

# 超宽带发光铋掺杂玻璃及光纤的研究进展 (特邀)

陈为为<sup>1</sup>, 邱建荣<sup>2</sup>, 董国平<sup>1\*</sup>

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院发光材料与器件国家重点实验室, 广东广州 510641;  
2. 浙江大学光电科学与工程学院现代光学仪器国家重点实验室, 浙江杭州 210027)

**摘要:** 自诺贝尔奖获得者高锟提出可用玻璃光纤代替传统电缆传输线, 利用光波导传输光信号的方法来实现信息传输以来, 人们就一直致力于优化现有光纤的性能和探索新的光纤激光介质材料。目前, 用于光通信系统的光纤激光器和光放大器的增益光纤多见于稀土离子掺杂玻璃光纤, 然而稀土离子固有的 f-f 跃迁导致较窄的传输带宽已经无法满足日益剧增的网络数据传输需求。铋 (Bi) 离子是继过渡金属离子、稀土离子后的第三类激活离子, 是激光材料领域发展的新方向。目前, Bi 掺杂玻璃光纤已经在 1150~1550 nm 和 1600~1800 nm 范围内实现了激光输出和光信号放大。这充分说明了 Bi 掺杂玻璃光纤有望解决现有数据传输能力不足的问题, 成为新一代光纤激光器和放大器的增益材料。因此, 文中主要介绍 Bi 掺杂玻璃和光纤的研究进展, 分析 Bi 掺杂玻璃及光纤材料目前存在的问题, 并展望了未来的研究方向。

**关键词:** 超宽带; 红外发光; Bi 掺杂玻璃; Bi 掺杂光纤

**中图分类号:** TB321 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230097

## 0 引言

当今社会, 随着云计算、物联网以及大数据业务的兴起和普及, 全球网络数据流量呈指数增长。信息化的加快也同样需要提高数据的传输能力和处理速度。因此, 这就急需提高现有通信网络光纤的数据传输能力。目前, 用于光通信系统的光纤激光器和光放大器多见于稀土离子掺杂玻璃光纤, 如 1  $\mu\text{m}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ )、1.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) 和 2.0  $\mu\text{m}$  ( $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$ )。然而, 稀土离子的 4f 电子被外层屏蔽而很少受到外部晶体场的影响, 表现出尖锐的发射光谱特性, 具有较窄的发射带宽。而石英光纤作为光信号传输介质, 其低损耗区域可覆盖 1250~1650 nm。常用的掺铒光纤放大器, 其光谱区域仅为 ~80 nm (1530~1610 nm)。而在 1150~1500 nm 的光谱范围内, 更是不存在有效的稀土离子掺杂光纤激光器和放大器。故而, 迫切需要探索新颖、高效、宽带可调谐的掺杂材料作为光纤增益介质, 尤其是在 1150~1500 nm 的光谱范围内, 以用于设计新型激光器和光纤放大器。

2001 年, Fujimoto 等人首次发现 Bi 在硅酸盐玻璃体系中能够发射近红外荧光, 并有望用于宽带光纤

放大器<sup>[1]</sup>。2005 年, 俄罗斯科学家 Dianov 等人利用改良的化学气相沉积法成功制备了第一根 Bi 石英光纤, 并实现了 1150~1300 nm 范围内的连续激光输出<sup>[2]</sup>。至此, Bi 掺杂玻璃光纤材料受到国内外研究者的广泛关注。Bi 掺杂玻璃光纤已经在 1150~1550 nm 和 1600~1800 nm 范围内实现了激光输出和光信号放大<sup>[3-4]</sup>。这充分说明了 Bi 光纤有望成为下一代宽带光纤放大器和激光器以解决现有的通信容量“危机”。

文中将从 Bi 离子的近红外发光机理、Bi 掺杂玻璃性能的提升以及 Bi 掺杂光纤的制备和应用三方面介绍 Bi 掺杂玻璃和光纤的最新研究进展。

## 1 铋离子红外发光机理的研究进展

Bi 拥有完全不同于常见稀土元素 (如 Yb、Er、Tm 等) 的电子结构, 其电子构型为  $(\text{Xe})4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ , 外部的 6s 和 6p 电子受基质玻璃影响, 从而表现出依赖于基质玻璃的吸收和发射性质, 同时也使 Bi 离子表现出多种价态, 例如 +1、+2、+3 和 +5<sup>[5]</sup>。这就使得无法准确地判断到底是哪种价态的 Bi 离子导致了 Bi 的近红外发光。目前, 关于玻璃中 Bi 近红外发光

收稿日期: 2023-02-27; 修订日期: 2023-03-25

基金项目: 国家自然科学基金 (62122027, 52002128, 62075063, 62205109)

作者简介: 陈为为, 博士生, 主要从事铋掺杂玻璃和光纤方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 董国平, 教授, 博士, 主要从事复合玻璃光纤、超快激光与光学玻璃相互作用等方面的研究。

中心的起源,存在多种假设:Bi 团簇<sup>[6]</sup>、BiO<sup>[7]</sup>、Bi<sup>+[8-9]</sup>、Bi<sup>0[10-11]</sup>以及低价态 Bi 离子与氧空位结合的复合发光中心等<sup>[12]</sup>。不仅如此,在 Bi<sub>5</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 中也发现了 Bi<sub>5</sub><sup>3+</sup> 团簇可以实现中红外的发光<sup>[13-14]</sup>。尽管存在这么多基于实验探索为基础的假设,但仍然需要大量的探究实验来确定 Bi 红外发光的确切来源。目前,普遍比较认可 Bi 的近红外发光来源低价态的 Bi<sup>+</sup> 和 Bi<sup>0</sup>。

### 1.1 Bi<sup>+</sup> 的研究进展和发光特性

2005 年, Meng 等人在掺 Bi 磷酸盐玻璃中获得了 Bi 的近红外发光,根据吸收光谱获得了能级结构,基于能级匹配推测低价的 Bi<sup>+</sup> 离子可作为近红外发光中心<sup>[8]</sup>。如图 1 所示,他们将 500、700、800、1000 nm

的吸收峰归属于基态<sup>3P<sub>0</sub>~<sup>1S<sub>0</sub></sup>、<sup>1D<sub>2</sub></sup>、<sup>3P<sub>2</sub></sup> 和<sup>3P<sub>1</sub></sup> 的电子跃迁,而 1000~1600 nm 范围的发射则认为是<sup>3P<sub>1</sub>→<sup>3P<sub>0</sub></sup> 的电子跃迁。随后, Ren、Zhou 等人均对 Bi 掺杂玻璃中的近红外发射进行了一系列研究,发现提高碱金属和碱土金属的含量会降低 Bi 的近红外发射,根据 Duffy 光学碱度理论,加高光学碱度有利于高价离子的存在,结合光谱特性和能级结构,他们皆认为位于 1000~1600 nm 的发射源于 Bi<sup>+</sup> 离子的<sup>3P<sub>1</sub>→<sup>3P<sub>0</sub></sup> 电子跃迁<sup>[15-19]</sup>。同时,为了更准确地证实 Bi<sup>+</sup> 是否是近红外发光中心,铋离子在晶体材料中的发光特性也得到进一步研究。Okhrimchuk 等人报道了 Bi:RbPb<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> 晶体的近红外发光现象,通过对比该晶体的光谱能量数值和自由</sup></sup></sup>

