E B, et al. Optical properties of transition-metal ions in zirconium-based metal fluoride glasses and MgF_2 crystals[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1987, 35(9): 4472–4482.
- [17] SUZUKI T, MURUGAN G S, OHISHI Y. Optical properties of transparent $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics embedding Ni -doped nanocrystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(13): 131903.
- [18] ZHOU S F, DONG H F, FENG G F, et al. Broadband optical amplification in silicate glass-ceramic containing $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Ni^{2+} nanocrystals[J]. *Opt Express*, 2007, 15(9): 5477–5481.
- [19] ZHOU S F, DONG H F, ZENG H P, et al. Broadband near-infrared emission from transparent Ni^{2+} -doped silicate glass ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2007, 102(6): 063106.
- [20] WU B T, ZHOU S F, QIU J R, et al. Transparent Ni^{2+} -doped $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramics with broadband infrared luminescence[J]. *Chin Phys Lett*, 2006, 23(10): 2778–2781.
- [21] WU B T, RUAN J A, REN J J, et al. Enhanced broadband near-infrared luminescence in transparent silicate glass ceramics containing Yb^{3+} ions and Ni^{2+} -doped LiGa_5O_8 nanocrystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(4): 041110.
- [22] WU B T, ZHOU S F, RUAN J, et al. Energy transfer between Cr^{3+} and Ni^{2+} in transparent silicate glass ceramics containing $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ co-doped ZnAl_2O_4 nanocrystals[J]. *Opt Express*, 2008, 16(4): 2508–2513.
- [23] WU B T, RUAN J A, QIU J R, et al. Enhanced broadband near-infrared luminescence from Ni in Bi/Ni -doped transparent glass ceramics[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2009, 42(13): 135110.
- [24] WU B T, ZHOU S F, RUAN J A, et al. Enhanced broadband near-infrared luminescence from transparent $\text{Yb}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ codoped silicate glass ceramics[J]. *Opt Express*, 2008, 16(3): 1879.
- [25] ZHOU S F, JIANG N, DONG H F, et al. Size-induced crystal field parameter change and tunable infrared luminescence in Ni^{2+} -doped high-gallium nanocrystals embedded glass ceramics[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(1): 015702.
- [26] LIN C G, LIU C, ZHAO Z Y, et al. Broadband near-IR emission from cubic perovskite KZnF_3 : Ni^{2+} nanocrystals embedded glass-ceramics[J]. *Opt Lett*, 2015, 40(22): 5263–5266.
- [27] LIN C G, LI L G, DAI S X, et al. Oxyfluoride glass-ceramics for transition metal ion based photonics: broadband near-IR luminescence of nickel ion dopant and nanocrystallization mechanism[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(8): 4556–4563.
- [28] GAO Z G, LIU Y Y, REN J, et al. Selective doping of Ni^{2+} in highly transparent glass-ceramics containing nano-spinels ZnGa_2O_4 and $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ for broadband near-infrared fiber amplifiers[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 1783.
- [29] ZHANG Y D, LI X B, LAI Z Q, et al. Largest enhancement of broadband near-infrared emission of Ni^{2+} in transparent nanoglass ceramics: using Nd^{3+} as a sensitizer and Yb^{3+} as an energy-transfer bridge[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(15): 10021–10027.
- [30] 高志刚, 肖静, 任晶. 掺杂双相纳米晶复合光子玻璃的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 213–228.
- GAO Zhigang, XIAO Jing, REN Jing. *Laser Optoelectron Prog*, 2021, 58(15): 213–228.
- [31] ZHOU S F, JIANG N, MIURA K, et al. Simultaneous tailoring of phase evolution and dopant distribution in the glassy phase for controllable luminescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(50): 17945–17952.
- [32] GOUTALAND F, JANDER P, BROCKLESBY W S, et al. Crystallisation effects on rare earth dopants in oxyfluoride glass ceramics[J]. *Opt Mater*, 2003, 22(4): 383–390.
- [33] ZHANG R, LIN H, CHEN D Q, et al. Integrated broadband near-infrared luminescence in transparent glass ceramics containing $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$: Ni^{2+} and $\beta\text{-YF}_3$: Er^{3+} nanocrystals[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 552: 398–404.
- [34] LIN H, ZHANG R, CHEN D Q, et al. Tuning of multicolor emissions in glass ceramics containing $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-YF}_3$ nanocrystals[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(9): 1804–1811.
- [35] CHEN D Q, WAN Z Y, ZHOU Y, et al. Dual-phase glass ceramic: structure, dual-modal luminescence, and temperature sensing behaviors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(34): 19484–19493.
- [36] CHEN D Q, WAN Z Y, ZHOU Y. Dual-phase nano-glass-ceramics for optical thermometry[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2016, 226: 14–23.
- [37] CHEN D Q, WAN Z Y, LIU S. Highly sensitive dual-phase nanoglass-ceramics self-calibrated optical thermometer[J]. *Anal Chem*, 2016, 88(7): 4099–4106.
- [38] CHEN D Q, LIU S, WAN Z Y, et al. $\text{EuF}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ dual-phase nanostructural glass ceramics with $\text{Eu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ dual-activator luminescence for self-calibrated optical thermometry[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(38): 21858–21865.
- [39] 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.
- [40] GAO Z G, LU X S, ZHANG Y D, et al. Transmission electron

