

## 激光与光电子学进展

## 四聚碲团簇掺杂硼酸盐玻璃的宽带近红外光致发光

谭林玲<sup>1,2,3\*</sup>, 王硕<sup>1,2,3</sup>, 周港杰<sup>1,2,3</sup>, 徐铁峰<sup>4</sup>, 林常规<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>宁波大学高等技术研究院红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211;<sup>2</sup>宁波大学浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211;<sup>3</sup>宁波大学先进红外光电材料及器件浙江省工程研究中心, 浙江 宁波 315211;<sup>4</sup>宁波海洋研究院, 浙江 宁波 315832

**摘要** 稳定、高效和宽带发光的簇合物在生物成像、传感、光电子和照明等领域具有广阔的应用前景。这种发光簇合物的合成通常依赖于溶液处理和湿化学沉积法, 面临着巨大的挑战。本文通过改变玻璃的网络拓扑结构和熔融条件精细调控碲的存在形态, 在过冷熔体中合成全无机碲簇合物, 即碲团簇掺杂硼酸盐玻璃。实验结果表明, 在还原气氛下, 结合具有较高网络聚合度的玻璃和氧化铝分散效应控制团簇的大小和形状以稳定形成近红外活性  $D_{2h}-Te_4$  团簇, 并在全无机碲团簇  $D_{2h}-Te_4$  掺杂硼酸盐玻璃中实现 808 nm 激光器泵浦的高效超宽带近红外发光。

**关键词** 材料; 碲团簇; 硼酸盐玻璃; 宽带光致发光; 熔融条件; 网络聚合度

中图分类号 TB321

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1516005

## Tetratellurium Clusters Embedded in Borate Glass Matrices for Broadband Near-Infrared Photoluminescence

Tan Linling<sup>1,2,3\*</sup>, Wang Shuo<sup>1,2,3</sup>, Zhou Gangjie<sup>1,2,3</sup>, Xu Tiefeng<sup>4</sup>, Lin Changgui<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>Laboratory of Infrared Material and Devices, The Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;<sup>2</sup>Key Laboratory of Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;<sup>3</sup>Engineering Research Center for Advanced Infrared Photoelectric Materials and Devices of Zhejiang Province, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;<sup>4</sup>Ningbo Institute of Oceanography, Ningbo 315832, Zhejiang, China

**Abstract** Cluster complexes with steady, effective, and broadband emission hold great promise for applications in bioimaging, sensing, optoelectronics, and lighting. The synthesis of such cluster complexes usually depends on solution processing and wet-chemical deposition approaches, which face considerable difficulties. To synthesize all-inorganic tellurium cluster in supercooled melts (e. g., Tellurium cluster-doped borate glass), the tellurium's morphology is fine-tuned by modifying the glass network topology and melting conditions in this paper. The experimental findings reveal that under a reducing atmosphere, integrating glass with a high degree of network polymerization and alumina dispersion effect regulates the size and shape of clusters to stably form near-infrared active  $D_{2h}-Te_4$  clusters and achieve high-efficiency ultra-broadband near-infrared luminescence pumped by 808 nm laser in all-inorganic tellurium cluster  $D_{2h}-Te_4$  doped borate glass.

**Key words** materials; tellurium cluster; borate glass; broadband photoluminescence; melting condition; network connectivity

收稿日期: 2022-04-29; 修回日期: 2022-05-11; 录用日期: 2022-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(62105170)、宁波大学 K. C. Wong Magna 基金、广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室资助课题(华南理工大学)基金

通信作者: \*tanlinling@nbu.edu.cn

# 1 引言

发光簇合物在有机发光二极管(OLED)显示器、光学传感、生物标记和成像等领域具有潜在应用<sup>[1-3]</sup>。大多数簇合物光致发光可覆盖紫外到可见光范围,且具有量子效率高以及发光颜色高度可调谐等优点<sup>[4-6]</sup>。近年来,研究发现部分簇合物也具有近红外或中红外光谱范围的光致发光特性,可用于生物成像和传感领域<sup>[7-9]</sup>。镧系簇合物是一种性能突出的红外候选材料,但其发光波长固定、发射带宽较窄,且化学耐受性较差<sup>[10-11]</sup>。因此,具有宽带红外发光潜质的过渡金属或主族元素的簇合物得到了人们的广泛关注<sup>[12-14]</sup>。

发光团簇通常由发射核和周围配体环境构成,具有明确的构型,包括组成、大小和几何形状<sup>[2, 15]</sup>。团簇的形成涉及将多中心原子有序排列成复合实体,该过程取决于周围的配体场。因此,周围配体场在稳定团簇和改善材料光学性能中都起着关键作用。如激子能量可能向有机配体或相邻团簇转移,严重削弱团簇的近红外光致发光强度<sup>[13, 15-17]</sup>。此外,特定的团簇仅能在合适的基质材料中排列形成,这也对发光团簇的合成提出了挑战<sup>[18]</sup>。考虑到上述因素,人们将目光转移到在稳定的玻璃基质上掺入全无机近红外活性簇合物实现近红外发光。无机玻璃具有无序的网络结构,其中嵌入了开放或封闭的拓扑笼,这些拓扑笼是一种被高密度中程有序结构单元包围的空腔<sup>[19]</sup>,具有特定的几何形状、大小、网络修饰体类型和网络聚合度,可以有选择性地容纳并稳定各种发光团簇。如硼酸盐玻璃中存在由硼氧三角体( $\text{BO}_3$ )和硼氧四面体( $\text{BO}_4$ )组成的多重结构单元,包括硼氧烷环、三硼酸盐环、二硼酸盐环、偏硼酸盐环、三硼酸盐环、偏硼酸盐环或链以及焦/正硼酸