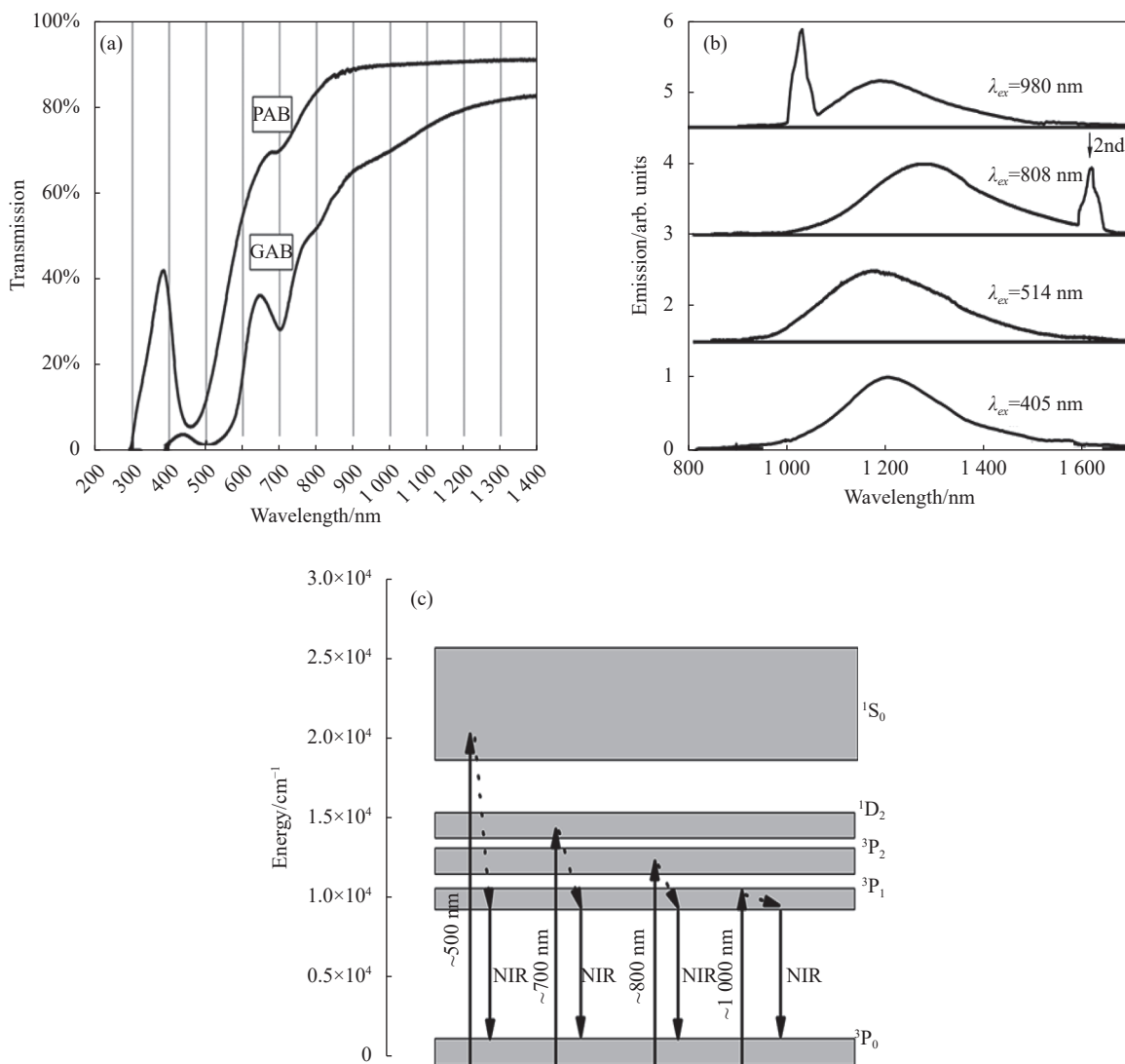


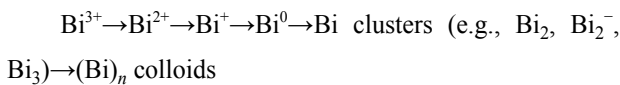
图 1 (a) 铋掺杂磷酸盐玻璃的透过光谱; (b) 铋掺杂磷酸盐玻璃在 405、514、808、980 nm 激发下的发射光谱; (c) 基于能级匹配条件下的 Bi<sup>+</sup> 离子的能级图<sup>[8]</sup>

Fig.1 (a) Transmission spectra of Bi-doped phosphate glass; (b) Normalized emission spectra of Bi-doped phosphate glass excited by 405, 514, 808, and 980 nm, respectively; (c) Energy level diagram for Bi<sup>+</sup> based on energy matching conditions<sup>[8]</sup>

态  $\text{Bi}^+$ 、 $\text{Bi}^{2+}$  的能级数据, 推断近红外发光中心为  $\text{Bi}^+$ <sup>[20]</sup>。Su 等人在被  $\gamma$  射线辐照的  $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$  晶体中实现了近红外宽带发光, 根据吸收、激发和发射光谱, 结合能级结构图, 认为  $\text{Bi}^+$  是其近红外发光中心<sup>[21]</sup>。Zhang 和 Zhou 等人在 Bi 掺杂  $\text{PbF}_2$  晶体中引入  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  作为电荷补偿剂诱导  $\text{Bi}^{2+}$  转换为  $\text{Bi}^+$ , 从而成功产生近红外发射<sup>[22-23]</sup>。

### 1.2 $\text{Bi}^+$ 的研究进展和发光特性

氧化物  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为 Bi 源是掺 Bi 玻璃的主要原料, 在玻璃熔融过程中, 随着温度升高, 金属离子的氧化还原平衡会向还原侧移动。因此, Bi 离子的价态会发生如下变化:



因此,  $\text{Bi}^0$  也可以是 Bi 产生近红外发射的另一个潜在中心。2005 年, Peng 等人在 Bi-Ta 共掺的锆酸盐中实现了峰位位于 1300 nm 的近红外发光, 半宽高超过 400 nm, 他们推断这种发光来源于  $\text{Bi}^0$  团簇的发光<sup>[24]</sup>。随后, 他们继续探索了室温下铋酸盐玻璃中宽带近红外发光起源。研究发现, 铋酸盐玻璃的近红外吸收和发射特性表现出对熔化温度的依赖性。由于引入  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  随着温度升高会逐渐分解为 Bi 原子, 因此在 1300 °C 熔化的铋酸盐玻璃颜色表现为深褐色, 通过透射电子显微镜、高分辨率能量色散 X 射线光谱和

元素分布图可以证实玻璃中存在 Bi 纳米粒子。通过与原子光谱数据比较, 则将 Bi 掺杂玻璃在 ~320、~500、700、800、1000 nm 处的吸收带归属为  $\text{Bi}^0$  在  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^2\text{D}_{5/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^2\text{D}_{3/2(2)}$  和  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^2\text{D}_{3/2(1)}$  的跃迁, 宽带近红外发射则来源于  $^2\text{D}_{3/2(1)} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$  的电子跃迁<sup>[25]</sup>。2012 年, Qiu 等人在铋掺杂硼锆酸盐玻璃中通过改变激发波长实现了可调谐近红外发射, 即在 670 nm 和 820 nm 激发时, 分别出现了位于 1095 nm 和 1240 nm 两个不同的发射峰, 他们推测这两个发射峰分别归属于  $\text{Bi}^+$  在  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$  和  $\text{Bi}^0$  在  $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$  的跃迁, 且在 470 nm 激发时, 这两个发射峰会重叠并产生一个新的 1155 nm 附近的宽带发射, 这说明在铋掺杂玻璃中可以实现多个发光中心共存<sup>[26]</sup>。另外, Peng 等人在 Bi 掺杂  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  晶体中发现了宽带近红外发射, 根据光谱特性、晶体结构、离子半径大小分析表明 Bi 原子只能占据 Ba 的位点, 因此, 推测晶体中的发光中心是  $\text{Bi}^0$ <sup>[27-28]</sup>。2019 年, Lu 等人利用第一性原理计算对二氧化硅簇中是否存在间隙  $\text{Bi}^0$  原子进行了理论研究。结果表明, 间隙  $\text{Bi}^0$  原子最有可能停留在距“Si-O-Si”六元环中心约 2 Å 的位置, 且通过将跃迁能级与  $\text{Bi}^0$  原子光谱数据进行比较, 发现其  $^2\text{D}_{3/2(1)} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$  的跃迁是导致 Bi 掺杂石英光纤中 ~1265 nm 处近红外发射的主要来源, 如图 2 所示<sup>[11]</sup>。

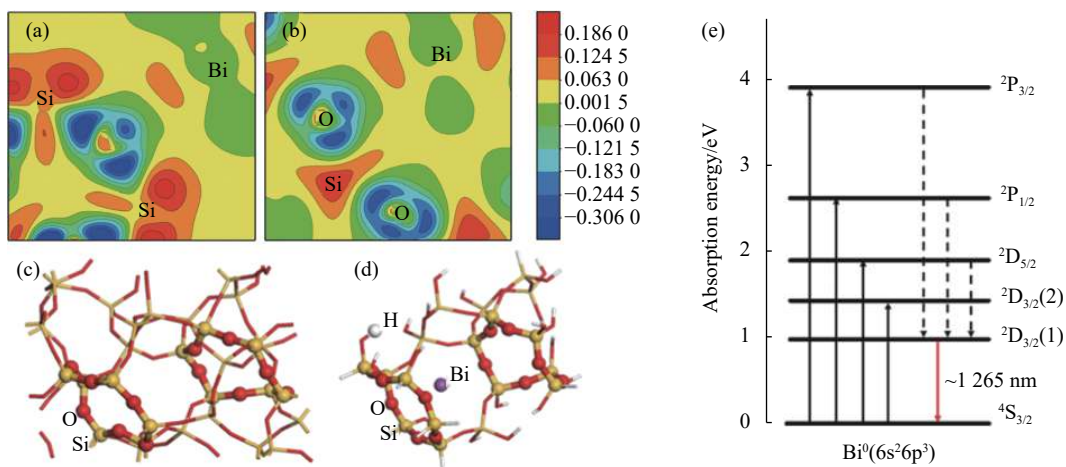


图 2 计算了 60 原子二氧化硅团簇模型中间隙  $\text{Bi}^0$  原子的微分电荷密度。(a) 映射平面为穿过 Bi 原子和两个最近的 Si 原子; (b) 映射平面为穿过 Bi 原子和两个最近的 O 原子; (c) 熔融石英模型的无缺陷 96 原子超晶胞; (d) 60 原子二氧化硅团簇模型中的间隙  $\text{Bi}^0$  原子 (Si 原子为金色, O 原子为红色, Bi 原子为紫色, H 原子为白色); (e) 石英光纤中产生近红外发射的间隙  $\text{Bi}^0$  原子的理论能级图<sup>[11]</sup>

