

稀土离子掺杂红外微晶玻璃发光材料的研究进展

叶昇达¹, 陈健濠¹, 黄雄健^{1,2}, 董国平¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510641;

2. 华南理工大学物理与光电学院, 广州 510641)

摘 要: 稀土离子掺杂微晶玻璃兼具晶体材料优异的光学特性和玻璃材料良好的物理化学特性, 是一种极具发展前景的红外发光材料。本文从微晶玻璃的透过率出发, 结合散射理论对其影响因素进行了简要分析, 指出实现透明微晶玻璃的基本条件。分析归纳了目前稀土离子掺杂红外微晶玻璃的现状和特性, 包括氟氧硅酸盐、碲酸盐和锗酸盐微晶玻璃体系。介绍了稀土离子掺杂红外微晶玻璃的应用研究进展, 最后对其发展状况进行总结及展望, 为稀土离子掺杂红外微晶玻璃的研究提供思路 and 参考。

关键词: 微晶玻璃; 红外; 氟氧硅酸盐; 碲酸盐; 锗酸盐

中图分类号: TQ171.733 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2527-16

网络出版时间: 2024-05-15



波长 1~5 μm 红外波段包含重要的通讯和大气透过窗口, 具有巨大的应用价值。目前, 在该波段的发光材料中稀土离子掺杂晶体和玻璃材料占有重要地位。晶体材料往往具有较大的吸收发射截面和较低的声子能量, 因此具有高荧光效率而被广泛应用于固体激光器领域, 但其长制备周期和有限的样品尺寸限制了其进一步发展。玻璃材料相较于晶体材料具有优异的机械加工性能和良好的荧光特性, 被广泛应用于通讯、激光等领域, 主要包括氧化物玻璃(如硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、碲酸盐玻璃等)和非氧化物玻璃(如氟化物玻璃、硫系玻璃等)。其中石英、硅酸盐和磷酸盐等玻璃具有较大的声子能量($\geq 1100\text{ cm}^{-1}$), 使其在中红外波段具有较大损耗, 光谱透过范围较窄, 特别是制备成光纤时, 传统单模石英光纤的低损耗透过范围仅到 2.1 μm ; 同时, 上述玻璃较大的声子能量还使掺杂的稀土离子在可见和中红外波段具有较低的荧光效率, 因而仅在近红外波段受到广泛应用。相较于前者, 锗酸盐和碲酸盐玻璃具有更低的声子能量, 透过范围更广, 荧光效率更高, 作为极具潜力的中红外发光材料受到广泛关注, 特

别是在中红外激光方面^[1-3]。但直到 2022 年, 掺 Er^{3+} 的 2.72 μm 碲酸盐玻璃光纤激光才首次报道, 其性能与氟化物光纤相比仍有较大差距^[4]。目前, 应用于中红外波段的发光材料以氟化物玻璃为主, 其具有低声子能量($\sim 550\text{ cm}^{-1}$), 高稀土离子溶解度和宽红外透过范围($\sim 7.5\text{ }\mu\text{m}$)等优点, 是优良的稀土离子掺杂红外发光材料。但氟化物玻璃的化学性能不稳定、力学性能差、制备难度大等缺点阻碍了其进一步发展。微晶玻璃是一种由晶相和玻璃相组成的复合材料, 晶相可为稀土离子提供良好的晶体场环境, 玻璃相则为晶相提供物化性能稳定的框架, 结合了晶体优异的光学特性和玻璃良好的机械加工性能, 使其成为具有良好应用前景的红外发光材料。

本文先从散射理论出发定性分析了微晶玻璃透过率的影响因素, 然后综述了目前研究较多的稀土离子掺杂氟氧硅酸盐、碲酸盐和锗酸盐微晶玻璃体系的特性及研究现状, 并介绍了稀土离子掺杂红外微晶玻璃发光材料的应用探索, 最后对其发展进行总结及展望, 为透明微晶玻璃的制备及应用提供参考。

收稿日期: 2024-01-31。 修订日期: 2024-02-26。

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金(62122027); 国家自然科学基金(62075063)。

第一作者: 叶昇达(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 董国平(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-31. Revised date: 2024-02-26.

First author: YE Shengda (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: yeshengda1@163.com

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

E-mail: dgp@scut.edu.cn

1 微晶玻璃的透过率影响因素

光学材料的光透过率是衡量其光学性能的重要指标之一。微晶玻璃中的晶相一方面可以改善玻璃的荧光特性,如荧光强度,荧光寿命等;另一方面,晶相的析出也不可避免地带来散射损耗,降低微晶玻璃的透过率,是限制微晶玻璃发展的重要因素。材料光透过率的主要影响因素包括材料表面反射、内部吸收和散射损耗。对于微晶玻璃,主要考虑其晶相引起的散射损耗造成的影响。目前被普遍认同和采用的散射理论模型有 Rayleigh 散射和 Mie 散射模型。

对于散射粒子在基质中随机分布,散射粒子半径 r 远小于入射光波长 λ 的情况(即 $r \ll \lambda$),可采用 Rayleigh 散射模型进行处理。此时,散射截面 σ_{Ray} 表达式^[5]为:

$$\sigma_{\text{ray}} = \frac{8}{3} \pi k^4 r^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right)^2 \quad (1)$$

其中: k 为入射光波矢, $2\pi/\lambda$; $m=n_p/n_m$ 为折射率比, n_p 和 n_m 分别是散射粒子和玻璃基质的折射率。由于 Rayleigh 散射理论建立在理想的模型上,在用其处理微晶玻璃时会与实际结果有较大偏离。Edgar 等^[6]利用 Rayleigh 散射模型推导的公式计算了含有体积分数约为 20% 的 BaCl_2 纳米晶的氟化物微晶玻璃的散射损耗,发现计算值比测量值大 6 个数量级。Shepilov 等^[7]进一步考虑散射光的干涉效应,对含体积分数 20%,直径 11 nm 的单分散纳米颗粒微晶玻璃进行计算,其结果比采用离散 Rayleigh 散射模型计算的结果小 5 个数量级,由此认为散射光的干涉起到重要影响。2018 年, Borrelli 等^[8]尝试将相关理论进行统一讨论,作者将微晶玻璃体系分为 2 类——稀疏小颗粒散射介质和密集散射介质——来分别采用单颗粒散射和相关函数进行处理。对于前者,采用 Rayleigh 散射理论进行处理,适用于颗粒尺寸远小于入射光且晶体含量低的情况,此时可忽略散射光间的干涉效应。对于密集散射介质,其散射系数 μ_{sca} 表达式为:

$$\mu_{\text{sca}} = \frac{1}{6n_0^2} \delta^2 k q^2 \frac{b}{\lambda} \ll 1 \quad (2)$$

$$\mu_{\text{sca}} = \frac{1}{4n_0^2} \delta^2 k q^2 Q \frac{b}{\lambda} \quad (3)$$

$$Q = \left[\frac{(q+2)^2}{(q+1)q^2} - \left(\frac{2(q+2)}{q^3} \right) \lg(q+1) \right] \quad (4)$$

其中: $q=(2kb)^2$, b 为相关长度; $\delta=\Delta n/n_m$, $\Delta n=n_p$ 。该方法在处理含有密集散射体的高度结晶的微晶玻璃时具有更好的准确性。

当散射粒子半径 r 与入射光波长 λ 相近甚至大于后者时(一般认为 d/λ 约为 0.1~10.0), Rayleigh 散射理论不再适用,更具普适性的 Mie 散射理论成立,此时散射光强随波长的变化关系为 $I \sim \lambda^{-p}$, $p < 4$ ^[9]。虽然在更普适的情况下散射截面和角散射函数不能简单地表达,但散射粒子半径、入射波长、散射粒子与基质的折射率之比仍对其散射特性有着重要影响。

因此,从散射理论出发,微晶玻璃的散射损耗主要受晶粒尺寸、晶粒分布、晶体与玻璃间折射率差的影响^[10]。Beall 和 Pinckney 认为制备具有高透明度的微晶玻璃发光材料需要满足晶粒尺寸小于 30 nm,晶相和玻璃相折射率差小于 0.3 的要求^[11]。而在折射率更加匹配且晶相与玻璃基质光学各向同性的情况下,析出具有更大尺寸的晶相也可获得透明微晶玻璃^[12-13]。

2 稀土离子掺杂红外微晶玻璃发光材料研究进展

微晶玻璃的制备通常包括自下而上和自上而下 2 种方法。自下而上法是先制备好晶相粉体,再通过溶胶-凝胶、低温共熔等方法制备出微晶玻璃;自上而下法即先制备玻璃前驱体,再通过适当的外场诱导玻璃中原位析出晶相,常见为热场诱导析晶,未说明时本文讨论的均为该法制备的微晶玻璃。微晶玻璃相关制备过程在文献[10, 14-15]中已有详细报道,在此不再赘述。在热处理过程中,前驱体玻璃一般通过非均匀成核与后续的晶体长大形成晶相。但由于玻璃组分不同,成核前的玻璃网络结构会有所不同,并影响后续的成核过程。在该阶段常见的成核影响因素包括玻璃分子结构、组分动态不均匀和液-液分相等^[16-17]。由于对析晶机理的探究多在化学计量体系中进行,而稀土离子掺杂氟氧硅酸盐、碲酸盐和锗酸盐微晶玻璃大多数为非化学计量体系,其析晶机理尚未明确统一。本章节将结合已有报导对其析晶特性及析晶带来的荧光特性变化展开分析讨论。

2.1 氟氧硅酸盐微晶玻璃

氟氧硅酸盐微晶玻璃一般由氟化物纳米晶相和连续的硅酸盐玻璃相组成。对氟氧硅酸盐微晶玻璃

的研究始于 20 世纪 90 年代, 最早由 Wang 等^[18]报道在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-YbF}_3\text{-ErF}_3$ 体系中析出 $\text{Pb}_x\text{Cd}_{(1-x)}\text{F}_2$ 晶相, 由于 Er^{3+} 取代 Pb^{2+} 进入低声子能量晶相, 所得微晶玻璃表现出强烈的上转换发光。微晶玻璃优异的荧光特性使其备受关注, 经过近 30 年的发展, 已报导了多种含有不同氟化物晶相的氟氧硅酸盐微晶玻璃, 常见的可析出晶相包括 $\text{Pb}_x\text{Cd}_{(1-x)}\text{F}_2$ ^[19-20], MF_2 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[21-24], LnF_3 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$)^[25-27], ALnF_4 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$)^[28-32] 等。

为了尽量减小晶相散射损耗, 需要制备具有良好单分散性的纳米结构微晶玻璃。此时, 控制晶体长大至纳米尺寸而不至于过大的机制包括扩散抑制和纳米分相^[33]。由于析出氟化物晶相的氟氧硅酸盐微晶玻璃为非化学计量体系, 析出氟化物晶相会导致其周围残余玻璃相的化学组成和物理性质发生改变。在扩散抑制体系中, 析出氟化物晶相会在其周围形成粘度较大的富硅或富铝壳层, 抑制结晶元素扩散, 使晶相难以进一步长大, 从而获得纳米尺寸

晶相^[34]。在纳米分相体系中, 可形成纳米尺寸的富氟相, 在后续热处理过程中, 氟化物晶相在氟富集区内成核长大, 晶粒的尺寸受到分相区大小的限制, 同时富氟相中残余的非结晶组分会在晶相周围富集, 形成与扩散抑制过程相似的核壳结构纳米晶相^[35-37]。Hoell 等^[37]通过反常小角度 X 射线散射 (ASAXS) 测试发现在有/无稀土元素的同一玻璃体系中通过上述 2 种机制形成的 BaF_2 纳米晶相具有相似的核壳结构。

值得注意的是, 氟氧硅酸盐微晶玻璃很容易形成液-液分相, 研究发现在含有 BaF_2 ^[37]、 LaF_3 ^[38-39]、 KF-ZnF_2 ^[36, 40] 等组分的硅酸盐玻璃体系中都存在分相行为。在掺杂稀土离子的情况下分相区更易形成, 有报道在均匀玻璃体系中加入 0.05% (摩尔分数) 稀土氟化物即可形成液滴状分相区, 并发现稀土离子更倾向于富集在富氟相中 (见图 1a~图 1b)^[37, 41]。在后续的成核结晶过程中, 稀土离子可以取代 M^{2+} ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) 等离子占据氟化物晶相

