

## 中红外宽带荧光 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤研究

王伟<sup>1</sup>, 古权<sup>1</sup>, 陈钦鹏<sup>1</sup>, 尹博钊<sup>1</sup>, 李国振<sup>1</sup>, 万芒<sup>2</sup>, 黄雄健<sup>1,3\*</sup>, 董国平<sup>1\*\*</sup><sup>1</sup>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, 广东 广州 510640;<sup>2</sup>华南理工大学分析测试中心, 广东 广州 510640;<sup>3</sup>华南理工大学物理与光电学院, 广东 广州 510640

**摘要** 宽带可调谐中红外光源在光谱传感器以及医疗、环境监测等实际应用方面备受关注。目前, 发光玻璃主要通过稀土离子掺杂来实现中红外波段发光, 但其可调范围较小。PbSe 量子点具有较窄的带隙、较大的玻尔半径, 因而易实现量子限域效应。在低声子能量的锗酸盐玻璃中原位析出 PbSe 量子点, 有望产生近中红外宽带可调谐荧光发射。本课题组利用管内熔融法成功制备了全固态 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤, 获得了覆盖 1.8~2.8  $\mu\text{m}$  的宽带可调谐发射, 有望用于宽带可调谐中红外光源。

**关键词** 光纤光学; PbSe 量子点; 玻璃光纤; 中红外宽带发光; 管内熔融法

**中图分类号** TQ171.73

**文献标志码** A

**doi:** 10.3788/CJL202249.0101013

## 1 引言

中红外波段的光纤激光器在高精度生物组织处理、气体分析和传感等领域具有广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>, 引起了众多科研工作者的兴趣, 尤其是宽带可调谐中红外光源, 其在诸多实际应用方面备受关注<sup>[6-9]</sup>。Pb 基硫属族量子点 (PbS、PbSe、PbTe) 具有较窄的带隙和较大的玻尔半径, 因而具有较强的量子限域效应, 能够提供荧光峰位可调谐的红外荧光发射。PbSe 量子点的激子玻尔半径为 23 nm, 禁带宽度为 0.28 eV, 较易实现中红外发光<sup>[10]</sup>。目前, PbSe 量子点可在不同玻璃基质中通过热诱导方法原位形成, 实现可调谐近中红外荧光发射。Wang 等<sup>[11]</sup>在硅酸盐玻璃中通过热处理诱导析出了 PbSe 量子点, 其荧光发射范围可覆盖 1104~2185 nm; Kolobkova 等<sup>[12]</sup>制备了高掺杂浓度的 PbSe 量子点掺杂氟磷酸盐玻璃, 其量子效率在 1~1.7  $\mu\text{m}$  光谱范围内可达到 50%。然而, 这些玻璃基质在中红外波段的透过率较低, 而且硒元素在这些玻璃基质中

的溶解度较低, 因此, PbSe 量子点的荧光发射被限于近红外波段。Wang 等<sup>[13]</sup>探究了不同锗硅比例的锗酸盐玻璃中 PbSe 量子点的形成和生长情况, 并实现了 PbSe 量子点在中红外波段 (小于 2.6  $\mu\text{m}$ ) 的光致发光。这是因为氧化锗是良好的玻璃形成体, 相对于氧化硅来说可以降低玻璃的熔融温度, 有效减少硫属元素的挥发, 保持玻璃中量子点的浓度, 易形成较大尺寸的 PbSe 量子点; 同时, 锗酸盐玻璃相比于硅酸盐玻璃具有更高的中红外透过率, 是中红外荧光发射的优良基质材料。

所查资料显示, 目前对于 PbSe 量子点光纤的研究还比较少。Zhang 等<sup>[14]</sup>从荧光寿命、吸收发射截面、斯托克斯位移和半峰全宽入手, 模拟了 PbSe 量子点光纤的发射特性, 为实验探究提供了理论指导。Cheng 等<sup>[15]</sup>以紫外凝胶为纤芯材料, 制备了长度和掺杂浓度不同的 PbSe 量子点掺杂光纤, 首次通过实验证明了 PbSe 量子点掺杂光纤放大器的可行性。但液芯光纤的光稳定性较差, 考虑到器件的使用性能, 仍需探索更接近实际应用的全固态 PbSe

**收稿日期:** 2021-10-08; **修回日期:** 2021-11-15; **录用日期:** 2021-11-22

**基金项目:** 广州市重点研发计划 (202007020003)、国家自然科学基金 (62122027, 52002128, 62075063, 51772101)、材料复合新技术国家重点实验室 (武汉理工大学) 开放基金 (2020-KF-19)

**通信作者:** \*hxj@scut.edu.cn; \*\*dgp@scut.edu.cn

量子点掺杂玻璃光纤。近年来,本课题组利用管内熔融法制备了析晶可控的全固态 CdS 量子点和 PbS 量子点掺杂玻璃光纤,实现了可见和近红外波段的可调谐发光<sup>[16-18]</sup>。因此,利用管内熔融法有望实现全固态 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤的研制。