Fig.2 Calculated the differential charge density of interstitial  $\text{Bi}^0$  atom in 60-atom silica cluster model. (a) Map plane goes through Bi atom and two nearest Si atoms; (b) Map plane goes through Bi atom and two nearest O atoms; (c) Defect-free 96-atom supercell of fused silica model; (d) Interstitial  $\text{Bi}^0$  atom in 60-atom silica cluster model (Si atom is in gold, O atom is in red, Bi atom is in violet, and H atom is in white); (e) Calculated energy levels diagram of interstitial  $\text{Bi}^0$  atom in silica optical fiber, which are responsible for the NIR emission<sup>[11]</sup>

## 2 铋掺杂玻璃的研究进展

2001 年, Bi 的宽带近红外发光首次在硅酸盐玻璃中被 Fujimoto 等人报道<sup>[1]</sup>, 如图 3 所示, 掺 Bi 玻璃在 500 nm、700 nm 和 800 nm 处表现出明显的吸收峰, 同时在 500 nm、700 nm 和 800 nm 的激发下具有明显的宽带近红外发射, 发光峰位分别位于 1 140 nm、1 122 nm 和 1 250 nm 处, 范围覆盖 1 000~1 600 nm, 半高宽分别可达 220 nm、160 nm 和 300 nm, 表明其应用于宽带光纤放大器的巨大潜力<sup>[1]</sup>。随后, 国内外开展了对 Bi 掺杂玻璃的研究热潮。2004 年, Peng 等人在 Bi-Al 共掺的锗酸盐玻璃中实现了 1 300 nm 的宽带近红外发射<sup>[29]</sup>。2005 年, Meng 等人先后在掺 Bi 的磷酸

盐和硼酸盐玻璃中获得了 1 000~1 500 nm 的宽带近红外发射<sup>[8-9]</sup>。2007 年, Ren 等人在铋掺杂的硫系玻璃中获得了 1 000~1 450 nm 的宽带近红外发射<sup>[30]</sup>。2009 年, Peng 等人通过控制熔融温度在铋酸盐玻璃中实现~1 230 nm 处的近红外发光<sup>[25]</sup>。2011 年, Romanov 等人在氟化物玻璃中引入 BiF<sub>3</sub>, 利用氟化物具有强路易斯酸性有助于稳定低价铋发光中心, 从而成功实现 Bi 离子在~1 200 nm 处的近红外发光<sup>[31]</sup>。然而, 这些研究中 Bi 的近红外发光较弱, 且多集中于 O-band, 难以覆盖在通信上有重要应用的 S、C、L 和 U-band。因此, 后续开展了一系列关于如何增强 Bi 掺杂玻璃近红外发光强度及拓宽其发射带宽的研究, 以寻找适合光纤拉制的新型 Bi 激活玻璃。

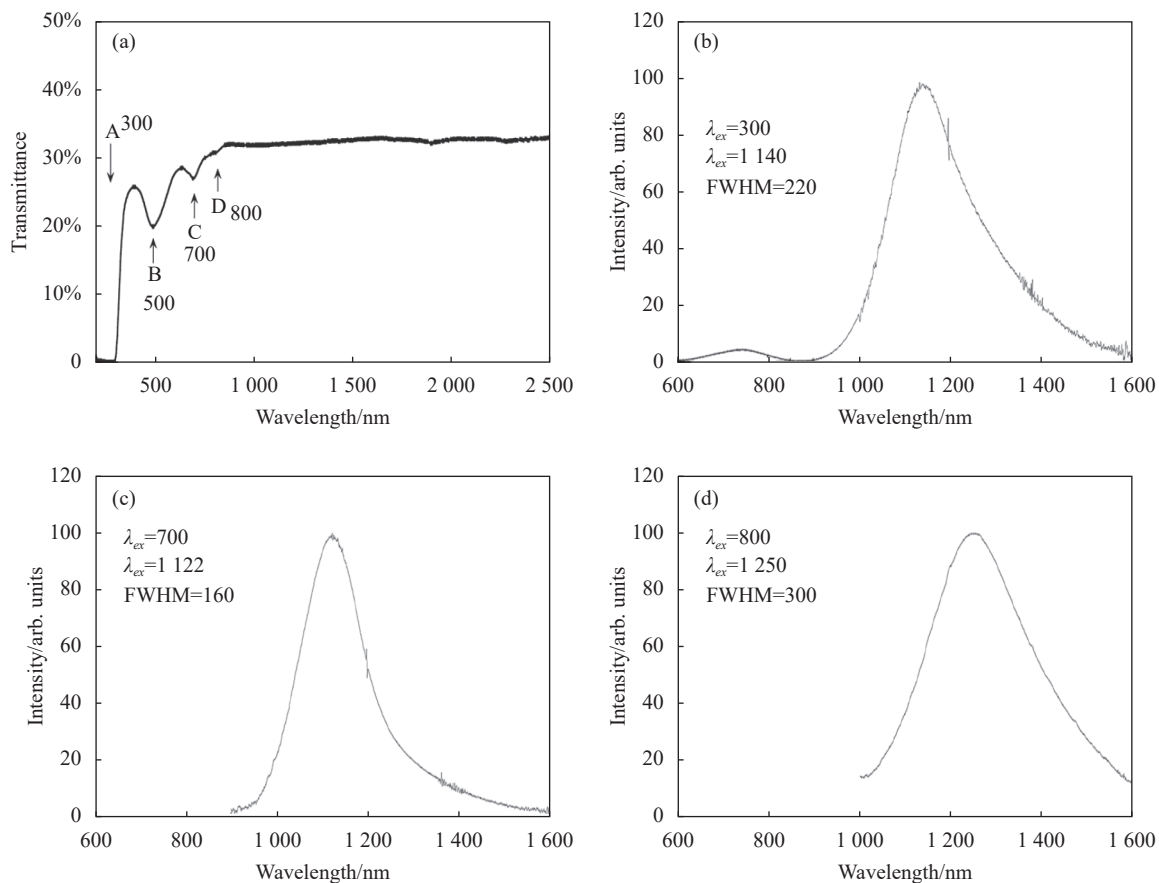


图 3 (a) 铋掺杂硅酸盐玻璃的透过光谱; (b)~(d) 铋掺杂硅酸盐玻璃分别在 500 nm、700 nm、800 nm 处的发射光谱<sup>[1]</sup>

Fig.3 (a) Transmittance spectrum of Bi-doped silicate glass; (b)~(d) Emission spectra of Bi-doped silicate glass under excitation at 500 nm, 700 nm, and 800 nm, respectively<sup>[1]</sup>

### 2.1 增强铋掺杂玻璃的近红外发光强度

实现玻璃中高效发光是获得高增益光纤的关键,

而在掺 Bi 玻璃中, Bi 离子特殊的电子结构使其发光特性表现出对所处环境的高度敏感性, 这为调控和增

强 Bi 的发光提供了一些方法。

### 2.1.1 调控玻璃结构

通过改变玻璃组分来调整玻璃结构从而调控 Bi 的近红外发光是一种获得高效发光掺铋玻璃的常见方法<sup>[32-34]</sup>。例如,网络中间体  $Al_2O_3$  是 Bi 发光中心重要的促发剂和分散剂,  $Al_2O_3$  以  $[AlO_4]$  四面体进入玻璃网络,一方面可以补强玻璃网络,稳定 Bi 近红外发光中心,另一方面也可以构造带负电荷的局域环境迫使更多  $Bi^{3+}$  中心产生,从而有效增强掺 Bi 玻璃的近红外发射,如图 4(a) 所示<sup>[35-37]</sup>。另外,硼酸盐玻璃声子能较高 ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ),且由  $[BO_4]$  四面体和  $[BO_3]$  三角体构建的疏松玻璃网络结构,因此,导致掺 Bi 的硼酸盐玻璃发光较弱。而引入低声子能的氧化锆

