

激光与光电子学进展

近红外 IV-VI 族半导体量子点掺杂玻璃及 光纤研究进展

许周速^{1*}, 冯文举¹, 刘小峰², 邱建荣³

¹浙江工业大学光电子智能化技术研究所, 浙江 杭州 310023;

²浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;

³浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

摘要 由于独特的光学和电学特性,量子点在光电器件、生物医学、非线性光学等领域有着重要的应用,尤其是 IV-VI 族半导体量子点,其荧光发射波段可以覆盖整个近红外光通信波段,引起了人们的广泛关注和研究。为了提升量子点的化学稳定性、热稳定性和机械稳定性,科学家提出将量子点掺入玻璃基质中,从而得到块体和固态发光材料。本文阐述了 PbSe 和 PbS 量子点掺杂玻璃和光纤的研究进展和应用,总结了研究中存在的问题,并展望了未来的研究方向。

关键词 材料;量子点玻璃;量子点光纤;近红外发光;半导体量子点

中图分类号 TQ171

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516018

Near Infrared IV-VI Semiconductor Quantum Dot-Doped Glasses and Fibers

Xu Zhou^{1*}, Feng Wenju¹, Liu Xiaofeng², Qiu Jianrong³

¹*Institute of Intelligent Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou, Zhejiang 310023, China;*

²*School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China;*

³*College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China*

Abstract Owing to their unique optical and electrical properties, quantum dots (QDs) have important applications in the fields of optoelectronic devices, biomedicine, and nonlinear optics. The emission band of IV-VI semiconductor QDs can cover the entire near-infrared communication band, attracting significant attention and research. To improve the chemical, thermal, and mechanical stabilities of QDs, it is essential to incorporate QDs into a glass matrix. In this paper, the research progress and practical application of PbSe and PbS QD-doped glasses and fibers are emphasized and the problems and future research directions are highlighted.

Key words materials; quantum dot glass; quantum dot fiber; near infrared luminescence; semiconductor quantum dot

OCIS codes 160.2750; 160.4236; 060.2290; 160.4760

1 引言

量子点是一种“准零维”的多原子系统,其电子

运动在三维受限。量子点与“纳米颗粒”的不同之处主要体现在量子点的能级离散化上。能级离散化是由量子尺寸约束效应和内部周期性结构引起

收稿日期: 2021-05-14; 修回日期: 2021-06-05; 录用日期: 2021-06-09

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20211, 51772270, 61775192)、浙江省自然科学基金(LY21F050005, LR21E020005)

通信作者: *xuzhou@zjut.edu.cn

的,它使得量子点表现出与其尺寸相关联的独特的光学、电学和磁学等特性,引起了人们的极大关注。近年来,量子点在生物医学、非线性光学、光电器件等领域都有着广泛的研究和应用^[1-6]。

在量子尺寸效应的作用下,人们通过控制量子点的尺寸可以得到不同的电子能级间隔(禁带宽度),从而得到不同波长的发射光谱。随着量子点尺寸的减小,发射光谱会相应地向短波方向移动。目前报道的量子点发射峰已覆盖可见-红外波段,这些量子点主要由 II-VI 族、III-V 族和 IV-VI 族元素组成。近红外发光的量子点主要包括 IV-VI 族半导体 PbSe、PbS、PbTe 等量子点。其中,PbSe 和 PbS 等量子点具有直接带隙窄、波尔半径大(PbSe: 46 nm; PbS: 18 nm)^[7-8]和荧光量子产率高特点。比如,PbSe 量子点的量子产率可达 300%^[9],略高于 Er/Yb 共掺微晶玻璃的量子产率(约为 200%)^[10],而且其荧光辐射峰值波长位于常规通信的 C-L 波带,能很好地弥补稀土材料在近红外部分波段的发光空缺。

然而,由于量子点本身的固有缺陷,其热稳定性和化学稳定性相对较差,易团聚和氧化。解决此问题的一种有效手段是使其在玻璃基质中析晶,如此可使量子点的化学稳定性、热稳定性和机械稳定性大大提高,从而可以使其应用在各种光电器件上。在制备量子点玻璃过程中,玻璃的网络结构、声子能量、量子点的表面缺陷都会影响其发光效率。因此,如何优化量子点析晶和提高量子点发光效率是非常重要的。另外,传统的光纤拉制工艺会导致光纤制备过程中量子点不可控析晶,因此对量子点光纤制备新工艺的探索也是尤为重要的。

本文主要介绍国内外 PbSe 和 PbS 量子点玻璃和量子点光纤的制备及其光学性能与应用的研究进展。

2 量子点玻璃的制备及光学性能

玻璃是一种制备工艺简单、稳定性好的基质材料,将量子点掺入到玻璃基质中能够防止量子点团聚,获得良好的化学稳定性、热稳定性和机械稳定性,为制造光电器件提供了一条良好的途径。国内外研究人员对量子点玻璃进行了广泛研究,主要的工作包括在不同玻璃体系中析出量子点、采用量子点与稀土离子或过渡金属离子共掺杂玻璃、通过控制热处理条件和玻璃网络结构来调控量子点析晶等。

2.1 量子点玻璃的制备

1994 年,美国的 Borrelli 等^[11]通过高温熔融后

续热处理法制备了 PbS 量子点和 PbSe 量子点掺杂硅酸盐玻璃,但由于 Se 粉较易挥发,因此玻璃中 PbSe 量子点的浓度很低。程成团队^[12]为了解决高温熔融过程中 Se 粉易挥发的问题,采用加入过量 Se 粉和还原剂 C 粉的方法,成功制备出了 PbSe 量子点掺杂钠硼铝硅酸盐玻璃,对其进行热处理后发现均出现了不同强度的宽带发射峰。为了解决 Se 的易挥发和氧化问题,该团队进一步采用高熔点的 ZnSe 代替 Se 粉作为 PbSe 量子点的硒源,制备了较高浓度的 PbSe 量子点玻璃^[13]。巴西的 Dantas 等^[14-15]在硼硅酸盐玻璃中析出了 PbS 和 PbSe 量子点掺杂硅酸盐玻璃,并观察到了能量从较小量子点向较大量子点传递的现象。为了调控量子点的发光性能,研究人员制备了量子点与稀土离子或过渡金属离子共掺杂玻璃。Teschamariam 等^[16]提出在玻璃中将过渡金属离子(Ti^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+})掺入到 PbSe 量子点晶体中从而调控量子点发射光谱波长的方法,结果发现,随着过渡金属离子的掺入,量子点的带隙增加,吸收光谱和发射光谱均出现了蓝移现象。Wang 等^[17]制备了稀土离子 Tm^{3+} 和 PbS 量子点共掺杂硅酸盐玻璃,在 808 nm 激光二极管的激发下,该玻璃样品在 1400~2600 nm 中红外波段实现了超带宽荧光发射。

2.2 热处理条件对量子点玻璃析晶的影响

韩国的 Chang 等^[18]将 PbSe 作为前驱体,在硼硅酸盐玻璃中析出了 PbSe 量子点,并通过控制热处理条件来调控量子点的尺寸,实现了 1100~2200 nm 波段的宽带发光。Shao 等^[19]制备了 PbSe 量子点掺杂硅酸盐玻璃,研究了量子点在玻璃中的生长动力学,给出了量子点尺寸和热处理温度、时间之间的定量关系。程成团队^[20]为了进一步研究热处理条件对量子点析晶的影响,将量子点析晶过程分为核化过程和晶化过程,这两个过程分别对应量子点成核和生长过程。因此,他们采用两步热处理方法对玻璃进行了析晶。通过差热分析和多次实验确定钠硼铝硅酸盐玻璃中 PbSe 量子点的核化温度约为 500 °C,晶化温度约为 540 °C。荧光光谱结果表明,第一次热处理时间过短不能实现完全析晶,最佳热处理时间为 3.5~4.5 h,如图 1(a)所示。若第二次热处理时间过短,量子点就不能充分生长,荧光辐射峰强度较弱,最佳的热处理时间约为 10 h,热处理超过 10 h 后荧光辐射峰的强度基本没有变化,如图 1(b)所示。

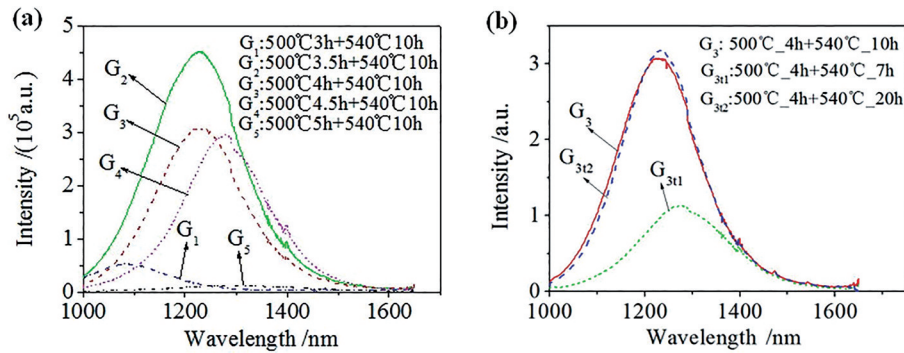
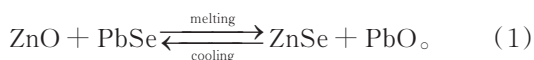


图 1 热处理时间对 PbSe 量子点玻璃样品荧光光谱的影响^[20]。(a) 第一次热处理时间; (b) 第二次热处理时间
Fig. 1 Effects of heat treatment time on photoluminescence spectra of PbSe quantum dot-doped glass samples^[20]. (a) The first heat treatment time; (b) the second heat treatment time

2.3 量子点前驱体和玻璃组分对量子点玻璃析晶的影响

量子点前驱体对玻璃中量子点的析晶行为具有很大影响。俄罗斯的 Lipovskii 团队^[21-23]在磷酸盐玻璃中析出了 PbSe 量子点晶体,并比较了将 PbO-ZnSe 和 PbSe 作为前驱体对量子点析晶的影响,结果发现,以 PbO-ZnSe 作为前驱体制备的玻璃中的量子点分布得更加均匀。邱建荣团队^[24]研究了量子点前驱体组分对 PbS 量子点析晶的影响,他们分别采用 4ZnO-1.5PbS(P1.5)、4ZnO-1PbS(P1)和 2ZnS-1PbO(Z2)作为量子点前驱体制备 PbS 量子点玻璃,结果发现:未热处理的玻璃没有吸收峰;随着热处理温度升高,吸收峰和荧光峰值波长发生红移,荧光的半峰全宽展宽,如图 2 所示。由于 ZnS 作为前驱体可以抑制 S 的挥发,在反应时与 Pb 更平稳地结合,同时 Z2 玻璃中的硫铅比更高,可使 Pb 更充分地参与形成量子点,所以采用 ZnS-PbO 作为前驱体时量子点的尺寸较小,尺寸较为均匀,半峰全宽相对更窄,如图 2(b)所示。