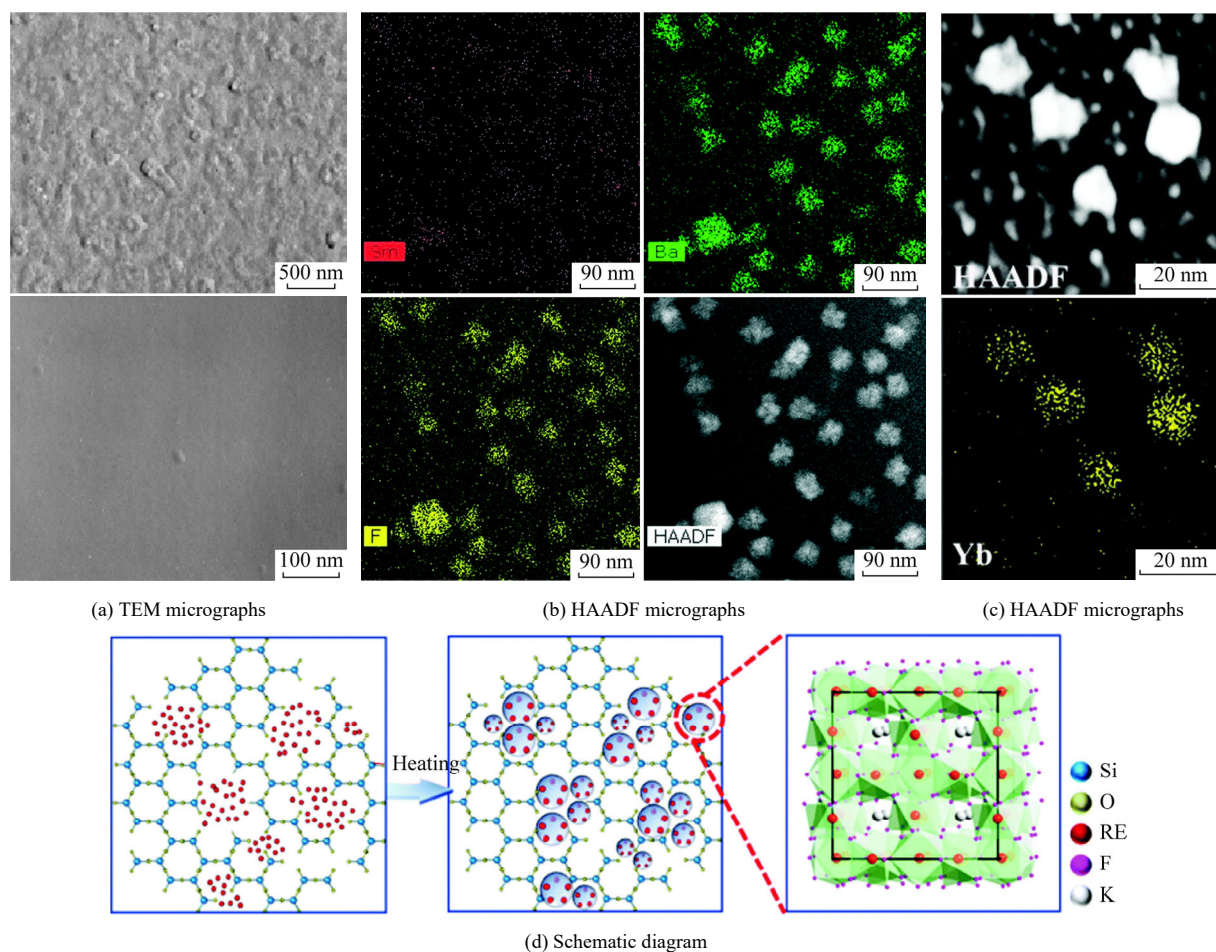


图 1 氟氧硅酸盐微晶玻璃的 TEM 和 HAADF 显微照片及原位掺杂剂诱导纳米结晶策略原理示意图^[37, 40]

Fig. 1 TEM and HAADF micrographs of oxyfluoride silicate glass ceramics and the schematic diagrams of *in situ* dopant-induced nano-crystallization strategy^[37, 40]

的阳离子格位。通过原位掺杂剂诱导纳米结晶策略则不需要经过离子取代过程,在该方法中只需掺入少量稀土离子,利用玻璃的分相特性使稀土离子于富氟相中富集,再通过后续热处理直接析出稀土基氟化物,实现如图 1c 所示的稀土离子可控自发地进入氟化物晶相的效果^[40],图 1d 为其析晶过程示意图。

碱金属离子在氟氧硅酸盐玻璃中作为网络外体,一般起到断网的作用。另一方面,如前面提到的,含氟元素的结构疏松的氟氧硅酸盐玻璃很容易形成分相。此时,高场强碱金属离子应该主要起到积聚作用,有利于分相与析晶。Zhang 等^[26]探究了 Li^+ 对 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-BaF}_2\text{-YF}_3$ 体系析晶性能的影响,认为掺入 Li^+ 可破坏玻璃网络中的 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Al}]$ 结构从而增强玻璃基质的析晶能力。Chen 等^[42]系统研究了氟氧硅酸盐微晶玻璃中不同碱金属离子对其析晶性能的影响,结果表明具有更小离子半径和更大场强的 Li^+ 相对于 Na^+ 和 K^+ 更有利于 NaYF_4 纳米晶相的析出。

相较于硅酸盐玻璃基质,低声子能量的氟化物晶相可有效减小稀土离子的非辐射跃迁几率,提高其荧光效率,使微晶玻璃相较于前驱体玻璃具有更优异的荧光性能。Gorni 等^[25]报道的含 $\text{Nd}:\text{LaF}_3$ 晶相的微晶玻璃光纤在 786 nm 激光激发下,1039 nm 处荧光寿命可达到 608 μs 。Fang 等^[40]通过原位掺杂诱导结晶策略制备了含 $\text{Er}:\text{KYb}_3\text{F}_{10}$ 稀土基晶相的微晶玻璃,相较于前驱体玻璃,微晶玻璃在 1.5 μm 波段表现出明显的荧光增强和寿命延长,如图 2a~图 2b 所示。Koepke 等^[43]分析了玻璃声子能量与荧光强度间的变化关系,通过速率方程拟合 Er^{3+} 的 1495 nm 与 1535 nm 荧光强度比的温度依赖曲线,分析结果表明热处理前后玻璃的最大声子能量降低约 40~50 cm^{-1} ,随后结合 Er^{3+} 的能级结构建立非辐射跃迁模型,认为该最大声子能量的降低可以引起约 28% 的 Er^{3+} 的 1.5 μm 荧光效率提高。

在中红外波段,高声子能量的硅酸盐玻璃基质使稀土离子荧光效率较低,如 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 的 2.7~2.9 μm 荧光发射能级间距较窄,极易通过多声子辅助无辐射跃迁到下能级,因此往往难以检测到荧光发射。而通过在硅酸盐玻璃中析出低声子能量的氟化物纳米晶相可有效抑制多声子辅助无辐射跃迁过程,增强其荧光特性。Wang 等^[44]制备了热处理后析出 Sr_2YF_7 晶相的氟氧硅酸盐微晶玻璃,由于共掺离子选择和 Ho^{3+} 能级结构特性,其 2.0 μm 荧光强度

相较于前驱体玻璃有所降低,2.9 μm 荧光强度则显著增强。

在 3 μm 宽带发光调控方面,Kang 等^[45]首次报道了使用管内熔融法制备发光覆盖 2.60~2.95 μm 的 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺宽带可调谐的中红外微晶玻璃光纤,热处理后纤芯中均匀析出的 NaYF_4 纳米晶相为 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 提供低声子能量的工作环境,使其表现出强的中红外荧光发射,前驱体光纤则不能检测到荧光发射(见图 2c)。通过进一步共掺 $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$,Fu 等^[46]在该体系中实现了覆盖 2.5~3.3 μm 的宽带中红外发光,其最大半峰宽是单掺 Er^{3+} 的 3 倍,如图 2d 所示。

此外,微晶玻璃也可作为稀土离子能级寿命调控提供一种思路。一般情况下, Er^{3+} 的 2.7 μm 荧光发射上能级寿命短于下能级,属于自终止跃迁,较难实现稳定的连续激光输出。Yu 等^[47]通过在 $\text{SiO}_2\text{-YF}_3\text{-KF}$ 体系中析出 KY_3F_{10} 晶相,使 Er^{3+} 在晶相中富集,低声子能量的晶相显著减小 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级间的非辐射跃迁几率,同时缩短了 Er^{3+} 间距,有效增强其能量传递上转换过程(见图 2e),使上能级寿命从 0.37 ms 延长至 7.00 ms,明显缩短的上下能级寿命差有利于实现中红外激光输出。

2.2 碲酸盐微晶玻璃

碲酸盐玻璃一般由 TeO_4 三角双锥、 TeO_3 三角锥和 $\text{TeO}_{3+\delta}$ 多面体 3 种结构单元组成,其比例取决于玻璃中网络外体的化学特性和含量^[48]。在纯 TeO_2 玻璃中,网络结构主要由 TeO_4 结构单元构成。当加入网络外体后,玻璃结构出现解聚, TeO_4 结构单元向 $\text{TeO}_{3+\delta}$ 和 TeO_3 结构转变,形成多种结构单元构成的网络结构,使其具有较高的稀土离子溶解度。此外,碲酸盐玻璃具有化学稳定性好,声子能量适中(750 cm^{-1}),红外透过范围宽和非线性折射率高等系列优点,是一种性能优异的红外光学材料。碲酸盐玻璃较早因其优异的光学非线性特性受到广泛关注,而通过析出 KNbO_3 、 LiNbO_3 等铁电体晶相形成碲酸盐微晶玻璃后,其非线性特性得到进一步增强,这也引起学者对碲酸盐微晶玻璃的关注和研究。1999 年,Oishi 等^[49]首次报道了 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 掺杂透明碲酸盐微晶玻璃,相对于前驱体玻璃,其 Er^{3+} 的上转换发光明显增强,且通过 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁的声子边带光谱说明碲酸盐玻璃析晶后具有更低的声子能量。此后,大量关于稀土离子掺杂碲酸盐微晶玻璃的研究相继发表。