( $900\text{ cm}^{-1}$ ),则可以降低 Bi 离子的无辐射跃迁,同时  $[GeO_4]$  四面体也可以补强玻璃网络,稳定 Bi 发光中心,使掺 Bi 硼锆玻璃比掺 Bi 硼酸盐玻璃具有更强的近红外发光(图 4(b))<sup>[38]</sup>。而在锆酸盐玻璃中引入氧化硅形成杂化玻璃网络同样也可以有效增强 Bi 的近红外发射(图 4(c))<sup>[39-40]</sup>。不仅如此,玻璃结构的调控往往也会在一定程度上改变发光带宽、峰值及荧光寿命。例如,图 4(b) 中,当氧化锆逐渐替换氧化硼时,其半高宽从  $\sim 200\text{ nm}$  增加到  $350\text{ nm}$ 。图 4(d) 中, Xue 等人逐渐增加掺铋硼酸盐玻璃中的氧化钙时,其发光峰位可从  $1200\text{ nm}$  红移至  $1285\text{ nm}$ ,从而可以较好地覆盖通信 O-band<sup>[41]</sup>。

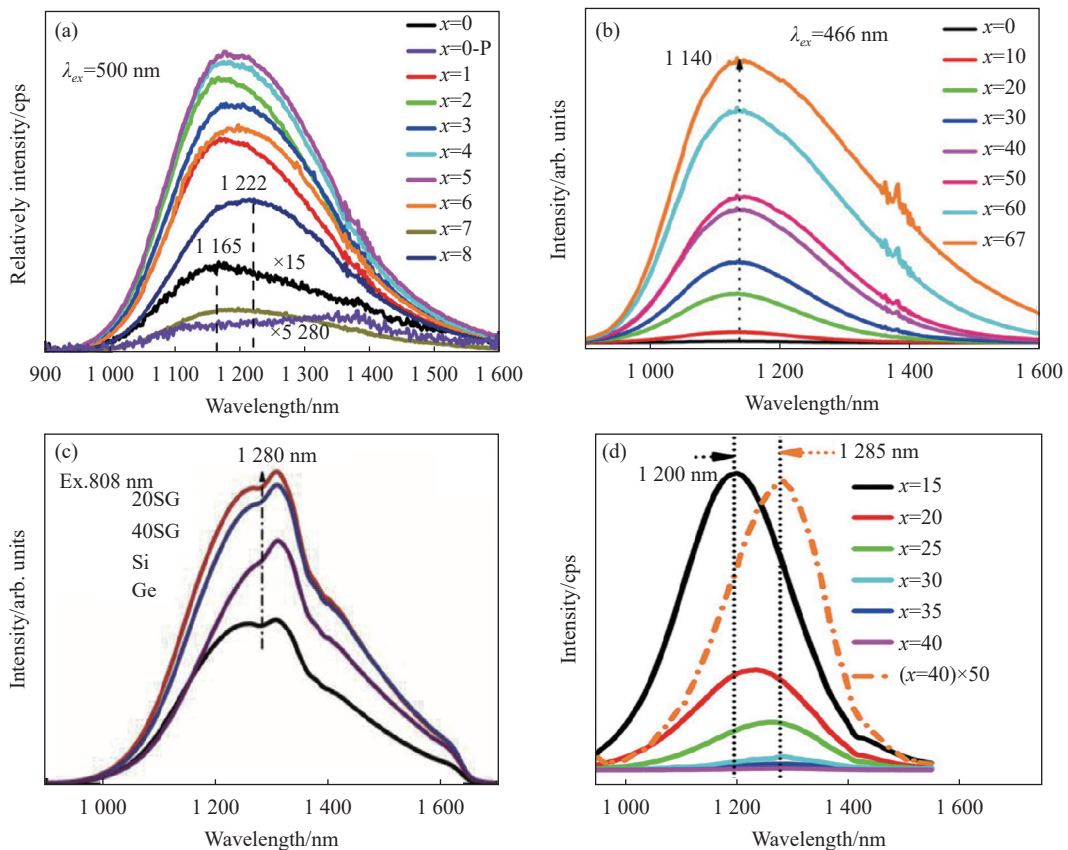


图 4 (a) 氧化铝含量对铋掺杂锆酸盐玻璃近红外发光的影响<sup>[35]</sup>; (b) 氧化锆含量对铋掺杂硼酸盐玻璃近红外发光的影响<sup>[38]</sup>; (c) 氧化锆含量对铋掺杂硅酸盐玻璃近红外发光的影响<sup>[39]</sup>; (d) 氧化钙含量对铋掺杂硼酸盐玻璃近红外发光的影响<sup>[41]</sup>

Fig.4 (a) Effect content of  $Al_2O_3$  content on the NIR emission spectra of Bi-doped germanate glasses<sup>[35]</sup>; (b) Effect of  $GeO_2$  content on the NIR emission spectra of Bi-doped borate glasses<sup>[38]</sup>; (c) Effect of  $GeO_2$  content on the NIR emission spectra of Bi-doped silicate glasses<sup>[39]</sup>; (d) Effect of CaO content on the NIR emission spectra of Bi-doped borate glasses<sup>[41]</sup>

### 2.1.2 构造局域还原环境

考虑到掺 Bi 玻璃中产生近红外发光主要来自低

价的 Bi 离子,因此在玻璃网络中构造局域还原环境以诱导形成更多低价 Bi 离子近红外发光中心成为获

得高效发光玻璃的另一有效手段。Liu 等人在掺 Bi 硼酸盐玻璃中引入 C 粉作为还原剂, 相对于未含 C 粉的玻璃样品, 玻璃样品的吸收和发射强度均有大幅度提升 (图 5(a))<sup>[42]</sup>。Zhang 等人通过将 Bi 激活中心稳定在多孔玻璃中, 分别在空气、氢气和氦气气氛下处理玻璃样品, 发现 He 气处理的玻璃样品其近

红外发射得到明显加强 (图 5(b))<sup>[43]</sup>。Cao 等人发现在掺 Bi 玻璃中引入氮化物 (AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 作为新型还原剂, 在不改变玻璃网络结构的前提下, 微量的 AlN 或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 就能大幅度增强 Bi 的近红外发光强度 (图 5(c)~(d))<sup>[44-45]</sup>。