Wang 等^[25]在锆酸盐玻璃基底中制备了 PbSe 量子点,研究了 GeO₂ 含量对量子点析晶的影响。Ma 等^[26]研究了玻璃组分对量子点析晶的影响,结果发现,ZnO 的浓度会影响硅酸盐玻璃中量子点的析晶;他们通过改变 SiO₂ 与 ZnO 的配比,制备了一系列 PbSe 量子点掺杂玻璃,测试后发现,当 ZnO 的质量分数为 (9.4±1)% 时,PbSe 量子点具有最优的析晶能力和最好的光学性能;此外,他们结合玻璃的颜色和 X 射线衍射 (XRD) 等实验结果,提出了 PbSe 和 ZnSe 相互转化的机理^[26]:



由(1)式可见,在一定条件下 PbSe 和 ZnSe 可以相互转换。他们通过 Gibbs-Helmholtz 方程计算了(1)

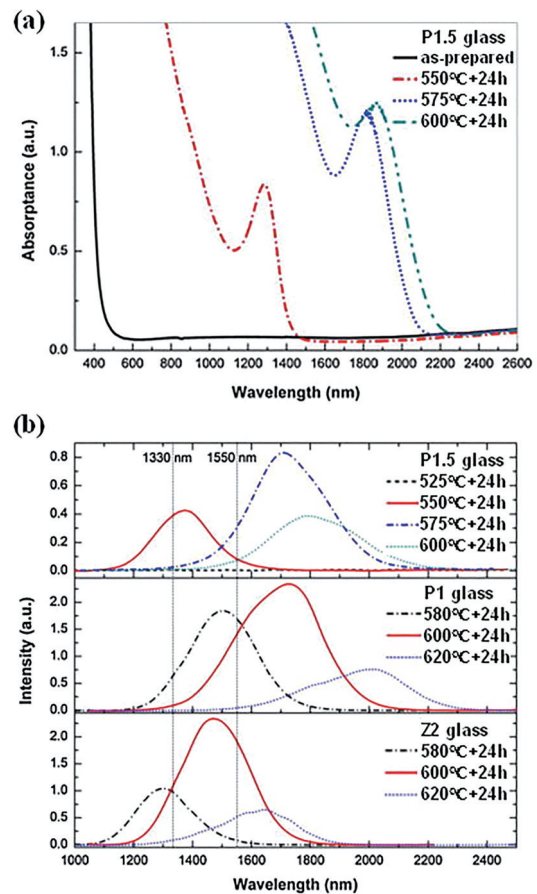


图 2 吸收光谱和荧光 (PL) 光谱^[24]。(a) P1.5 玻璃在不同温度下热处理 24 h 后的吸收光谱; (b) P1.5、P1 和 Z2 玻璃在不同温度下热处理 24 h 后的 PL 光谱

Fig. 2 Absorption spectra and photoluminescence (PL) spectra^[24]. (a) Absorption spectra of P1.5 glasses heat treated at different temperatures for 24 h; (b) PL spectra of P1.5, P1, and Z2 glasses heat treated at different temperatures for 24 h

式正向反应的吉布斯自由能与温度变化的关系,结果发现,正向反应时,总的吉布斯自由能由于 ZnSe 和

PbO 的形成而增加了 58.7~61.3 kJ/mol。可见,正向反应不是热力学自发的,而逆向反应可以自发进行。

Xu 等^[27]通过改变玻璃中 B₂O₃ 和 SiO₂ 的配比制备了一系列玻璃样品,并研究了玻璃的拓扑结构对量子点析晶的影响,结果表明:随着 B₂O₃ 含量的增

加,玻璃样品的吸收光谱和荧光光谱的峰值波长发生红移,同时荧光半峰全宽增大,斯托克斯位移减小,如图 3 所示。

Xu 等基于傅里叶变换红外光谱和核磁共振谱研究了玻璃的网络结构,结果如图 4(a)、(b)所示。

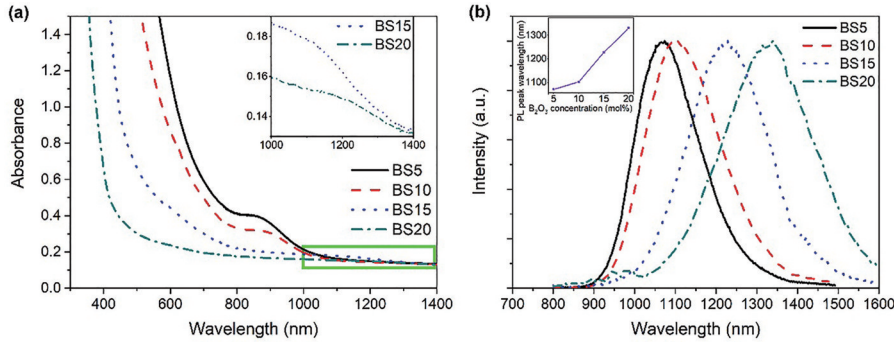


图 3 PbSe 量子点玻璃的光谱^[27]。(a) PbSe 量子点玻璃的吸收光谱,插图是矩形框(1000~1400 nm)内放大的光谱;

(b) 在 550 nm 光激发下玻璃样品的归一化发射光谱,插图是荧光峰波长对 B₂O₃ 浓度的依赖性

Fig. 3 Spectra of PbSe quantum dots glass samples^[27]. (a) Optical absorption spectra of PbSe quantum dots glass samples, where the inset is a magnified spectrum of the area within the rectangle (1000–1400 nm); (b) normalized emission spectra of glass samples under excitation at 550 nm, where the inset is the dependence of the PL peak wavelength on B₂O₃ concentration

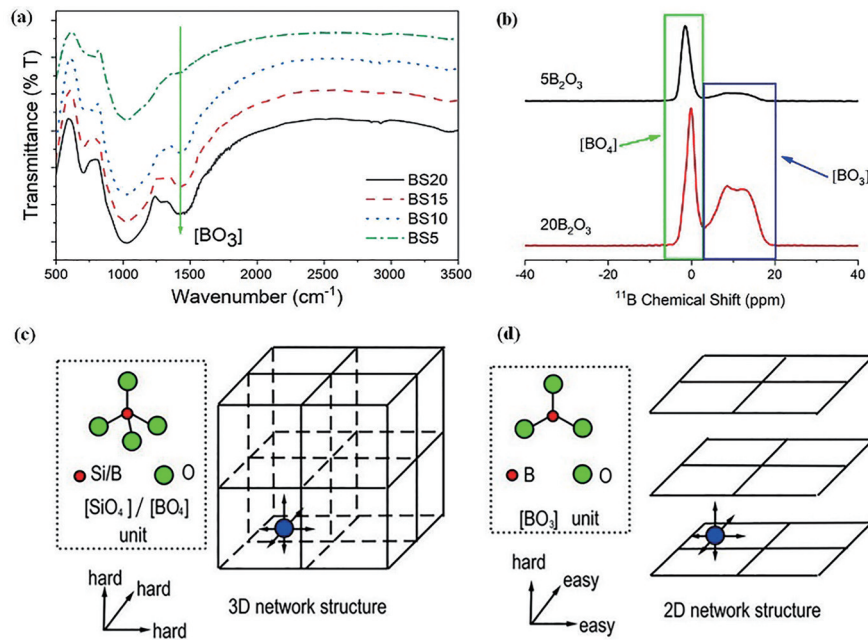


图 4 PbSe 量子点玻璃网络结构测量结果及离子在不同玻璃网络结构中扩散的难易程度示意图^[27]。(a) PbSe 量子点玻璃样品的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR); (b) 玻璃样品 5B₂O₃ (BS5) 和 20B₂O₃ (BS20) 的 ¹¹B 魔角旋转核磁共振谱; (c) 三维玻璃网络结构中离子扩散难易程度示意图及三维玻璃网络结构; (d) 二维玻璃网络结构中离子扩散难易程度示意图及二维玻璃网络结构

Fig. 4 Measurement results of network structure of PbSe quantum dot glasses and schematic of the difficulty level of ion diffusion in different glass network structures^[27]. (a) Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra of PbSe quantum dot-doped glass samples; (b) ¹¹B magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of glass samples 5B₂O₃ (BS5) and 20B₂O₃ (BS20); (c) schematic illustration showing the difficulty level of ion diffusion in three-dimensional glass network structure and three-dimensional glass network structure; (d) schematic illustration showing the difficulty level of ion diffusion in two-dimensional glass network structure and two-dimensional glass network structure

可见,硼硅酸盐玻璃网络主要由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体、 $[\text{BO}_4]$ 四面体和 $[\text{BO}_3]$ 三角形组成。三维(3D)玻璃网络主要由 $[\text{BO}_4]$ 四面体单元和 $[\text{SiO}_2]$ 四面体单元形成,而 $[\text{BO}_3]$ 三角形单元主要形成了二维(2D)玻璃网络。随着 B_2O_3 含量的增加, $[\text{BO}_3]$ 三角形单元的数量增加,2D玻璃网络增多。在2D玻璃网络中,离子的运动更容易,更有利于量子点的析晶,如图4(c)、(d)所示。通过所测量的量子点的荧光寿命可以发现,PbSe量子点的荧光寿命为微秒级,荧光寿命随着量子点尺寸的增大而减小。

2.4 飞秒激光预处理控制量子点玻璃析晶

邱建荣团队^[28]还提出了采用飞秒(fs)激光器对玻璃进行预处理实现量子点玻璃析晶区域可控的实验方案。采用共焦拉曼显微镜对激光器预处理后的玻璃进行观测和分析后发现:当激光功率较低时(小

于1.5 W),PbS量子点浓度随着辐照中心向外围扩展而逐渐降低,并且量子点的析出范围会随着激光功率的增大而增大;当激光功率较高时,会产生激光辐照中心A区域PbS量子点浓度最高,稍靠外的B区域PbS量子点浓度最低,最外围C区域PbS量子点浓度在A、B之间的现象,如图5(b)所示。这是由激光辐照的热效应和辐照过程中的元素迁移共同决定的,此时的量子点更多地以量子点核的形式析出。图5(e)、(f)显示了此时的离子分布情况,可以看到,虽然A区域的量子点核浓度最高,但 Pb^{2+} 和 S^{2-} 离子的浓度是最低的,量子点核浓度最低的B区域的离子浓度却是最高的。在此基础上,他们在540℃下对PbS量子点进行了5 h的热处理,结果出现了辐照中心浓度较低,稍外围浓度较高,再外围浓度开始下降,激光光斑边缘与处理前没有区别的结果。

