

微晶玻璃光纤的研究进展

方再金¹, 郑书培¹, 关柏鸥^{1*}, 邱建荣^{2**}

¹暨南大学光子技术研究院, 广东 广州 511443;

²浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

摘要 光纤激光器在工业、医疗和国防等领域应用广泛,而增益光纤的研究对光纤激光器的发展起着重要的推动作用。微晶玻璃光纤将强晶体场环境引入光纤中,在高效率、可调谐光纤激光器领域具有独特而重要的应用前景。此外,微晶玻璃光纤中可控制地析出非线性晶体,实现激光频率转换,进一步拓宽光纤的应用领域。介绍了微晶玻璃光纤的概念与光学特性;重点讲述稀土离子掺杂、过渡金属离子掺杂、量子点掺杂及倍频微晶玻璃光纤的研究进展;对微晶玻璃光纤的制备技术进行深入分析与讨论;最后对微晶玻璃光纤的未来发展前景进行展望。

关键词 光纤光学; 微晶玻璃光纤; 管中-熔体共拉法; 光纤损耗

中图分类号 TQ171

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.170609

Research Progress in Glass Ceramic Fibers

Fang Zaijin¹, Zheng Shupe¹, Guan Baiou^{1*}, Qiu Jianrong^{2**}

¹Institute of Photonics Technology, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 511443, China;

²College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Fiber lasers have been widely used in industry, medicine, military defense, etc. The investigations of gain fibers play an important role for accelerating the development of fiber lasers. Glass ceramic fiber, possessing strong crystal field environments, is a promising material for application in high-efficiency and tunable fiber lasers. Moreover, the glass ceramic fibers containing nonlinear crystals can be used for the frequency conversion of lasers and further broaden the application of fibers. This paper introduces the concepts and optical properties of glass ceramic fibers, emphatically describes the research progresses of rare-earth ions doping, transition metal ions doping, quantum dots doping and second harmonic generation glass ceramic fibers, and discusses the fabrication techniques of glass ceramic fibers. Finally, the applications of glass ceramic fibers in the future are envisioned.

Key words fiber optics; glass ceramic fiber; melt-in-tube method; fiber loss

OCIS codes 060.2290; 060.4370; 060.2270

1 引言

光纤激光器具有光束质量好、转换效率高、散热快、稳定性好等优点。在过去几十年里,光纤激光技术的发展突飞猛进,单根光纤的输出功率已经发展到千瓦量级,光纤激光的光束质量也在不断提升,已逐渐接近衍射的极限^[1]。到目前为止,光纤激光器在国防军事、科学研究及工业制造等领域获得了广泛应用^[2-3]。构成光纤激光器的三大要素为抽运源、谐振腔和增益光纤,其中,增益光纤的特性对光纤激

光器整体性能有着重要的影响。高效率增益光纤的研制与开发,对提高光纤激光器的转换效率与输出功率有着十分重要的意义。

增益光纤一般是由掺入激活离子的有源光纤或非线性光纤构成。光纤材料具有散热快、制造成本低、光作用区域长、可绕性良好等特点。在抽运光的作用下,光纤内极易形成高功率光密度,使激光工作物质的激光能级发生“粒子数反转”,在光纤中适当加入正反馈回路(构成谐振腔),便可形成激光振荡,实现激光输出。因此,光纤不仅可用作光传输介质,

收稿日期: 2019-04-25; 修回日期: 2019-05-27; 录用日期: 2019-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(51772270)

* E-mail: tguanbo@jnu.edu.cn; ** E-mail: qjr@zju.edu.cn

更是一种优异的激光增益材料^[4]。光纤作为增益材料经历了从石英光纤到多组分光纤,从硅酸盐光纤到锗酸盐、氟化物、磷酸盐等体系光纤,从单包层、双包层到微结构光纤的发展过程^[5]。上述各种增益光纤,大多数是以稀土离子掺杂玻璃作为基质材料。玻璃具有优异的光学透过性和可加工性,可制备成高质量的光纤材料。然而,相对于晶体材料,玻璃无序的非晶态网络结构存在结构畸变等缺陷,同时传统的硅酸盐玻璃等氧化物玻璃基质一般具有较高的声子能量,导致发光离子产生的非辐射弛豫概率较大。当玻璃材料被一定能量激发时,一部分能量会转换为热能等其他形式,最终没有转换成光能,发光效率低,这限制了光纤激光转换效率的进一步提高。尽管低声子能量玻璃(氟化物、硫系等)具有较高的发光效率,但是它们的热力学稳定性均较差,且制备工艺复杂,其在高功率光纤激光器件上的应用受限。更重要的是,在玻璃的弱晶体场环境中,许多过渡金属离子的发光效率极低,甚至无发光现象^[6]。在以玻璃材料作为基质的光纤中,难以有效地获得过渡金属离子的宽带发光,这极大地制约了一些特殊波段及波长可调谐的光纤激光器的发展。

为提高激活离子的发光效率,需在光纤材料中引入具有高晶体场、低声子能量的配位环境。晶体材料具有较高的晶体场和相对较低的声子能量环境,是一种高效的发光基质材料。然而,单晶材料的生长速度慢、成本高,难以大块生产,且难以拉制成高质量的具有导波结构的增益光纤。而多晶材料由于晶界及气孔的散射,光学透过性普遍较差,亦无法有效地应用于增益光纤。因此,开发新的光纤增益材料和光纤制备技术,将晶体和玻璃材料的优点有机地结合于光纤中,是进一步提高光纤激光器的输出效率和拓宽其应用领域的有效途径。

2 微晶玻璃

固体玻璃是由玻璃熔体淬冷制备而成的非晶态材料。在结构上,玻璃具有近程有序、远程无序的结构特征,具有各向同性、可逆性、无固定熔点及良好的可加工性等特性。在热力学方面,玻璃熔体淬冷过程中,玻璃的黏度快速增大,质点保持熔体时的无序分布状态,无法及时形成晶体的有序排列结构。因此玻璃处在介稳状态,较之晶体结构,玻璃具有较高的内能,在热处理等条件下,有一定的析晶趋势。利用玻璃的介稳状态特性,可通过热力学控制,在玻璃中析出晶体,从而制备出微晶玻璃。按玻璃基质