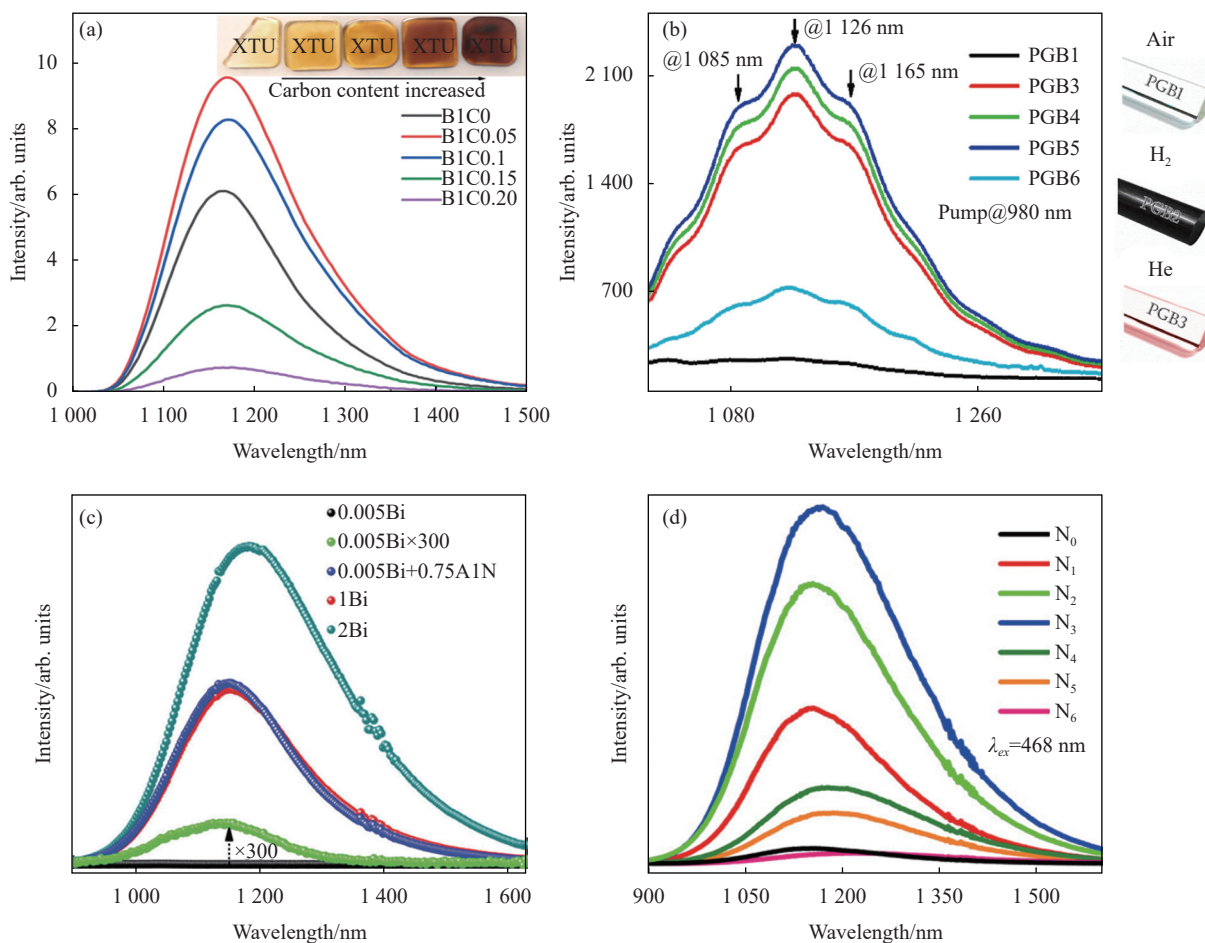


图 5 (a) Bi 掺杂硼酸盐玻璃在不同 C 粉含量下的近红外发射光谱 ( $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$ ), 内部插图图为玻璃样品实物图<sup>[42]</sup>; (b) 980 nm 泵浦的样品 PGB1 和 PGB3-6 在不同气氛下的近红外发射光谱<sup>[43]</sup>; (c) Bi 单掺杂玻璃样品和 Bi-AlN 共掺杂玻璃样品的发射光谱对比 ( $\lambda_{ex} = 467 \text{ nm}$ )<sup>[44]</sup>; (d) Bi 掺杂玻璃在不同 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量下的近红外发射光谱, N<sub>x</sub> 代表不同含量的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的玻璃样品, x = 0~0.1 mol% ( $\lambda_{ex} = 468 \text{ nm}$ )<sup>[45]</sup>

Fig.5 (a) NIR emission spectra of Bi-doped borate glasses with different carbon content ( $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$ ), the inserts are the images of glass samples<sup>[42]</sup>; (b) NIR emission spectra of samples PGB1 and PGB3-6 pumped by 980 nm treated under different atmosphere<sup>[43]</sup>; (c) Comparison between the emission spectra of the Bi single doped and Bi-AlN co-doped glass samples ( $\lambda_{ex} = 467 \text{ nm}$ )<sup>[44]</sup>; (d) NIR emission spectra ( $\lambda_{ex} = 468 \text{ nm}$ ) of Bi-doped N<sub>x</sub> samples (x = 0-0.1 mol%) with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> content varying<sup>[45]</sup>

### 2.1.3 高能射线辐照

高能射线可以在辐照区域中产生光电子来触发光激活氧化还原化学反应 ( $h\nu + A^{n+} \rightarrow A^{(n+1)+} + e^-$ ;  $B^{p+} + e^- \rightarrow B^{(p-1)+}$ ), 从而可以原位调控离子价态<sup>[46-47]</sup>。

因此, 研究者开展了一系列利用飞秒激光和  $\gamma$  等高能射线辐照 Bi 掺杂玻璃增强其近红外发射强度的研究<sup>[48-50]</sup>。Wang 等人利用飞秒激光辐照含 Bi 的硼酸盐玻璃, 成功利用光激活氧化还原反应将高价的

$\text{Bi}^{3+}$  离子还原成低价的近红外 Bi 发光中心<sup>[51]</sup>。飞秒激光作用后, 玻璃在 1000~1600 nm 范围内的近红外发射显著增强, 且随着激光脉冲能量从 2.0  $\mu\text{J}$  增加到

8.0  $\mu\text{J}$ , 发光分强度别提高了 15、36、76、174 倍, 如图 6 所示。

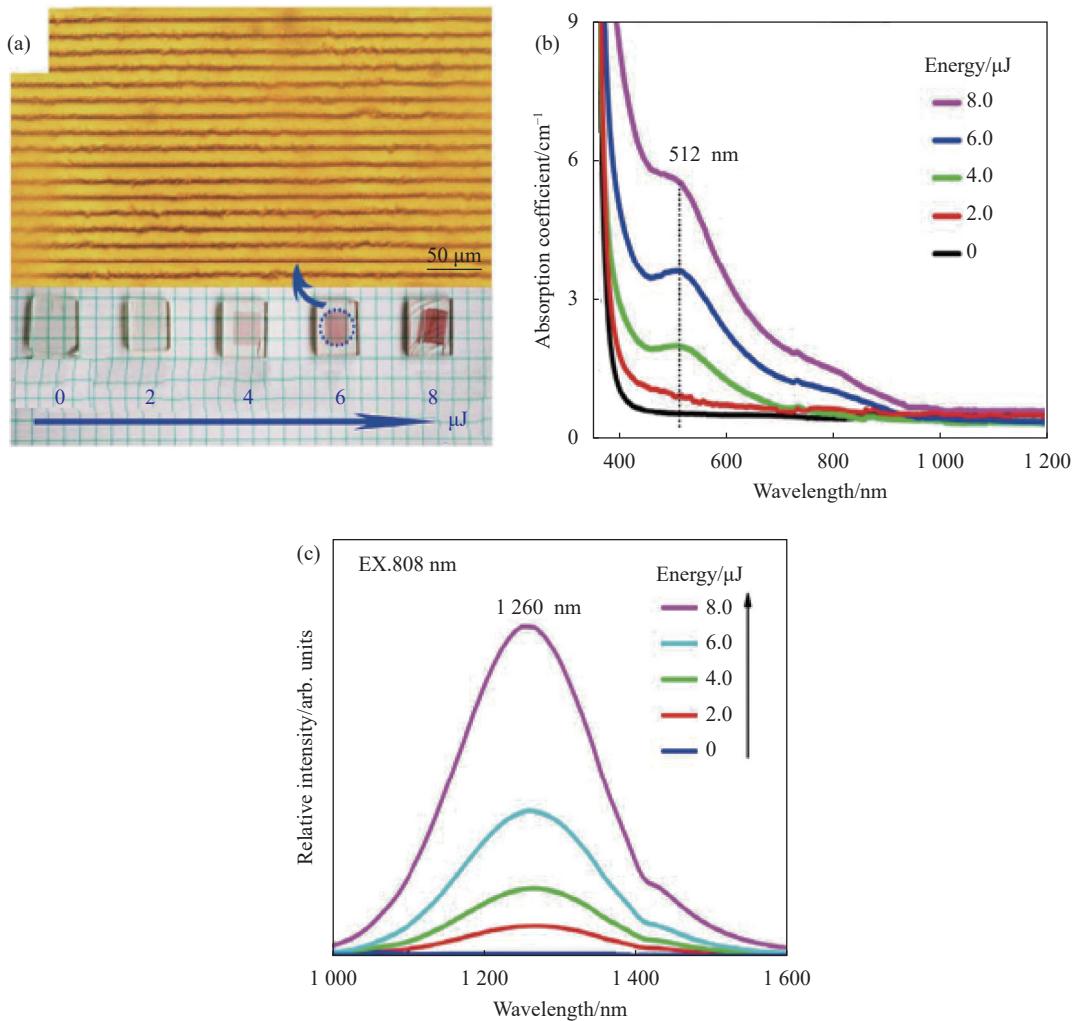


图 6 (a) 在 6.0  $\mu\text{J}$  飞秒激光脉冲能量下光栅的光学显微镜图像, 及在不同激光脉冲能量 (0~8.0  $\mu\text{J}$ ) 辐照下的玻璃样品照片; (b)~(c) 不同飞秒激光脉冲能量辐照后玻璃的吸收光谱和近红外发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$ )<sup>[51]</sup>

Fig.6 (a) Optical microscope image of grating under 6.0  $\mu\text{J}$  of fs laser pulse energy, and photographs of various sample irradiated under different pulse energy (0-8.0  $\mu\text{J}$ , as labeled); (b) Absorption and (c) NIR emission spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$ ) of the glass samples under different fs laser pulse energy<sup>[51]</sup>