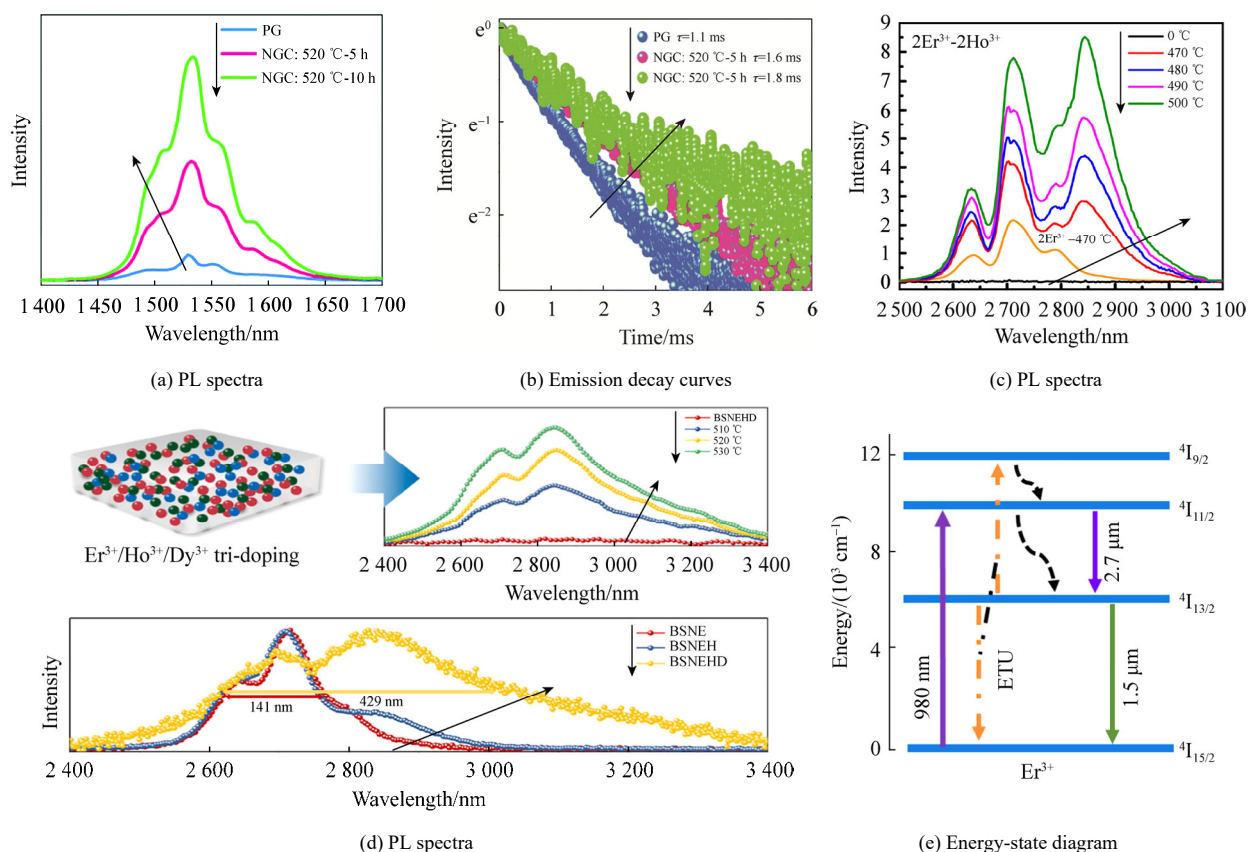
目前,碲酸盐微晶玻璃主要包括碲铌^[50]、碲

铋^[51-52]、碲钨^[53-54]以及氟氧碲酸盐^[55-57]玻璃体系,析出的晶相主要为碲酸盐“anti-glass”晶相,即一类具有阳离子长程有序,阴离子短程无序特点的氟化钙萤石结构晶体,其中 Te^{4+} 和其他金属离子占据阳离子格位,阴离子格位则未完全占据^[58]。在氟氧碲酸盐玻璃中也可析出氟化物晶相。

与氟氧硅酸盐微晶玻璃不同,碲酸盐微晶玻璃一般通过亚稳状态的成核与晶体长大过程形成晶相,而非直接分相后成核与长大。Gupta 等^[59]发现在 $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 玻璃体系热处理过程中会形成连通的分相,而在引入 Gd_2O_3 和 Ho_2O_3 后,转变为“binodal 分解”(即在玻璃组分浓度-温度图的亚稳区发生的由晶核形成和晶体长大导致的分相,新相往往具孤立的滴状结构),形成纳米结构晶相,并随着热处理的进行发生晶体长大。此外,小半径稀土离子 Gd^{3+} 的引入也使得该体系从表面析晶转变为体析晶占主导^[54]。随着晶体的长大,非结晶组分的游离 Ti^{4+} 会在 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 成核中心的界面聚集,阻止晶相的进一步长大,从而获得高透过率纳米结构微

晶玻璃^[53]。在其他体系中也存在类似的析晶行为。Cholin 等^[60]发现随着热处理的进行, $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3$ 先驱体玻璃中 $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 晶相的成核生长会不断聚集 Te 元素,引起周围玻璃基质的化学分解,进而形成 TEM 观察下的被微小“静脉”包围的多晶团簇纳米结构,如图 3a 所示虚线圆圈部分。众多研究的展开使得碲酸盐微晶玻璃的析晶机理逐步明晰,但该过程往往比想象中复杂,如常出现的中间相转变现象。一般认为玻璃网络与目标晶相的短/中程结构存在差异,导致的玻璃网络中的结晶元素需要经过长距离的扩散到达结晶区域是中间相出现的原因^[61]。较低温度下热处理出现的不稳定中间相随着温度升高转变为稳定的晶相,两者组分相近,但中间相的结构及演化过程往往不明确^[58, 62-63],其更深层次机理还有待进一步探究。

如前所述,析出的“anti-glass”晶相具有独特的结构,对其性质的研究也为学者所关注。Patra 等^[53]研究了 Eu^{3+} 在 $\text{Ln}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ “anti-glass”晶相中所处环境及其对称性,比较了该体系与其他文献报道



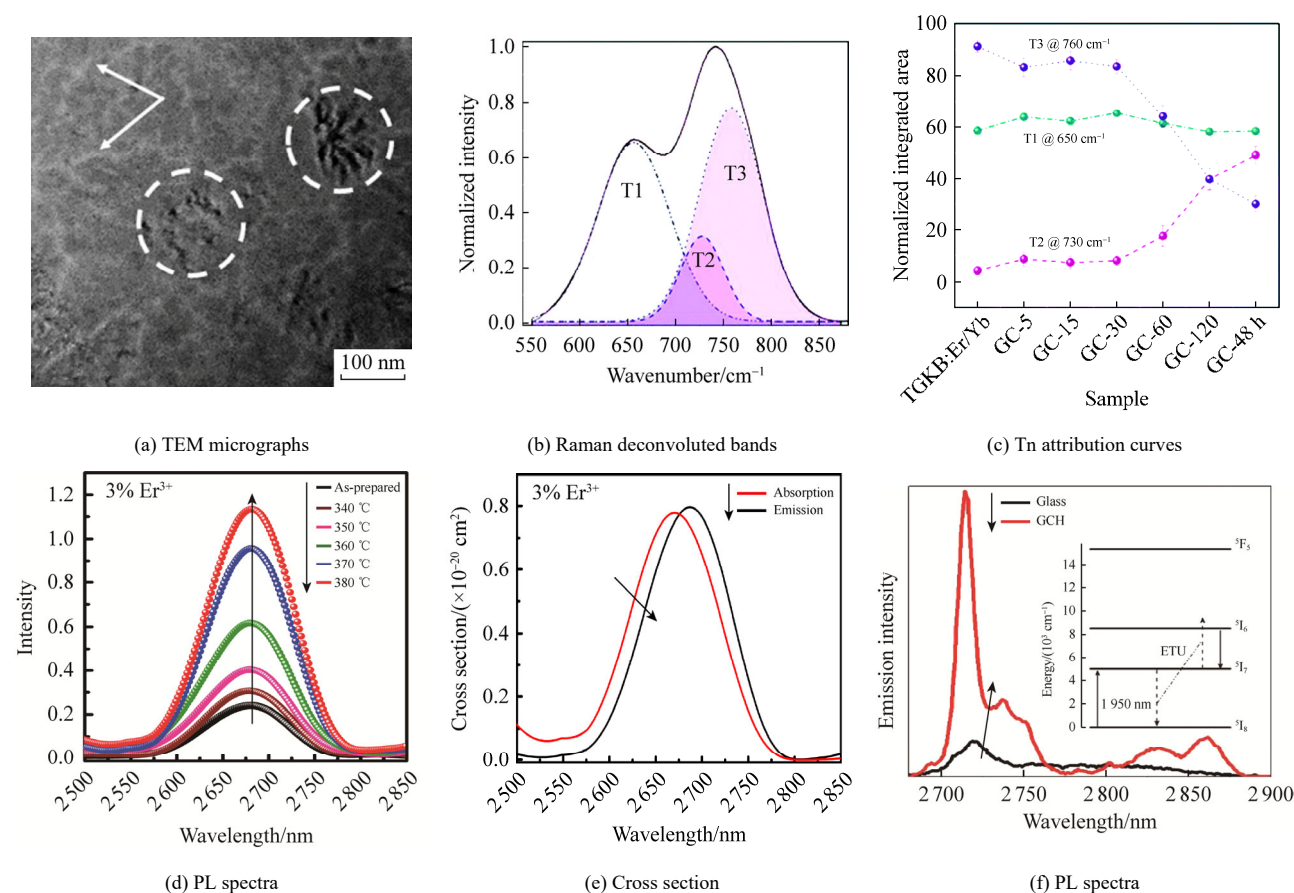
PG is precursor glass. NGC is nano-crystallized glass-ceramics. BSNE, BSNEH and BSNEHD are Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, and $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ doped glass ceramics respectively.

图 2 不同稀土离子掺杂氟氧硅酸盐微晶玻璃的荧光光谱、荧光衰减曲线与发光机理能级图^[40, 45-47]

Fig. 2 Emission spectra, emission decay curves and energy-state diagram of different rare earth ions doped oxyfluoride silicate glass ceramics^[40, 45-47]

的立方结构晶相的 R_{change} 值($R_{\text{change}} = |R_{\text{GC}} - R_{\text{G}}| / R_{\text{GC}}$, R_{G} 和 R_{GC} 分别为前驱体玻璃和微晶玻璃的对称因子), 其较小的 R_{change} 值说明 Eu^{3+} 所处环境没有太大变化。同时, 析晶前后 Eu^{3+} 的荧光峰 Stark 劈裂没有变化, 说明与 SrF_2 等立方萤石结构晶相不同, $\text{Ln}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ 晶相中氧离子的缺失使其表现为与前驱体玻璃相似的低对称性结构。此外, 由于氧离子缺失的晶格不能传播声子及其在短/中程的无序结构, 含“anti-glass”晶相的微晶玻璃的拉曼光谱不会表现出尖锐的晶体峰, 而表现为与前驱体玻璃相似的宽峰^[54, 58]。Souza 等^[64]通过拉曼测试研究了 $65\text{TeO}_2\text{-}15\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O-}10\text{Bi}_2\text{O}_3$ 体系中析晶引起的玻璃网络结构变化, 结果

表明随着析晶的进行, $[\text{TeO}_4]$ 结构单元拉曼峰 T1 强度基本不变, $[\text{TeO}_{3+1}]$ 单元对应拉曼峰 T2 增强, 这部分增强也可能是由于析出低声子能量 $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 晶相(720 cm^{-1})导致, 而 $[\text{TeO}_3]$ 单元对应拉曼峰 T3 也减弱(见图 3b~图 3c), 意味着析晶有利于降低声子能量, 为稀土离子提供良好的工作环境, 提高荧光效率, 与 Benchorfi^[13]等最近的报道一致。需要注意的是由于电荷和半径失配问题, 稀土离子有可能难以进入析出的“anti-glass”晶相中^[51]。而在氟氧碲酸盐玻璃中析出氟化物晶相, 为稀土离子提供低声子能量的晶体场环境, 同样有利于降低非辐射跃迁几率, 提高荧光效率。



GCH is Ho^{3+} doped glass ceramic.

图3 碲酸盐微晶玻璃的明场 TEM 照片, 拉曼光谱, 荧光光谱和吸收发射截面^[50,60, 64–65]

Fig. 3 Bright field TEM image, Raman spectra, PL spectra and cross section of tellurite glass-ceramic^[50,60, 64–65]

Kang 等^[65]制备了热处理后析出 PbTe_3O_7 晶相的掺 Er^{3+} 碲酸盐微晶玻璃, 得益于 Er^{3+} 在低声子能量晶相的富集, 其 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 荧光强度相对于前驱体玻璃有明显增强, 如图 3d 所示, $^4\text{I}_{11/2}$ 能级荧光寿命从 0.20 ms 延长至 1.08 ms 。此外, 作者相继报道的碲酸盐微晶玻璃都具有比 ZBLAN 氟化物玻璃更高的发射截面($\geq 0.80 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$, 见图 3e)^[66], 表明其在

中红外激光和放大器方面的巨大应用潜力。晶体场环境除了会影响稀土离子的荧光强度, 往往也会使其光谱表现出分裂。Xing 等^[50]在 Ho^{3+} 掺杂的碲酸盐微晶玻璃中观察到明显的荧光增强和光谱窄化, 同时在 $2\text{ }680\text{ nm}$ 至 $2\text{ }900\text{ nm}$ 范围观察到明显的劈裂峰, 如图 3f 所示。