划分,微晶玻璃一般可分为硅酸盐系统、铝硅酸盐系统、硼硅酸盐系统、硼酸盐系统、磷酸盐系统和氟氧化物系统六大类。微晶玻璃作为一种性能优异的结构材料,具有良好的机械性能和较低的热膨胀系数,被广泛应用于建筑、国防、工业及民用等领域^[7]。

微晶玻璃又叫玻璃陶瓷,但微晶玻璃的析晶过程却和陶瓷材料的结晶过程不同。陶瓷结构中的晶体大部分是在高温制备过程中烧结而成,晶体整体析出,颗粒较大;而微晶玻璃中的析晶过程是在低温下进行的,在均匀的玻璃相中经历成核和晶体生长两个过程。由此可见,微晶玻璃中包含一定数量的晶相,同时残留大量的玻璃相,并且可控制晶体的成核、生长速度,从而调控玻璃中晶体的粒径大小和析出数量。微晶玻璃中的玻璃相使其具有良好的光学透过性,析出的功能晶体可为发光激活离子引入较强的晶体场环境,从而提高发光效率并调控发光范围。因此,微晶玻璃也是一种优异的光学增益材料,可将玻璃与晶体材料的优点有机地结合在一起。在过去几十年里,多种微晶玻璃被用作发光基质材料,主要包括:1)用于稀土离子的发光增强、过渡金属离子的发光增强与波长调控^[8-9];2)通过在玻璃基质中析出半导体晶体而制成量子点发光材料^[10];3)在玻璃中析出非线性晶体实现功能转换与调控等^[11]。

3 微晶玻璃光纤

根据瑞利散射理论,晶体颗粒对光的散射强度与其半径的平方成正比,与入射光波长的四次方成反比^[12]。当微晶玻璃中晶粒尺寸较小时,由晶体颗粒与玻璃基质折射率差造成的散射也很小。Tick^[13]指出当晶体尺寸小于入射光波长的1/20时,晶体颗粒对入射光的散射很小,尤其是对长波长光的散射损耗可忽略不计。虽然需要同时考虑晶体颗粒与玻璃基质的色散,但控制晶粒大小是获得透明或低损耗微晶玻璃的关键之一。基于此,微晶玻璃光纤的概念被提出,即以微晶玻璃作为工作物质的光纤。微晶玻璃中大量的玻璃相可为光纤提供良好的光学透过性,同时玻璃相的可加工性为光纤的制备提供了便利条件。在光纤中可控地析出微小粒径的功能晶体,在不影响光纤传输损耗的前提下,为发光激活离子引入强晶体场环境,以解决传统玻璃光纤发光效率低下的问题。此外,还可在光纤中析出微小粒度的非线性功能晶体,可进一步拓宽光纤的应用领域。

一般情况下,在用传统的管棒法制备光纤时,玻璃要再一次经历加热的过程。由于玻璃的热力学介稳特性,在拉制成光纤时玻璃具有很大的析晶趋势,而且拉丝温度下的析晶过程大多不可控,大颗粒晶体析出概率大幅度提升,从而易引入严重的散射与损耗。为获得高质量、低损耗的微晶玻璃光纤,制定出高效的光纤拉丝工艺,避免光纤拉制过程中晶体的不可控析出至关重要。到目前为止,国内外多个团队对微晶玻璃光纤的制备技术已进行了一系列的探索与研究,主要研究的光纤种类有:1) 稀土离子掺杂微晶玻璃光纤;2) 过渡金属离子掺杂微晶玻璃光纤;3) 量子点微晶玻璃光纤;4) 倍频(SHG)微晶玻璃光纤。

3.1 稀土离子掺杂微晶玻璃光纤

稀土离子掺杂氧化物玻璃具有良好的热力学稳定性,但氧化物玻璃网络的声子能量普遍较高,限制了光纤增益效率的进一步提升。氟化物晶体(LaF_3 、 SrF_2 、 NaYF_4 等)具有极低的声子能量,且能为稀土离子提供合适的格位环境,是一种高发光效率的基质材料。然而,氟化物晶体热力学稳定性普遍较差,且难以直接拉制成光纤材料。当在氧化物玻璃中掺入氟化物组分,通过热处理可析出氟化物

晶体,从而制成氟氧化物微晶玻璃。稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃可兼具良好的稳定性与高效的发光特性,将其制备成光纤材料是提高稀土离子掺杂光纤发光效率的一种有效途径。

早在 21 世纪初,关于稀土离子掺杂氟氧化物微晶玻璃光纤的研究工作就已被报道。2001 年,康宁公司 Samson 等^[14]首次采用双坩埚法控制氟硅酸盐玻璃光纤,如图 1 所示。分别将具有一定黏度的 Nd^{3+} 掺杂的纤芯玻璃熔体和无掺杂的包层玻璃熔体倒入内坩埚和外坩埚模具中,加热坩埚模具到一定温度($\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$),玻璃熔体一起流下,在模具下端出口处形成芯包结构,并快速拉丝制成一定尺寸的前驱体光纤,再在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行热处理,光纤纤芯中析出 CdF_2 、 PbF_2 及 YF_3 晶体。在微晶玻璃光纤中, Nd^{3+} 进入氟化物晶体格位中,发光峰变窄,发光增强。在 800 nm 激光抽运下,多模激光出射的斜率效率约为 28% 。采用这种双坩埚法控制光纤时,玻璃接近熔体状态,活化能较高,不易析晶,再在玻璃转变温度附近对光纤进行热处理,从而可将光纤中晶体粒度控制在小尺寸范围内,减小因晶体颗粒散射而产生的损耗。然而,这种方法对玻璃的成纤维性要求非常高,玻璃选择面窄,拉丝工艺较为复杂。