## 2.2 拓宽铋掺杂玻璃的近红外发光带宽

目前, Bi 掺杂玻璃材料在 1000~1600 nm 范围内一般只表现出单带发射, 发射峰集中在 O-band, 位于 1300 nm 以前, 而常用的通信 C、L、U-band 却只有光谱尾部能覆盖。因此, 拓展 Bi 掺杂玻璃的光谱带宽以开发新型超宽带光纤放大器用于解决现有通信容量危机具有重要意义。目前, 光谱拓宽主要通过以下

方式来实现。

### 2.2.1 离子共掺

在玻璃中共掺稀土离子是掺 Bi 玻璃中拓展带宽最直接的方法, 且已被大量研究所证实。Qiu 等人制备了 Bi-Er 共掺硅酸盐玻璃, 在 900~1800 nm 范围内表现出 Bi 离子和 Er 离子的典型发射, 半宽高为 450 nm, 可覆盖通信 O-U bands, 可用于研制超宽带光纤放大

器(图 7(a))<sup>[52]</sup>。另外,他们也成功制备了 Bi 与多稀土离子共掺的宽带发射的红外玻璃,如 Bi-Er-Nd 共掺玻璃实现了 1 000~1 700 nm 宽带发光,且在 1 060、1 270、

1 540 nm 表现出明显的特征发射峰,而 Bi-Er-Tm 共掺玻璃更是将发射范围拓展到 2 000 nm,覆盖了 O-U 整个通信波段(图 7(b)~(d))<sup>[53-54]</sup>。

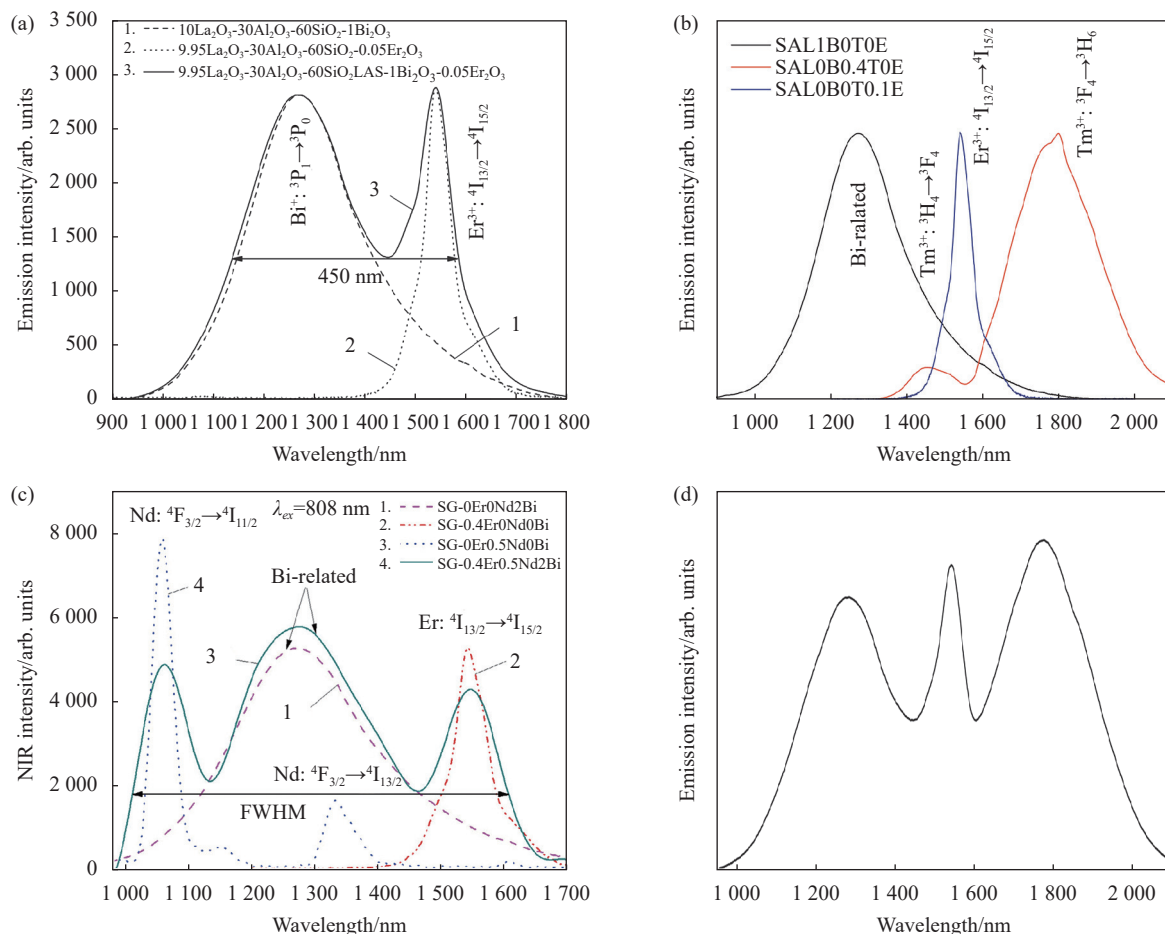


图 7 (a) Bi 和 Er 单掺玻璃及 Bi-Er 共掺玻璃在 808 nm 激发下的近红外发射光谱<sup>[52]</sup>; (b) Bi、Er 和 Nd 单掺玻璃及 Bi-Er-Nd 共掺玻璃在 808 nm 激发下的近红外发射光谱<sup>[53]</sup>; (c) Bi、Er 和 Tm 单掺玻璃在 808 nm 激发下的近红外发射光谱<sup>[54]</sup>; (d) Bi-Er-Tm 共掺玻璃在 808 nm 激发下的近红外发射光谱<sup>[54]</sup>

Fig.7 (a) NIR emission spectra of Bi, Er single-doped glass, and Bi-Er co-doped glass under the excitation of 808 nm LD<sup>[52]</sup>; (b) NIR emission spectra of Bi, Er, Nd single-doped glass, and Bi-Er-Nd co-doped glass under the excitation of 808 nm LD<sup>[53]</sup>; (c) NIR emission spectra of Bi, Er, Tm single-doped glasses under the excitation of 808 nm LD; (d) NIR emission spectra of Bi-Er-Tm co-doped glass under the excitation of 808 nm LD<sup>[54]</sup>

### 2.2.2 诱导多 Bi 中心

由于 Bi 在玻璃中可以以多种价态、团簇、抑或是复合物发光中心存在,因此受离子共掺启发,可以在玻璃中诱导产生多种 Bi 中心共存以实现超宽带的近红外发射。Cao 等人在 Bi 掺杂硼酸盐中引入 GeO<sub>2</sub>, 成功诱导出 Bi<sup>+</sup>和 Bi<sup>0</sup>两种发光中心,使光谱半宽高从 210 nm 增加到 352 nm,如图 8(a)所示<sup>[33]</sup>。另外,

Cao 等人在锆酸盐玻璃中引入 AlN 或者 SiC,诱导了两个新的发光带,即~920 nm 和~1 500 nm,使玻璃中稳定存在多种 Bi 近红外发光中心,从而产生了覆盖 800~1 600 nm 的超宽带发光,如图 8(c)~(d)所示<sup>[55-56]</sup>。同样地,Chen 等人通过金属还原策略也可以在 Bi 掺杂玻璃中实现这种多中心共存的超宽带多模式近红外发光<sup>[57]</sup>。