此外, 碲酸盐微晶玻璃也可实现高度结晶。通

常在高度结晶的碲酸盐微晶玻璃中,析出晶相与残余玻璃相间具有较小的折射率差,从而可以有效减小散射损耗^[63]。Wen 等^[67]通过调控组分,使 $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 体系的成核速率曲线显著提高并抑制晶体的生长曲线,从而有效抑制成核过程中的晶体长大,制备出了高结晶度(约 97%)的碲酸盐透明陶瓷,并在掺 Er^{3+} 的样品中观察到仅在卤化物和硫化物基质中出现的 $4\ 300\sim 4\ 950\ \text{nm}$ 中红外荧光发射。在制备高结晶度碲酸盐微晶玻璃时,往往也存在中间相转变过程,从宏观观察上的直接结果是随着热处理温度升高,样品透过率会先减小后增大。结合 XRD、EBSD、TEM 和拉曼等测试可确定该过程中发生了玻璃-“anti-glass”-透明陶瓷的转变,对透过率改变的分析结果认为“anti-glass”微晶玻璃中的组分不均匀及晶相与残余玻璃相的折射率差使样品散射损耗增大而失透,通过进一步晶化转变为高结晶度透明陶瓷后,这种散射损耗减小,从而使透过率增大^[13, 68]。Benchorfi 等^[13]发现在 $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 体系中随着样品发生上述结构的转变,掺 Er^{3+} 样品的 $1.5\ \mu\text{m}$ 荧光明显增强。

2.3 锆酸盐微晶玻璃

锆酸盐玻璃网络结构与硅酸盐玻璃相似,除了 $[\text{GeO}_4]$ 四面体结构单元外,在个别体系中还含有 $[\text{GeO}_3]$ 八面体结构单元,多种结构单元的存在对提高稀土离子溶解度和热稳定性有利。此外, Ge^{4+} 和 O^{2-} 间较强的离子间力使其相对于碲酸盐和氟化物等玻璃具有更好的热稳定性和机械强度。同时,锆酸盐玻璃具有较宽的透过范围($0.3\sim 5.0\ \mu\text{m}$),这些优点使其成为一种备受关注的红外光学材料^[69-72]。最初锆酸盐玻璃的微晶化特性受到关注主要得益于其优异的上转换性质。Auzel 等^[73]在 1975 年首次报道了可实现 Er^{3+} 上转换绿光和 Tm^{3+} 上转换蓝光发射的 $\text{GeO}_2\text{-PbF}_2$ 体系微晶玻璃,但析晶后该玻璃在可见波段失透。1995 年, Hirao 等^[74]成功制备了析出 $\beta\text{-PbF}_2$ 晶相平均尺寸为 $16\ \text{nm}$ 的透明锆酸盐微晶玻璃。此后,透明锆酸盐微晶玻璃得到广泛关注,玻璃体系逐渐丰富,其析晶和红外性质也逐步得到研究。

由于 Si^{4+} 的场强大于 Ge^{4+} , 氟氧锆酸盐玻璃的化学不混溶性相较于氟氧硅酸盐玻璃要差,加上锆酸盐玻璃中的多种结构单元使其玻璃网络包容性更好,从而使氟氧锆酸盐微晶玻璃更难形成富氟分相,进而增加其析出氟化物晶相的难度^[75]。此外,氟氧锆酸盐玻璃中稀土元素的含量^[76]、引入方式^[77]等对

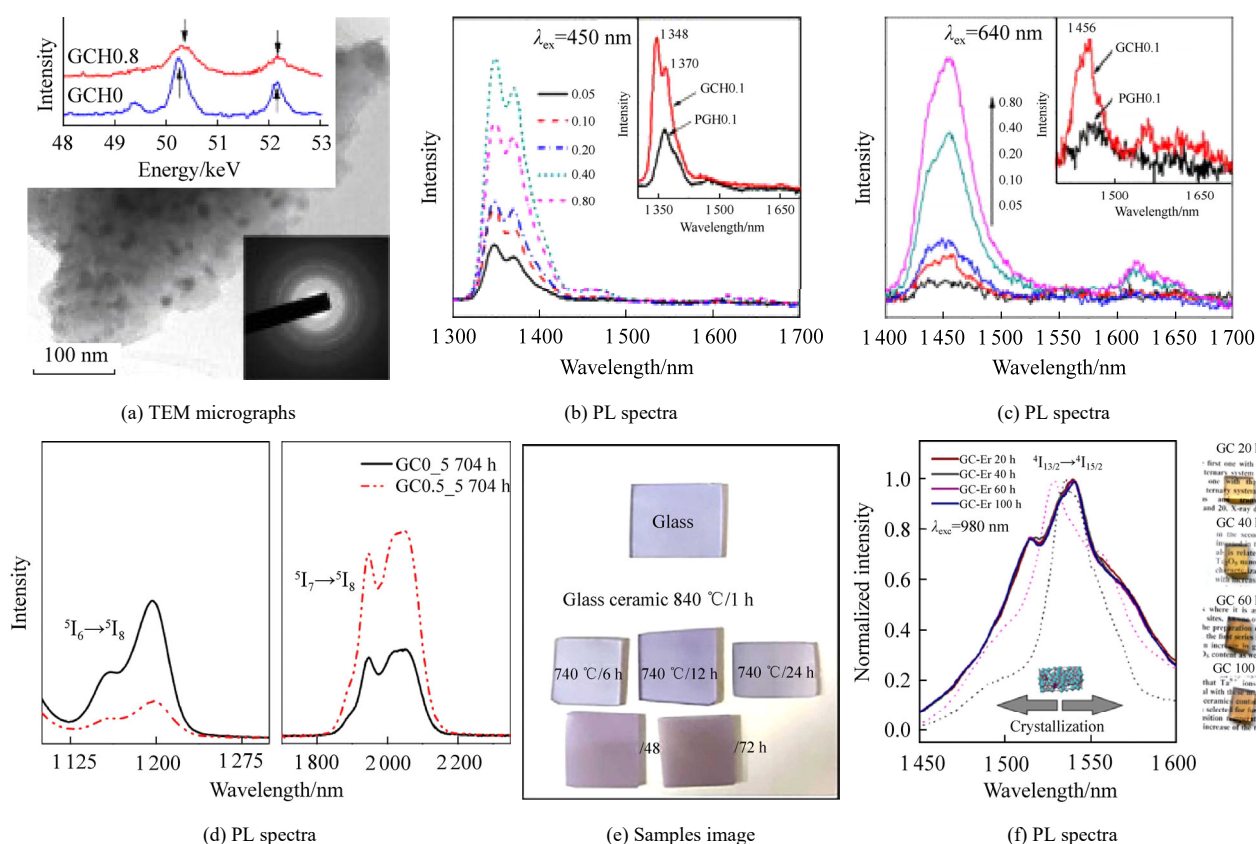
析晶性能也有较大影响。Mortier^[77]探究了在 $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ 玻璃体系中分别以 Er_2O_3 、 ErF_3 、 ErOF 、 ErCl_3 的形式引入稀土离子,发现只有加入 ErF_3 时可以在玻璃前驱体中析出 $\beta\text{-PbF}_2$ 晶相并保持较高透过率,认为原料中的稀土离子配位环境在玻璃制备过程中有所保留,这种小尺度的氟富集区域会影响后续的析晶过程。在氧化物锆酸盐微晶玻璃中,类似的纳米尺度不均匀区域被认为是晶体成核生长的关键^[78-79]。Takahashi 等^[78]通过原位非弹性光散射和 TEM 测试发现 $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ 玻璃中存在尺寸 $1\sim 2\ \text{nm}$ 的具有边缘共享 NbO_6 结构单元的 Nb 富集相,即 $\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ 相,为纳米 $\text{K}_{3.8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20.4}$ 晶相的前驱体相。由于该相的尺寸与密度波动区域大小一致,可以认为成核过程即玻璃中富 Nb 区域的结构有序化。

目前,锆酸盐微晶玻璃析出的氟化物晶相有 PbF_2 ^[74, 80-84]、 CaF_2 ^[85-86]、 LaF_3 ^[69-70, 87-89]、 NaBaAlF_6 ^[90-92]、 Ca_2YbF_7 ^[93]等。其中研究最为广泛的是析出具有极低声子能量的 $\beta\text{-PbF}_2$ 晶相($\sim 257\ \text{cm}^{-1}$)的 $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ 体系,多篇报道研究了其组分对析晶及荧光性能的影响,但主要关注其上转换荧光特性,对其红外波段荧光特性研究较少^[74, 83-84]。2012 年, Zhang 等^[69, 89]报道了一种新型锆酸盐微晶玻璃,其组分为 $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3\text{-LiF}$, 热处理后析出晶粒尺寸为 $7\sim 17\ \text{nm}$ 的 LaF_3 晶相, XRD 测试结果显示晶体衍射峰轻微向大角度偏移(见图 4a 插图),表明掺杂的 Ho^{3+} 成功取代 La^{3+} 进入晶相中。在 $450\ \text{nm}$ 和 $640\ \text{nm}$ 激光激发下,微晶玻璃表现出高效的 $1\ 300\sim 1\ 440\ \text{nm}$ 和 $1\ 400\sim 1\ 550\ \text{nm}$ 近红外荧光发射,且荧光强度相对于前驱体玻璃增强约 3 倍,如图 4b~图 4c 所示。此外,析晶后的低声子能量环境使 Ho^{3+} 的 $(^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4)\text{-}^5\text{F}_5$ 和 $^5\text{I}_6\text{-}^5\text{I}_7$ 能级间的非辐射跃迁几率减小,在 $300\sim 560\ \text{nm}$ 范围激光激发下,时间分辨荧光光谱表明处于激发态的 Ho^{3+} 可通过连续两步双光子跃迁回到基态,在忽略上述非辐射跃迁的条件下,其最高量子效率可达 110%。随后,该团队还研究了该微晶玻璃体系共掺 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 的荧光特性,结果表明热处理后 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的样品在 $1.2\ \mu\text{m}$ 和 $2.0\ \mu\text{m}$ 的荧光发射都明显增强,掺入 Ce^{3+} 后可抑制 Ho^{3+} 的 $1.2\ \mu\text{m}$ 荧光同时提高 $2.0\ \mu\text{m}$ 荧光发射(见图 4d)^[70]。Wu 等^[87]研究了 Er^{3+} 在该微晶玻璃体系的中红外荧光特性,在 $980\ \text{nm}$ 激光激发下,热处理后的微晶玻璃表现出明显增强的 $2.7\ \mu\text{m}$ 荧光发射,值得注意的是其 $^4\text{I}_{11/2}$ 上能级寿命

长于 $^4I_{13/2}$ 下能级, 且两能级寿命随着 Er^{3+} 掺杂浓度增加而显著降低, 同时寿命差增大, 认为是随着 LaF_3 晶相中 Er^{3+} 浓度的增加, 晶格中相临近的 Er^{3+} 间距会明显缩短, 形成了 1 个由 $Er^{3+}:^4I_{13/2} + ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + ^4I_{9/2}$ 、 $Er^{3+}:^4I_{13/2} \rightarrow Er^{3+}:^4I_{13/2}$ 和 $Er^{3+}:^4I_{11/2} \rightarrow Er^{3+}:^4I_{11/2}$ 3 个能量传递过程组成的“动态循环能量传递过程”, 使得 Er^{3+} 的上能级荧光寿命长于下能级的荧光寿命, 表明该材料在实现中红外激光输出方面巨大的应用潜力。

在铬酸盐玻璃中也可以析出氧化物晶相, 如 $K_2Nb_{14}O_{36}$ ^[94-95]、 $(Ga_2O_3)_3(GeO_2)_2$ ^[96]、 $K_2Ta_8O_{27}$ ^[72]、 $GdGaGe_2O_7$ ^[71] 等。与析出立方氟化物晶相相比, 在铬酸盐玻璃析出非立方氧化物晶相往往会因其双折

射效应对透过率造成较大影响, 因此需要严格控制热处理制度。Lin 等^[71]通过探究最佳成核和生长温度及时间设计了两步热处理制度, 制备了一种含有新型单斜 $GdGaGe_2O_7$ 晶相的透明铬酸盐微晶玻璃, 如图 4e 所示。在 740 °C 保温 6 h 后继续在 840 °C 保温 1 h 的微晶玻璃中的晶相含量为 1.84%, 晶粒尺寸为 87 nm, 相对于前驱体玻璃, 其透过率只降低 1.6%, Nd^{3+} 在 1 060 nm 的荧光强度则增强 1.6 倍。另一方面, 结构复杂的氧化物晶相可为稀土离子提供不同的晶格点位, 往往使微晶玻璃的荧光光谱展宽^[72, 95]。如图 4f 所示, Er^{3+} 掺杂 GeO_2 - K_2O - Ta_2O_5 玻璃的 1.5 μm 荧光最大半峰宽析晶前后从 63 nm 增加至 78 nm。



GCH is Ho^{3+} doped glass ceramic. PGH is Ho^{3+} doped precursor glass.