盐等基团组合形成的多样三维拓扑笼<sup>[20-22]</sup>,这些基团的相对质量分数既可以通过引入的阳离子种类和数量调整,也可以通过液体处理和热处理调控<sup>[21, 23-24]</sup>。因此,可以利用硼酸盐基质的拓扑环境有效调控无机团簇的种类。

本文将近红外光致发光的碲团簇引入硼酸盐玻璃基质,设计并制备无机团簇复合物,在 808 nm 激光器泵浦下使硼酸盐玻璃实现高效超宽带近红外光致发光<sup>[25]</sup>,展示了如何通过调整熔融条件和玻璃网络拓扑结构稳定发光碲团簇并调控其发光特性。

## 2 实验过程

### 2.1 样品的制备

采用传统的熔融-淬冷法制备了三个系列的玻璃样品  $(75-x-y-z)\text{B}_2\text{O}_3-y\text{Al}_2\text{O}_3-25\text{K}_2\text{O}-z\text{TeO}_2-x\text{C}$  ( $x, y, z$  分别为对应组分所占的摩尔分数,三个系列的参数取值:  $x=0, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, y=25, z=1; y=0, 5, 10, 15, 20, 25, x=3, z=1; z=0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, x=3, y=20$ )。原料为分析级试剂  $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ 、高纯  $\text{TeO}_2$  (纯度为 99.99%) 和 C (纯度为 99.95%)。将这三个系列玻璃样品分别命名为 B-xC, B-yAl, B-zTe。其中: B-xC 表示该系列除了 C 的含量是变化的,其他组分含量均保持恒定,通过改变 C 的含量在高温条件下施加不同程度的还原条件(值得注意的是,添加的 C 在熔融处理中被完全燃烧,最终样品中不含残留 C); B-yAl 为一种典型的铝硼酸盐玻璃,通过改变 B:Al 的摩尔百分比调整硼氧烷基相对于三硼酸盐等基团的含量<sup>[26]</sup>; B-zTe 表示通过碲取代硼,制备碲掺杂铝硼酸盐玻璃。硼酸盐玻璃中的结构单元如图 1 所示。

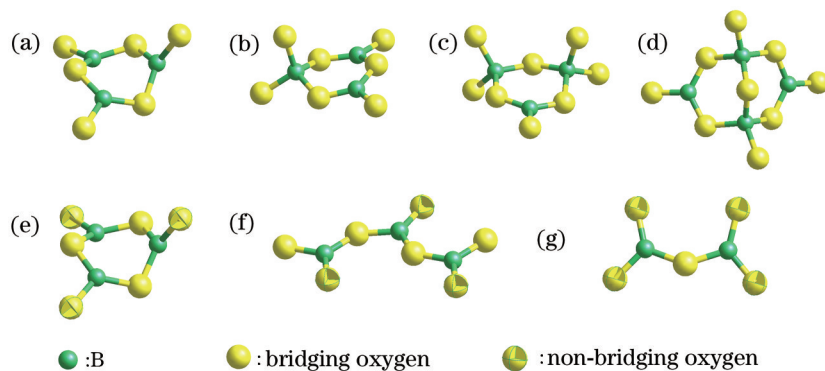


图 1 硼酸盐玻璃中的结构单元。(a) 硼氧烷环; (b) 三硼酸盐环; (c) 双三硼酸盐环; (d) 二硼酸盐环; (e) 偏硼酸盐环; (f) 偏硼酸盐链; (g) 焦硼酸盐二聚体

Fig. 1 Structural units in borate glass. (a) Boroxane ring; (b) triborate ring; (c) bis-triborate ring; (d) diborate ring; (e) metaborate ring; (f) metaborate acid chain; (g) pyroborate dimer

首先,取质量为 30 g 的玻璃样品原料,将其在玛瑙研钵中均匀混合后放入氧化铝坩埚中,并在 1400 °C 温度下熔融 0.5 h。然后,将熔体倒入模具中,立即用另一块钢板加压,以提高冷却速度、促进玻璃成型。最

后,将获得的玻璃切割成尺寸为 1.0 cm × 1.0 cm × 0.2 cm 的工字钢小块并研磨和精细抛光以用于后续光学测试。

## 2.2 材料表征

使用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda-900 的紫外-可见-红外(UV-VIS-IR)分光光度计测试透过光谱,设置的波长为 200~1500 nm。采用英国 Edingburgh 公司生产的 FLS920 爱丁堡光谱仪测试样品的稳态光谱,该光谱仪配备了近红外光电倍增管(Hamamatsu R5509-72),测试时还需要对光电倍增管进行液氮冷却(测试时使用 450 W 的氙气灯作为光源)。用 808 nm 的激光二极管作为泵浦源,采用卓立汉光光谱仪(Zolix Omni  $\lambda$ 3007),并配有 SR830 Stanford 锁定放大器和斩波器测试近红外发光光谱,该光谱仪的探测器为制冷型 DInGaAs-TE 系列钢镓砷。拉曼光谱用 Renishaw InVia 拉曼光谱仪测试,选用 532 nm 倍频 Nd:YAG 激光器作为激发源,输出功率控制在 5 mW 以下。最后,采用德国 Bruker 公司生产的 AVANCE III HD 400 固态核磁共振光谱仪测试核磁共振谱,该固态核磁共振光谱仪采用 4 mm 的魔角微量(MAS)探测器。在 18.8 T 的磁场强度下以