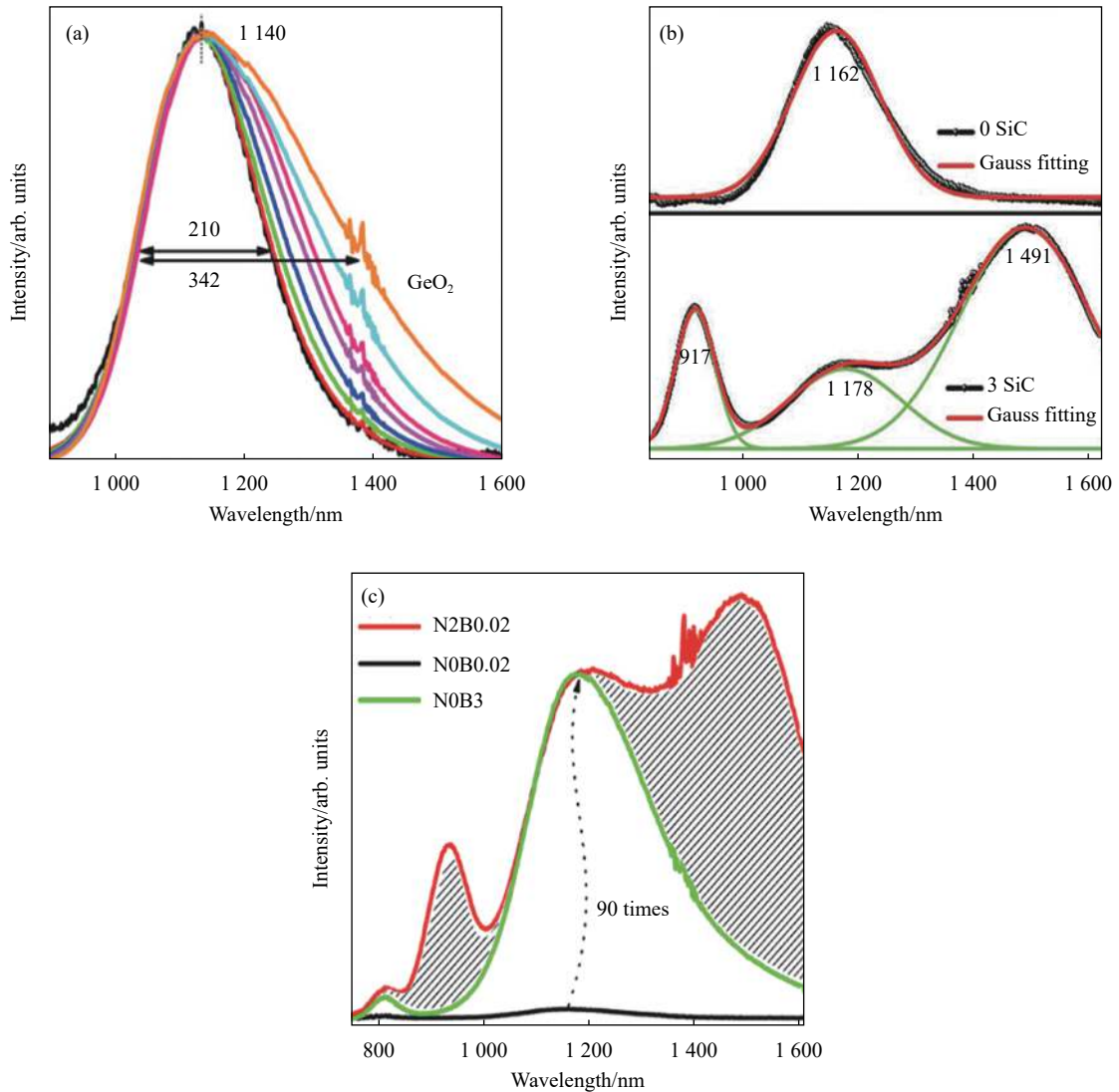


图 8 (a) 铋掺杂硼酸盐玻璃在不同  $\text{GeO}_2$  含量下的归一化发射光谱<sup>[33]</sup>; (b) Bi 掺杂锗酸盐玻璃中 0 SiC 和 3 SiC 发射光谱的高斯拟合情况<sup>[56]</sup>; (c) Bi 掺杂锗酸盐玻璃中含 AlN (N0B0.02) 不含 AlN (N2B0.02) 以及 3 mol%Bi (N0B3) 浓度掺杂下的发射光谱<sup>[55]</sup>

Fig.8 (a) Normalized emission spectra at emission peak  $\sim 1140$  nm of Bi - doped borate glass samples with elevating  $\text{GeO}_2$  content<sup>[33]</sup>; (b) Comparison between the emission spectra of Bi-doped germanate glass samples 0 SiC and 3 SiC by Gauss fitting<sup>[56]</sup>; (c) Comparison of the emission spectra of Bi-doped germanate glass samples without AlN (N0B0.02), with AlN (N2B0.02), and with 3 mol% Bi (N0B3)<sup>[55]</sup>

### 3 铋掺杂光纤的研究进展

在开展对 Bi 激活近红外玻璃研究的同时, 对 Bi 掺杂光纤的研究也在持续进行, 并取得了大量的研究成果, 主要分为探索不同的 Bi 光纤制备方法, 提升 Bi 光纤的性能以及拓展 Bi 光纤的工作波长。

#### 3.1 铋掺杂光纤的制备方法

##### 3.1.1 改良的化学气相沉积法

改良的化学气相沉积法 (Modified Chemical Vapor Deposition, MCVD) 是一种在高质量的石英基管内部

沉积更高纯度的  $\text{SiO}_2$ , 并掺入可调节折射率或改变粘度的其他高纯物质 (如  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_{1.5}\text{F}$  等), 从而获得具有不同折射率芯层和包层的光纤预制棒制备方法 (图 9(a))。这种方法灵活性高, 原料的纯度可控, 制备的光纤纯度较高, 损耗较低, 现已成为高品质通信光纤用预制棒的主要方法之一<sup>[58]</sup>。2005 年, Dvoyrin V V 等人利用 MCVD 法成功制备了第一根 Bi 光纤<sup>[59]</sup>。至此开启了对 Bi 光纤的研究热潮。考虑到 Bi 离子发光特性, 通过在光纤中共掺入不同的元素 (Al、P、Ge) 从而可以获得不同工作波段的铋光纤 (图 9(b))<sup>[2, 60-63]</sup>。

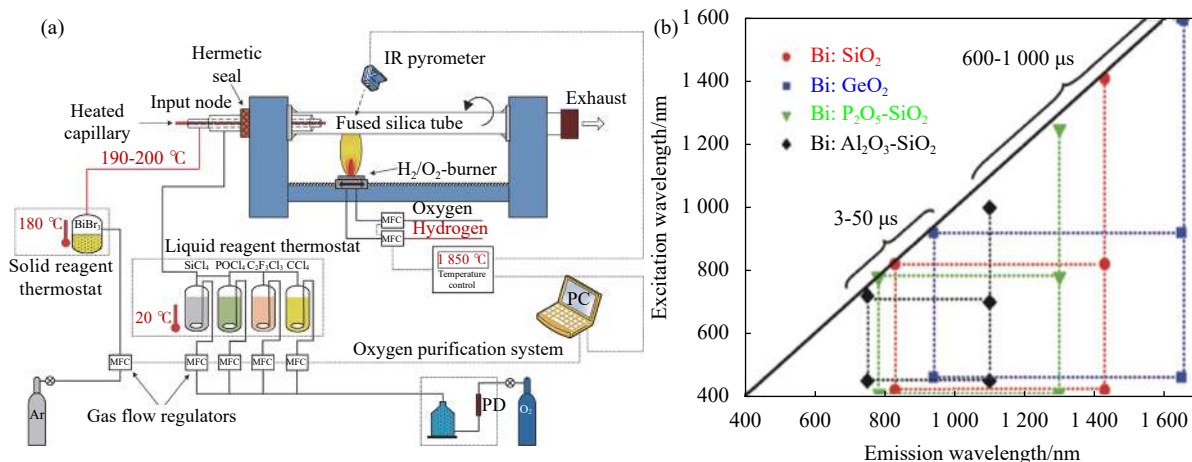


图 9 (a) 利用 MCVD 法制备掺铋光纤预制棒示意图<sup>[60]</sup>; (b) MCVD 制备的各种铋光纤的主要发光范围和寿命图<sup>[61]</sup>

Fig.9 (a) Schematic diagram of Bi-doped fiber preform prepared by MCVD method<sup>[60]</sup>; (b) Sum diagram of the major luminescence range and lifetime of various Bi-doped optical fibers<sup>[61]</sup>

### 3.1.2 熔芯法

熔芯法,也叫管内熔融法和纤芯熔融法,早期概念于 1995 年由 Ballato 等人首次提出<sup>[64]</sup>。这种方法制备光纤的基本特征是:在光纤高温拉制过程中,包层处于软化状态,而纤芯处于熔融态,且在高速拉丝过程中可快速冷却,跨过析晶温度点,从而可成功将光纤预制棒拉制成光纤,如图 10(a) 所示<sup>[65-66]</sup>。这种方法破除了需要同质芯包材料的限制,只要满足拉制温

度和折射率条件则可成功拉制成相应的光纤,极大地拓展了预制棒中芯包材料的选择(如陶瓷、玻璃、粉体、金属等均可作为纤芯材料)。这同样也推动了研究人员对 Bi 掺杂多组分玻璃光纤的探索。2016 年, Fang 等人利用熔芯法,以 Bi 掺杂硅酸盐多组分玻璃为纤芯,高纯石英玻璃为包层,成功拉制铋光纤,光纤芯包界面清晰,如图 10(b) 所示<sup>[67]</sup>。