图 4 铬酸盐微晶玻璃的明场 TEM 照片, 荧光光谱和样品照片^[69-72]

Fig. 4 TEM bright field image, PL spectra and samples image of germanate glass ceramic^[69-72]

3 稀土离子掺杂红外微晶玻璃发光材料应用研究进展

3.1 红外光纤激光

稀土离子掺杂微晶玻璃光纤的纤芯由微晶玻璃组成, 相较于均质玻璃纤芯, 低声子能量晶相可以

为稀土离子提供良好的晶体场环境, 使其具有更优异的荧光特性。另一方面, 纤芯中的纳米晶相在红外波段产生的散射损耗对透过率影响较小, 使其在红外光纤激光领域具有极大潜力^[97]。

微晶玻璃光纤中晶相造成的散射损耗问题较早已得到研究。1998 年, Tick^[98]报道认为单模微晶玻璃光纤中的无源散射损耗在 100 dB/km 或者更小的

范围内, 表明了微晶玻璃光纤作为激光增益介质在损耗方面的可行性。随后, Samson 等^[19]报道了使用双坩埚法拉制微晶玻璃光纤, 并首次实现了 Nd^{3+} 掺杂微晶玻璃光纤近红外激光输出。采用双坩埚法拉制光纤对玻璃的成纤性能要求较高, 制备工艺复杂。而采用传统管棒法制备微晶玻璃光纤难以避免拉丝过程中处于软化温度下的纤芯的不可控析晶, 如图 5a~图 5b 所示, 导致光纤具有较大传输损耗^[99-100]。受限于光纤制备技术, 微晶玻璃光纤激光的研究在相当长的时间内陷入停滞。

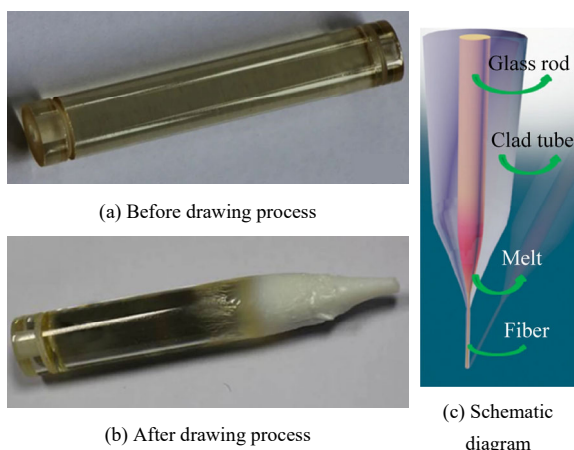


图 5 管棒法拉制玻璃光纤前后的玻璃棒和管内熔融法原理示意图^[97]

Fig. 5 Images of the glass rod before and after the drawing process using rod-in-tube technique and schematic diagram of the melt-in-tube fiber drawing technique^[97]

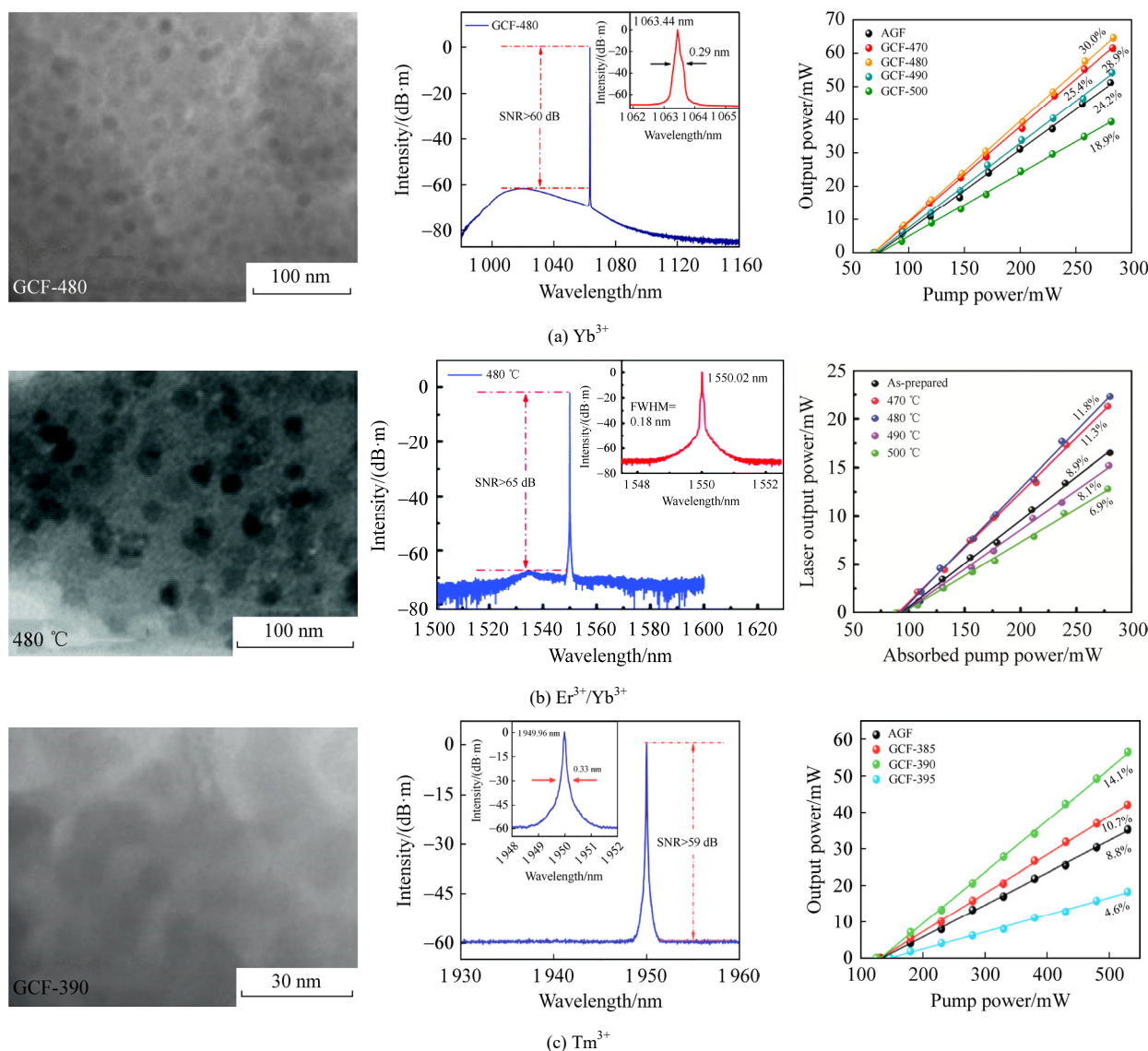
新的微晶玻璃光纤拉制技术——管内熔融法——的出现极大的推进了其在光纤激光领域的发展。如图 5c 所示, 该法通过选择软化温度与纤芯玻璃熔融温度相匹配的包层玻璃, 使在拉丝过程中纤芯熔融, 包层软化。再通过快速拉丝, 使熔融状态的纤芯快速冷却并越过析晶区而凝固成玻璃态, 获得前驱体光纤, 有效避免了光纤拉制过程中的不可控析晶。通过后续精密热处理即可获得晶粒尺寸可控的微晶玻璃光纤^[97, 101-102]。

Kang 等^[29]采用管内熔融法制备了掺 Yb^{3+} 的氟氧硅酸盐微晶玻璃光纤, 前驱体光纤在 1310 nm 的传输损耗为 4.41 dB/m, 在 480 °C 热处理 5 h 后纤芯中均匀析出尺寸为 14.3 nm 的 NaYF_4 晶相, 如图 6a 所示, 传输损耗增大至 5.43 dB/m。作者利用该光纤获得了增强的 1064 nm 激光输出。相比于前驱体光纤, 微晶玻璃光纤的激光斜率效率从 24.2% 提升到 30.0%。在此基础上作者采用被动锁模技术在微晶玻璃光纤中实现了脉宽为 8.1 ps, 重复频率为 56.92 MHz

的脉冲激光输出。作者也利用 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺氟氧硅酸盐微晶玻璃光纤实现了增强的 1550 nm 激光输出。如图 6b 所示, 前驱体光纤在 480 °C 热处理后析出晶粒尺寸约为 20 nm 的 KYF_4 纳米晶, 利用该光纤实现信噪比为 65 dB 的 1550.02 nm 激光输出, 且斜率效率相对于前驱体光纤有明显提升^[31]。此外, 作者还利用线性短腔结构实现了单纵模激光输出。在 2.0 μm 波段, 该团队制备了 Tm^{3+} 掺杂的 $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 微晶玻璃光纤, 前驱体光纤和微晶玻璃光纤的传输损耗分别为 4.89 dB/m 和 5.56 dB/m。如图 6c 所示, 经过 390 °C 热处理的前驱体玻璃光纤中均匀析出了晶粒尺寸为 16 nm 的 $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 纳米晶, 作者利用该光纤实现了增强的 1950 nm 光纤激光输出, 斜率效率从 8.8% 提升到 14.1%, 并采用被动锁模技术进一步实现了脉冲能量为 3.2 J, 脉宽为 4.1 ns 的调 Q 脉冲激光输出。

3.2 红外回音壁模式微腔激光

回音壁模式谐振腔具有高的品质因子和小模式体积, 腔内极高的光能量密度可实现超低阈值的激光输出, 使其在激光领域具有重要应用前景。微晶玻璃中的低声子能量晶相可以有效增稀土离子的荧光效率, 有利于微腔激光输出。此外, 相对于通过溶胶-凝胶法制备的微腔, 微晶玻璃材料具有良好的物理化学稳定性, 在微腔高泵浦功率密度下可表现出稳定优异的激光特性。2019 年, Ouyang 等^[103]首次报道了基于微晶玻璃的回音壁模式微球腔激光。为了减小析出晶相导致的散射损耗, 通过调控玻璃基质组分, 使其与 NaYF_4 晶体的折射率差减小到 0.05, 并制备出了在 1610 nm 品质因子(Q 值)为 10^6 的前驱体微球。与前驱体玻璃相比, 经过 460 °C 热处理 10 h 的微晶玻璃在 1.5 μm 波段表现出明显的 Er^{3+} 荧光增强, 且 Q 值没有显著降低(见图 7a)。在此条件下, 微晶玻璃微球在 1557 nm 的激光阈值为 350 μW , 比前驱体微球低 2.5 倍, 斜率效率为 1.57%, 比前驱体微球高 7 倍, 该工作为探索低损耗、高增益的新型微腔激光器提供了新思路。之后 Fang 等^[40]在掺 Er^{3+} 的 $\text{SiO}_2\text{-KF-ZnF}_2$ 微晶玻璃体系中实现了低损耗高斜率效率的 1533 nm 回音壁模式微腔激光输出, 激光阈值和斜率效率相对于前驱体微球都有明显改善。Kang 等^[104]通过调控热处理制度制备了高 Q 值(10^5)的 Tm^{3+} 掺杂碲酸盐微晶玻璃微球, 并实现高效的 2.0 μm 微腔激光输出, 激光阈值仅为前驱体微球的 1/4, 斜率效率则是其 5.5 倍, 如图 7b 所示。



GCF is glass ceramic fiber. AGF is as-prepared glass fiber.