104.26 MHz 的频率测量  $^{27}\text{Al}$  的魔角旋转核磁共振(MAS NMR)光谱。设置的循环延迟为 10 s,脉冲宽度为 3.0  $\mu\text{s}$ 。以 128.38 MHz 的频率测量  $^{11}\text{B}$  的 MAS NMR 光谱,设置的循环延迟为 15 s,脉冲宽度为 4.5  $\mu\text{s}$ 。

## 3 分析与讨论

在玻璃基质中引入 C,碲掺杂硼酸盐玻璃在 808 nm 激光器泵浦下具有发光峰位为 980 nm、半高宽约为 250 nm 的近红外超宽带发光,如图 2(a)所示。其中,EX. 表示激发光。熔体还原的强度变化(随 C 含量的变化而变化)会导致其发光性能出现明显变化,特别是发光强度的变化。增加 C 含量时,近红外光致发光强度也会逐渐增强,当 C 的摩尔分数为 3% 时,发光强度最大。继续增加引入的 C 含量,发光强度急剧下降。最强发光对应的 C 含量即还原的最佳状态,继续提高还原能力可能导致光致发光中心不稳定甚至消失,即近红外发光减弱或消失。用拉曼光谱仪测试了不同 C

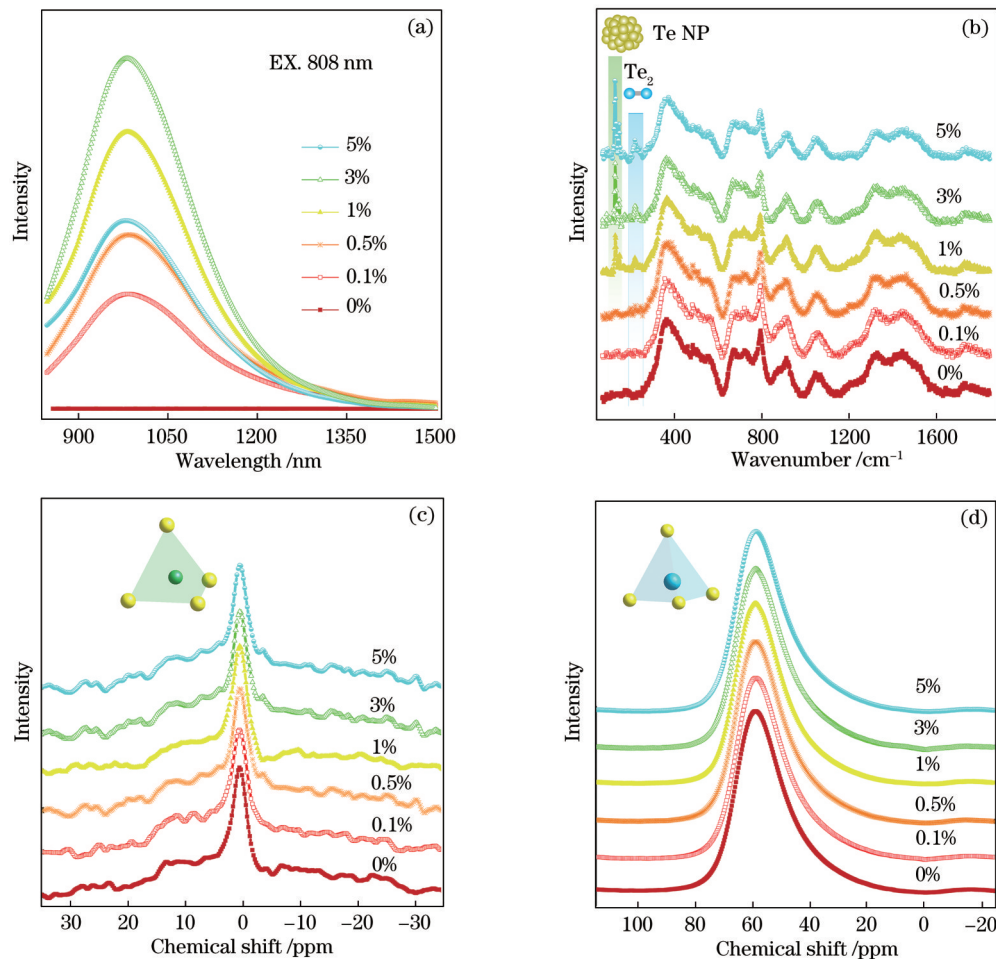


图 2 不同 C 含量玻璃样品 B-xC ( $x=0, 0.1, 0.5, 1, 3, 5$ ) 的发光特性和拓扑网络结构。(a) 808 nm 激光器泵浦下的发射光谱;(b) 拉曼光谱;(c)  $^{11}\text{B}$  固体 NMR 光谱;(d)  $^{27}\text{Al}$  固体 NMR 光谱

Fig. 2 Luminescence properties and topological network structure of glass samples B-xC ( $x=0, 0.1, 0.5, 1, 3, 5$ ) with different C content. (a) Emission spectrum pumped by 808 nm laser; (b) Raman spectrum; (c)  $^{11}\text{B}$  solid-state NMR spectrum; (d)  $^{27}\text{Al}$  solid-state NMR spectrum