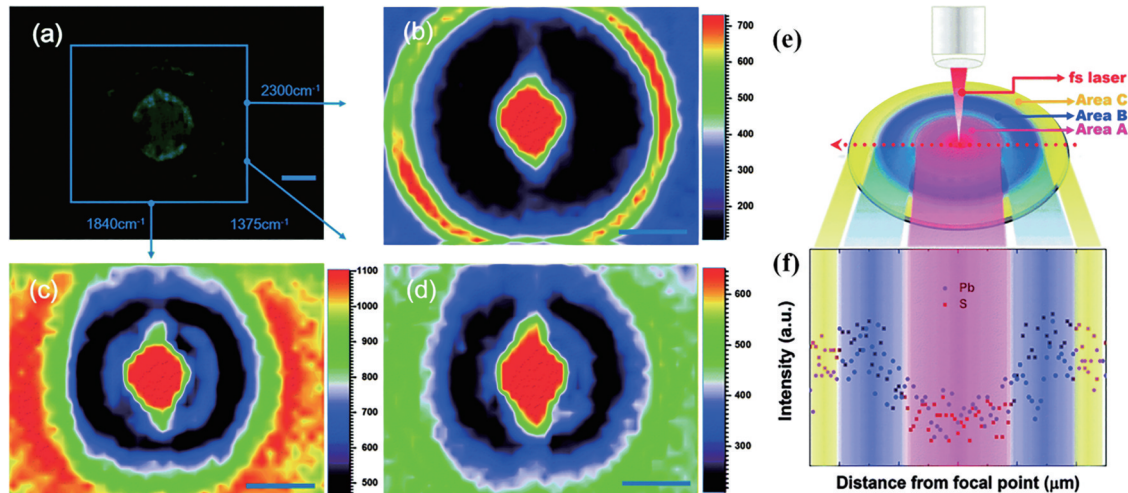


图5 PbS量子点玻璃的光学显微镜图像、拉曼光谱和离子分布示意图^[28]。(a)掺杂 AgNO_3 的PbS量子点玻璃的光学显微镜图像;在激光功率为1.8 W、扫描速度为 $5 \mu\text{m}/\text{s}$ 的条件下, AgNO_3 掺杂玻璃在 2300 cm^{-1} (b)、 1840 cm^{-1} (c)和 1375 cm^{-1} (d)处拉曼峰的拉曼映射图,(a)中的方框和箭头是拉曼映射区引导标记,(a)~(d)中的比例尺均代表20 nm;(e)在激光功率为1.8 W,扫描速度为 $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下辐照后,辐照区形成三个特征区的示意图,水平虚线箭头是眼睛的引导标记,显示了EPMA的检测方向;(f)电子探针显微分析(EPMA)测量的焦点中心周围的离子分布

Fig. 5 Optical microscopy image, Raman spectrum and ion distribution schematic of PbS quantum dot glass^[28]. (a) Optical microscopy image of PbS quantum dot glass-doped with AgNO_3 ; (b) Raman mapping for the Raman peaks at 2300 cm^{-1} (b), 1840 cm^{-1} (c), and 1375 cm^{-1} (d) of AgNO_3 -doped glasses irradiated at a laser power of 1.8 W and a scanning speed of $5 \mu\text{m}/\text{s}$, where the box and arrows in (a) are guide marks for the Raman mapping zone, and the scale bars in (a)–(d) represent 20 nm; (e) schematic illustration of the formation of three characteristic zones in the irradiated area after irradiation at laser power of 1.8 W and a scanning speed of $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, where the horizontal dotted arrow is a guide mark for the eyes and shows the direction of detection of EPMA; (f) ion distribution around the focal center measured by electron probe micro-analyzer (EPMA)

3 量子点玻璃光纤的制备及光学性能

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。由于采用传统光纤拉丝工艺制备量子点掺杂光纤时,量子点会出现不可控析晶,光纤整体变黑,极大地增加了光纤的传输损耗甚至会导致发光猝灭。为了避免拉丝过

程中量子点的不可控析晶,人们提出了高温熔融直接拉丝法、管中-熔体共拉法和改良的化学沉积法等制备量子点光纤的工艺。

3.1 高温熔融直接拉丝法制备量子点光纤

2011年,程成团队^[29]采用高温熔融直接拉丝法制备了PbSe量子点光纤,即在玻璃溶液即将固化前直接拉丝,拉丝过程中光纤快速冷却,减弱了量子点的不可控析晶,如图6(a)所示。

该工艺的关键在于拉丝时纤芯处于熔融状态,快速拉丝过程中光纤会迅速冷却成固体,使得量子点来不及析晶,这样就能避免光纤拉制温度下量子点的不可控析晶。然后,在玻璃转变温度附近根据实际需求进行热处理,以有效控制晶核的形成和晶体生长,形成量子点玻璃裸光纤。该团队采用此方法,以PbO-Se作为量子点的前驱体,制备得到了光纤直径为80~130 μm的PbSe量子点掺杂硼硅酸盐玻璃光纤^[30],量子点的尺寸为4.2~5.5 nm。在

980 nm激光的激励下,该团队观察到了量子点光纤强的近红外荧光辐射,峰值波长位于1300~1450 nm,半峰全宽高达200~330 nm。该团队在制备光纤过程中发现,采用Se作为量子点引入物是非常不合适的,主要是因为将量子点玻璃拉成极细的光纤后,其比表面积急剧增大,大部分易挥发的Se单质暴露在光纤表面,导致Se在拉丝和热处理过程中挥发严重。为了避免Se组分的挥发,该团队^[31]采用ZnSe代替Se作为量子点引入物,通过优化熔融-退火法的热处理条件,制备得到了中心粒径为4.08~5.88 nm的PbSe量子点光纤,如图6(b)~(e)所示。在相同的热处理条件下,光纤的荧光强度随着光纤长度的增加会出现先增大后减小的现象。在550 °C热处理7.5 h的条件下,5 cm长的光纤具有最强的荧光,如图7(a)、(b)所示。该量子点光纤还具有良好的稳定性,存放一个月后,其发光强度和谱线形状未发生明显变化,如图7(c)所示。

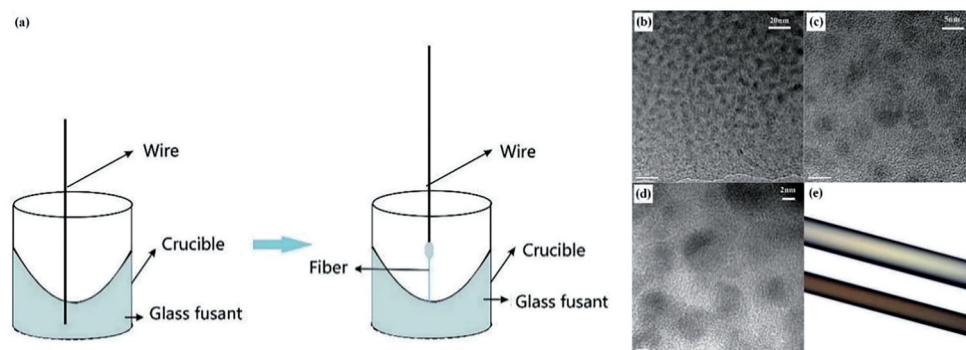


图6 PbSe量子点掺杂玻璃光纤^[29-31]。(a)量子点光纤的制备过程示意图;(b)~(d)PbSe量子点掺杂玻璃光纤的透射电子显微镜(TEM)图;(e) PbSe量子点光纤(QDF)与普通SiO₂单模光纤的对比

Fig. 6 PbSe quantum dot-doped glass fiber^[29-31]. (a) Schematic illustrations of the fabrication process of quantum dot fiber; (b)–(d) transmission electron microscopy (TEM) images of PbSe quantum dot-doped glass fiber; (e) comparison between PbSe quantum dot fiber (QDF) and conventional SiO₂ single mode fiber

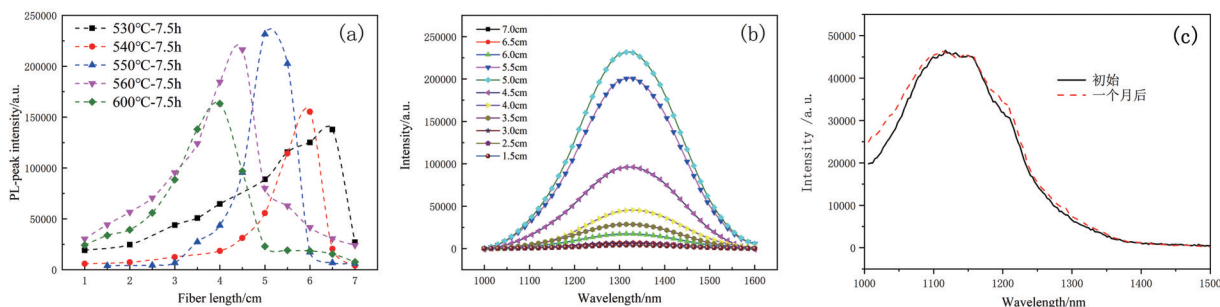


图7 PbSe量子点光纤的PL谱^[30]。(a)不同退火条件下QDF的PL光强随光纤长度的变化;(b)不同长度光纤的PL谱;(c)同一根QDF的PL谱

Fig. 7 PL spectra of PbSe QDF^[30]. (a) PL-emission intensity of QDF as a function of fiber length for the different annealing conditions; (b) PL spectra of QDF with different lengths; (c) PL spectra of the identical QDF

3.2 管中-熔体共拉法制备量子点光纤

高温熔融直接拉丝法采用手工拉丝,可重复性相对较差,不适合大规模生产。2015年,邱建荣教授团队^[32]开发了一种新型的量子点玻璃光纤制备工艺,即管中-熔体共拉(melt-in-tube)法,拉丝示意图如图9(a)所示。该方法的关键在于选择合适的包层与纤芯玻璃材料,使包层在光纤拉制温度下处于软化状态,而纤芯处于熔融状态,拉丝温度处于量子点析晶温度之上,这样就能避免光纤拉制温度下量子点的不可控析晶;然后在纤芯玻璃的转变温度附近进行低温热处理,以有效控制晶核的形成和晶体生长,使光纤中析出粒径可控的功能晶体。具体方案如