- microscopic and optical spectroscopic studies of $\text{Ni}^{2+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped dual-phase glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(7): 2868–2876.
- [41] ZHANG Y D, SUN B C, YANG L, et al. Multi-phase induced ultra-broad 1100–2100 nm emission of Ni^{2+} in nano-glass composites containing hybrid ZnGa_2O_4 and ZnF_2 nanocrystals[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 2229–2233.
- [42] GAO Z G, ZHU H B, SUN B C, et al. Photonic engineering of superbroadband near-infrared emission in nanoglass composites containing hybrid metal and dielectric nanocrystals[J]. *Photon Res*, 2020, 8(5): 698.
- [43] GAO Z G, NIU L Y, ZHANG F F, et al. Plasmonic metal enhanced broadband near-infrared emission from a transparent nano-glass composite containing hybrid Ag-metal/ γ - Ga_2O_3 : Ni^{2+} nanocrystals[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(44): 15918–15926.
- [44] 欧阳天昶, 董国平, 邱建荣. 基于稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃材料的固体激光器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 114–122.
- OUYANG Tianchang, DONG Guoping, QIU Jianrong. *Laser Optoelectron Prog*, 2020, 57(7): 114–122.
- [45] 陈健豪, 郭晓萍, 潘绮雯, 等. 稀土离子掺杂纳米晶复合玻璃回音壁模式微腔激光器的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(8): 1567–1576.
- CHEN Jianhao, GUO Xiaoping, PAN Qiwen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(8): 1567–1576.
- [46] SAMSON B N, PINCKNEY L R, WANG J, et al. Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber[J]. *Opt Lett*, 2002, 27(15): 1309–1311.
- [47] FANG Z J, ZHENG S P, PENG W C, 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.
- [48] 方再金, 郑书培, 关柏鸥, 等. 微晶玻璃光纤的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 130–139.
- FANG Z J, ZHENG S P, GUAN B O, et al. *Laser Optoelectron Prog*, 2019, 56(17): 130–139.
- [49] 张黎明, 邱建荣. 基于 Melt-in-Tube 法制备的特种光纤及其应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(17): 11–19.
- ZHANG Yeming, QIU Jianrong. *Laser Optoelectron Prog*, 2019, 56(17): 11–19.

Research Progress on Ni^{2+} -Activated Ultra-Broadband Near-Infrared Emission Glass-Ceramics

GAO Zhigang¹, ZHAO Rui¹, XIAO Jing¹, CUI Luqi², WANG Ci², QIAN Sen³, REN Jing²

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Taishan University, Tai'an 271021, Shandong, China;

2. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Transition metal nickel ions (Ni^{2+}) situated in a six-coordinate octahedral crystal field exhibit a ultra-broad near-infrared (NIR) luminescence, with a fluorescence half width at half maximum (HWHM) 6–8 times that of rare-earth (RE) element ions like Pr^{3+} and Er^{3+} . Ni^{2+} -activated NIR gain materials can be used in broadband optical amplifiers and tunable lasers, which have attracted attention. Despite their impressive luminescent efficiency, Ni^{2+} -doped crystals have some limitations in optical fiber amplifier and laser applications due to their intricate fabrication processes, machining, and fiber formation. Glass offers some advantages in processing and fiber formation, but lacks a conducive crystal field (coordination field) environment for Ni^{2+} to achieve an efficient NIR luminescence. Various types of nanocrystals can be generated *in-situ* within the glass *via* subjecting glass to heat treatment, resulting in the formation of nanocrystalline composite glass-ceramics (GCs). Also, a precise control of grain size within the glass to dimensions smaller than the visible light wavelength (*e.g.*, less than 30 nm) effectively mitigates the Rayleigh scattering, endowing GCs with reduced optical losses that meet the practical demands of photonic devices.