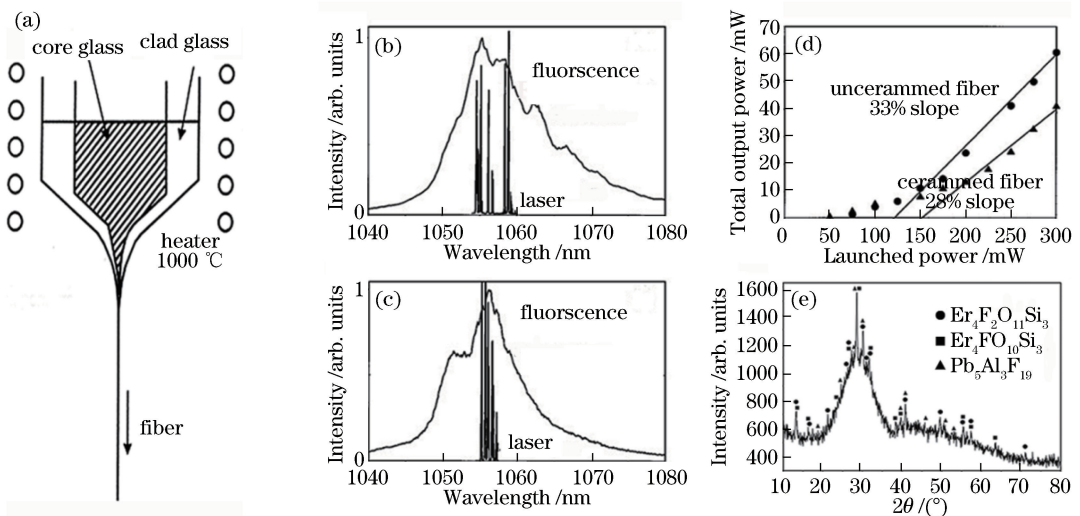


图 1 双坩埚法制备稀土离子掺杂微晶玻璃光纤^[14,16]。(a)双坩埚法示意图;(b)(c)双坩埚法制备的光纤和微晶玻璃光纤发射光谱;(d)光纤和微晶玻璃光纤的激光斜率曲线;(e)微晶玻璃光纤 X 射线衍射(XRD)图谱

Fig. 1 Rare earth ion doped glass ceramic fibers fabricated by double-crucible method^[14,16]. (a) Schematic of double-crucible method; (b) (c) emission spectra of fiber and glass ceramic fiber fabricated by double-crucible method; (d) laser slope curves of fiber and glass ceramic fiber; (e) X-ray diffraction (XRD) pattern of glass ceramic fiber

此后,Reben 等^[15]采用传统的管棒(rod-in-tube)法制备氟硅酸盐微晶玻璃光纤。他们进行大量的工艺探索和玻璃组分调试,选用相对稳定的氟硅酸盐玻璃作为纤芯,加热玻璃棒至软化,在重力作用下拉制

光纤,再在玻璃转变温度附近退火光纤,制得微晶玻璃光纤。这种工艺虽然简单,但是对玻璃组分要求很严格。大多数玻璃的软化拉丝温度都要高于析晶峰值温度,在软化温度拉制光纤时,光纤中多种晶体快

速地析出并长大,析晶过程不可控。如图 1(e)所示, Augustyn 等^[16]制备的微晶玻璃光纤中析出了 $\text{Er}_7\text{F}_2\text{O}_{11}\text{Si}_3$ 、 $\text{Er}_3\text{FO}_{10}\text{Si}_3$ 及 $\text{Pb}_5\text{Al}_3\text{F}_{19}$ 等晶体,多种晶体的析出会进一步加剧光纤的传输损耗。一直以来,管棒法无法抑制光纤拉制温度下的剧烈析晶,对制备高质量的微晶玻璃光纤不具有通用性。

近年来,华南理工大学邱建荣教授团队开发出一种新的微晶玻璃光纤制备工艺,即管中-熔体共拉(melt-in-tube)法,拉丝示意图如图 2(a)所示。该方法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。快速拉丝,纤芯玻璃迅速冷却成固体玻璃,来不及析晶,这样就能避免光纤拉制温度下晶体的不可控析出和异常长大,再在纤芯玻璃的转变温度附近进行低温热处理,有效控制晶核形成和晶体生

长,使光纤中析出粒径可控的功能晶体。该团队已先后采用 melt-in-tube 法制备出不同体系的稀土离子掺杂微晶玻璃光纤。如图 2(b)~(e)所示,拉制出的 $\text{Er}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ 共掺氟硅酸盐玻璃光纤中无晶体析出。低温热处理后在光纤纤芯中均匀析出了 NaYF_4 单一相纳米晶体,晶体尺寸在 30 nm 左右,如图 2(d)插图所示。制备的玻璃光纤和微晶玻璃光纤的传输损耗分别为 $7.44\text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $11.81\text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由于稀土离子进入低声子能量的氟化物晶体,在 980 nm 激光二极管激发下,微晶玻璃光纤中获得了显著的中红外波段发光增强^[17]。此外,还制备出 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 共掺 CaF_2 微晶玻璃光纤,纤芯结构完好,透光性能良好,如图 2(f)和(g)所示。纤芯中晶体尺寸在 2~5 nm,并在微晶玻璃光纤中获得了 100 倍以上的上转换发光增强^[18]。