下:首先,采用传统的高温熔融法制备含有量子点前驱体的圆柱玻璃棒,将其研磨、抛光、清洗后作为纤芯玻璃;然后,采用传统的高温熔融法制备拉丝温度高于纤芯玻璃熔融温度的中通式玻璃管,将其作为包层管,并将纤芯玻璃插入中通式玻璃管中制成预制棒;最后,将预制棒放入光纤拉丝塔内,升温至包层管的拉丝温度拉制成光纤。该团队采用管中-熔体共拉法制备的PbS量子点光纤如图8(b)、(c)所示。以石英玻璃作为包层、以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,且透光性能良好。热处理后,光纤中析出了PbS量子点,且量子点的尺寸均在5 nm以下,如图8(d)、(e)所示。

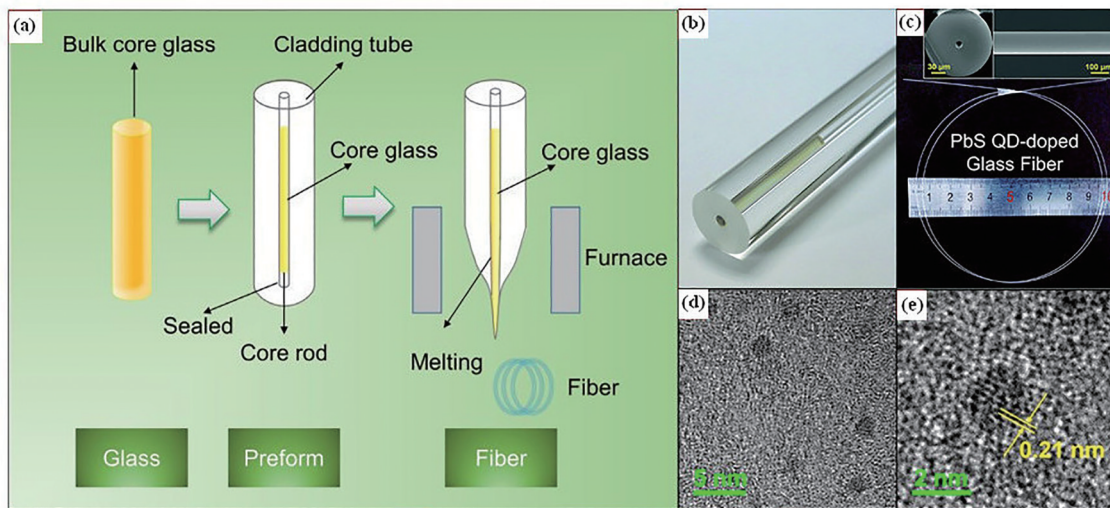


图8 管中-熔体共拉法及采用该方法制备的PbS量子点光纤^[32-33]。(a)管中-熔体共拉法的原理图;(b)(c)采用管中-熔体共拉法拉制前后的玻璃预制品照片;(d) PbS量子点玻璃光纤在560 °C处理10 h后的高清TEM图像;(e)单个PbS量子点的高清TEM图像

Fig. 8 Melt-in-tube technique and PbS quantum dot-doped glass fiber prepared by the technique^[32-33]. (a) Schematic of melt-in-tube technique; (b)(c) digital photographs of glass preform before and after drawn by melt-in-tube technique; (d) high-definition transmission electron microscopy (HRTEM) image of the PbS quantum dot-doped glass fiber heat treated at 560 °C for 10 h; (e) HRTEM image of a single quantum dot in the PbS quantum dot-doped glass fibers

之后,该团队进一步研究了纤芯玻璃熔融温度和包层玻璃软化温度差异对量子点析晶的影响,结果发现,当两者差异较大时,S和Pb会向包层玻璃扩散,在包层玻璃内析晶,导致纤芯和包层分界不明显,如图9(a)、(b)所示。因此,在光纤制备过程中,需要选择纤芯玻璃熔融和包层玻璃软化温度差异较小的材料。该团队采用了一种低熔融温度(低于1000 °C)的硼硅玻璃作为纤芯玻璃^[33],采用软化温度为842 °C的硼硅酸盐玻璃作为包层玻璃,管中-熔体拉丝和热处理后发现,S和Pb向包层玻璃扩散的现象得到显著抑制,纤芯与

包层之间的界面清晰,光纤的波导结构保持良好,如图9(c)所示。

不同的热处理时间和温度下PbS量子点掺杂玻璃光纤的荧光光谱和寿命衰减曲线如图10所示。在980 nm激光的激励下,PbS量子点光纤在红外波段呈现宽带发光。随着热处理温度升高,量子点尺寸增大,荧光发生大范围红移,如图10(a)所示。在相同的热处理温度下,随着热处理时间延长,荧光发生小范围红移,如图10(b)所示。此外,该团队测量了量子点光纤的荧光寿命,寿命为5.15~6.63 μs,如图10(c)所示。

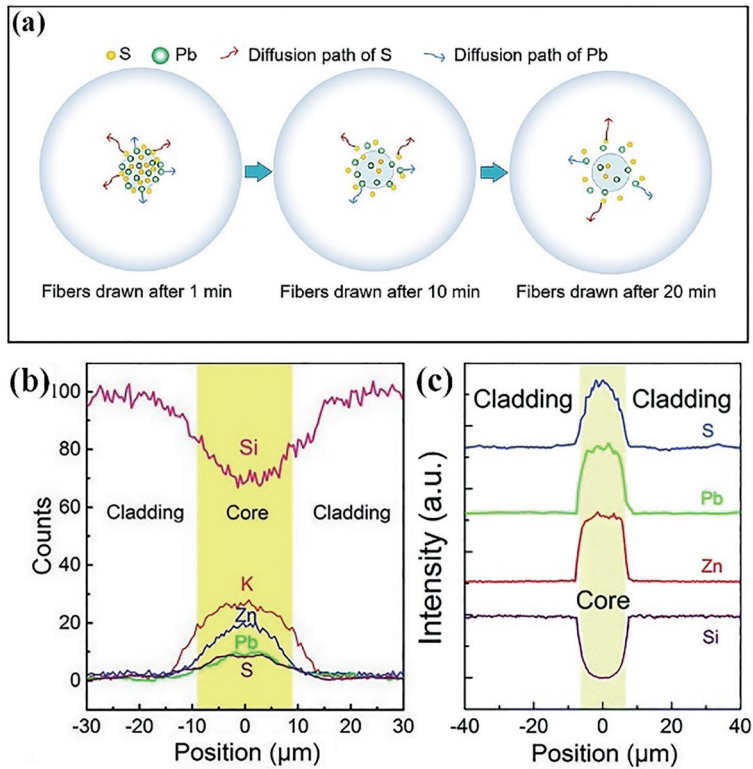


图9 PbS量子点玻璃光纤的元素迁移路径示意图和元素分布图^[32-33]。(a) PbS量子点掺杂玻璃光纤中的元素迁移路径示意图^[32];基于线扫描电子探针显微分析(EPMA)法测量的热处理后光纤截面上代表性元素的分布:(b)优化前^[32];(c)优化后^[33]

Fig. 9 Schematic of element-migration path and element distribution of PbS quantum dot glass fiber^[32-33]. (a) Schematic illustrations of element-migration pathways in PbS quantum dot-doped glass fiber^[32]; the distribution of representative elements measured by line scanning electron probe micro-analyzer (EPMA) across the cross-section of heat-treated fiber: (b) before optimization^[32]; (c) after optimization^[33]

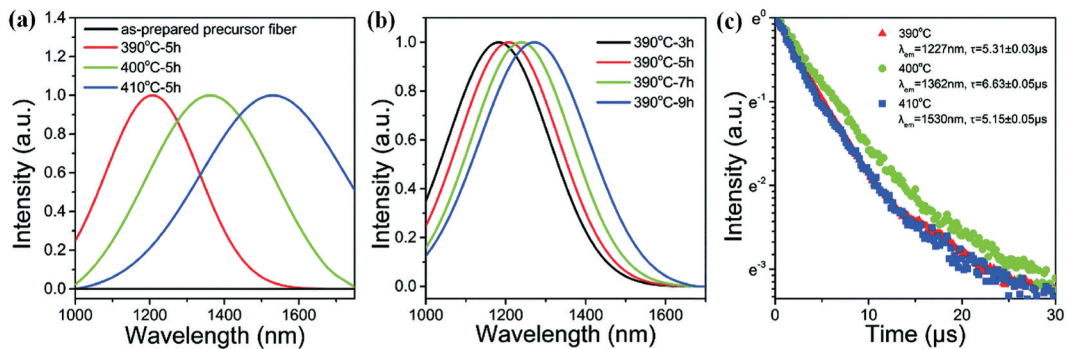


图10 PbS量子点掺杂玻璃光纤的荧光光谱和寿命衰减曲线^[33]。(a) PbS量子点掺杂玻璃光纤在不同温度下处理5h后的荧光光谱;(b)光纤在390℃处理不同时间后的荧光光谱;(c)光纤在不同温度下处理5h的寿命衰减曲线

Fig. 10 PL spectra and lifetime decay curves of PbS quantum dot-doped glass fiber^[33]. (a) PL spectra of PbS quantum dot-doped glass fiber heat-treated at different temperatures for 5 h; (b) PL spectra of fiber heat-treated at 390 °C for different duration; (c) lifetime decay curves of fiber heat treated at different temperatures for 5 h

3.3 改良的化学沉积法制备量子点光纤

为了提高量子点光纤的光学性能,人们提出了改良的化学气相沉积法。2010年,Watekar等^[34]利用化学气相沉积(MCVD)结合溶液掺杂技术制备了

掺PbSe量子点的铝锗硅光纤,该量子点光纤的外径为125 μm,芯径为8 μm,数值孔径为0.13。经TEM检测,光纤中含有大量纳米颗粒,如图11(a)所示。同时,他们采用截断法测量了该光纤的衰减谱,如