含量硼酸盐玻璃样品  $B-xC$  ( $x=0, 0.1, 0.5, 1, 3, 5$ ) 的拓扑网络结构, 结果如图 2(b) 所示。可以发现, 所有玻璃样品均存在  $360, 550, 660, 793, 911, 1050, 1318, 1457 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰, 与硼酸盐玻璃和晶体中的拉曼峰相似。这些拉曼峰的归属如表 1 所示。其中,  $\emptyset$  表示桥联氧<sup>[20-24, 26-28]</sup>。不同 C 含量硼酸盐玻璃样品的拉曼峰保持不变, 表明这些结构单元不随 C 含量的变化而变化。相反, 在拉曼光谱的较低波数区域, 当 C 的摩尔分数超过 1% 时, 出现了归属于碲纳米颗粒 ( $126 \text{ cm}^{-1}$  和  $143 \text{ cm}^{-1}$ ) 和碲团簇  $\text{Te}_2$  ( $213 \text{ cm}^{-1}$ ) 的拉曼

峰且这些拉曼峰强度随 C 含量的增加而增强<sup>[29-31]</sup>。此外, 增加 C 含量时,  $213 \text{ cm}^{-1}$  相对于  $126 \text{ cm}^{-1}$  和  $143 \text{ cm}^{-1}$  拉曼峰强度的比例都急剧降低。碲纳米颗粒和团簇拉曼峰的出现和增强均表明玻璃熔融过程中, C 作为还原剂还原原料  $\text{TeO}_2$ , 还原的碲原子进一步聚集形成碲团簇或碲纳米颗粒: 当 C 的摩尔分数达到 3% 时, 还原反应逐渐增强, 促使大量碲团簇的形成, 导致近红外发光增强; 当 C 的摩尔分数超过 3% 时, 光发射减少, 原因可能是较大碲团簇和碲金属颗粒的形成, 导致发光活性团簇减少。

表 1 硼酸盐玻璃拉曼带的归属

Table 1 Assignment of Raman bands for the borate glasses

Peak position / $\text{cm}^{-1}$	Assignment	Reference
360-460	ring bend of metaborate rings	[20-21, 27]
550	symmetric B— $\emptyset$ —B stretch of $\text{BO}_4^-$ units	[20, 23, 27]
660	B— $\emptyset$ —B stretch of metaborate rings	[22, 23]
700-730	B— $\emptyset$ —B stretch of metaborate chains	[20, 23]
750	symmetric B— $\emptyset$ —B stretch of six-member rings with two $\text{BO}_4^-$ tetrahedral (e. g. di-tri-or di-pentaborate groups)	[21-22, 24]
770-790	symmetric B— $\emptyset$ —B stretch of six-member rings with one $\text{BO}_4^-$ tetrahedral	[18, 21, 26]
908	B— $\text{O}^-$ stretch of orthoborate groups	[21-23]
1040-1080	B— $\text{O}^-$ /B— $\emptyset$ —B stretch of diborate units	[21, 23, 28]
1300-1500	B— $\text{O}^-$ stretch of metaborate rings or chains	[21-23]

为了深入了解局部拓扑网络的变化, 测试了样品  $B-xC$  ( $x=0, 0.1, 0.5, 1, 3, 5$ ) 的  $^{11}\text{B}$  和  $^{27}\text{Al}$  核磁共振光谱, 结果如图 2(c) 和图 2(d) 所示。可以发现: 在硼酸盐玻璃样品的  $^{11}\text{B}$  核磁共振光谱中出现明显的 1 ppm 峰和较弱的 11 ppm 肩峰 (ppm 表示  $10^{-6}$ ), 前者归属于  $\text{BO}_4^-$ , 后者归属于  $\text{BO}_3$ <sup>[32-33]</sup>; 仅归属  $\text{AlO}_4^-$  的 58 ppm 核磁共振峰出现在碲掺杂硼酸盐玻璃中<sup>[34-35]</sup>。在不同 C 含量的样品中, 所有核磁共振峰的强度和峰位均保持不变, 进一步验证了 C 的引入不会影响碲掺杂硼酸盐玻璃的拓扑结构。因此, C 仅作为还原剂促进碲发光中心形成, 增强近红外发光。

通常情况下, 提高周围配体分子的刚性能有效改善发光团簇的光学性能<sup>[16, 36]</sup>。因此, 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  网络形成体引入硼酸盐网络中, 研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对碲掺杂硼酸盐玻璃光学性能的影响, 结果如图 3 所示。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔分数小于 15% 的 2 mm 厚样品中, 未观察到任何吸收带。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量较高时, 位于 450、640、980 nm (非发光中心  $\text{Te}_4$ ) 处的吸收峰出现并增强<sup>[37-38]</sup>, 如图 3(a) 所示。从插图中可以发现, 玻璃样品的颜色先从无色变为绿色再变成深棕色。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, 位于 435 nm 和 645 nm 对应于 450 nm 和 640 nm 吸收峰的激发峰出现并增强, 如图 3(b) 所示。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔分数超过 20% 时, 激发峰强度开始降低。与其对应的发射光谱与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量密切相关, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示。在 645 nm 泵浦激发下,  $\text{D}_{2h}$ - $\text{Te}_4$  团簇在 910 nm

波长处的发光<sup>[37-38]</sup>随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加出现并增强, 在 B-20Al 中达到最大值。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的进一步增加, 发光强度逐渐减弱, 且 808 nm 激光器泵浦下的发光强度随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的变化趋势与 645 nm 激光器泵浦下的发光强度变化趋势相同, 表明这两个发光峰属于同一个碲发光中心。