本课题组利用管内熔融法成功制备了全固态 PbSe 量子点掺杂锗硅酸盐玻璃光纤,分析了量子点光纤的微观结构以及光纤中量子点的形貌和分布,并探测到了覆盖 1.8~2.8  $\mu\text{m}$  的宽带可调中红外荧光发射。所制备的全固态 PbSe 量子点掺杂锗硅酸盐玻璃光纤表现出了优异的光学性能,有望在宽带可调谐中红外光纤激光器领域得到应用。

## 2 实 验

### 2.1 玻璃的制备

利用熔融淬冷法制备了组分为  $30\text{SiO}_2-22\text{GeO}_2-10\text{ZnO}-28\text{Na}_2\text{O}-10\text{BaO}-0.6\text{PbO}-1.2\text{ZnSe}$  (物质的量分数,%) 的光纤芯层玻璃,使用的原料为  $\text{SiO}_2$  (纯度为 99.9%)、 $\text{GeO}_2$  (纯度为 99.999%)、 $\text{ZnO}$  (纯度为 99.9%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (纯度为 99.99%)、 $\text{BaCO}_3$  (纯度为 99.99%)、 $\text{PbO}$  (纯度为 99.99%) 和  $\text{ZnSe}$  (纯度为 99.99%), 其中的  $\text{PbO}$  和  $\text{ZnSe}$  为 PbSe 量子点的引入源。将 150 g 玻璃生料在玛瑙研钵中充分研磨后转移到带盖的刚玉坩埚中,并在 1050  $^\circ\text{C}$  高温井式炉中烧制 1 h。保温过程中利用石英搅拌杆对玻璃液进行搅拌,以加速熔融过程和提高玻璃的均匀性。将保温结束的熔融玻璃液迅速浇注到预热温度为 200  $^\circ\text{C}$  的黄铜模具中,淬冷形成玻璃,然后通过退火处理来释放玻璃中的内应力,即将玻璃在 350  $^\circ\text{C}$  保温 5 h 后缓慢冷却至室温,缓冷时间为 7 d。

将退火后的玻璃切割成数块  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$  的玻璃块,抛光后进行测试表征。将剩余的块状玻璃在车床上冷加工成直径约为 3.0 mm、长度约为 60 mm 的圆柱棒,将玻璃棒表面进行抛光处理,然后利用无水乙醇进行超声清洗,制成光纤预制棒的芯层玻璃。包层玻璃管采用中国南通振华光电有限公司生产的 K9 硼硅酸盐玻璃管,其组成成分为  $73.29\text{SiO}_2-10.09\text{B}_2\text{O}_3-1.25\text{BaO}-4.07\text{K}_2\text{O}-11.3\text{Na}_2\text{O}$  (物质的量分数,%)。该玻璃管的内径为 3.1 mm,深度为 50 mm,外径为 30 mm,长度为 80 mm。将芯层圆柱棒玻璃插入包层玻璃管中制成光纤预制棒。

### 2.2 光纤的拉制

将光纤预制棒悬挂在电阻炉中利用管内熔融法

拉制成光纤。根据差示扫描量热仪(DSC)测得的包层玻璃的热分析曲线(DSC 曲线),其软化温度为 840  $^\circ\text{C}$ 。经过不同温度下的多次拉制尝试,最终在 1000  $^\circ\text{C}$  下成功拉制出了析晶可控的 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤。以 6  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的加热速率将电阻炉升温至 1000  $^\circ\text{C}$ ,此时包层玻璃管软化,而芯层玻璃处于熔融状态,因此可迅速拉制成不析晶的前驱体玻璃光纤。最后,对前驱体玻璃光纤进行热处理,诱导 PbSe 量子点在光纤芯层中可控析出,得到 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤。

### 2.3 分析测试

利用 D8-Avance 型 X 射线衍射仪对玻璃和光纤进行晶体分析;利用 STA449C Jupiter 同步热分析仪对玻璃的玻璃化转变温度( $T_g$ )和软化温度( $T_s$ )进行测试;采用 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)观察玻璃与光纤中晶体的形貌和分布;利用紫外/可见/红外分光光度计测试玻璃的吸收光谱;采用 EPMA-1600 型微区电子探针分析仪对光纤断面进行元素分布测试;玻璃和光纤的中红外荧光光谱测试采用 Omni 5015i 型光谱仪进行,采用 808 nm 激光泵浦。

## 3 结果分析与讨论

图 1 是前驱体玻璃的热分析曲线,玻璃的玻璃化转变温度  $T_g$  为 430  $^\circ\text{C}$ ,软化温度  $T_s$  为 605  $^\circ\text{C}$ 。因此,将前驱体玻璃在 430~450  $^\circ\text{C}$  进行热处理,以诱导玻璃原位析晶。

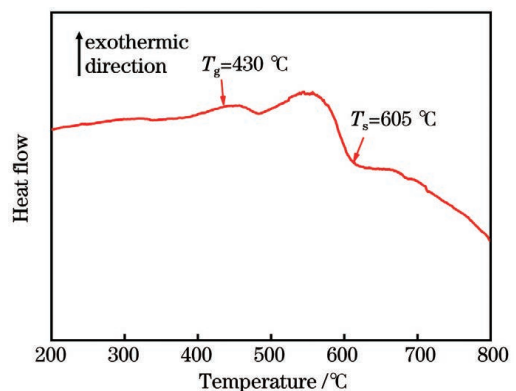


图 1 前驱体玻璃的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of as-prepared glass