图6 分别掺 Yb³⁺, Er³⁺/Yb³⁺和 Tm³⁺的微晶玻璃光纤的 TEM 照片, 激光光谱图, 及光纤激光输出功率和吸收泵浦功率关系图^[29, 31, 52]

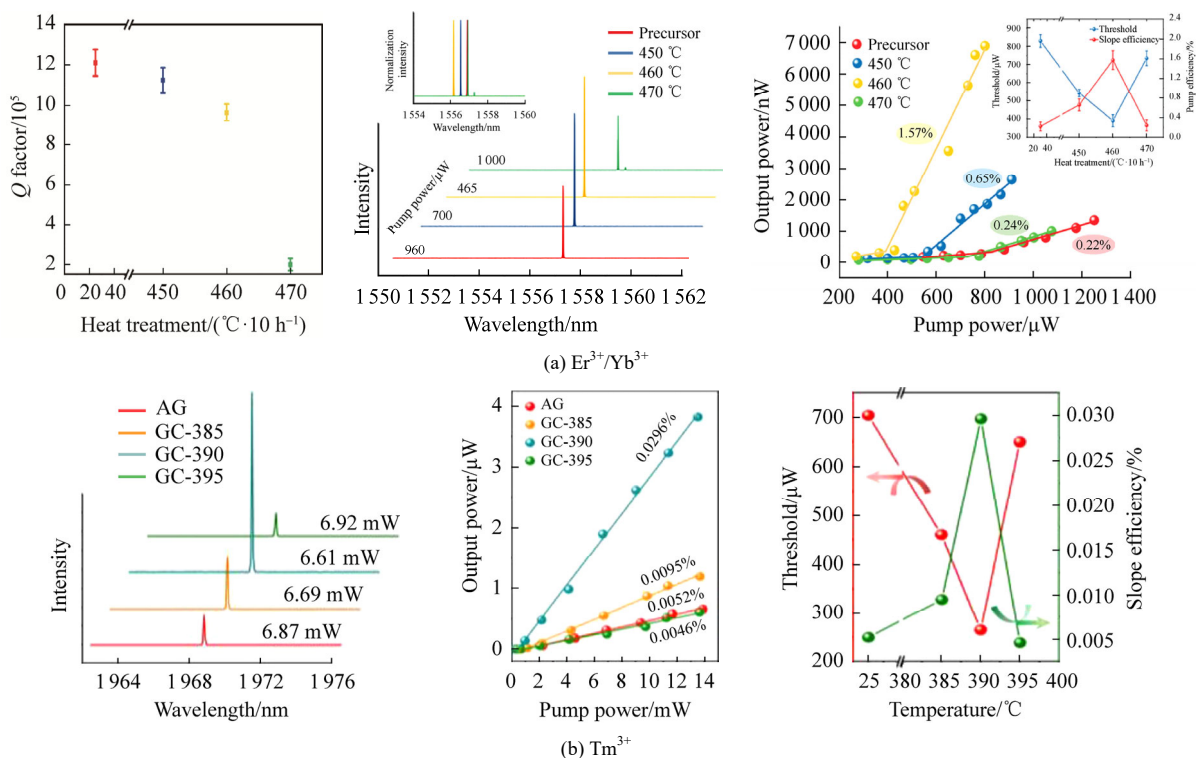
Fig. 6 TEM image, laser optical spectrum and laser output power as a function of absorbed pump power of Yb³⁺, Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺ doped GCFs respectively^[29, 31, 52]

3.3 其他应用

温度传感对科学研究和生产生活等方面至关重要, 基于测温材料的发光性质进行设计的测温技术具有响应速度快、灵敏度高等特点而受到广泛研究。基于稀土离子热耦合能级荧光强度比测温是常用的测温技术。此外, 通过结合 2 个或以上发光中心的非热耦合能级测温技术在较宽的温度范围内都具有较高的灵敏度而倍受关注。但目前的报道以可见波段发光测温为主。Wang 等^[105]对微晶玻璃红外测温应用进行了探索, 通过调整热处理制度制备了含 PbS 量子点和 Tm:BaF₂ 纳米晶相的双相微晶玻璃(见图 8a), 该材料表现出覆盖 1 200 nm 到 2 000 nm 的超宽带近

红外发光。作者利用 PbS 量子点和 Tm³⁺不同的红外发光温度响应特性, 探究了该材料的温度响应特性, 该材料在 310 K 测得最大相对灵敏度为 4.98%·K⁻¹, 最大绝对灵敏度为 1.99%·K⁻¹。

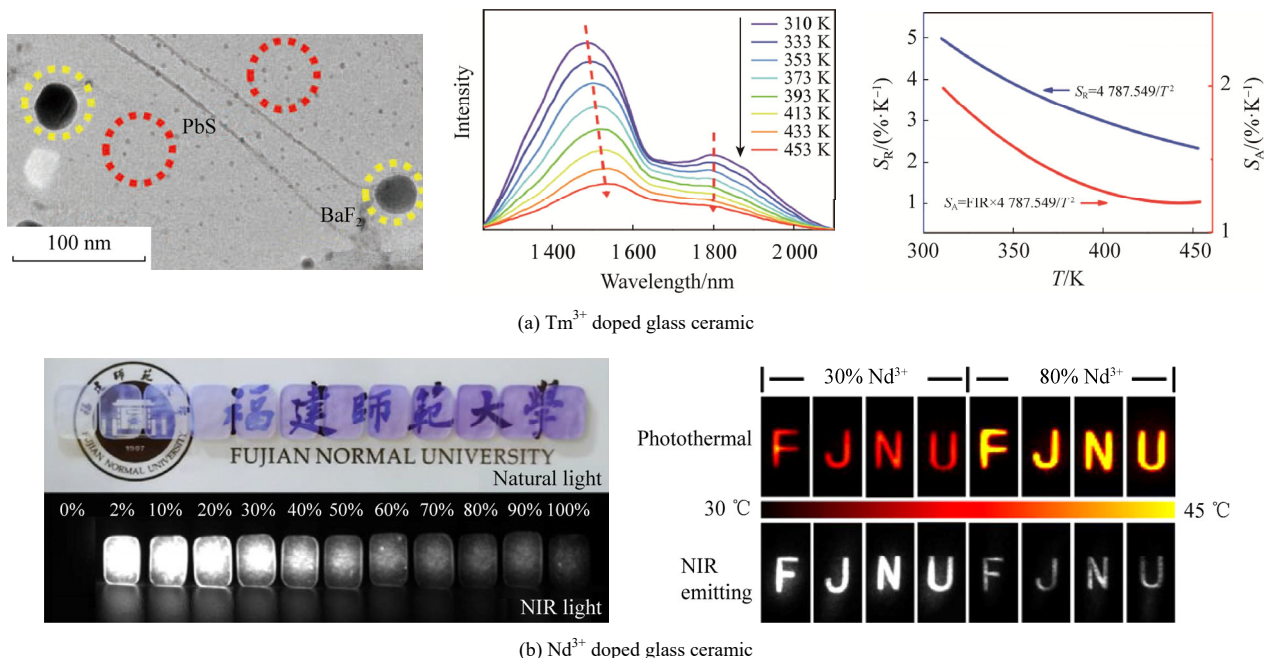
最近, Wang 等^[106]报道了利用 Nd³⁺掺杂微晶玻璃的红外光热特性, 探索了其在发光防伪方面的应用。作者制备了含六方相 Na(Nd_xY_{1-x})F₄(x=0~1)的氟氧硅酸盐微晶玻璃, 在无机玻璃的保护下, 纳米晶表现出优异的长期稳定性并能承受高功率 808 nm 激光辐照。在此基础上, 发现在 808 nm 激发下 Nd³⁺的近红外发光和热效应具有相反的变化趋势, 并利用该效应实现了双模式防伪, 如图 8b 所示。



AG is as-prepared glass cavity. GC is glass ceramic cavity.

图 7 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺微晶玻璃微球腔的 Q 值, 输出激光光谱图和功率曲线^[103]; Tm^{3+} 掺杂微晶玻璃微球腔的输出激光光谱图, 功率曲线和泵浦阈值和斜率效率随热处理温度的变化图^[104]

Fig. 7 Q factors, laser output spectra and laser output power as a function of pump intensity of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped GC microsphere cavities^[103]; Laser output spectra, laser output power as a function of pump power and Plots of the pump threshold and slope efficiency versus heat treatment temperature of the Tm^{3+} doped GC microsphere cavities^[104]



FIR is fluorescence intensity ratio.

图 8 Tm^{3+} 掺杂微晶玻璃的 TEM 照片, 变温光谱和相对灵敏度 S_R 和绝对灵敏度 S_A 曲线^[105]; Nd^{3+} 掺杂微晶玻璃近红外激发下的红外热成像和发射照片^[106]

Fig. 8 TEM image, temperature-dependent PL spectra and the curves of the relative sensitivity S_R and the absolute sensitivity S_A of Tm^{3+} doped glass ceramic^[105]; Infrared thermal and NIR emitting images under NIR light excitation of Nd^{3+} doped glass ceramic^[106]

4 结论与展望

微晶玻璃结合了晶体优异的光学特性和玻璃材料良好的物理化学特性，在红外波段具有重要的应用前景。本文结合散射理论，介绍了微晶玻璃透过率的影响因素，指出实现透明微晶的重要条件。介绍了目前研究的主要微晶玻璃体系，包括氟氧硅酸盐、碲酸盐和锗酸盐微晶玻璃。分析了氟氧硅酸盐微晶玻璃的析晶机理，该玻璃体系容易析出低声子能量的氟化物晶相，且稀土离子倾向于在其中富集，使微晶玻璃相对于前驱体玻璃在荧光特性上有明显的提升。碲酸盐玻璃相较于其他氧化物玻璃具有较低的声子能量，通过晶化获得微晶玻璃可进一步降低其声子能量，并提升其红外荧光性质。目前碲酸盐微晶玻璃中析出晶相多为“anti-glass”晶相，其析晶机理、稀土离子在晶相中的配位环境等问题还未明晰，需要进一步研究探索。锗酸盐微晶玻璃中可析出多种低声子能量氟化物或氧化物晶相，结合锗酸盐玻璃基质在红外波段的宽透过范围，在红外波段表现出优异的荧光性能，且其相对于碲酸盐微晶玻璃具有更优异物理化学稳定性，容易制备成光纤等光学材料。但目前对锗酸盐微晶玻璃的红外荧光特性研究较少，局限于少数体系，红外锗酸盐微晶玻璃发光材料还有巨大的探索空间。最后对红外微晶玻璃的应用探索进行了介绍，特别是激光领域，在平衡晶相带来的损耗情况下，微晶玻璃相对于前驱体玻璃在激光性能上表现更加优异，表明了微晶玻璃发光材料在红外激光领域的巨大应用前景。但目前稀土离子掺杂微晶玻璃发光材料在红外波段的其它应用报道较少，利用微晶玻璃的特性开发其他红外应用，有望推动稀土离子掺杂微晶玻璃成为下一代重要的红外发光材料。

参考文献:

- [1] KHALID M, USMAN M, ARSHAD I. Germanate glass for laser applications in $\sim 2.1 \mu\text{m}$ spectral region: A review[J]. *Heliyon*, 2023, 9(1): e13031.
- [2] 万瑞, 杨利青, 霍伟荣, 等. 中红外碲酸盐玻璃及光纤研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(8): 2589–2603.
WAN Rui, YANG Liqing, HUO Weirong, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2022, 41(8): 2589–2603.
- [3] 尹朋伟, 李彦潮, 赵文凯, 等. 中红外稀土掺杂碲酸盐玻璃和光纤[J]. *发光学报*, 2022, 43(11): 1705–1720.
YIN Pengwei, LI Yanchao, ZHAO Wenkai, et al. *Chin J Lumin*, 2022, 43(11): 1705–1720.
- [4] MURAVIEV S V, DOROFEEV V V, MOTORIN S E, et al. Lasing at $2.72 \mu\text{m}$ in an Er^{3+} -doped high-purity tungsten–tellurite glass fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2022, 47(22): 5821–5824.
- [5] BEALL G H, DUKE D A. Transparent glass–ceramics[J]. *J Mater Sci*, 1969, 4(4): 340–352.
- [6] EDGAR A, WILLIAMS G V M, HAMELIN J. Optical scattering in glass ceramics[J]. *Curr Appl Phys*, 2006, 6(3): 355–358.
- [7] SHEPILOV M P. On light scattering in fluorozirconate glass–ceramics containing BaCl_2 nano-crystals[J]. *Opt Mater*, 2008, 30(6): 839–846.
- [8] BORRELLI N F, MITCHELL A L, SMITH C M. Relationship between morphology and transparency in glass–ceramic materials[J]. *J Opt Soc Am B, JOSAB*, 2018, 35(7): 1725–1732.
- [9] HOPPER R W. Stochastic theory of scattering from idealized spinodal structures[J]. *J Non Cryst Solids*, 1985, 70(1): 111–142.
- [10] PAN Q W, YANG D D, DONG G P, et al. Nanocrystal-in-glass composite (NGC): A powerful pathway from nanocrystals to advanced optical materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 130: 100998.
- [11] BEALL G H, PINCKNEY L R. Nanophase glass–ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(1): 2–16.
- [12] DU G X, WEN S F, ZHAO J J, et al. Hybridization engineering of oxyfluoride aluminosilicate glass for construction of dual-phase optical ceramics[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(11): e2205578.
- [13] BENCHORFI H, CHENU S, DUCLÈRE J R, et al. Crystallization in the $\text{TeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system: From glass to anti-glass to transparent ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(2): 1131–1142.
- [14] CRUZ M E, SEDANO M, CASTRO Y, et al. Rare-earth doped transparent oxyfluoride glass–ceramics: Processing is the key[J]. *Opt Mater Express*, 2022, 12(9): 3493.
- [15] WANG J, WANG M T, TIAN Y L, et al. A review on photocatalytic glass ceramics: Fundamentals, preparation, performance enhancement and future development[J]. *Catalysts*, 2022, 12(10): 1235.
- [16] RODRIGUES L R, ACOSTA M H R, ZANOTTO E D. Recent crucial discoveries and perspectives on crystal nucleation in supercooled liquids and oxide glasses[J]. *Prog Mater Sci*, 2023, 139: 101185.
- [17] KARPUKHINA N, HILL R G, LAW R V. Crystallisation in oxide glasses—A tutorial review[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(7): 2174–2186.
- [18] WANG Y H, OHWAKI J. New transparent vitroceraics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion[J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(24): 3268–3270.
- [19] 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.
- [20] TIKHOMIROV V K, MÉNDEZ-RAMOS J, RODRÍGUEZ V D, et al. Laser and gain parameters at $2.7 \mu\text{m}$ of Er^{3+} -doped oxyfluoride transparent glass–ceramics[J]. *Opt Mater*, 2006, 28(10): 1143–1146.
- [21] XIE J H, ZHANG Q, ZHUANG Y X, et al. Enhanced mid-IR emission in $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ Co-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(6): 3032–3037.
- [22] QIAO X, FAN X P, WANG M Q, et al. Spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped $50\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{CaF}_2$ glass and glass ceramics[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2006, 18(29): 6937–6951.

- [23] QIAO X, FAN X P, WANG M Q, et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2009, 42(5): 055103.
- [24] QIAO X, FAN X P, WANG M Q, et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped glass ceramics containing BaF_2 nanocrystals[J]. *J Non Cryst Solids*, 2008, 354(28): 3273–3277.
- [25] GORNI G, BALDA R, FERNÁNDEZ J, et al. Oxyfluoride glass-ceramic fibers doped with Nd^{3+} : Structural and optical characterization[J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19(44): 6620–6629.
- [26] ZHANG C M, FU W B, LI Z W, et al. Improving 2.0 μm fluorescence properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped oxyfluoride silicate glass-ceramics containing YF_3 nanocrystals by introducing Li^+ ions for mid-infrared lasers[J]. *J Lumin*, 2020, 227: 117568.
- [27] LI X Y, YU Y L, GUAN X F, et al. Dual-emitting $\text{Tm}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped glass ceramic for wide-range optical thermometer[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 836: 155507.
- [28] LI X Y, QIU L T, CHEN Y L, et al. LiYF_4 -nanocrystal-embedded glass ceramics for upconversion: Glass crystallization, optical thermometry and spectral conversion[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(4): 2066–2073.
- [29] KANG S L, WANG W L, QIU J R, et al. Intense continuous-wave laser and mode-locked pulse operation from Yb^{3+} -doped oxyfluoride glass-ceramic fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(8): 5203–5212.
- [30] BALDA R, BABU S, CABRAL A A, et al. KLaF_4 : Nd_3 emission in transparent glass-ceramics[C]//2020 22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON). Bari, Italy. IEEE, 2020: 1–4.
- [31] 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.
- [32] VELÁZQUEZ J J, GORNI G, BALDA R, et al. Non-linear optical properties of Er^{3+} - Yb^{3+} -doped NaGdF_4 nanostructured glass-ceramics[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(7): 1425.
- [33] SHINOZAKI K, ISHII Y, SUKENAGA S, et al. Ultrafast nanocrystallization of BaF_2 in oxyfluoride glasses with crystal-like nanostructures: Implications for upconversion fiber devices[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(3): 4281–4292.
- [34] RAGHUWANSHI V S, HOELL A, BOCKER C, et al. Experimental evidence of a diffusion barrier around BaF_2 nanocrystals in a silicate glass system by ASAXS[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, 14(16): 5215–5223.
- [35] BOCKER C, HERRMANN A, LOCH P, et al. The nano-crystallization and fluorescence of terbium doped $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{CaF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ glasses[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(10): 2274–2281.
- [36] LIN C G, RÜSSEL C, VAN WÜLLEN L. Phase separation and nanocrystallization in $\text{KF}-\text{ZnF}_2-\text{SiO}_2$ glasses: Lessons from solid-state NMR[J]. *J Phys Chem B*, 2019, 123(7): 1688–1695.
- [37] HOELL A, RAGHUWANSHI V S, BOCKER C, et al. Crystallization of BaF_2 from droplets of phase separated glass—evidence of a core-shell structure by ASAXS[J]. *Cryst Eng Comm*, 2020, 22(30): 5031–5039.
- [38] GORNI G, SERRANO A, BRAVO D, et al. Effect of dopant precursors on the optical properties of rare-earths doped oxyfluoride glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(7): 3930–3941.
- [39] BHATTACHARYYA S, HÖCHE T, HEMONO N, et al. Nano-crystallization in $\text{LaF}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass[J]. *J Cryst Growth*, 2009, 311(18): 4350–4355.
- [40] FANG Z J, LI J F, SUN L P, et al. *In situ* dopant-induced nano-crystallization of rare-earth-fluoride crystals in phase-separated networks for highly-efficient photoemission and photonic devices[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(28): 9001–9010.
- [41] BARROS J R, BOCKER C, RÜSSEL C. The effect of Er^{3+} and Sm^{3+} on phase separation and crystallization in $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{BaF}_2/\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ glasses[J]. *Solid State Sci*, 2010, 12(12): 2086–2090.
- [42] CHEN Q P, SONG X Q, KANG S L, et al. The effect of alkali metal ions on crystallization characteristics and luminescent properties of transparent Er^{3+} -doped fluorosilicate glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2018, 496: 6–12.
- [43] KOEPKE C, WISNIEWSKI K, ŽELECHOWER M, et al. The role of phonons in the luminescence characteristics of SICLOF oxyfluoride glass and glass-ceramic fibers doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *J Lumin*, 2018, 204: 278–283.
- [44] WANG Z, HUANG F F, LI B P, et al. Enhanced luminescence properties of Ho/Yb ions regulated by the nanocrystalline environment and phonon energy in silicate glasses[J]. *J Lumin*, 2020, 219: 116949.
- [45] KANG S L, YU H, OUYANG T C, et al. Novel $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped glass-ceramic fibers for broadband tunable mid-infrared fiber lasers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 3956–3967.
- [46] FU Y Q, KANG S L, GUAN S S, et al. Intense and broadband mid-infrared emission by nano-crystallization of rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramic[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 900: 163413.
- [47] YU M, ZHAO P, CHEN L, et al. Elaboration and mid-infrared emission of transparent glass ceramics containing highly crystallized KY_3F_{10} : Er^{3+} nanocrystals[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 17904–17909.
- [48] JHA A, SHEN S, NAFTALY M. Structural origin of spectral broadening of 1.5- μm emission in Er^{3+} -doped tellurite glasses[J]. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, 2000, 62(10): 6215–6227.
- [49] OISHI H, BENINO Y, KOMATSU T. Preparation and optical properties of transparent tellurite based glass ceramics doped by Er^{3+} and Eu^{3+} [J]. *Phys Chem Glasses*, 1999, 40(4): 212–218.
- [50] XING Z J, LIU X Q, GAO S, et al. $\sim 3\mu\text{m}$ fluorescence behavior of Ho^{3+} doped transparent tellurite glass ceramics[J]. *J Lumin*, 2019, 215: 116562.
- [51] LEMIERE A, BONDZIOR B, AROMÄKI I, et al. Study of visible, NIR, and MIR spectroscopic properties of Er^{3+} -doped tellurite glasses and glass-ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(12): 7186–7195.
- [52] KANG S L, QIAO T, HUANG X J, et al. Enhanced CW lasing and Q-switched pulse generation enabled by Tm^{3+} -doped glass ceramic fibers[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(3): 2001774.
- [53] PATRA P, KUMAR R, JAYANTHI K, et al. $\text{Ln}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$, and Eu) “anti-glass” phase-assisted lanthanum-tellurite transparent glass-ceramics: Eu^{3+} emission and local site symmetry analysis[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(27): 10342–10358.
- [54] GUPTA G, BYSAKH S, BALAJI S, et al. Influence of Ho_2O_3 on optimizing nanostructured $\text{Ln}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ anti-glass phases to attain