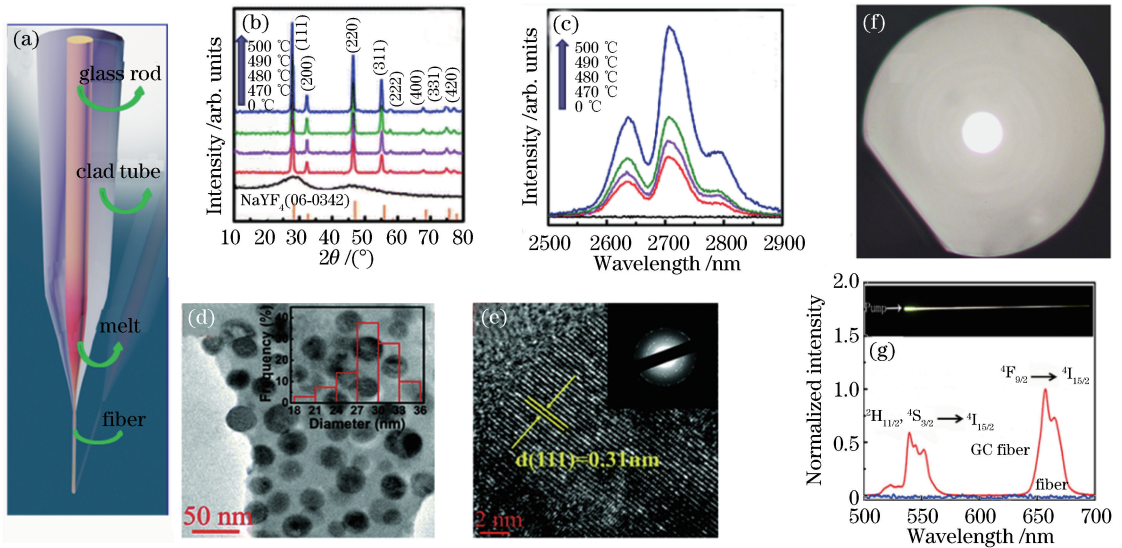


图 2 Melt-in-tube 法制备的稀土离子掺杂微晶玻璃光纤^[17-18]。(a) Melt-in-tube 法示意图;(b) 光纤与微晶玻璃光纤的 XRD 图谱,0 °C 表示未热处理的光纤;(c) 中红外发射光谱;(d) 透射电子显微镜(TEM)图谱;(e) 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图谱;(f) 光纤端面照片;(g) 上转换发射光谱

Fig. 2 Rare earth ion doped glass ceramic fibers fabricated by melt-in-tube method^[17-18]. (a) Schematic of melt-in-tube method; (b) XRD of fibers and glass ceramic fibers (0 °C indicates the non heat treated fiber.); (c) mid-infrared emission spectra; (d) transmission electron microscopy (TEM) image; (e) high resolution transmission electron microscopy(HRTEM)image; (f) photo of fiber cross section; (g) upconversion emission spectra

相比于双坩埚法和 rod-in-tube 法,melt-in-tube 法工艺简单,能有效抑制光纤拉制过程中的异常析晶,且对多种光纤组分都具有很好的适用性,为制备高效率的稀土离子掺杂微晶玻璃光纤提供了一条新的途径。但是,由于纤芯与包层玻璃组分存在一定的差异,导致热力学性能相差较大,光纤应力较大,易造成界面损耗。因此,需要进一步优化工艺,选择最佳的拉丝温度和玻璃组分,减少光纤界面应力带

来的损耗。另一方面,利用拉丝过程中纤芯和包层间的反应,可以控制光纤的折射率分布。此前稀土离子掺杂的玻璃光纤已经在近红外波段获得多种激光输出,技术相对成熟。而中红外和上转换发光对光纤材料的晶体场环境非常敏感,这将是稀土离子掺杂微晶玻璃光纤应用研究的重要突破口。

3.2 过渡金属离子掺杂微晶玻璃光纤

可调谐激光器是当下光纤激光器的一个重要发

展方向,要实现可调谐光纤激光的关键在于制备出具有宽带发光的增益光纤。在稀土离子掺杂光纤中,来自 4f-4f 轨道电子跃迁的发光呈窄带,难以获得较大范围的宽带发光,进而限制可调谐光纤激光器的发展。过渡金属离子内的 d-d 轨道电子跃迁呈现宽带发光,光谱宽度可达数百纳米,过渡金属离子是实现宽带可调谐光纤激光的一种理想激活离子。然而,在具有弱晶体场环境的玻璃网络中,非辐射跃迁概率高,过渡金属离子的发光效率极低,无法有效获得光学增益。而在微晶玻璃中,由于强晶体场环境的引入,过渡金属离子的宽带发光效率大幅度提高,还可以通过引入不同的晶体环境对其发光中心波长在较大范围内进行调节。因此,研究过渡金属离子掺杂微晶玻璃光纤对推动可调谐光纤激光器的发展具有重要的意义。

对于稀土离子,在玻璃光纤中已经获得了大量的激光输出,微晶玻璃光纤的作用仅仅是增强其激光效率。而对于 Cr^{4+} 、 Ni^{2+} 等过渡金属离子,在玻璃光纤中几乎观测不到发光现象,微晶玻璃光纤的作用是实现发光从无到有的蜕变,由此可见,过渡金属离子掺杂微晶玻璃光纤的研制需求更加迫切。康宁公司 Downey 等^[19]首次报道了 Cr^{4+} 掺杂微晶玻璃光纤的研制工作,通过多模光纤纤芯中析出镁橄榄石晶体以实现近红外波段的宽带发光增强。在此基础上, Samson 等^[20]制备出 Ni^{2+} 掺杂的微晶玻璃光纤,并获得了近红外宽带发光增强。由于采用的是管棒法拉制工艺,光纤拉丝温度下的快速析晶过程难以得到有效的控制,光纤中析出了 $\text{Li}(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_8$ 和 $\gamma\text{-(Ga, Al)}_2\text{O}_3$ 两种晶体,光纤损耗较大,在 1310 nm 处的背景损耗为 $15.00 \text{ dB} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

邱建荣课题组^[21-24]在过渡金属离子掺杂微晶玻璃光纤方面做了大量的工作,对多种玻璃体系的拉丝工艺进行了系统研究。首先,选用 Ni^{2+} 掺杂 $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LiO}_2$ 体系玻璃作为纤芯材料。如图 3(a)和(b)所示,当采用 rod-in-tube 法拉制光纤时,玻璃棒的拉锥位置附近析出大量的大颗粒晶体,完全失透,无法进行光纤拉制。事实上,这种光纤拉丝时的剧烈析晶现象在大多数的多组分玻璃中都是存在的。主要原因是软化拉丝温度下玻璃内部的离子迁移阻力较小,晶体成核、生长速度太快,从而导致析晶过程不可控。而采用 melt-in-tube 工艺时,光纤拉丝时纤芯处于熔融状态,晶体不易析出,拉制出的玻璃光纤呈非晶态,再在低温下对光纤进行热处理,光纤纤芯中析出粒径在 10 nm 以下的 LiGa_5