图 2 是前驱体玻璃以及在各温度热处理后的 PbSe 量子点掺杂玻璃的 XRD 图谱。在前驱体玻璃的 XRD 衍射峰中只有非晶态玻璃的弥散峰,同样,在 430  $^\circ\text{C}$  热处理后的玻璃中也没有出现晶体衍射峰,直到在 440  $^\circ\text{C}$  和 450  $^\circ\text{C}$  热处理后,才可以看到在

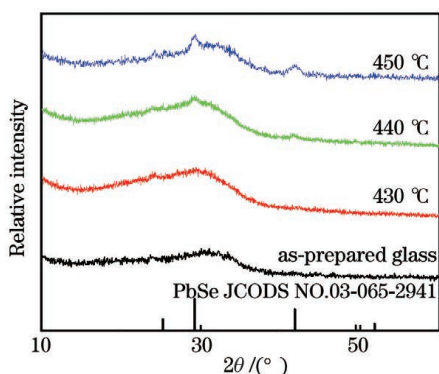


图 2 前驱体玻璃以及在不同热处理温度下处理 5 h 的 PbSe 量子点掺杂玻璃的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of as-prepared glass and PbSe quantum dot (QD)-doped glasses heat-treated at different temperatures for 5 h

$2\theta$  为  $25.2^\circ$ 、 $29.2^\circ$  和  $41.8^\circ$  处出现了三个微弱的衍射峰,这三个峰分别对应 PbSe 量子点的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。这说明,在  $440^\circ\text{C}$  和  $450^\circ\text{C}$  进行热处理后,玻璃样品中析出了 PbSe 量子点。在  $430^\circ\text{C}$  热处理后的样品中未探测到晶体衍射峰可

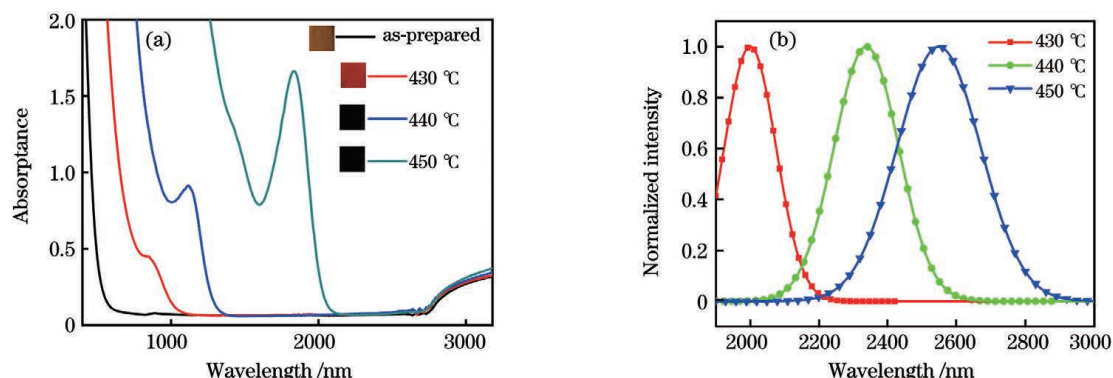


图 3 前驱体玻璃以及在不同温度下热处理 5 h 的 PbSe 量子点掺杂玻璃的吸收光谱和发射光谱。(a) 吸收光谱; (b) 在 808 nm 激光激发下的发射光谱

Fig. 3 Absorption and photoluminescence spectra of as-prepared glass and PbSe QD-doped glasses heat-treated at different temperatures for 5 h. (a) Absorption spectra; (b) photoluminescence (PL) spectra excited by 808 nm laser

PbSe 量子点掺杂锗硅酸盐玻璃能够实现中红外发光,本课题组将其作为芯层玻璃,将 K9 硼硅酸盐玻璃作为包层玻璃,加工制成光纤预制棒,然后利用管内熔融法将其拉制成析晶可控的 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤。在管内熔融法拉制光纤过程中,芯层玻璃处于熔融状态,包层玻璃处于软化状态,通过快速拉丝冷却可以避免芯层玻璃的不可控析晶,但可能会导致光纤芯层/包层玻璃出现元素扩散现象,致使光纤芯层/包层玻璃组分与原始玻璃组分出现偏差,严重时还会使量子点在后续热处理过程中于包层玻璃中析出。为了研究 PbSe 量子点掺杂光纤中各元素的分布情况,本课题组利用电子探针微区