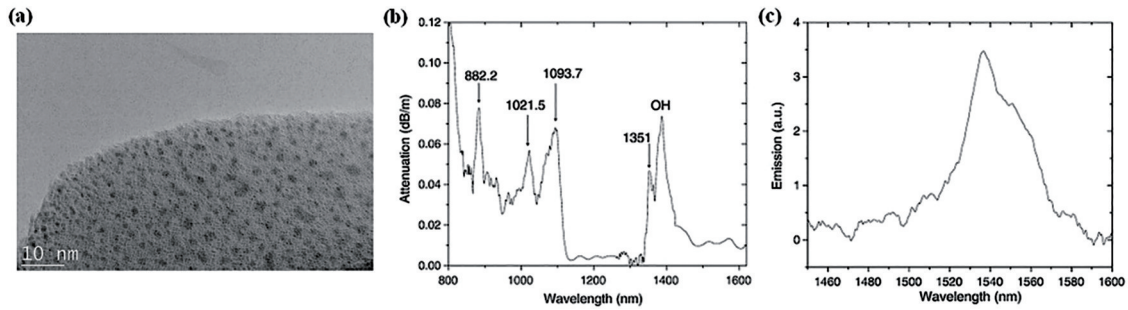


图 11 PbSe 量子点光纤的结构表征和光谱^[34]。(a) PbSe 量子点光纤预制棒的透射电镜照片;(b) 掺杂 PbSe 量子点光纤衰减的光谱变化;(c) 用 1064 nm Nd:YAG 激光器泵浦掺杂 PbSe 量子点光纤的发射光谱

Fig. 11 Structure characterization and spectrum of PbSe quantum dot fiber^[34]. (a) A TEM photograph showing PbSe quantum dots in the optical fiber preform; (b) spectral variations of attenuation of the PbSe quantum dot-doped optical fiber; (c) emission spectrum from the PbSe quantum dot-doped optical fiber upon pumping with the 1064 nm Nd : YAG laser

图 11(b)所示。可见,量子点光纤出现了多个吸收峰,同时衰减峰总体较宽。在 1064 nm Nd:YAG 激光泵浦下,PbSe 量子点光纤的荧光光谱如图 11(c)所示,可见,在 1540 nm 附近存在宽带发射峰。

王廷云团队^[35-37]利用化学沉积(MCVD)法结合原子层沉积(ALD)技术制备了掺杂 PbS 量子点的玻璃光纤,制备过程与成品如图 12(a)所示。制备方法分为四步^[37]:1)利用 MCVD 法通过化学反应在硅基衬底管内壁引入 SiO₂ 多孔烟尘层;2)采用 ALD

技术,在烟尘层中沉积高质量的 PbS 纳米膜;3)将沉积层在 1600 °C 下形成半透明玻璃,再采用 MCVD 技术将 SiO₂ 与 GeO₂ 材料混合(作为核心层),之后在 2000 °C 的条件下采用高温塌缩法制备光纤预制体;4)利用拉丝塔对纤维预制件进行拉丝,即可成功制备 PbS 量子点掺杂二氧化硅光纤(PQDF)。他们制备的量子点光纤的纤芯直径为 10.2 μm,包层直径为 127.3 μm,光纤芯与包层之间的折射率差约为 1.51 %,如图 12(b)所示。

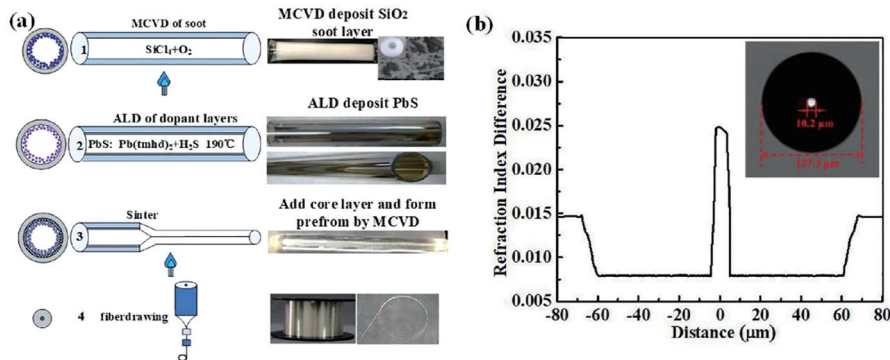


图 12 PQDF 的制备过程及其折射率差^[37]。(a) PQDF 的制备过程;(b) PQDF 的折射率差,插图为光纤的截面

经 TEM 检测,光纤析出大量 PbS 量子点,量子点有三个不同的尺寸分布,分别为 2.85~3.65 nm、>3.65~4.45 nm 和 >4.45~5.25 nm,如图 13(a)~(d)所示。利用宽带光源,采用截断法测量了 PQDF 的光学损耗谱,结果如图 13(e)所示,可见:在 803,972,1171 nm 处有三个明显的吸收波段,这些吸收带与 PbS 量子点的典型吸收带基本一致,其对应的吸收系数分别为 0.3 dB/m、1.4 dB/m 和 0.65 dB/m。采用反向泵浦方式测试了不同泵浦功率下光纤的荧光光

谱,结果如图 13(f)所示。可见,所制备的光纤具有宽带发光的特点,PQDF 的超宽发光波段范围为 1050~1350 nm,带宽约为 300 nm,这主要归功于光纤中存在的三个不同尺寸分布的量子点。同时可以发现,发光强度随着泵浦功率的增加而增大,在功率为 120 mW 的 980 nm 激光的泵浦下,光强达到了极大值。

之后,王廷云团队^[38]在 2020 年采用 MCVD 技术制备了 PbS 量子点掺杂气孔环芯光纤,该光纤的光学显微图像和光纤折射率分布如图 14(a)所示。

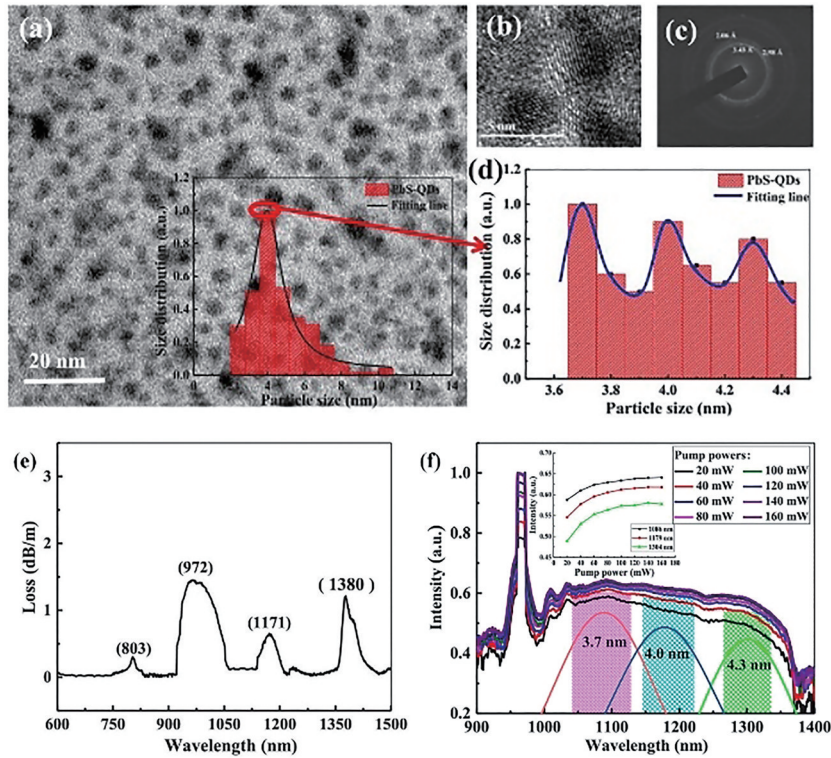


图 13 PbS 量子点光纤的结构表征和光谱^[37](a) PbS 量子点光纤的 HRTEM 图像, 插图为 PbS 量子点的尺寸分布; (b) 晶格图像; (c) 选区电子衍射 (SAED) 图样; (d) 尺寸分布的详细统计; (e) PQDF 的光损耗谱; (f) 不同泵浦功率的 PQDF 的发光光谱, 插图为发光强度与三个活性中心泵浦功率的关系

Fig. 13 Structure characterization and spectrum of PbS quantum dot fiber^[37]. (a) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of PbS quantum dots fiber, where the inset is the size distribution of PbS quantum dots; (b) lattice image; (c) selected-area electron diffraction (SAED) pattern; (d) detailed statistics for maximum size distribution; (e) optical loss spectrum of the PQDF; (f) luminescence spectra of the PQDF with different pump powers, where the inset is luminescence intensity versus pump power of three active centers

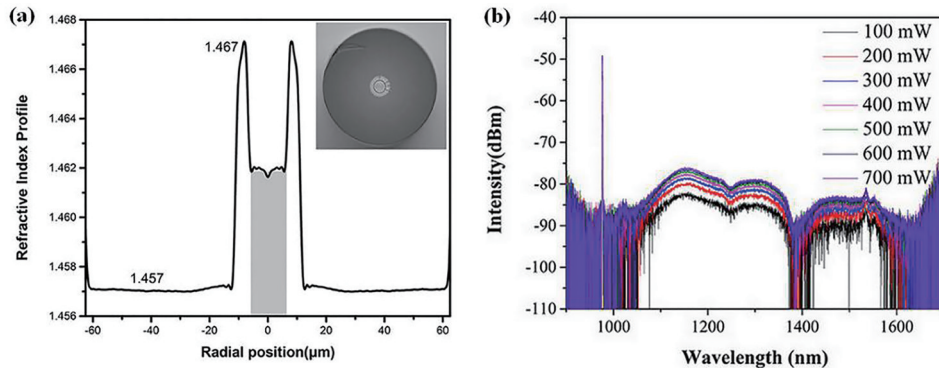


图 14 PbS 掺杂环芯光纤的折射率曲线和荧光光谱^[38]。(a) PbS 掺杂环芯光纤的折射率曲线和截面的显微镜图像; (b) 光纤的荧光光谱

Fig. 14 Refractive index profile and fluorescence spectra of the PbS-doped ring-core fiber^[38]. (a) Refractive index profile of the PbS-doped ring-core fiber and the cross-sectional microscopic image of the fiber; (b) fluorescence spectra of the fiber

空芯的内部直径为 $9.80 \mu\text{m}$, 光纤的环芯 (含 PbS 量子点) 直径为 $20.49 \mu\text{m}$, 光纤直径为 $130.22 \mu\text{m}$ 。在空芯中填充折射率匹配油, 光纤纤芯与环芯的折射率差约为 1%。采用 980 nm 激光反向泵浦法测量了

光纤的荧光光谱, 结果如图 14(b) 所示。荧光光谱范围覆盖 $1100 \sim 1600 \text{ nm}$ 。此外, 荧光强度随泵浦功率的增大而逐渐增大, 当泵浦功率从 600 mW 增大到 700 mW 时, 荧光强度增大的速度明显减缓, 并