O_8 纳米微晶,如图 3(c)~(e)所示。在 980 nm 光激发下,由于 Ni^{2+} 取代 Ga^{3+} 进入 LiGa_5O_8 晶格中,光纤中观测到了从无到有的宽带发光增强^[21]。采用同样的工艺,他们还制备了 Cr^{3+} 掺杂微晶玻璃光纤,通过可控析出 ZnAl_2O_4 纳米微晶,光纤中获得了 600~800 nm 波段的显著的发光增强^[22],如图 3(f)和(g)所示。此外,还对 Cr^{4+} 掺杂 Mg_2SiO_4 和 Ni^{2+} 掺杂 LiTaO_3 微晶玻璃光纤的制备进行了系列的探索^[23-24],均能有效地抑制光纤拉制过程中的不可控析晶。由此可见, melt-in-tube 法能够有效抑制光纤拉制温度下的异常析晶,且适用于制备多种体系的过渡金属离子掺杂的微晶玻璃光纤,为制备宽带可调谐增益光纤开辟了一条新的道路。由于过渡金属离子的发光效率较稀土离子低,目前还未在过渡金属离子掺杂的微晶玻璃光纤中获得过激光输出,还需进一步优化工艺,使晶体带来的增益远远大于所造成的损耗。

3.3 量子点掺杂微晶玻璃光纤

量子点属于半导体材料,具有宽带发光特性。由于量子限域效应,量子点材料的发光中心波长范围会随着其颗粒大小而变化。因此,量子点掺杂玻璃是实现可调谐光纤激光的又一选择。在过去的一些研究中,许多有关量子点掺杂光纤的研究相继被报道出来,主要有:液相纤芯固态包层量子点光纤、量子点涂覆光纤、量子点掺杂有机物光纤等^[25-29]。液芯量子点掺杂光纤可实现宽带发光,但纤芯液体具有较高的蒸汽压,不适用于高功率激光系统,而且液芯光纤很难和其他固态玻璃光纤进行对接。Yu 等^[27]制备了量子点掺杂有机物光纤,但是有机物光纤损耗非常高,不适合长距离使用。Pang 等^[28]制备了量子点涂覆光纤,这种光纤制备工艺复杂,光纤中量子点均匀性较差。

固态玻璃光纤具有极好的光学特性、优良的热力学稳定性及较低的传输损耗。在此前很长一段时间里,并没有高质量全固态量子点掺杂光纤的研究报道。主要原因为用 rod-in-tube 法制备量子点掺杂光纤时,拉丝温度下量子点极易析出并迅速长大,光纤整体变黑,这大大增加了光纤的传输损耗甚至会导致发光淬灭。Huang 等^[30]采用 melt-in-tube 法制备全固态量子点掺杂玻璃光纤。如图 4 所示,石英玻璃作为包层,采用量子点掺杂硅酸盐玻璃作为纤芯,制备的前驱体光纤中无量子点析出,透光性能良好。在低温下热处理,光纤纤芯中均匀地析出了 PbS 量子点,粒度尺寸均在 5 nm 以下。在 980 nm

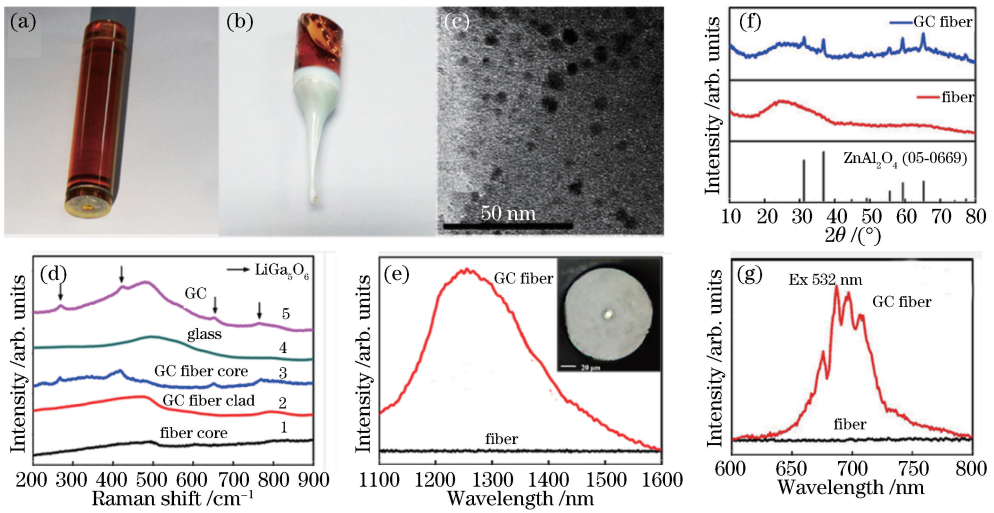


图 3 melt-in-tube 法与 rod-in-tube 法制备过渡金属离子掺杂微晶玻璃光纤^[21-22]。(a)(b) rod-in-tube 法拉丝前后玻璃棒照片; melt-in-tube 法制备的光纤与微晶玻璃光纤的(c) TEM 图, (d) 拉曼光谱, (e) Ni²⁺ 的近红外发射光谱, (f) XRD 图谱, (g) Cr³⁺ 的可见发射光谱

Fig. 3 Transition metal ion doped glass ceramic fibers fabricated by melt-in-tube and rod-in-tube methods^[21-22]. (a)(b) Photos of glass rod before and after drawing process by rod-in-tube method; fibers and glass ceramic fibers by melt-in-tube method for (c) TEM image, (d) Raman spectra, (e) near-infrared emission spectrum of Ni²⁺, (f) XRD patterns, (g) visible emission spectrum of Cr³⁺