为了深入理解增强碲掺杂硼酸盐玻璃近红外发光强度的机理, 测试了玻璃  $B-y\text{Al}$  ( $y=0, 5, 10, 15, 20, 25$ ) 样品的  $^{27}\text{Al}$  核磁共振谱和拉曼光谱, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 可以发现: 在玻璃  $B-y\text{Al}$  ( $y=0, 5, 10, 15, 20, 25$ ) 中仅发现四面体  $\text{AlO}_4$ <sup>[33]</sup> (在 B-0A 中, 由于坍塌溶解, 也检测到一些氧化铝); 增加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量后,  $\text{AlO}_4$  的核磁共振峰向更高的化学位移方向移动, 且发光峰强度增加。这表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加会使样品中的  $\text{AlO}_4$  含量逐渐增加, 玻璃的聚合度随之增加, 从而增强了其分子刚性。从图 4(b) 可以发现, 玻璃网络聚合度随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加而增加。这与以前研究的硼酸盐玻璃中拉曼光谱的变化趋势相同<sup>[26, 39]</sup>。值得注意的是, 碲纳米颗粒 ( $125 \text{ cm}^{-1}$  和  $143 \text{ cm}^{-1}$ ) 仅出现在 B-25A 样品中,  $\text{Te}_2$  ( $213 \text{ cm}^{-1}$ ) 的拉曼峰在样品 B-15A 中出现并随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加而增大。

综上所述, 碲的存在形式随网络聚合度的变化会产生显著变化。从图 4(c) 可以发现, 在熔化过程中, C 还原气氛下原料  $\text{TeO}_2$  热分解为碲原子。在高网络聚合度的硼酸盐玻璃中, 分散的碲原子聚集形

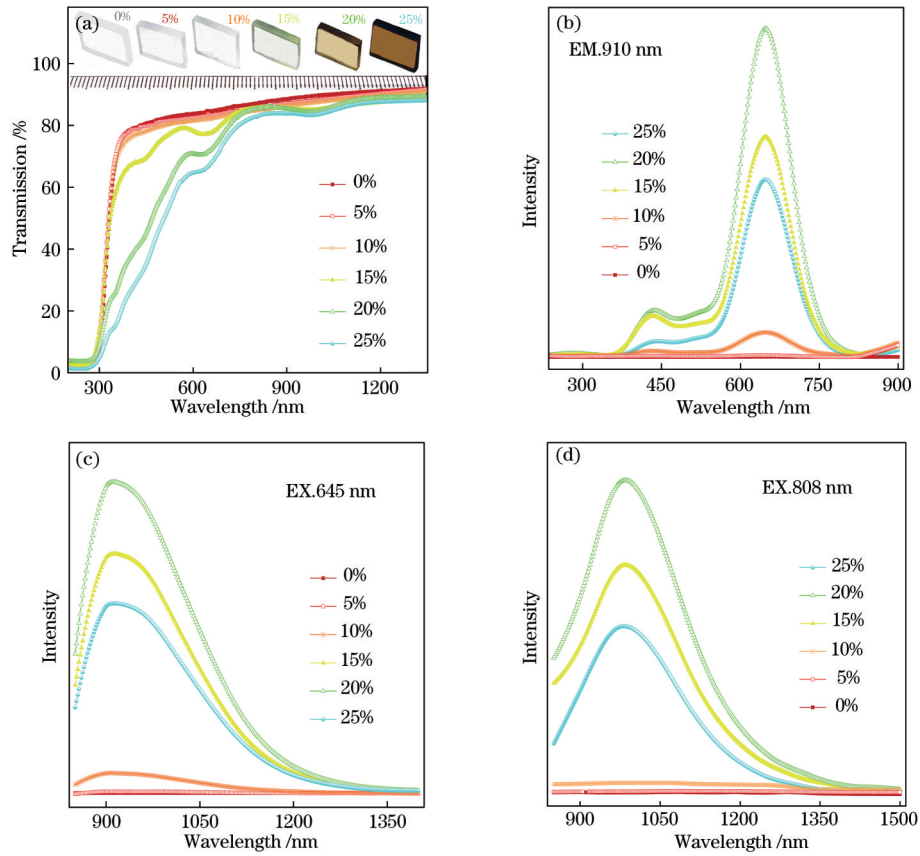


图 3 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量样品  $\text{B-yAl}$  ( $y=0, 5, 10, 15, 20, 25$ ) 的吸收特性及发光性能。(a) 透射光谱; (b) 910 nm 激光器泵浦下的激发光谱; (c) 645 nm 激光器泵浦下的发射光谱; (d) 808 nm 激光器泵浦下的发射光谱  
Fig. 3 Absorption and luminescence properties of  $\text{B-yAl}$  ( $y=0, 5, 10, 15, 20, 25$ ) samples with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents. (a) Transmission spectrum; (b) excitation spectrum pumped by 910 nm laser; (c) emission spectrum pumped by 645 nm laser; (d) emission spectrum pumped by 808 nm laser