能是因为在此温度下热处理的量子点的尺寸较小, X 射线衍射仪很难探测到。

由图 3(a) 右上方的插图可以看到 PbSe 量子点前驱体玻璃为浅棕色,随着热处理温度升高,玻璃颜色逐渐变黑,这是因为析出的 PbSe 量子点随温度升高而长大。同时,由图 3(a) 所示的吸收光谱可以看到,经过热处理后的玻璃样品出现了明显的吸收峰,并且随着热处理温度升高, PbSe 量子点玻璃的吸收峰红移。2700 nm 以后出现的吸收峰是由玻璃中的羟基引起的,可在玻璃熔制过程中进行除羟基处理。PbSe 量子点掺杂玻璃在 808 nm 激光激发下的发射光谱如图 3(b) 所示,可见:热处理后的玻璃样品中出现了很强的中红外发光峰,并且其峰位随着热处理温度升高从  $1.9\ \mu\text{m}$  红移至  $2.6\ \mu\text{m}$ ,半峰全宽从 193 nm 拓宽至 325 nm。这是由量子限域效应导致的。随着 PbSe 量子点尺寸增大,其带隙宽度减小,发光红移。随着热处理温度升高,玻璃样品中会出现多种尺寸不同的 PbSe 量子点,其发光叠加后即可拓宽荧光发射峰。

分析(EPMA)技术探究光纤端面的元素分布情况,结果如图 4 所示。图 4(a) 是 PbSe 量子点光纤端面的背散射电子显微图,光纤的芯层/包层结构比较完整,界面分明,波导结构完整,芯层直径为  $12.3\ \mu\text{m}$ ,包层直径为  $125.4\ \mu\text{m}$ ,与光纤预制棒直径比例匹配。图 4(b)~(e) 是光纤端面的 EPMA 面扫描图,同样可以说明光纤芯层/包层结构完整。光纤端面上的元素分布呈阶跃式分布,芯层玻璃中的 Ge、Zn、Pb、Se 元素只分布在光纤芯层中,元素分布的边界呈圆形且与光纤芯层直径一致。图 4(g) 是光纤端面沿图 4(f) 中虚线路径的 EPMA 线扫描图。芯层玻璃中特有的 Zn、Ge、Se、Pb 元素在光纤芯层中具



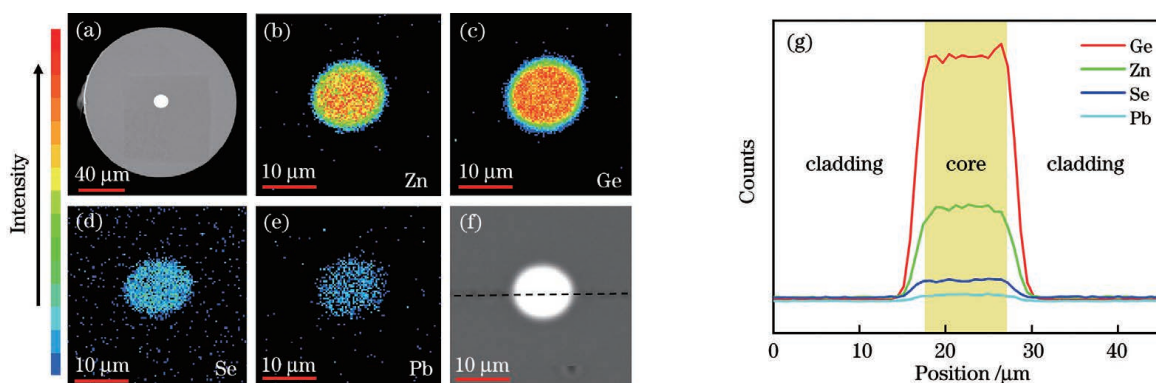


图 4 PbSe 量子点前驱体光纤横截面的背散射电子显微图和 EPMA 分析结果。(a) 光纤端面的背散射电子显微图；(b)~(e) 光纤端面上不同元素的 EPMA 面扫描图；(f) 光纤的局部放大背散射电子显微图；(g) 光纤沿图 4(f) 中虚线路径的 EPMA 线扫描图

Fig. 4 Back scattering images and EPMA analysis of PbSe QD-doped precursor fiber cross-section. (a) Back scattering image of fiber cross-section; (b)–(e) EPMA images of different elements in PbSe QD-doped precursor fiber cross-section; (f) partially enlarged back scattering image of fiber cross-section; (g) EPMA line scanning curves of fiber along dotted path in Fig. 4(f)

有较强的信号,在包层玻璃中这些信号的强度骤降并接近零,这说明经过拉制后的光纤的芯层和包层结构相对完整。总体而言,采用管内熔融法拉制的 PbSe 量子点光纤的芯层/包层结构完整,元素扩散不明显。

为了探究 PbSe 量子点掺杂玻璃和光纤中的析晶情况,本课题组采用拉曼光谱仪对玻璃和光纤进行分析。从图 5 中可以看出,在前驱体玻璃和前驱体光纤芯层的拉曼光谱中,551, 819, 1086, 1377  $\text{cm}^{-1}$  处出现了相同的拉曼特征峰,其中:拉曼频移为 551  $\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰是由 Si—O—Si 或 Ge—O—Ge 的伸缩振动导致的;拉曼频移为 1377  $\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰是由  $[\text{GeO}_4]$  的 Ge—O<sup>-</sup> 带振动导致的<sup>[19]</sup>;拉曼