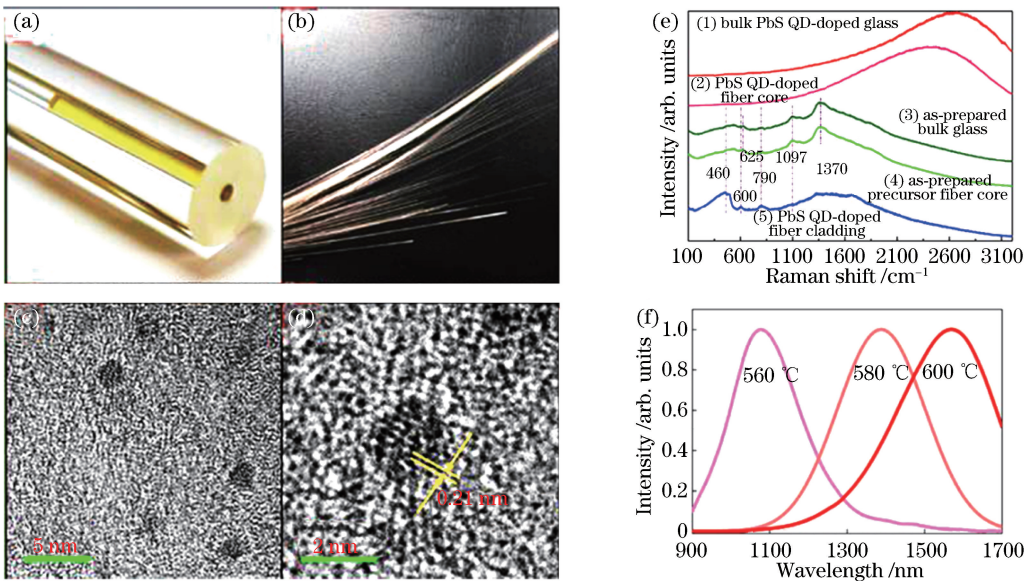


图 4 melt-in-tube 法制备高温 PbS 量子点掺杂微晶玻璃光纤^[30]。(a) 光纤预制棒图片; (b) 光纤照片; PbS 量子点掺杂光纤的(c) TEM 图, (d) HRTEM 图, (e) 拉曼光谱, (f) 发射光谱

Fig. 4 PbS quantum dots doped glass ceramic fibers fabricated by melt-in-tube method at high temperature^[30]. (a) Photo of preform; (b) photo of fibers; PbS quantum dots doped fibers for (c) TEM image, (d) HRTEM image, (e) Raman spectra, (f) emission spectra

激光二极管的激发下,微晶玻璃光纤中获得了宽带近红外发光。随着热处理温度的升高,PbS 量子点尺寸在一定范围内变大,导致其发光中心出现大范围的红移。由此可见,melt-in-tube 法能够很好地

抑制玻璃光纤拉制过程中 PbS 量子点的异常析出,制得光纤的宽带发光具有良好的可调谐性。

与此同时,通过对量子点光纤微结构进行深入分析,纤芯和包层之间存在一定程度的元素扩散和

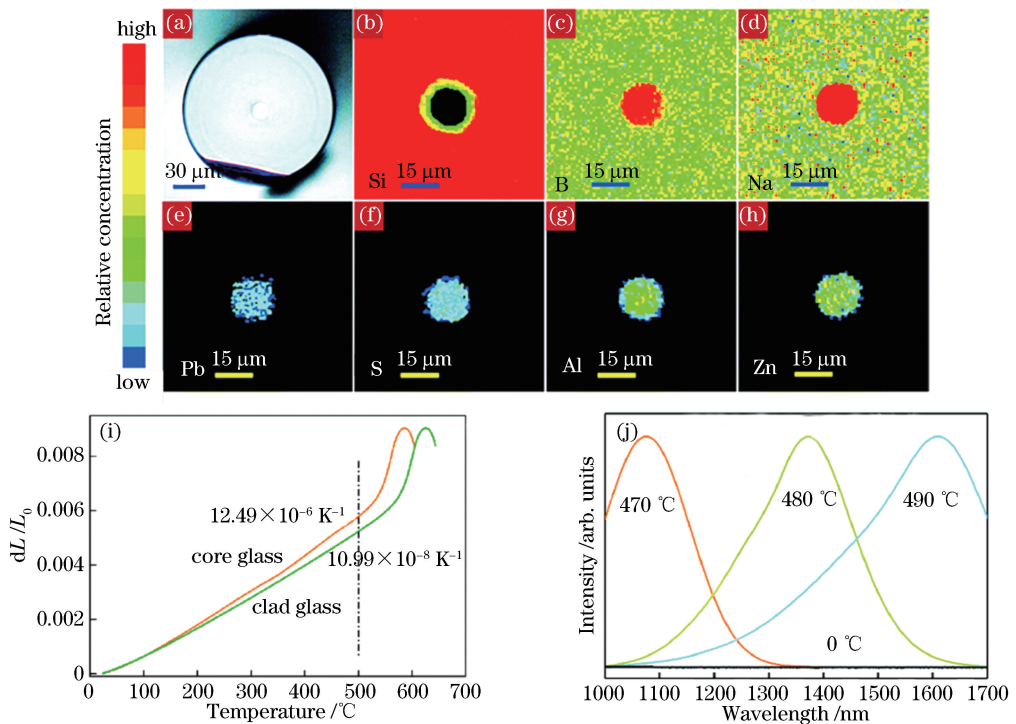


图5 melt-in-tube 法制备低温 PbS 量子点掺杂微晶玻璃光纤^[31]。(a) 光纤端面图片；(b)~(h) 光纤端面元素分布图谱；(i) 光纤玻璃膨胀系数曲线；(j) 不同热处理温度下的光纤发射光谱

Fig. 5 PbS quantum dots doped glass ceramic fibers fabricated by melt-in-tube method at low temperature^[31]. (a) Photo of cross section of fiber; (b)-(h) element distribution patterns of fiber cross section; (i) thermal expansion coefficient curves of glasses; (j) emission spectra of fibers at different temperatures