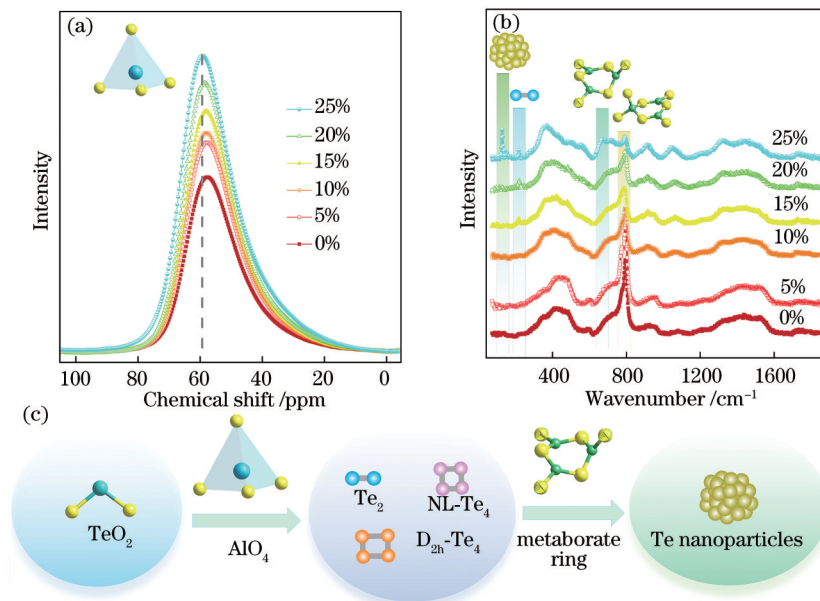


图 4 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量样品  $\text{B-yAl}$  ( $y=0, 5, 10, 15, 20, 25$ ) 的拓扑网络结构。(a)  $^{27}\text{Al}$  固体 NMR 光谱; (b) 拉曼光谱; (c) 碲团簇的演化示意图

Fig. 4 Topological network structure of  $\text{B-yAl}$  ( $y=0, 5, 10, 15, 20, 25$ ) samples with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents. (a)  $^{27}\text{Al}$  solid-state NMR spectrum; (b) Raman spectrum; (c) evolution diagram of tellurium clusters

成碲团簇。同时,  $\text{AlO}_4$  作为分散剂, 控制碲团簇的大小和形状, 阻止碲团簇长大, 形成具有发光活性的  $\text{D}_{2h}\text{-Te}_4$ , 从而增强碲近红外发光强度。  $\text{AlO}_4$  的含量较高时, 偏硼酸盐环的出现有助于聚集碲团簇形成更大尺寸的碲团簇甚至较大的颗粒, 导致碲近红外发光峰减弱。

$\text{TeO}_2$  作为原料可以在玻璃熔化过程中热分解为碲原子, 促进碲团簇的形成, 从而增加碲团簇含量, 改善碲发光性能。图 5 为不同  $\text{TeO}_2$  含量玻璃样品  $\text{B-zTe}$  的透过特性、发光性能及网络拓扑结构。从图 5(a) 可

以发现: 增加  $\text{TeO}_2$  掺杂含量时, 450、640、980 nm 处碲的吸收峰强度增加, 在样品  $\text{B-0.1Te}$  中吸收强度达到最大值; 继续  $\text{TeO}_2$  增加掺杂浓度时, 吸收峰强度减弱甚至消失。这与光学吸收随着掺杂剂浓度的增加呈指数级增加的情况不同<sup>[40-41]</sup>。样品的颜色变化趋势与其类似, 玻璃从最初无色到绿色 ( $\text{B-0.1Te}$  玻璃) 再到无色 ( $\text{B-5Te}$  玻璃), 对应的发光强度也随  $\text{TeO}_2$  含量的变化发生显著变化。从图 5(b) 可以发现, 随  $\text{TeO}_2$  含量的增加, 发光强度变化与吸收变化相同, 即在  $\text{B-0.1Te}$  样品中发光最强。

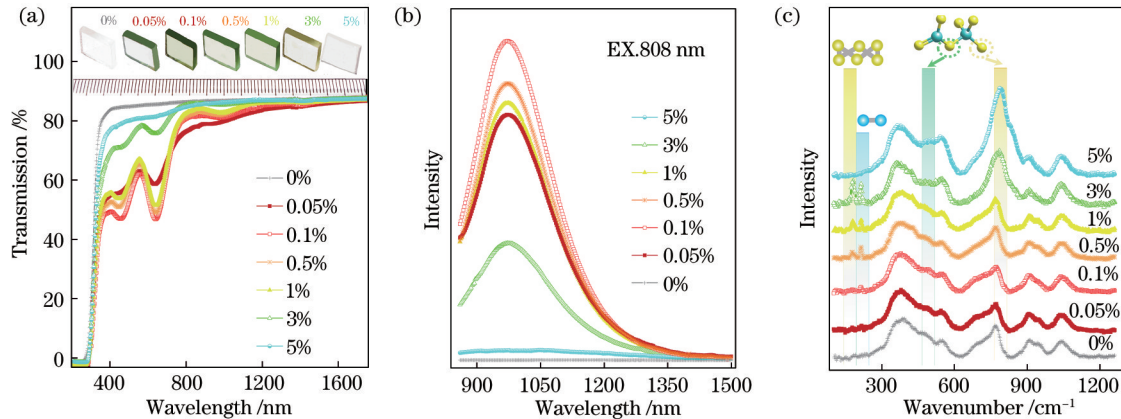


图 5 不同  $\text{TeO}_2$  含量玻璃样品  $\text{B-zTe}$  ( $z=0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5$ ) 的透过特性、发光性能及网络拓扑结构。(a) 透过光谱; (b) 808 nm 激光器泵浦下 NIR 发射光谱; (c) 拉曼光谱

Fig. 5 Transmission characteristics, luminescence properties and network topology of glass samples with different  $\text{TeO}_2$  contents  $\text{B-zTe}$  ( $z=0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5$ ). (a) Transmission spectrum; (b) NIR emission spectrum pumped by 808 nm laser; (c) Raman spectrum