Johnson, *et al.* investigated the optical properties of Ni^{2+} . They prepared MgF_2 crystals doped with Ni^{2+} and observed fluorescence emission characteristics and optical laser oscillation phenomena under pulse xenon lamp or tungsten lamp excitation at low temperatures (*i.e.*, 20, 77 K, and 85 K). Ohishi *et al.* reported Ni^{2+} activated LiGa_5O_8 nanocrystalline GCs with a broadband fluorescence emission centered at 1.3 μm with a half-width greater than 300 nm under 976 nm excitation. The lifetimes at 5 k and 300 k were greater than 900 μs and 500 μs , respectively, with internal and external quantum efficiencies of 100% and 9%, respectively. This emission was attributed to the transition of Ni^{2+} from $^3\text{T}_{2g}(^3\text{F}) \rightarrow ^3\text{A}_{2g}(^3\text{F})$ level in the LiGa_5O_8 crystal octahedral coordination. Zhou *et al.* reported the phenomenon of NIR light amplification in Ni^{2+} doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanocrystalline transparent GCs. Zhou *et al.* designed a special glass system with the composition of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{LaF}_3 = 51\%/15\%/20\%/14\%$ (in mole). This glass system can orderly precipitate LaF_3 and Ga_2O_3 nanocrystals. For co-doping with Er^{3+} and Ni^{2+} , the two active ions can enter the two different nanocrystals, respectively, the physical distance between the two active ions and the local crystal field changes effectively inhibit the energy transfer between the two different active ions, achieving the near-infrared ultra-wideband luminescence of an integrated multi-color visible and $\text{Er}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ composite.

Summary and prospects The existing fluorescence regulation of Ni^{2+} -doped GCs is studied, having a great potential in broadband amplifiers, tunable lasers, non-invasive sensing, infrared night vision sources, and infrared medical diagnosis. Numerous studies indicate that 1) the NIR emission band and bandwidth of Ni^{2+} can be regulated *via* controlling the types (oxides, fluorides) and modes

(single phase or dual phase) of crystals in GCs; 2) the luminescence intensity of Ni^{2+} can be further enhanced by energy transfer through sensitizers such as Nd^{3+} , Yb^{3+} , Cr^{3+} , etc.; 3) the luminescence intensity of Ni^{2+} can be also enhanced by optical field regulation, such as using noble metal nanocrystals to improve the collection efficiency of pump light.

However, Ni^{2+} -activated transparent GCs still have some challenges. The doping concentration of Ni^{2+} in microcrystalline glass and microcrystalline glass fibers is relatively low, usually less than 0.2% (in mole fraction), resulting in low NIR absorption coefficients; The matrix glasses that can carry Ni^{2+} activation are still limited. Exploring multi-component glass matrices that can precipitate new types of crystal phases is one of the main tasks; Residual Ni^{2+} at the glass phase or glass-crystal phase interface still accounts for a large proportion. Some strategies are needed to ensure that most Ni^{2+} enters the target crystals, further improving its infrared optical performance; The gain coefficient of Ni^{2+} -doped microcrystalline glass/fiber is relatively low ($<0.3 \text{ cm}^{-1}$) due to the limited volume ratio of nanocrystals in the glass (*i.e.*, crystallization rate) and the influence of surface/interface defects of nanocrystals. Meanwhile, efficient positive feedback cannot be formed due to the lack of high-quality resonant cavities, resulting in only room-temperature luminescence of Ni^{2+} , and no laser emission is achieved yet. The prerequisite for achieving laser emission is to obtain laser materials with sufficient gain.

The Purcell effect can accelerate the radiation relaxation process of luminescent materials, resulting in an increased radiation probability and a correspondingly increased quantum efficiency of photoluminescence. Based on whispering gallery mode (WGM) glass microspheres, light can be confined in the micron-scale cavity for a long time based on the principle of total reflection. Therefore, it has an extremely high quality factor (*i.e.*, $\geq 10^5$) and minimal mode volume (*i.e.*, $\leq 10^3 \mu\text{m}^3$), which can fully utilize the Purcell effect to enhance the interaction between light and matter. With the unique advantages of the WGM glass microsphere cavity, the preparation of a new Ni^{2+} -doped microcrystalline glass microsphere laser provides an effective way to break through the physical bottleneck of room-temperature Ni^{2+} laser emission and develop low-threshold, ultra-broadband near-infrared multi-wavelength micro-lasers.

Keywords transition metal ions; glass-ceramics; ultra-broadband luminescence; fiber amplifiers; near-infrared light source