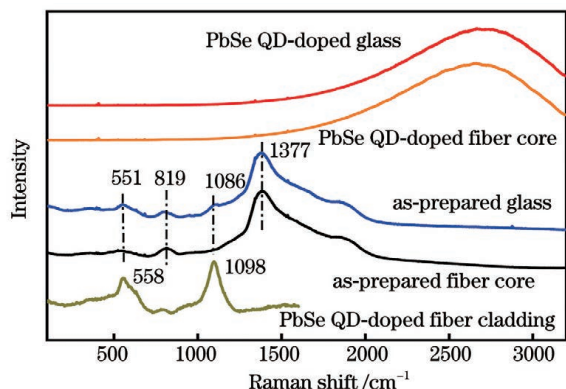


图 5 前驱体玻璃与光纤芯层以及热处理后的 PbSe 量子点掺杂玻璃与光纤芯层、包层的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of as-prepared glass and precursor fiber cores, heat-treated PbSe QD-doped glass, and PbSe QD-doped glass fiber core and cladding

频移为 819  $\text{cm}^{-1}$  和 1086  $\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰都是 Si—O—Si 网络的拉曼特征峰,分别由 Si—O—Si 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动引起。在光纤包层玻璃的拉曼光谱中,拉曼频移为 558  $\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰是  $[\text{SiO}_4]$  硅氧四面体中 Si—O—Si 的伸缩振动引起的,拉曼频移为 1098  $\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰是由  $[\text{BO}_4]$  的伸缩振动引起的<sup>[19-20]</sup>。此外,在前驱体玻璃和光纤中均未出现 PbSe 量子点的拉曼特征峰,而热处理后的 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤纤芯和 PbSe 量子点掺杂玻璃的拉曼光谱中均出现了一个很强的宽峰,这是由 PbSe 量子点的荧光造成的荧光背底峰。由此可以判断:热处理前的光纤芯层未出现 PbSe 量子点,管内熔融法可以有效避免光纤制备过程中的不可控析晶;热处理后的光纤芯层中均析出了 PbSe 量子点,通过后续的热处理制度可以在光纤中实现 PbSe 量子点的可控析出。

为了探究 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤中 PbSe 量子点的形貌和尺寸,本课题组将 440  $^{\circ}\text{C}$  热处理后的光纤研磨成粉,放到透射电子显微镜(TEM)下进行观察,结果如图 6 所示。大部分 PbSe 量子点的尺寸为 7.5~10 nm,且比较密集、均匀地分布在基质玻璃中。

图 7 是在 808 nm 激光激发下,测试得到的经不同热处理制度处理后的长约 2 cm 的 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤的荧光光谱图。在 808 nm 激光激发下,热处理后的光纤在中红外区域出现了较强的宽带荧光发射。由图 7(a)可以看出,当热处理温度从 430  $^{\circ}\text{C}$  提高到 450  $^{\circ}\text{C}$  时,PbSe 量子点光纤的荧光

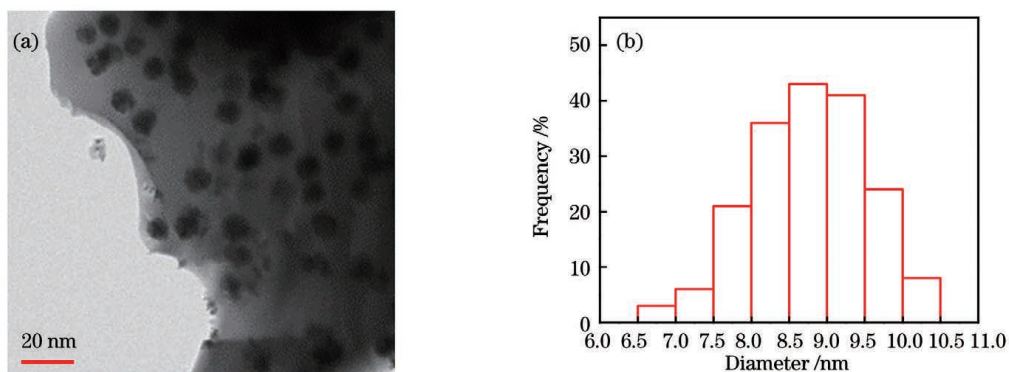


图 6 热处理后 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤的 TEM 图及光纤中量子点的尺寸分布。(a)TEM 图;(b)光纤中 PbSe 量子点的尺寸分布

Fig. 6 TEM image and size distribution of PbSe QD-doped glass fiber after heat treatment. (a) TEM image; (b) size distribution of PbSe QDs in glass fiber