在继续增大泵浦功率时趋于饱和。

4 量子点玻璃和光纤的应用

量子点玻璃和光纤主要应用了量子点材料的非线性光学特性和波长可调谐发光特性。非线性光学是指物质对于外加电磁场的响应不是外加电磁场振幅的线性函数的光学现象,一般有二阶非线性光学效应和三阶非线性光学效应。对于量子点材料来说,主要的应用是其非线性吸收效应,即激光与量子点共振相互作用时,量子点对激光的吸收系数会随光强的增加而变小;当激光光强超过某一临界值,量子点材料会出现漂白效应,所以这种材料也被称为饱和吸收体。

量子点可调谐发光特性主要利用量子点的尺寸效应,即当量子点尺寸小于激子玻尔半径时,电子被局限在纳米空间中,随着量子点尺寸的减小,量子点的带隙增加,其吸收和发射光谱会向短波方向移动,即出现蓝移现象。因此,通过调控量子点的尺寸,就可以实现整个近红外波段的发光,能很好地弥补稀土材料在近红外部分波段的发光空缺。另外,受量子尺寸效应的影响,量子点尺寸越分散,

荧光的半峰全宽越大,因此,尺寸分散的量子点可应用于宽带光放大。

4.1 量子点玻璃的应用

量子点玻璃早期主要作为饱和吸收体用于激光器的被动锁模中,利用其非线性吸收特性对激光腔内的损耗(Q值)进行调制,实现超短脉冲。2006年, Malyarevich等^[39]研究了掺杂PbS量子点的硅酸盐和磷酸盐玻璃的非线性光学特性,结果发现4.2 nm的PbS量子点玻璃的第一个激子吸收峰接近Yb:KYW激光器的中心波长(1048 nm),如图15(a)所示。同时,他们还证明了量子点玻璃具有漂白效应,漂白弛豫曲线如图15(b)~(d)所示,这表明PbS量子点玻璃具有用于激光器锁模的潜力。2009年, Denisov等^[40]将PbS量子点磷酸盐玻璃应用于2.09 μm的Cr-Tm-Ho:Y₃Sc₂Al₃O₁₂激光器,采用调Q锁模技术实现了超短脉冲激光输出,激光总能量为6 mJ,调Q脉冲包络的半峰全宽为60 ns,如图15(e)所示。

2010年, Gaponenko等^[41]将PbS量子点玻璃应用于Tm:KY(WO₄)₂激光器上,在1.94 μm波长处实现被动调Q锁模脉冲激光,实验原理图如图16(a)所示。激光输出由调Q锁模脉冲组成,如图16(b)、

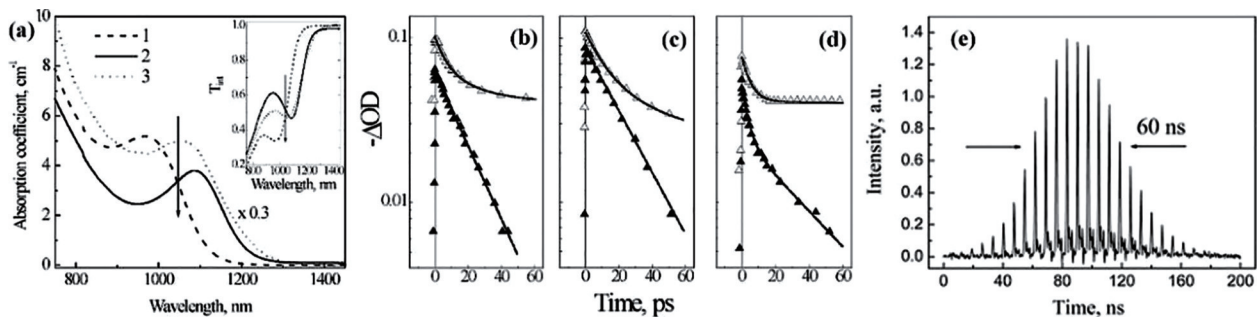


图 15 PbS量子点玻璃的吸收光谱和漂白弛豫曲线及激光器的锁模脉冲序列^[39-40]。(a)含平均直径分别为3.8、4.3、4.2 nm的PbS量子点的硅酸盐玻璃(1和2)和磷酸盐玻璃(3)的吸收光谱,插图为这些玻璃的透射光谱,箭头表示1048 nm处的泵浦和探针波长;(b)直径为3.8 nm的PbS量子点的漂白弛豫,泵浦能量密度为0.58、1.4 mJ/cm²,其中空心三角符号表示较高泵浦功率下的漂白松弛;(c)直径为4.3 nm的PbS量子点的漂白弛豫,泵浦能量密度为0.77、1.4 mJ/cm²; (d)直径为4.2 nm的PbS量子点的漂白弛豫,泵浦能量密度为0.46、0.72 mJ/cm²; (e)基于PbS量子点可饱和吸收体的Cr-Tm-Ho:YAG激光器的锁模脉冲序列

Fig. 15 Absorption spectrum and bleaching relaxation curves of PbS quantum dot glass and train of mode-locking pulses of the laser^[39-40]. (a) Absorption spectra of silicate (1 and 2) and phosphate (3) glasses containing PbS quantum dots of 3.8, 4.3, and 4.2 nm in mean diameter, respectively, where the insert is the transmission spectra of these glasses, and the arrows indicate pump and probe wavelengths at 1048 nm; (b) bleaching relaxation for PbS quantum dots of 3.8 nm in diameter, and pump fluences are 0.58 and 1.4 mJ/cm², where open triangular symbols indicate bleaching relaxation at high pumps; (c) bleaching relaxation for PbS quantum dots of 4.3 nm in diameter, and pump fluences are 0.77 and 1.4 mJ/cm²; (d) bleaching relaxation for PbS quantum dots of 4.2 nm in diameter, and pump fluences are 0.46 and 0.72 mJ/cm²; (e) train of mode-locked pulses from the Cr-Tm-Ho:YAG laser with the PbS quantum dots-based saturable absorber

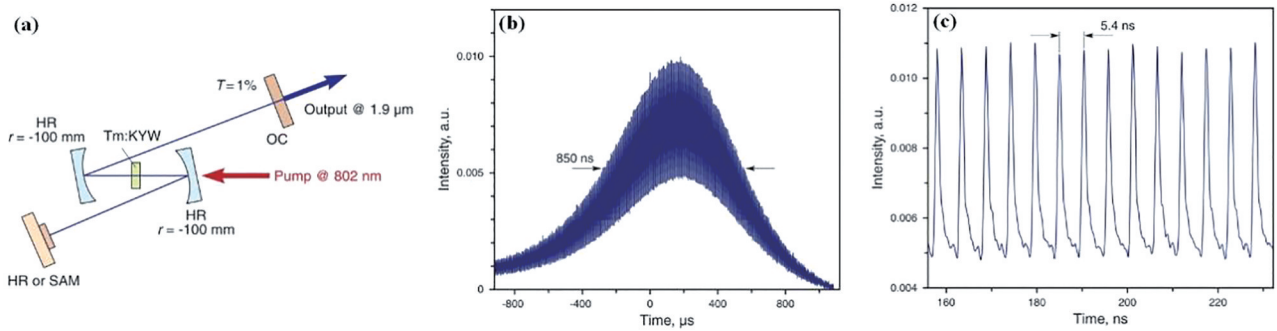


图 16 激光器装置示意图和脉冲锁模序列^[41]。(a) Tm:KYW 激光器装置示意图; (b) 单个 Q 开关脉冲由一串锁模脉冲组成; (c) Q 开关脉冲包络内频率为 185 MHz 的模式锁脉冲序列
 Fig. 16 Configuration schematic of the laser and train of mode-locking pulses^[41]. (a) Configuration schematic of Tm : KYW laser; (b) a single Q-switched pulse consisted of a train of mode-locking pulses; (c) a train of mode-locking pulses at the frequency of 185 MHz within a Q-switched pulse envelope

(c) 所示。随着泵浦功率的增大, 调 Q 脉冲宽度从 210 ns 增加到 850 ns, 如图 16(b) 所示。每个调 Q 脉冲由一系列锁模脉冲组成, 腔往返时间间隔为 5.4 ns, 对应的频率为 185 MHz, 如图 16(c) 所示。

2011 年, 邱建荣团队^[24]发现了量子点玻璃在光放大方面的应用。他们采用高温熔融法制备了 PbS

量子点玻璃, 然后采用传统的双波混频结构测量了玻璃在 1.55 μm 和 1.3 μm 波段的光学放大, 实验结构和实验结果如图 17 所示。可见, 量子点玻璃在上述两个波段都能实现光学放大。2014 年, 该团队进一步研究了玻璃组分对玻璃光学增益的影响, 并通过优化玻璃组分提高了光放大效率^[42]。

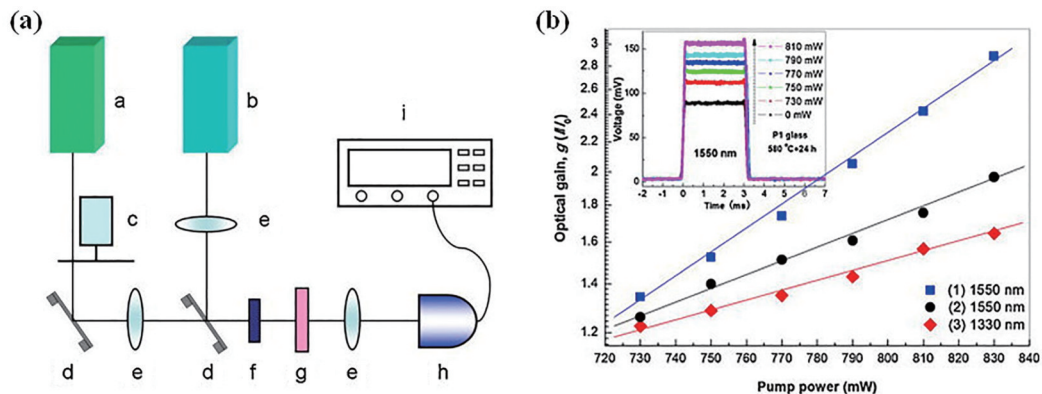


图 17 光学放大实验系统和掺杂 PbS 量子点玻璃的光增益^[24]。(a) 光学放大实验系统原理图, 其中, a 表示将 1330 nm 或 1550 nm 激光二极管(LD)作为探针束, b 表示将 808 nm LD 作为激励源, c 表示斩波器, d 表示平面镜, e 表示透镜, f 表示样品, g 表示滤波器, h 表示 InGaAs p-i-n 探测器, i 表示数字示波器; (b) 掺杂 PbS 量子点玻璃的光增益 (I/I_0) 是泵浦功率的函数, 其中 (1) 表示 600 °C / 24 h 热处理的 Z2 玻璃, (2) 表示 580 °C / 24 h 热处理的 P1 玻璃, (3) 表示 550 °C / 24 h 热处理的 P1.5 玻璃, 插图显示了 580 °C / 24 h 热处理的 P1 玻璃的放大信号