量子点成分挥发,这主要是因为石英包层拉制温度过高($\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$),石英玻璃和硅酸盐玻璃组分相差太大。相比于前面所述的两种微晶玻璃光纤,量子点掺杂微晶玻璃光纤中的析晶是局部的,只需少量的量子点成分从玻璃基质中析出,而玻璃基质组分没有参与析晶。由于量子点的析出与玻璃基质组分并没有直接的关联,这就为光纤玻璃组分的设计和调整创造了极大的便利。基于此,Huang 等^[31]通过玻璃组分的调整与优化,选用稳定性良好、熔融温度较低($\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$)的硼硅酸盐玻璃作为纤芯材料,并通过组分设计,采用膨胀系数与纤芯玻璃相近的高硼硅玻璃作为包层,将二者制成预制棒,拉丝时纤芯玻璃完全熔融,包层玻璃处于软化状态。如图 5 所示,制得的玻璃光纤中无明显元素扩散,无严重量子点挥发,无晶体析出。制备的玻璃光纤损耗约为 $14.40\text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$,热处理后光纤纤芯中析出了 PbS 量子点,光纤损耗约为 $16.40\text{ dB}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由于多组分玻璃杂质的损耗,加上应力、缺陷、量子点晶界造成的散射,量子点光纤的损耗相对较高,所以还需进一步优化工艺,调整光纤组分,从而促进其在可调谐光纤激光器上的应用。

3.4 倍频微晶玻璃光纤

倍频晶体是一种具有二次谐波效应的非线性晶体,不需要掺入激活离子就能将激光信号进行频率转换,在光学系统中得到了广泛的应用。以往的研究中,通常是将倍频晶体作为介质,在空间光路系统中对长波长的激光进行倍频获得短波长激光输出。然而,块状的倍频晶体难以应用于光纤激光系统中。若将倍频晶体引入光纤中,制成微晶玻璃光纤,则可在全光纤网络系统中对高光束质量的激光进行频率转换,而且这种转换不依赖入射激光频率。因此,倍频微晶玻璃光纤在光学集成器件和全光网络系统中具有很好的应用价值。

具有二次谐波效应的非线性晶体有很多,比如: $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 、 BaTiO_3 、 LiNbO_3 、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 等晶体。其中, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 晶体可从 $\text{BaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃基质中析出,形成的微晶玻璃具有良好的光学透过性能^[32]。如此一来,利用 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 微晶玻璃制成的光纤不仅具有一定的非线性特性,还具有良好的光学透过性能。 $\text{BaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃组分中网络外体 (TiO_2 和 BaO) 含量较高,网络形成体 (SiO_2) 含量相对较低,玻璃热力学稳定性较差,在软化拉丝温度下

容易析出晶体。如图 6(a)所示,当采用 rod-in-tube 法拉制 BaO-SiO₂-TiO₂ 玻璃时,在拉丝温度下,玻璃棒锥区析出大量晶体,严重失透,导致光纤拉制失

败。采用 rod-in-tube 法难以拉制出 Ba₂TiSi₂O₈ 倍频光纤,在此前多年时间里,一直未见倍频微晶玻璃光纤的报道。

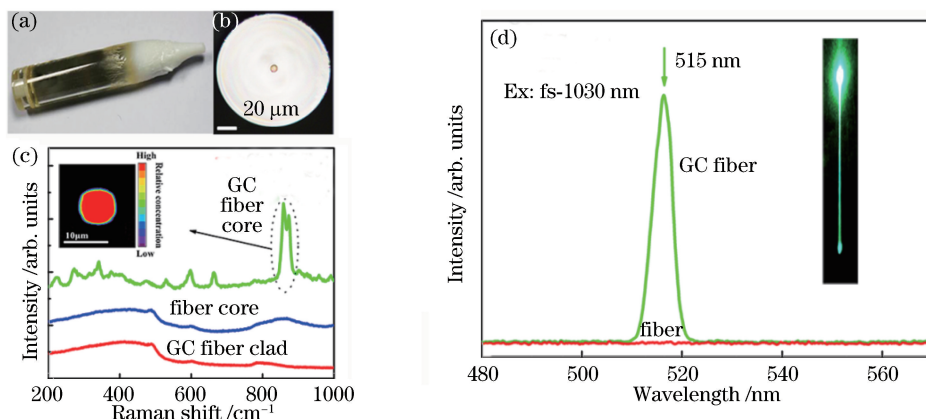


图 6 melt-in-tube 法与 rod-in-tube 法制备倍频微晶玻璃光纤^[33]。(a) rod-in-tube 法拉制玻璃棒照片;melt-in-tube 法制备的光纤与微晶玻璃光纤(b)端面图片,(c)拉曼光谱,(d)发射光谱

Fig. 6 SHG glass ceramic fibers fabricated by melt-in-tube and rod-in-tube methods^[33]. (a) Photo of glass rod drawn by rod-in-tube method; fibers and SHG fibers fabricated by melt-in-tube method for (b) cross section image, (c) Raman spectra, (d) emission spectra

由于 melt-in-tube 法能够有效地控制微晶玻璃光纤中的析晶过程,Fang 等^[33]首次采用 melt-in-tube 法制备了基于 Ba₂TiSi₂O₈ 晶体的倍频光纤,部分结果如图 6 所示。光纤纤芯选用 BaO-SiO₂-TiO₂ 玻璃,包层采用高纯石英管。拉制的玻璃光纤中并无晶体析出,在低温下进行热处理,光纤纤芯中均匀析出 Ba₂TiSi₂O₈ 纳米微晶,晶粒尺寸在 10 nm 以下。在 1030 nm 飞秒激光的辐射下,光纤中探测到了波长为 515 nm 的激光出射,即直接通过无源光纤实现了激光的频率转换。由此可见,melt-in-tube 法同样也适用于制备 Ba₂TiSi₂O₈ 微晶玻璃光纤。这种倍频微晶玻璃光纤的包层材料为石英玻璃,可与石英光纤对接,实现光纤激光的频率转换,在光纤网络系统中有着巨大的应用潜力。

4 结束语

微晶玻璃光纤既具有玻璃的高透光性能又具有晶体的强晶体场环境,在提高光纤增益效率和实现宽带可调谐发光方面具有很好的应用前景。本文结合微晶玻璃中的成核和晶体生长控制原理,分析了微晶玻璃光纤制备技术要点,重点介绍了稀土离子掺杂、过渡金属掺杂、量子点掺杂及倍频微晶玻璃光纤的研究进展,并分析、对比了不同微晶玻璃光纤制备技术的优缺点。得出结论:melt-in-tube 法在制备高质量的微晶玻璃光纤方面具有很好的通用性与