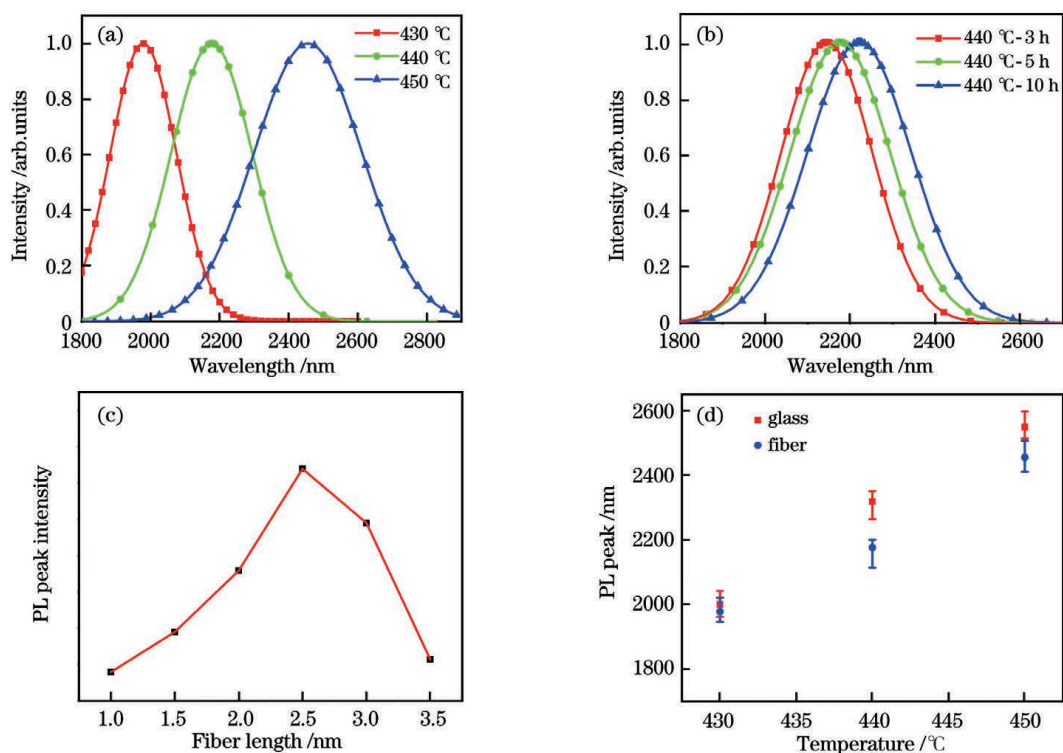


图 7 808 nm 激光激发下, PbSe 量子点掺杂玻璃光纤的荧光光谱。(a) PbSe 量子点掺杂玻璃光纤在不同温度下热处理 5 h 后的荧光光谱; (b) PbSe 量子点光纤在 440 °C 热处理不同时间后的荧光光谱; (c) 在 440 °C 热处理的 PbSe 量子点玻璃光纤的荧光强度随光纤长度的变化; (d) 不同批次 PbSe 量子点掺杂玻璃和光纤在不同温度热处理后的荧光光谱

Fig. 7 PL spectra of PbSe QD-doped fiber excited by 808 nm laser. (a) PL spectra of PbSe QD-doped fiber heat-treated at different temperatures for 5 h; (b) PL spectra of fiber heat-treated at 440 °C for different durations; (c) variation of PL peak intensity of PbSe QD-doped glass fibers heat-treated at 440 °C with fiber length; (d) PL spectra of different batches of PbSe QD-doped glass and optical fibers heat-treated at different temperatures

发射中心从 1950 nm 红移至 2590 nm, 荧光光谱覆盖 1.8~2.8  $\mu\text{m}$ , 与块状玻璃相同。这是由于 PbSe 量子点尺寸增大后受到了量子限域的影响, 因此发光红移。同时, 在图 7(b) 中可以发现, 在 440 °C 热处理不同时间的 PbSe 量子点光纤也有较强的中红外发射, 延长光纤的热处理时间后, 发光峰位也出现

了红移, 但相对于升高热处理温度来说, 红移幅度较小。这说明, 通过对 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤进行不同制度的热处理, 可以对 PbSe 量子点的发光峰位进行大尺度或较精细的调控。为了探究 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤的荧光强度随光纤长度的变化趋势, 将光纤由 3.5 cm 逐渐截短至 1.0 cm, 然后测

试其荧光光谱强度,测试结果如图 7(c)所示。可以发现,其荧光强度随着光纤长度的减小呈现先增大后减小的趋势。这是由 PbSe 量子点的增益和光纤的损耗共同决定的。当光纤较短时,随着光纤长度增加,被激发的 PbSe 量子点增多,所以光纤的荧光强度增强;但是当光纤长度继续增加后,光纤的损耗大于 PbSe 量子点的增益,所以光纤的荧光强度减弱。此外,本课题组还测试获得了不同温度下热处理的不同批次的 PbSe 量子点掺杂玻璃和光纤的荧光光谱,如图 7(d)所示,结果发现其发射峰位基本相同,证明了 PbSe 量子点掺杂玻璃和光纤制备的可重复性。

本课题组利用截断法对 PbSe 量子点前驱体光纤以及在 440 °C 热处理后的光纤进行光纤损耗测试来表征光传输性能。如图 8 所示,前驱体光纤的光传输损耗为 13.83 dB/m,经过 440 °C 热处理后,光纤的光传输损耗增加到 17.19 dB/m。这是因为:一方面,PbSe 量子点对光具有散射作用,虽然量子点尺寸相对较小,但是基质玻璃与 PbSe 量子点的折射率偏差较大,所以仍存在光的散射;另一方面,光纤中 PbSe 量子点的尺寸较大,存在量子点的重吸收现象。因此,需要进一步优化芯层玻璃熔制和光纤拉制的工艺制度来降低 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤的光损耗,如调控和优化玻璃组分、除羟基、调控和匹配芯层/包层玻璃之间的热学和光学性质等,当量子点光纤的增益性能高于其光损耗性能时,有望在 PbSe 光纤中实现中红外可调谐激光输出。