Fig. 17 Schematic of optical amplification experimental system and optical gain of PbS quantum dot-doped glasses^[24]. (a) Schematic of optical amplification experimental system, where a represents 1330 nm or 1550 nm laser diode (LD) as probe beam, b represents 808 nm LD as excitation source, c represents chopper, d represents mirror, e represents lens, f represents sample, g represents filter, h represents InGaAs p-i-n detector, and i represents digital oscilloscope; (b) optical gain (I/I_0) of PbS quantum dot-doped glasses as a function of pumping power, where (1) represents Z2 glasses heat-treated at 600 °C for 24 h, (2) represents P1 glasses heat-treated at 580 °C for 24 h, (3) represents P1.5 glasses heat-treated at 550 °C for 24 h, and the insert shows the amplified signals of P1 glasses heat-treated at 580 °C for 24 h

4.2 量子点光纤的应用

对于量子点光纤, 早期主要应用的是其非线性光

学特性。2010 年, Watekar 等^[34]利用 MCVD 技术制备了 PbSe 量子点铝锗硅酸盐光纤, 该光纤的响应时间非

常短,约为 175 ps,如图 18(a)所示。他们采用 550 mW 激光泵浦 PbSe 量子点光纤,利用量子点光纤的光克尔效应(入射光的光电场直接引起介质折射率变化的效应),使传播光的相位随着光在光纤中传播距离的改变而发生变化,进而利用光纤干涉条纹中的 $\pi/2$ 相移,实现了非线性开关,实验结果如图 18(b)、(c)所示。

后来,人们发现量子点光纤具有宽带发光特性,

可用于宽带光纤放大器。2020 年,程成团队^[43]采用高温熔融直接拉丝法制备 PbSe 量子点光纤。在此基础上,他们采用图 19(a)所示的结构,测量了泵浦功率对量子点光纤信号光放大特性的影响。在 973 nm 半导体激光器的激励下,不同泵浦功率下量子点光纤输出信号的光谱分布如图 19(b)所示。可见,随着泵浦光功率增大,信号光强度也逐渐增强。

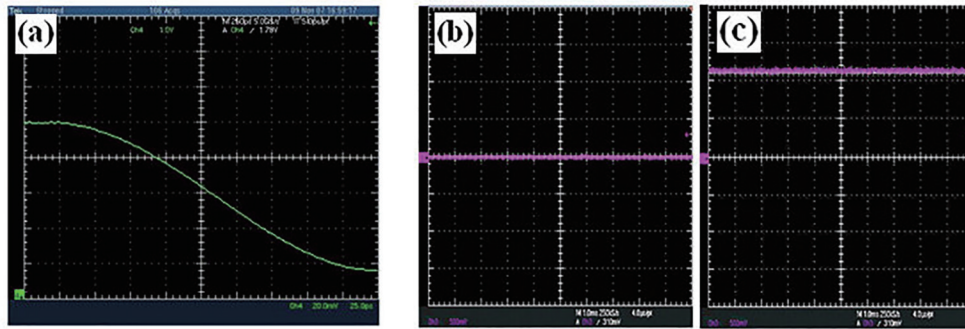


图 18 PbSe 量子点光纤的响应曲线及非线性开关测试结果^[34]。(a)掺杂 PbSe 量子点光纤的响应时间,泵浦波长为 1064 nm,在 1500 nm 处检测响应(y轴:电压;x轴:时间);采用 0 mW(b)、550 mW(c)功率的 1064 nm 连续波泵浦时,检测到 1500 nm 处的输出信号(y轴:电压;x轴:时间)

Fig. 18 Response curve and nonlinear switch test results of PbSe quantum dot fiber^[34]. (b) Response time of the PbSe quantum dot-doped optical fiber, pumping wavelength is 1064 nm and the response is detected at 1500 nm (y-axis: voltage; and x-axis: time); detected output signal at 1500 nm when the continuous wave pump at 1064 nm with 0 mW (c) and 550 mW (d) power (y-axis: voltage; and x-axis: time)

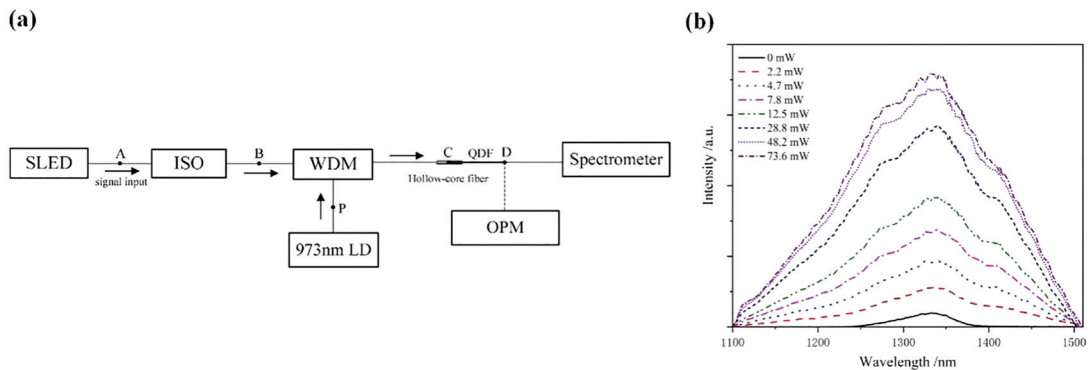


图 19 量子点光纤放大器的实验装置示意图和输出信号光谱^[43]。(a)量子点光纤放大器(QDFA)的实验装置示意图;(b)不同抽运功率下 PbSe 量子点掺杂光纤放大器输出信号的光谱分布

Fig. 19 Experimental setup schematic and output signal spectrum of quantum dot fiber amplifier^[43]. (a) Experimental setup of quantum dot fiber amplifier (QDFA); (b) spectral distribution of PbSe quantum dot-doped fiber amplifier output signal at different pump powers

2019 年,王廷云团队^[37]采用 MCVD 结合 ALD 技术制备了掺 PbS 量子点的玻璃光纤,并将其用于光纤放大器。QDFA 在不同泵浦功率下的净增益谱如图 20(a)所示。净增益光谱覆盖了 1050~1350 nm 的波长范围,带宽约为 300 nm。图 20(b)描述了三个发光中心(1086, 1179, 1304 nm)的净增益与泵浦功率之

间的关系,可见:随着泵浦功率增大,增益值不断增大;当泵浦功率为 120 mW 时,曲线的上升趋势逐渐减缓,并最终趋于稳定,产生增益饱和现象。在增益饱和状态下,1050~1350 nm 波长范围的开关增益为 7.1 dB~15.0 dB,净增益为 6.0 dB~9.2 dB,净增益平坦度小于 3.2 dB,如图 20(c)所示。

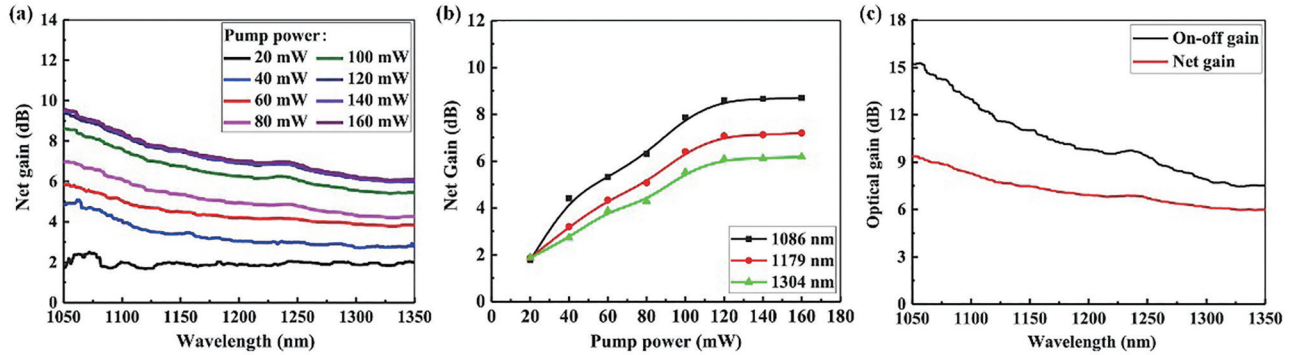


图 20 PbS QDFA 的增益谱^[37]。(a)不同泵浦功率下 QDFA 的净增益谱;(b)三个发光中心在不同泵浦功率下的净增益;(c) 120 mW 抽运时的开关增益谱和净增益谱

Fig. 20 Gain spectra of PbS QDFA^[37]. (a) Net gain spectra of QDFA at different pump powers; (b) net gain versus pump power at three active centers; (c) on-off gain spectrum and net gain spectrum with 120 mW pumping

之后,王廷云团队^[38]制备了 PbS 量子点掺杂气孔环芯光纤,并利用该光纤实现了轨道角动量(OAM)光放大器,OAM 放大器结构如图 21(a)所示。OAM $|l|=1$ 模式在输入光纤前的光束轮廓如图 21(b)所示,其干涉图样如图 21(c)所示,经过光

纤后输出的光束轮廓和干涉图分别如图 21(d)、(e)所示。可见,该光纤可以支持 OAM $|l|=1$ 模式传输。同时,他们还研究了 OAM $|l|=1$ 模式的光增益特性,在 750 mW 的 980 nm 激光泵浦下,OAM $_{11}$ 模的开关增益高达 2.3 dB。

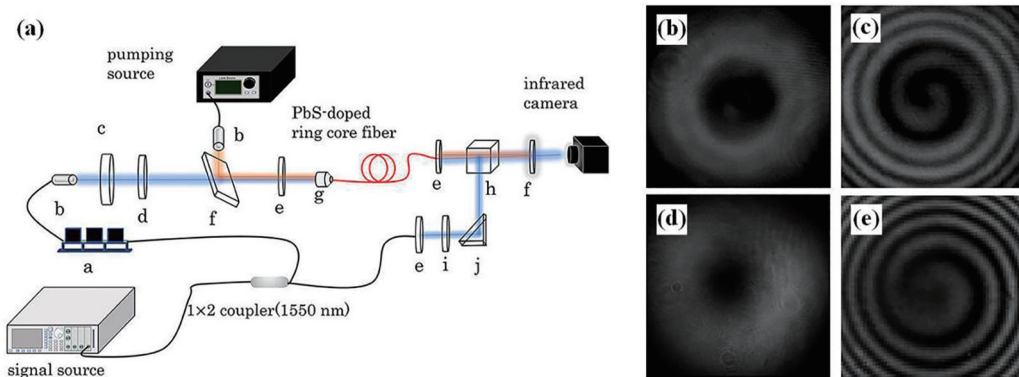


图 21 OAM 放大器装置示意图和模式传输结果^[38]。(a) OAM 放大器,其中 a 表示偏振控制器,b 表示准直器,c 表示螺旋相板,d 表示 1/4 波片,e 表示透镜,f 表示二色镜(DM),g 表示物镜,h 表示分光板,i 表示线性偏振器,j 表示直角棱镜;(b)进入光纤输入侧前的光束轮廓;(c)进入光纤输入侧前的干涉图