不同  $\text{TeO}_2$  含量玻璃样品  $\text{B-zTe}$  的拉曼光谱如图 5(c) 所示。可以发现: 当掺杂的  $\text{TeO}_2$  摩尔分数为 1% 时, 位于  $250\text{ cm}^{-1}$  以上的拉曼峰保持不变, 这表明少量的  $\text{TeO}_2$  不会影响硼酸盐玻璃网络; 当  $\text{TeO}_2$  的摩尔分数从 0.1% 增加到 3% 时,  $\text{Te}_2$  团簇在  $213\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰出现并且增强。同时, 当  $\text{TeO}_2$  的摩尔分数从 0.5% 增加到 3% 时,  $\text{D}_{3h}\text{-Te}_6$  团簇的  $178\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰出现并增强<sup>[42-43]</sup>, 这表明碲原子先聚合成  $\text{Te}_2$ , 然后聚集形成  $\text{D}_{3h}\text{-Te}_6$ , 观察到的发射增强可能源于近红外活性碲团簇 ( $\text{D}_{2h}\text{-Te}_4$ ) 数量的增加。当  $\text{TeO}_2$  的摩尔分数从 0.5% 增加到 3% 时, 碲原子聚集形成  $\text{D}_{3h}\text{-Te}_6$  团簇, 近红外发光中心 ( $\text{D}_{2h}\text{-Te}_4$ ) 数量减少, 导致发光强度减弱, 位于 450 nm 和 640 nm 处的吸收带随着  $\text{TeO}_2$  摩尔分数的增加而减弱。当  $\text{TeO}_2$  的摩尔分数增加到 5% 时, 碲团簇的拉曼峰消失, 而位于  $500\text{ cm}^{-1}$  和  $780\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰明显增强。前者是  $\text{Te-O-Te}$  键的弯曲振动导致<sup>[44]</sup>, 后者则是  $\text{Te-O}^-$  键和  $\text{B-O-B}$  的伸缩振动导致<sup>[44-45]</sup>, 位于  $780\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰强度增加可能是由于  $\text{Te-O}^-$  键的出现。这表明碲进入了玻璃网络而不是形成原子团簇, 导致碲团簇近红外发光中心减少, 发射强度急剧下降甚至消失。因此, 优化  $\text{TeO}_2$  的含量对于获得高效的碲团簇近红外发光至关重要。

## 4 结 论

通过合理设计玻璃熔制条件和玻璃微观结构, 成功制备了近红外发光的全无机碲团簇复合硼酸盐玻璃。通过调整硼酸盐玻璃的熔融条件和拓扑特征, 精细调控碲在硼酸盐玻璃中的存在形态。在还原熔制条件下, 通过结合具有高网络聚合度结构的玻璃和氧化铝的分散作用控制团簇的大小和形状, 聚集还原的碲原子形成近红外活性  $\text{D}_{2h}\text{-Te}_4$  团簇, 在碲掺杂硼酸盐玻璃中实现半高宽为 250 nm、峰位为 980 nm 的高效宽带近红外发光 (激发光源为 808 nm)。这为在非晶材料稳定发光团簇并调控其光学特性提供了可能, 有助于改善无机复合材料的光学性能, 并推动其在光纤激光器和超宽带光放大器中的应用。

## 参 考 文 献

- [1] Abdou H E, Mohamed A A, Fackler J P, Jr, et al. Structures and properties of gold(I) complexes of interest in biochemical applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2009, 253(11/12): 1661-1669.
- [2] Takano S, Hirai H, Nakashima T, et al. Photoluminescence of doped superatoms  $\text{M@Au}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) homoleptically capped by  $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph}_2))_2$ : efficient