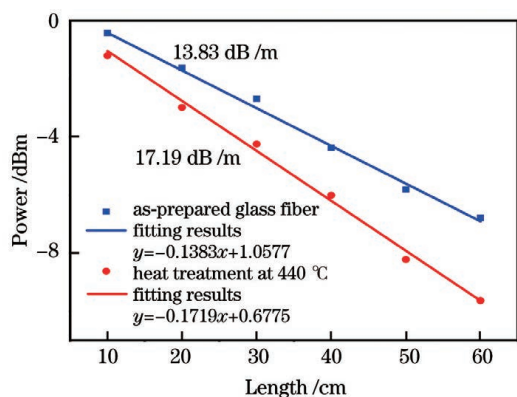


图 8 利用截断法测试获得的 PbSe 量子点前驱体光纤和热处理光纤在 1530 nm 处的光损耗

Fig. 8 Optical loss of as-prepared and heat-treated PbSe QD-doped fiber at 1530 nm measured by cutback method

## 4 结 论

本课题组成功制备了全固态 PbSe 量子点掺杂

玻璃光纤,并实现了中红外可调谐宽带荧光发射。基于对基础玻璃体系的选择和优化,本课题组制备了量子点尺寸可控的 PbSe 量子点掺杂玻璃,获得了 1.8~2.8 μm 中红外波段宽带可调谐发光;将 PbSe 量子点玻璃作为芯层,选择热学性能较为匹配的硼硅酸盐玻璃作为包层,利用管内熔融法成功拉制了 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤。通过 EPMA 表征发现,拉制的 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤具有完整的芯包结构,波导结构完整。通过拉曼光谱和 TEM 证明了光纤中成功析出了 PbSe 量子点。在 808 nm 激光激发下,PbSe 量子点掺杂玻璃光纤获得了 1.8~2.8 μm 的宽带可调谐发光。可见,所制备的 PbSe 量子点掺杂玻璃光纤有望应用于宽带可调谐中红外光源。

## 参 考 文 献

- [1] Rodrigo D, Limaj O, Janner D, et al. Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene[J]. Science, 2015, 349(6244): 165-168.
- [2] Huang F F, Liu X Q, Ma Y Y, et al. Origin of near to middle infrared luminescence and energy transfer process of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped fluorotellurite glasses under different excitations[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 8233.
- [3] Hugi A, Villares G, Blaser S, et al. Mid-infrared frequency comb based on a quantum cascade laser[J]. Nature, 2012, 492(7428): 229-233.
- [4] Nie H K, Wang F F, Liu J T, et al. Rare-earth ion-doped mid-infrared (2.7–3 μm) bulk lasers: a review [J]. Chinese Optics Letters, 2021, 19(9): 091407.
- [5] Guo C Y, Dong F L, Shen P S, et al. 20 W mid infrared 2.8 μm research on all fiber laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(14): 1416001. 郭春雨,董繁龙,沈鹏生,等. 20 W 中红外 2.8 μm 全光纤激光器研究[J]. 中国激光, 2021, 48(14): 1416001.
- [6] Zuo Z, Gu C L, Peng D W, et al. Broadband mid-infrared molecular spectroscopy based on passive coherent optical-optical modulated frequency combs [J]. Photonics Research, 2021, 9(7): 1358-1368.
- [7] Wang P, Huang J P, Xie S R, et al. Broadband mid-infrared supercontinuum generation in dispersion-engineered As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-silica nanospine waveguides pumped by 2.8 μm femtosecond laser[J]. Photonics Research, 2021, 9(4): 630-636.
- [8] Petersen C R, Møller U, Kubat I, et al. Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA



- chalcogenide step-index fibre[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(11): 830-834.
- [9] Zhao Z M, Wu B, Wang X S, et al. Mid-infrared supercontinuum covering 2.0–16  $\mu\text{m}$  in a low-loss telluride single-mode fiber[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(2): 1770023.
- [10] Wise F W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2000, 33(11): 773-780.
- [11] Wang J, Zhang W, Liu C, et al. Growth of lead selenide quantum dots in silicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 475: 44-47.
- [12] Kolobkova E, Lipatova Z, Abdrshin A, et al. Luminescent properties of fluorine phosphate glasses doped with PbSe and PbS quantum dots[J]. *Optical Materials*, 2017, 65: 124-128.
- [13] Wang J, Zhang J H, Liu C, et al. Germanosilicate glasses containing PbSe quantum dots for mid-infrared luminescence[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 431: 79-82.
- [14] Zhang L, Huang T H, Ning L N, et al. Effects of doped material properties on the emission of quantum dot optical fiber[J]. *Optical Fiber Technology*, 2020, 58: 102305.
- [15] Cheng C, Hu N S, Cheng X Y. Experimental realization of a PbSe quantum dot doped fiber amplifier with ultra-bandwidth characteristic[J]. *Optics Communications*, 2017, 382: 470-476.
- [16] Huang X J, Fang Z J, Peng Z X, et al. Formation, element-migration and broadband luminescence in quantum dot-doped glass fibers[J]. *Optics Express*, 2017, 25(17): 19691-19700.
- [17] Peng Z X, Huang X J, Ma Z J, et al. Surface modification and fabrication of white-light-emitting  $\text{Tm}^{3+}/\text{CdS}$  quantum dots co-doped glass fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(10): 5818-5827.
- [18] 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]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(31): 7927-7934.
- [19] Narendrudu T, Suresh S, Ram G C, et al. Spectroscopic and structural properties of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in lead niobium germanosilicate glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 183: 17-25.
- [20] Korobatova N M, Shtenberg M V, Koroleva O N. The structure of glasses of the  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  system based on Raman and IR spectroscopy data[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2020, 46(3): 228-233.