- transparent TeO₂-based glass-ceramics for mid-IR photonic applications[J]. *Adv Eng Mater*, 2020, 22(5): 1901357.
- [55] SANTOS BARBOSA J, BATISTA G, DANTO S, et al. Transparent glasses and glass-ceramics in the ternary system TeO₂-Nb₂O₅-PbF₂[J]. *Materials*, 2021, 14(2): 317.
- [56] ZANANE H, VELÁZQUEZ M, DENUX D, et al. Judd-Ofelt analysis and crystal field calculations of Er³⁺ ions in new oxyfluorogermanotellurite glasses and glass-ceramics[J]. *Opt Mater*, 2020, 100: 109640.
- [57] RAJESH D, DE CAMARGO A S S. Nd³⁺ doped new oxyfluoro tellurite glasses and glass ceramics containing NaYF₄ nano crystals– 1.06 μm emission analysis[J]. *J Lumin*, 2019, 207: 469–476.
- [58] BERTRAND A, CARREAUD J, DELAIZIR G, et al. New transparent glass-ceramics based on the crystallization of “anti-glass” spherulites in the Bi₂O₃-Nb₂O₅-TeO₂ system[J]. *Cryst Growth Des*, 2015, 15(10): 5086–5096.
- [59] GUPTA G, BALAJI S, BISWAS K, et al. Mid-IR transparent TeO₂-TiO₂-La₂O₃ glass and its crystallization behavior for photonic applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 3900–3916.
- [60] CHOLIN M, GENEVOIS C, CARLES P, et al. Highly transparent bismuth borotellurite glass–ceramics: Comprehension of crystallization mechanisms[J]. *J Non Cryst Solids*, 2022, 598: 121953.
- [61] CORMIER L. Nucleation in glasses–new experimental findings and recent theories[J]. *Procedia Mater Sci*, 2014, 7: 60–71.
- [62] WANG Y, HONMA T, KOMATSU T. Formation of nonlinear optical Na₂TeW₂O₉ crystals and laser irradiation in tungsten–tellurite glasses[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2017, 5(4): 489–493.
- [63] BERTRAND A, CARREAUD J, CHENU S, et al. Scalable and formable tellurite-based transparent ceramics for near infrared applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2016, 4(10): 1482–1486.
- [64] MARQUES DE SOUZA J M, LIMA K O, FERRARI J L, et al. Photoluminescence properties of Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ doped tellurite glass and glass-ceramics containing Bi₂Te₄O₁₁ crystals[J]. *Dalton Trans*, 2022, 51(10): 4087–4096.
- [65] KANG S L, CHEN D D, PAN Q W, et al. 2.7 μm emission in Er³⁺-doped transparent tellurite glass ceramics[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(6): 1861.
- [66] KANG S L, XIAO X D, PAN Q W, et al. Spectroscopic properties in Er³⁺-doped germanotellurite glasses and glass ceramics for mid-infrared laser materials[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 43186.
- [67] WEN S F, WANG Y P, LAN B J, et al. Pressureless crystallization of glass for transparent nanoceramics[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(17): 1901096.
- [68] DOLHEN M, ALLIX M, SAROU-KANIAN V, et al. A comprehensive study of the glass/translucent anti-glass/transparent ceramic structural ordering in the Bi₂O₃-Nb₂O₅-TeO₂ system[J]. *Acta Mater*, 2020, 189: 73–84.
- [69] ZHANG W J, CHEN Q J, ZHANG J P, et al. Enhanced NIR emission from nanocrystalline LaF₃: Ho³⁺ germanate glass ceramics for E-band optical amplification[J]. *J Alloys Compd*, 2012, 541: 323–327.
- [70] ZHANG J P, ZHANG W J, YUAN J, et al. Enhanced 2.0 μm emission and lowered upconversion emission in fluorogermanate glass-ceramic containing LaF₃: Ho³⁺/Yb³⁺ by codoping Ce³⁺ ions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(12): 3836–3841.
- [71] LIN X T, LIANG H Z, LIU T Y, et al. Preparation, structure and optical properties of Nd₂O₃ doped Gd₂O₃-Ga₂O₃-GeO₂ transparent glass–ceramics containing novel GdGaGe₂O₇ nanocrystal[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(13): 6135–6145.
- [72] MARCONDES L M, RAMOS DA CUNHA C, DE PIETRO G M, et al. Multicolor tunable and NIR broadband emission from rare-earth-codoped tantalum germanate glasses and nanostructured glass-ceramics[J]. *J Lumin*, 2021, 239: 118357.
- [73] AUZEL F, PECILE D, MORIN D. Rare earth doped vitroceraamics: New, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion[J]. *J Electrochem Soc*, 1975, 122(1): 101–107.
- [74] HIRAO K, TANAKA K, MAKITA M, et al. Preparation and optical properties of transparent glass-ceramics containing β-PbF₂: Tm³⁺[J]. *J Appl Phys*, 1995, 78(5): 3445–3450.
- [75] TIAN Y, LIU Q H, FEI E, et al. Structural evolution, crystallization behaviour and mid-infrared emission properties in Yb/Ho codoped oxyfluoride germanosilicate glass ceramics with varied Si/Ge ratio[J]. *Infrared Phys Technol*, 2021, 116: 103741.
- [76] BENSALÉM C, MORTIER M, VIVIEN D, et al. Optical investigation of Eu³⁺: PbF₂ ceramics and transparent glass–ceramics[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(6): 791–798.
- [77] MORTIER M. Nucleation and anionic environment of Er³⁺ in a germanate glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2003, 318(1/2): 56–62.
- [78] TAKAHASHI Y, OSADA M, MASAI H, et al. Nucleation and nanometric inhomogeneity in niobiogermanate glass: *In-situ* inelastic light scattering and TEM studies[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2011, 18(11): 112009.
- [79] DA CUNHA C R, MARCONDES L M, BATISTA G, et al. Crystallization of bronze-like perovskite in potassium tantalum germanate glasses: Glass ceramic preparation and its optical properties[J]. *Opt Mater*, 2021, 122: 111803.
- [80] PAN Z, UEDA A, MU R, et al. Upconversion luminescence in Er³⁺-doped germanate-oxyfluoride and tellurium-germanate-oxyfluoride transparent glass-ceramics[J]. *J Lumin*, 2007, 126(1): 251–256.
- [81] DANTELLE G, MORTIER M, PATRIARCHE G, et al. Er³⁺-doped PbF₂: Comparison between nanocrystals in glass–ceramics and bulk single crystals[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179(7): 1995–2003.
- [82] DANTELLE G, MORTIER M, GOLDNER P, et al. EPR and optical study of Yb³⁺-doped β-PbF₂ single crystals and nanocrystals of glass-ceramics[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2006, 18(34): 7905–7922.
- [83] MORTIER M, PATRIARCHE G. Structural characterisation of transparent oxyfluoride glass-ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(19): 4849–4856.
- [84] MORTIER M, AUZEL F. Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections[J]. *J Non Cryst Solids*, 1999, 256–257: 361–365.
- [85] WU D, TANG B, CALVEZ L, et al. Upconversion luminescence of Er³⁺ ions in transparent germanate glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals[J]. *Chin Phys Lett*, 2010, 27(6): 067804.
- [86] ZHAO J T, HUANG L H, ZHAO S L, et al. Enhanced luminescence in Tb³⁺-doped germanate glass ceramic scintillators containing CaF₂ nanocrystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 1720–1725.

- [87] WU G B, FAN S H, MA W X, et al. Intense 2.7 μm emission, lifetime and mechanism of Er^{3+} : LaF_3 nanocrystals embedded germanate oxyfluoride glass ceramics[J]. *Sci Adv Mater*, 2017, 9(3): 343–348.
- [88] CHEN Z, CUI W T, KANG S L, et al. Fast–slow red upconversion fluorescence modulation from Ho^{3+} -doped glass ceramics upon two-wavelength excitation[J]. *Adv Opt Mater*, 2017, 5(3): 1600554.
- [89] ZHANG W J, YU D C, ZHANG J P, et al. Near-infrared quantum splitting in Ho^{3+} : LaF_3 nanocrystals embedded germanate glass ceramic[J]. *Opt Mater Express*, 2012, 2(5): 636.
- [90] HU Y B, SHEN Y, ZHU C F, et al. Optical bandgap and luminescence in Er^{3+} doped oxyfluoro-germanate glass-ceramics[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 555: 120533.
- [91] HU Y B, SHAO X Y, TAN L L, et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped oxyfluoro-germanate glass ceramics: A Judd-Ofelt theory analysis[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 574: 121167.
- [92] HU Y B, QIU S W, GAO Y, et al. Crystallization and spectroscopic properties in Er^{3+} doped oxyfluorogermanate glass ceramics containing Na[J]. *Opt Mater*, 2015, 45: 82–86.
- [93] LUO J, XIAO Z H, ZENG L W, et al. Germanate-based oxyfluoride transparent glass-ceramic embedded with Tm^{3+} : Ca_2YbF_7 nanocrystals for high-performance optical thermometer[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(3): 4193–4203.
- [94] NASCIMENTO GUEDES L F, MARCONDES L M, EVANGELISTA R O, et al. Effect of alkaline modifiers on the structural, optical and crystallization properties of niobium germanate glasses and glass-ceramics[J]. *Opt Mater*, 2020, 105: 109866.
- [95] MARCONDES L M, RODRIGUES L, RAMOS DA CUNHA C, et al. Rare-earth ion doped niobium germanate glasses and glass-ceramics for optical device applications[J]. *J Lumin*, 2019, 213: 224–234.
- [96] DING D S, GAO J, ZHANG S Q, et al. The photoluminescence properties of Pr^{3+} – Yb^{3+} co-doped gallo-germanate glasses and glass ceramics as energy converter[J]. *J Lumin*, 2020, 226: 117512.
- [97] FANG Z J, XIAO X S, WANG X, et al. Glass-ceramic optical fiber containing $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystals for frequency conversion of lasers[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 44456.
- [98] TICK P A. Are low-loss glass–ceramic optical waveguides possible?[J]. *Opt Lett*, 1998, 23(24): 1904–1905.
- [99] AUGUSTYN E, ŹELECHOWER M, STRÓŻ D, et al. The microstructure of erbium–ytterbium co-doped oxyfluoride glass–ceramic optical fibers[J]. *Opt Mater*, 2012, 34(6): 944–950.
- [100] GORNI G, VELÁZQUEZ 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.
- [101] PENG W C, FANG Z J, MA Z J, 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.
- [102] KANG S L, FANG Z J, HUANG X J, 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.
- [103] OUYANG T C, KANG S L, ZHANG Z S, et al. Microlaser output from rare-earth ion-doped nanocrystal-in-glass microcavities[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(21): 1900197.
- [104] KANG S L, OUYANG T C, YANG D D, et al. Enhanced 2 μm mid-infrared laser output from Tm^{3+} -activated glass ceramic microcavities[J]. *Laser Photon Rev*, 2020, 14(5): 1900396.
- [105] WANG W, CHEN Q P, ZHAO Y F, et al. PbS quantum dots and BaF_2 : Tm^{3+} nanocrystals Co-doped glass for ultra-broadband near-infrared emission[J]. *Chin Opt Lett*, 2022, 20(2): 021603.
- [106] WANG S X, ZHU J W, HE Y W, et al. Invisible NIR spectral imaging and laser-induced thermal imaging of $\text{Na}(\text{Nd/Y})\text{F}_4$ @glass with opposite effect for optical security[J]. *Laser Photon Rev*, 2022, 16(8): 2200039.

Research Progress in Rare-Earth Ion-Doped Infrared Glass Ceramic Luminescent Materials

YE Shengda¹, CHEN Jianhao¹, HUANG Xiongjian^{1,2}, DONG Guoping¹

(1. School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. School of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Extended Abstract

The infrared wavelength of 1–5 μm contains important communication and atmospheric transmission window, which has great application value. At present, the luminescent materials used in this band mainly include rare-earth ion-doped crystal and glass. Because of the large absorption and emission cross section and low phonon energy, crystal material is widely used in the field of solid state lasers. However, the long preparation cycle and limited sample size restrict its further development. Glass material possesses excellent machinability and good fluorescence characteristics, being widely used in communication, laser and other fields. Oxide glass is mainly used in near-infrared (NIR) range being limited by its large phonon energy. Rare-earth ion-doped fluoride glass can be used in visible and mid-infrared (MIR) range, but limited by its poor chemical and mechanical properties. Rare-earth ion-doped glass ceramics shows excellent optical properties from crystal materials, and good physical and chemical properties from glass materials, making it a promising infrared luminescent material.

One of the most important properties of glass ceramic is the transmittance, as the crystalline phase in glass would cause light

scattering inevitably. Based on the scattering theory, one could find that the influence factors of transmittance of glass ceramics include the size and distribution of the crystalline phase and the refractive index difference between the crystalline phase and the glass phase. To realize transparent glass ceramics, the size of the crystalline should be less than 30 nm, and the refractive index difference should be less than 0.3.

The status and characteristics of rare-earth ion-doped infrared glass ceramics, including oxyfluoride silicate, tellurate and germanate glass ceramics, were summarized and analyzed. The application and research progress were overviewed. Oxyfluoride silicate glass ceramics is the most widely investigated material. Phase separation would generally happen, leading to the formation of fluorine-rich nanophase before the crystallization process, and would affect the crystalline phase properties, such as crystalline size. The improvement of fluorescence characteristic is summarized, including the aspects of fluorescence intensity, lifetime and bandwidth. Anti-glass phase can be precipitated in tellurate glass ceramics, which is difficult to realize in other glass or preparation alone, giving the material system unique properties. The influence of crystalline phase in tellurate glass ceramics is carefully discussed. Infrared germanate glass ceramics is reported in few glass composition systems, and their properties are introduced. With the greatly improved fluorescence properties, glass ceramic could be used in the fields of infrared fiber laser, infrared whispering gallery modes (WGM) resonator microcavity laser, temperature sensing and luminous anti-counterfeiting and so on, the application cases reported so far are summarized and introduced.

Summary and prospects Glass-ceramics shows excellent optical properties from crystals, and good physical and chemical properties from glass materials, facilitating its important application in infrared wavelength range. Based on the scattering theory, the factors affecting the transmittance of glass ceramics are introduced, and the conditions for realizing transparent glass ceramics are summarized. The most widely reported glass ceramics systems, including oxyfluoride silicate, tellurate and germanate glass ceramics, are introduced. The crystallization mechanism is analyzed, but remains unclear, for example, how to understand the precipitation of anti-glass phase in tellurate glass ceramics. A variety of low phonon energy fluoride or oxide crystalline phases can be precipitated in germanate glass ceramics. However, the infrared germanate glass ceramics is limited to a few systems, and there is plenty of room for exploration of infrared germanate glass ceramics luminous materials. Finally, the application of infrared glass ceramics is introduced, especially in the field of laser. Under the condition of balancing the scattering loss caused by the crystalline phases, glass ceramics shows better laser performance than the precursor glass, which indicates that glass ceramics luminous materials have great application prospects in the field of infrared laser. However, there is few reports on other applications of rare-earth ion-doped glass ceramics in the infrared range at present. It's expected that the development of relative applications based on unique properties of glass ceramics will promote rare-earth ion-doped glass ceramics to become the next generation infrared luminous materials.

Keywords glass ceramic; infrared; oxyfluoride silicate; tellurate; germanate