可行性,其优势在于能够有效地控制光纤中晶体的析出过程,避免光纤拉制温度下晶体的异常长大,进而减小光纤损耗。相对于玻璃光纤,微晶玻璃光纤的损耗还普遍较大,难以广泛应用于激光器系统中,但微晶玻璃光纤已充分展现了其作为一类新型功能玻璃光纤的应用前景。另外应用 melt-in-tube 法对前驱体光纤的晶体生长进行控制和调制,有望制备出具有导波结构的透明陶瓷光纤。目前,melt-in-tube 法的主要难点在于克服纤芯和包层间的应力,减小光纤的界面损耗,相信未来通过对工艺的不断探索与优化,微晶玻璃光纤的应用进程将得到进一步推动。

参 考 文 献

- [1] Nilsson J, Payne D N. High-power fiber lasers[J]. Science, 2011, 332(6032): 921-922.
- [2] Chen H, Jin C, Huang B, *et al.* Integrated cladding-pumped multicore few-mode erbium-doped fibre amplifier for space-division-multiplexed communications [J]. Nature Photonics, 2016, 10 (8): 529-533.
- [3] van Uden R G H, Correa R A, Lopez E A, *et al.* Ultra-high-density spatial division multiplexing with a few-mode multicore fibre [J]. Nature Photonics, 2014, 8(11): 865-870.
- [4] Jauregui C, Limpert J, Tünnermann A. High-power

- fibre lasers[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(11): 861-867.
- [5] Wang W C, Zhou B, Xu S H, *et al.* Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 101: 90-171.
- [6] Zhou S F, Li C Y, Yang G, *et al.* Self-limited nanocrystallization-mediated activation of semiconductor nanocrystal in an amorphous solid[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(43): 5436-5443.
- [7] Lin C G, Bocker C, Rüssel C. Nanocrystallization in oxyfluoride glasses controlled by amorphous phase separation[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6764-6769.
- [8] Li X Y, Chen D Q, Huang F, *et al.* Phase-selective nanocrystallization of NaLnF_4 in aluminosilicate glass for random laser and 940 nm LED-excitabile upconverted luminescence [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, 12(7): 1800030.
- [9] Zhou S F, Jiang N, Wu B T, *et al.* Ligand-driven wavelength-tunable and ultra-broadband infrared luminescence in single-ion-doped transparent hybrid materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(13): 2081-2088.
- [10] Dong G P, Wu G B, Fan S H, *et al.* Formation, near-infrared luminescence and multi-wavelength optical amplification of PbS quantum dot-embedded silicate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 383: 192-195.
- [11] Takahashi Y, Benino Y, Fujiwara T, *et al.* Optical second order nonlinearity of transparent $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ crystallized glasses [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(2): 223-225.
- [12] Tick P A, Borrelli N F, Reaney I M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials[J]. *Optical Materials*, 2000, 15(1): 81-91.
- [13] Tick P A. Are low-loss glass-ceramic optical waveguides possible? [J]. *Optics Letters*, 1998, 23(24): 1904-1905.
- [14] Samson B N, Tick P A, Borrelli N F. Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier[J]. *Optics Letters*, 2001, 26(3): 145-147.
- [15] Reben M, Wasylak J, Dorosz D. Tellurite glasses for optical fibre fabrication [J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 7120: 71200I.
- [16] Augustyn E, źelechower M, Stróź D, *et al.* The microstructure of erbium-ytterbium co-doped oxyfluoride glass-ceramic optical fibers [J]. *Optical Materials*, 2012, 34(6): 944-950.
- [17] 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]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(18): 4549-4556.
- [18] 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.
- [19] Downey K E, Samson B N, Beall G H, *et al.* Cr^{4+} : forsterite nanocrystalline glass-ceramic fiber [C]// *Conference on Lasers Electro-Optics*, May 6-10, 2001, Baltimore, Maryland United States. Washington, D.C.: OSA, 2001: CTuP1.
- [20] Samson B N, Pinckney L R, Wang J, *et al.* Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(15): 1309-1311.
- [21] 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]. *Optics Express*, 2015, 23(22): 28258-28263.
- [22] Fang Z J, Zheng S P, Peng W C, *et al.* Fabrication and characterization of glass-ceramic fiber-containing Cr^{3+} -doped ZnAl_2O_4 nanocrystals[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(9): 2772-2775.
- [23] Chen J J, Shi Z, Zhou S F, *et al.* Optically active materials: local chemistry engineering in doped photonic glass for optical pulse generation [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(6): 1970022.
- [24] Yu Y Z, Fang Z J, Ma C S, *et al.* Mesoscale engineering of photonic glass for tunable luminescence [J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8(10): e318.
- [25] Hreibi A, G er me F, Auguste J L, *et al.* Semiconductor-doped liquid-core optical fiber [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(9): 1695-1697.
- [26] Meissner K E, Holton C, Spillman W B, Jr. Optical characterization of quantum dots entrained in microstructured optical fibers[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2005, 26: 377-381.
- [27] Yu H C Y, Argyros A, Barton G, *et al.* Quantum dot and silica nanoparticle doped polymer optical fibers[J]. *Optics Express*, 2007, 15(16): 9989-9994.
- [28] Pang F F, Sun X L, Guo H R, *et al.* A PbS

- quantum dots fiber amplifier excited by evanescent wave[J]. *Optics Express*, 2010, 18(13): 14024-14030.
- [29] Watekar P R, Ju S, Han W T. Bend insensitive optical fiber with ultralow bending loss in the visible wavelength band[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(24): 3830-3832.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Takahashi Y, Kitamura K, Benino Y, *et al.* Second-order optical nonlinear and luminescent properties of Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystallized glass [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(9): 091110.
- [33] Fang Z J, Xiao X S, Wang X, *et al.* Glass-ceramic optical fiber containing Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals for frequency conversion of lasers[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44456.