## Investigation of PbSe Quantum Dot-Doped Glass Fibers with Broadband Mid-Infrared Emission

Wang Wei<sup>1</sup>, Gu Quan<sup>1</sup>, Chen Qinpeng<sup>1</sup>, Yin Bozhao<sup>1</sup>, Li Guozhen<sup>1</sup>, Wan Mang<sup>2</sup>,  
Huang Xiongjian<sup>1,3\*</sup>, Dong Guoping<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

<sup>2</sup>Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

<sup>3</sup>School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China

### Abstract

**Objective** Broadband tunable mid-infrared (MIR) light sources have attracted much attention in practical applications such as spectral sensors, medical treatment, and environmental monitoring. At present, MIR emission from luminescent glass is primarily achieved through rare-earth ion doping. Its adjustable range, however, is relatively limited. As PbSe quantum dots (QDs) have a narrow band gap and a large Bohr radius, they are easily capable of achieving quantum confinement effect. PbSe QDs formed in germanate glass with low phonon energy can produce broadband tunable MIR emission spanning the wavelength range of 1.8–2.8  $\mu\text{m}$ . Using the melting-in-tube fiber drawing method, we successfully prepared all-solid-state PbSe QD-doped glass fiber and obtained broadband tunable emission covering 1.8–2.8  $\mu\text{m}$ . Therefore, PbSe QD-doped glass fiber is expected to be used for broadband tunable MIR light sources.

**Methods** PbSe QD-doped germanate glass was prepared using the melting-quenching method and was selected as

the core glass of glass fiber. The core glass and cladding glass were prepared into an optical fiber preform by cold working, which included rounding, perforating, polishing, and cleaning. Following that, the optical fiber preform was suspended in a resistance furnace and drawn into an optical fiber using the melting-in-tube method. The softening temperature of the cladding glass was 840 °C, according to the DSC curve. The PbSe QD-doped glass fiber was successfully drawn at 1000 °C after several attempts at various temperatures. At a heating rate of 6 °C min<sup>-1</sup>, the resistance furnace was heated to 1000 °C. The cladding glass tube was then softened and the core glass was molten at this point. The precursor fiber was then quickly drawn without crystallization. Finally, the precursor fiber was heat treated to induce controllable precipitation of PbSe QDs in the glass fiber.

**Results and Discussions** PbSe QD-doped glass was prepared by the melting-quenching method. The XRD spectra in Fig. 2 proved that PbSe QDs were precipitated in the heat-treated glass. Under 808 nm laser excitation, PbSe QD-doped glass could achieve broad MIR emission covering 1.8–2.8 μm [Fig. 3(b)]. The melt-in-tube melting was used to successfully fabricate PbSe QD-doped glass fiber without crystallization. We observed from the EPMA test in Fig. 4 that the optical fiber had a good core-cladding structure with no obvious elemental migration between the fiber core and cladding. TEM was used to examine the distribution and size of QDs in a heat-treated fiber at 440 °C. PbSe QD-glass fibers under different heat treatment schedules exhibited intense tunable MIR emission covering 1.8–2.8 μm when excited using an 808 nm laser (Fig. 7). Different heat treatments can be used to adjust the position of the emission peak. Finally, the PbSe QD-doped glass fiber had an optical loss of 17.19 dBm/m (Fig. 8).

**Conclusions** This study presented the preparation and characterization of an all-solid-state PbSe QD-doped glass fiber with tunable broadband MIR emission. Based on the selection and optimization of the basic glass system, a size-controllable PbSe QD-doped glass was prepared and achieved broadband tunable emission in the MIR regions of 1.8–2.8 μm. The core glass was a PbSe QD-doped borosilicate glass, and the cladding glass was a PbSe QD-doped borosilicate glass. The PbSe QD-doped glass fiber was successfully prepared using the melt-in-tube melting, and it was then characterized using EPMA. There was no evidence of elemental migration in the glass fibers, which had a complete core-cladding structure. When excited by an 808 nm laser, PbSe QD-doped glass fibers produced broadband tunable emission within 1.8–2.8 μm, which was expected to be used as a broadband tunable MIR light source.

**Key words** fiber optics; PbSe quantum dots; glass fiber; mid-infrared broadband emission; melt-in-tube melting