Fig. 21 Configuration schematic and mode transmission results of OAM amplifier^[38]. (a) Setup of OAM amplifier, where a represents polarization controller, b represents collimator, c represents spiral phase plate, d represents quarter-wave plate, e represents lens, f represents dichroic mirror (DM), g represents objective, h represents beam-splitter, i represents linear polarizers, and j represents right-angle prism mirror; (b) beam profile before entering the input side of the fiber; (c) interference before entering the input side of the fiber; (d) beam profile after exiting the output side of the fiber; (e) interference after exiting the output side of the fiber

5 结束语

近年来,IV-VI 族半导体量子点掺杂玻璃及光纤无论是在理论研究上还是在实际应用上都取得了巨大进展,并开始应用于各种光电器件上。然而,量子点玻璃是一个比较复杂的非晶态体系,还存在一些问题需要解决,比如,量子点在玻璃中析晶动力学的

科学问题以及优化量子点发光效率的技术问题。在理论上,需要借助经典成核理论和 KJMA 理论等,探索量子点在玻璃中的析晶机理;在实验上,需要通过调控量子点前驱体组分、玻璃组分、热处理条件等参数,实现量子点在玻璃中的可控析晶。另外,量子点玻璃光纤的制备目前也处于初步探索阶段,如何降低量子点光纤损耗和提高光纤增益也是一个技术问

题,需要通过优化量子点浓度、光纤长度、玻璃组分、量子点前驱体、制备工艺等加以解决。

参 考 文 献

- [1] Abelson A, Qian C, Salk T, et al. Collective topoeptaxy in the self-assembly of a 3D quantum dot superlattice[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(1): 49-55.
- [2] Kim S T, Kim J H, Lee Y H. Carrier multiplication in PbS quantum dots anchored on a Au tip using conductive atomic force microscopy[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 1908461.
- [3] Nagaoka Y, Tan R, Li R P, et al. Superstructures generated from truncated tetrahedral quantum dots [J]. *Nature*, 2018, 561(7723): 378-382.
- [4] Huang S H, Liu Z Z, Du J, et al. Review of perovskite micro-and nano-lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071602.
黄斯豪, 刘征征, 杜鹃, 等. 钙钛矿微纳激光器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 071602.
- [5] Lü Z R, Zhang Z K, Wang H, et al. Research progress on 1.3 μm semiconductor quantum-dot lasers [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(7): 0701016.
吕尊仁, 张中恺, 王虹, 等. 1.3 μm 半导体量子点激光器的研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(7): 0701016.
- [6] Zeng F J, Tan Y Q, Zhang X M, et al. Synthesis of Sn-doped CsPbBr₃ quantum dot and research on its photoelectric properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(4): 0416001.
曾凡菊, 谭永前, 张小梅, 等. 锡掺杂 CsPbBr₃ 量子点的合成及其光电性能研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(4): 0416001.
- [7] Auxier J M, Honkanen S, Morrell M M, et al. Small mode-size waveguides in quantum dot-doped glasses by Ag-film ion exchange[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(12): 126101.
- [8] Kang I, Wise F W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1997, 14(7): 1632-1646.
- [9] Nozik A J. Nanoscience and nanostructures for photovoltaics and solar fuels[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2735-2741.
- [10] Tikhomirov V K, Rodríguez V D, Méndez-Ramos J, et al. Optimizing Er/Yb ratio and content in Er-Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up-and down-conversion luminescence[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 100: 209-215.
- [11] Borrelli N F, Smith D W. Quantum confinement of PbS microcrystals in glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, 180(1): 25-31.
- [12] Cheng C, Jiang H L, Ma D W. PbSe quantum dot-doped sodium-aluminum-borosilicate glass fabricated by a melting method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(2): 0216005.
程成, 江慧绿, 马德伟. 熔融法制备 PbSe 量子点钠硼铝硅酸盐玻璃[J]. *光学学报*, 2011, 31(2): 0216005.
- [13] Xu Z S, Cheng C, Ma D W. Preparation and optical characterization of PbSe quantum dot-doped silicate glass with high concentration[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(9): 0916002.
许周速, 程成, 马德伟. 较高浓度 PbSe 量子点硅酸盐玻璃的制备及光学表征[J]. *光学学报*, 2012, 32(9): 0916002.
- [14] Dantas N O, Qu F Y, Monte A F G, et al. Optical properties of IV - VI quantum dots embedded in glass: size-effects[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(32/33/34/35): 3525-3529.
- [15] Dantas N O, Silva R S, Qu F Y. Optical properties of PbSe and PbS quantum dots embedded in oxide glass [J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2002, 232(1): 177-181.
- [16] Tesfamariam B B, Janaki R P. Modulation of the optical properties of transition metal doped PbSe quantum dots in silicate glasses[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(6): 066202.
- [17] Wang W C, Xiao Y B, Zhou B, et al. Quantum-dots-precipitated rare-earth-doped glass for ultra-broadband mid-infrared emissions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(4): 1560-1565.
- [18] Chang J, Liu C, Heo J. Optical properties of PbSe quantum dots doped in borosilicate glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355(37/38/39/40/41/42): 1897-1899.
- [19] Shao X, Wang J, Han J J, et al. Growth kinetics and optical properties of PbSe quantum dots in dual-phase lithium-aluminum-silicate glass ceramic[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(12): 4122-4128.
- [20] Cheng C, Huang J, Xu J. Near-infrared PbSe quantum dots-doped sodium-aluminum-borosilicate silicate glass prepared optimally by melting method of two-step heat treatment[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0516004.
程成, 黄吉, 徐军. 熔融二次热处理优化制备近红外钠硼铝硅酸盐 PbSe 量子点荧光玻璃[J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0516004.
- [21] Kolobkova E V, Lipovskii A A, Petrikov V D. Fluorophosphate glasses containing PbSe quantum dots [J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2002, 28(4): 246-250.
- [22] Kolobkova E V, Lipovskii A A, Petrikov V D, et al.

- Fluorophosphate glasses with quantum dots based on lead sulfide[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2002, 28(4): 251-255.
- [23] Melekhin V G, Kolobkova E V, Lipovskii A A, et al. Fluorophosphate glasses doped with PbSe quantum dots and their nonlinear optical characteristics[J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, 34(4): 351-355.
- [24] Dong G P, Wu B T, Zhang F T, et al. Broadband near-infrared luminescence and tunable optical amplification around 1.55 μm and 1.33 μm of PbS quantum dots in glasses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(38): 9335-9339.
- [25] 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.
- [26] Ma D W, Zhang Y N, Xu Z S, et al. Influence of intermediate ZnO on the crystallization of PbSe quantum dots in silicate glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(8): 2455-2461.
- [27] Xu Z S, Yan J H, Xu C, et al. Tunable near-infrared emission and fluorescent lifetime of PbSe quantum dot-doped borosilicate glass[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 711: 58-63.
- [28] Fan S H, Wu G B, Zhang H, et al. Formation and selective micron-regional control of PbS quantum dots in glasses using femtosecond laser pulsation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(26): 6725-6736.
- [29] Cheng C, Jiang H L, Ma D W, et al. An optical fiber glass containing PbSe quantum dots[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(19): 4491-4495.
- [30] Cheng C, Xi Z Y, Yao J H. Preparation of PbSe-quantum-dot-doped-silicate glass fiber and the fiber photoluminescence spectrum[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(6): 0616001.
程成, 席子扬, 姚建华. PbSe量子点硅酸盐玻璃光纤的制备及光纤光致荧光光谱特性[J]. *光子学报*, 2017, 46(6): 0616001.
- [31] Cheng C, Wang F J. Experimental realization of PbSe quantum-dot fiber amplifier in NIR broad-waveband based on sodium-aluminum-borosilicate silicate glass [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(11): 1106002.
程成, 汪方杰. 基于钠铝硼硅酸盐玻璃的近红外宽带 PbSe量子点光纤放大器的实验实现[J]. *光学学报*, 2018, 38(11): 1106002.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Watekar P R, Ju S, Lin A X, et al. Linear and nonlinear optical properties of the PbSe quantum dots doped germano-silica glass optical fiber[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, 356(44/45/46/47/48/49): 2384-2388.
- [35] Dong Y H, Wen J X, Pang F F, et al. Formation and photoluminescence property of PbS quantum dots in silica optical fiber based on atomic layer deposition [J]. *Optical Materials Express*, 2015, 5(4): 712-719.
- [36] Shang Y N, Wen J X, Dong Y H, et al. Luminescence properties of PbS quantum dot-doped silica optical fibre produced via atomic layer deposition [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 187: 201-204.
- [37] Zheng J J, Dong Y H, Pan X P, et al. Ultra-wideband and flat-gain optical properties of the PbS quantum dots-doped silica fiber[J]. *Optics Express*, 2019, 27(26): 37900-37909.
- [38] Xu L M, Shang Y N, Yang J H, et al. Orbital angular momentum optical amplifier based on PbS-doped ring-core fiber[J]. *Frontiers in Physics*, 2020, 8: 198.
- [39] Malyarevich A M, Gaponenko M S, Yumashev K V, et al. Nonlinear spectroscopy of PbS quantum dot-doped glasses as saturable absorbers for the mode locking of solid-state lasers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(2): 023108.
- [40] Denisov I A, Skoptsov N A, Gaponenko M S, et al. Passive mode locking of 2.09 μm Cr, Tm, Ho: Y₃Sc₂Al₃O₁₂ laser using PbS quantum dot-doped glass [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(21): 3403-3405.
- [41] Gaponenko M S, Kisel V E, Kuleshov N V, et al. Passive mode locking of diode-pumped Tm: KYW laser with PbS quantum dot-doped glass[J]. *Laser Physics Letters*, 2010, 7(4): 286-289.
- [42] 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.
- [43] Cheng C, Wang F J, Cheng X Y. PbSe quantum dot-doped broadband fiber amplifier based on sodium-aluminum-borosilicate-silicate glass[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 122: 105812.