- room-temperature phosphorescence from Ru@Au<sub>12</sub>[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(28): 10560-10564.
- [3] Ma Y G, Che C M, Chao H Y, et al. High luminescence gold(I) and copper(I) complexes with a triplet excited state for use in light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(10): 852-857.
- [4] Li S, Dong X Y, Qi K S, et al. Full-color tunable circularly polarized luminescence induced by the crystal defect from the co-assembly of chiral silver(I) clusters and dyes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(49): 20574-20578.
- [5] Wang S X, Morgan E E, Vishnoi P, et al. Tunable luminescence in hybrid Cu(I) and Ag(I) iodides[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(20): 15487-15494.
- [6] Laguna A, Lasanta T, López-de-Luzuriaga J M, et al. Combining aurophilic interactions and halogen bonding to control the luminescence from bimetallic gold-silver clusters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(2): 456-457.
- [7] Chen W B, Zhong L, Zhong Y J, et al. Understanding the near-infrared fluorescence and field-induced single-molecule-magnetic properties of dinuclear and one-dimensional-chain ytterbium complexes based on 2-hydroxy-3-methoxybenzoic acid[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(17): 3136-3145.
- [8] Ma H Z, Wang J Y, Zhang X D. Near-infrared II emissive metal clusters: from atom physics to biomedicine [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 448: 214184.
- [9] Cao R P, Peng M Y, Wondraczek L, et al. Superbroad near-to-mid-infrared luminescence from Bi<sub>5</sub><sup>3+</sup> in Bi<sub>5</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [J]. *Optics Express*, 2012, 20(3): 2562-2571.
- [10] Xu H B, Chen X M, Zhang Q S, et al. Fluoride-enhanced lanthanide luminescence and white-light emitting in multifunctional Al<sub>3</sub>Ln<sub>2</sub> (Ln = Nd, Eu, Yb) heteropentanuclear complexes[J]. *Chemical Communications*, 2009(47): 7318-7320.
- [11] Banerjee S, Huebner L, Romanelli M D, et al. Oxoselenido clusters of the lanthanides: rational introduction of oxo ligands and near-IR emission from Nd(III) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(45): 15900-15906.
- [12] Lebedkin S, Weigend F, Eichhöfer A. Near-infrared luminescence in trinuclear mixed-metal chalcogenolate complexes of the types [M<sub>2</sub>Ti(EPh)<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Cu, Ag; E = S, Se) and [Na(thf)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Ti(SPh)<sub>6</sub>][J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(12): 8936-8945.
- [13] Wan X K, Xu W W, Yuan S F, et al. A near-infrared-emissive alkynyl-protected Au<sub>24</sub> nanocluster[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(33): 9683-9686.
- [14] Sun H T, Sakka Y, Shirahata N, et al. Near-infrared photoluminescence from molecular crystals containing tellurium[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(47): 24792-24797.
- [15] Jia J H, Liang J X, Lei Z, et al. A luminescent gold(I)-copper(I) cluster with unprecedented carbon-centered trigonal prismatic hexagold[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(16): 4739-4741.
- [16] Jia J H, Wang Q M. Intensely luminescent gold(I)-silver(I) cluster with hypercoordinated carbon[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(46): 16634-16635.
- [17] Wang Q M, Lee Y A, Crespo O, et al. Intensely luminescent gold(I)-silver(I) cluster complexes with tunable structural features[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(31): 9488-9489.
- [18] Wang Q M, Lin Y M, Liu K G. Role of anions associated with the formation and properties of silver clusters[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(6): 1570-1579.
- [19] Treacy M M J, Borisenko K B. The local structure of amorphous silicon[J]. *Science*, 2012, 335(6071): 950-953.
- [20] Konijnendijk W L. The structure of borosilicate glasses [M]. Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven Press, 1975.
- [21] Möncke D, Kamitsos E I, Palles D, et al. Transition and post-transition metal ions in borate glasses: borate ligand speciation, cluster formation, and their effect on glass transition and mechanical properties[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145(12): 124501.
- [22] Kamitsos E, Karakassides M. Structural studies of binary and pseudo binary sodium borate glasses of high sodium content[J]. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1989, 30: 19-26.
- [23] Santos C N, de Sousa Meneses D, Echegut P, et al. Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(15): 151901.
- [24] Dias J D M, Melo G H A, Lodi T A, et al. Thermal and structural properties of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped calcium boroaluminate glasses[J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(5): 521-528.
- [25] Khonthon S, Punpai P, Morimoto S, et al. On the near-infrared luminescence from TeO<sub>2</sub> containing borate glasses[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, 116(1355): 829-831.
- [26] Konijnendijk W L, Stevels J M. The structure of borate glasses studied by Raman scattering[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1975, 18(3): 307-331.
- [27] Chryssikos G D, Kamitsos E I, Patsis A P, et al. On the structure of alkali borate glasses approaching the orthoborate composition[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 1990, 7(1/2): 1-4.
- [28] Meera B N, Sood A K, Chandrabhas N, et al. Raman study of lead borate glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, 126(3): 224-230.
- [29] Song J M, Lin Y Z, Zhan Y J, et al. Superlong high-quality tellurium nanotubes: synthesis, characterization, and optical property[J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(6): 1902-1908.
- [30] Liu J W, Chen F, Zhang M, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of uniform ultralong Te nanowires, optical property, and chemical stability[J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 11372-11377.

- [31] Azhniuk Y M, Lopushansky V V, Hutyck Y I, et al. Precipitates of selenium and tellurium in II-VI nanocrystal-doped glass probed by Raman scattering[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2011, 248(3): 674-679.
- [32] Smedskjaer M M, Mauro J C, Youngman R E, et al. Topological principles of borosilicate glass chemistry[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(44): 12930-12946.
- [33] MacKenzie K J, Smith M E. Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials[M]. Oxford: Pergamon Press, 2002.
- [34] Bruns S, Uesbeck T, Weil D, et al. Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on structure and mechanical properties of borosilicate glasses[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 189.
- [35] Khanna A, Saini A, Chen B H, et al. Structural study of bismuth borosilicate, aluminoborate and aluminoborosilicate glasses by  $^{11}\text{B}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy and thermal analysis[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, 373/374: 34-41.
- [36] Lei Z, Pei X L, Guan Z J, et al. Full protection of intensely luminescent gold(I)-silver(I) cluster by phosphine ligands and inorganic anions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(25): 7117-7120.
- [37] Tan L L, Huang L, He C C, et al. Tailoring cluster configurations enables tunable broad-band luminescence in glass[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(19): 8653-8661.
- [38] Tan L L, Huang L, Peng M Y. D<sub>2h</sub>-symmetric tetratellurium clusters in silicate glass as a broadband NIR light source for spectroscopy applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51628-51636.
- [39] Brow R K, Tallant D R, Turner G L. Polyhedral arrangements in lanthanum aluminoborate glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 80(5): 1239-1244.
- [40] Zhao Y Q, Peng M Y, Mermet A, et al. Precise frequency shift of NIR luminescence from bismuth-doped  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  glass via composition modulation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(37): 7830-7835.
- [41] Tan L L, Kang S L, Pan Z W, et al. Topo-chemical tailoring of tellurium quantum dot precipitation from supercooled polyphosphates for broadband optical amplification[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(10): 1624-1634.
- [42] Poborchii V V. Polarized Raman and optical absorption spectra of the mordenite single crystals containing sulfur, selenium, or tellurium in the one-dimensional nanochannels [J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 251(3/4): 230-234.
- [43] Pan B C. Geometric structures, electronic properties, and vibrational frequencies of small tellurium clusters[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(8): 085407.
- [44] Jha A, Richards B, Jose G, et al. Rare-earth ion doped  $\text{TeO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  glasses as laser materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(8): 1426-1491.
- [45] Guery G, Fargues A, Cardinal T, et al. Impact of tellurite-based glass structure on Raman gain[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 554: 123-127.