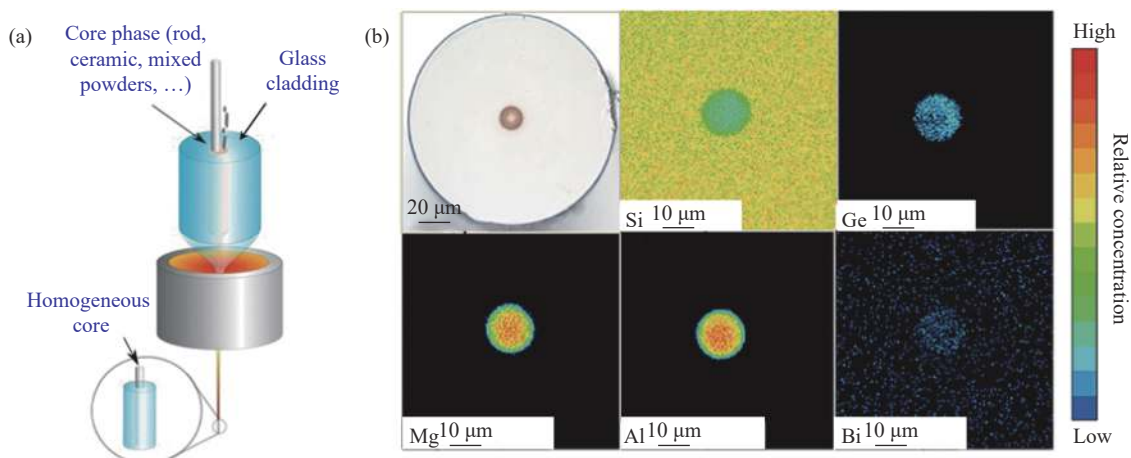


图 10 (a) 熔芯法制备光纤的示意图<sup>[65-66]</sup>; (b) 熔芯法制备的铋掺杂光纤的端面实物图及元素分布图<sup>[67]</sup>

Fig.10 (a) Schematic representation of the optical fibers fabricated by the molten core method<sup>[65-66]</sup>; (b) Optical image of Bi-doped fiber cross-section fabricated by the molten core method and EPMA images of fiber cross-section<sup>[67]</sup>

### 3.1.3 管棒法

管棒法是另一种常见的光纤制备方法,如图 11(a) 所示,分别熔制大块纤芯玻璃和包层玻璃,再按目标

芯包比加工成合适尺寸的纤芯棒和包层套管,将纤芯棒插入包层套管中组成预制棒,再经拉丝塔升至合适温度拉制成相应光纤。目前,已经在多组分玻璃体系

如硼酸盐、磷酸盐、硅酸盐、锗酸盐、碲酸盐、氟化物等得到应用且成功拉制成相应光纤<sup>[3]</sup>。2017 年, Zhang 等人研制了一种高 Bi 浓度掺杂, 热稳定性优异的锗酸盐玻璃, 并利用管棒法成功拉制了相应 Bi 掺杂锗

酸盐多组分玻璃光纤(图 11(b))<sup>[68]</sup>。2018 年, Cao 等人在掺 Bi 锗酸盐玻璃中引入 AlN 提高了玻璃的热稳定性, 随后利用管棒法成功拉制出芯包界面明显的 Bi 光纤<sup>[55]</sup>。

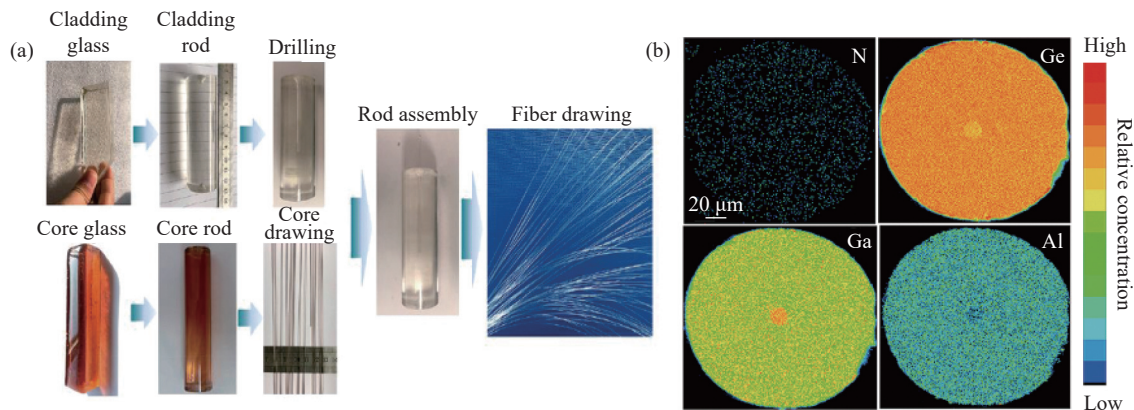


图 11 (a) 管棒法制备 Bi 掺杂光纤的流程; (b) 管棒法制备的铋掺杂光纤的端面元素分布图<sup>[55]</sup>

Fig.11 (a) Preparation process of Bi-doped fiber by the rod-in-tube technique; (b) EPMA-WDS mappings of different elements from the Bi-doped fiber cross section<sup>[55]</sup>

### 3.2 铋掺杂光纤的应用

目前, 大部分掺 Bi 光纤均是基于 MCVD 法制备的石英基光纤, 且通过调整纤芯组分可以在 Bi 掺杂光纤中实现 800~1800 nm 范围内的超宽带发光, 如在 Bi 掺杂铝硅酸盐光纤 (Bi-doped aluminosilicate fiber, BASF) 中荧光峰位于 1150 nm、Bi 掺杂磷硅酸盐光纤 (Bi-doped phosphosilicate fiber, BPSF) 中荧光峰位于 1300 nm, Bi 掺杂锗硅酸盐光纤 (Bi-doped germanosilicate fiber, BGSF) 中荧光峰位于 1450 nm 和 Bi 掺杂高锗 (GeO<sub>2</sub> ≥ 50 mol%) 硅酸盐光纤 (Bi-doped high germane-silicate fiber, BHiGSF) 中荧光峰位于 1700 nm<sup>[69]</sup>。因此, 基于不同纤芯组分的掺铋石英基光纤则开发了一系列不同波段的光纤激光器和放大器。

#### 3.2.1 铋掺杂光纤激光的研究进展

2005 年, Dianov 等人在 BASF 中首次实现了 1150~1300 nm 范围内中心波长分别为 1146、1215、1250、1300 nm 的连续激光输出<sup>[2]</sup>。随后, 在 2007 年, 他们又在 BASF 中实现了输出功率为 15 W, 斜率效率为 22%, 中心波长为 1160 nm 的激光输出<sup>[70]</sup>。因为 BASF 中实现的激光波长多在 1300 nm 以前, 难以有效覆盖通信波段。研究发现, 如果将纤芯中的 Al 用 P 或 Ge 代替, 则可拓宽 Bi 的近红外发光。随后, Thipparapu 等人制备了 BPSF, 并在构建的环形腔中利用 1270 nm

双泵浦在光纤中成功实现了输出功率为 22 mW, 中心波长为 1360 nm 的激光输出<sup>[71]</sup>。Dvoirin 等人则在 BGSF 中实现了中心波长为 1430 nm 的激光输出<sup>[72]</sup>。此外, 当在 BPSF 的纤芯中引入少量 Ge 时, 可得到 Bi 掺杂含磷锗硅酸盐光纤 (BPGSF), 其发光带宽更宽, 可覆盖整个 1300~1550 nm 波段。Bufetov 等人成功制备了 BPGSF, 并在多个泵浦源下首次实现了 1300~1470 nm 范围内的激光输出<sup>[73]</sup>。Dianov 等人在 BPGSF 中首次实现了 1470~1550 nm 的激光输出<sup>[74]</sup>。除此之外, Bi 掺杂纯石英光纤也能获得功率为 22 W, 中心波长为 1460 nm 的激光输出<sup>[75]</sup>。至此, 已经在 Bi 掺光纤中实现了 1300~1550 nm 范围内的激光输出, 可覆盖 O、E 和 S 波段以及部分 C 波段。如前所述, 在 Bi 光纤的纤芯中引入 Ge 可拓宽其近红外发光范围。研究者发现将 Bi 光纤纤芯中 Ge 的浓度提高到 50 mol% 以上, 则可以获得 1600~1800 nm 的近红外发光。2014 年, Dianov 等人首次 BHiGSF 实现了中心波长为 1625、1688、1703、1735、1775 nm 的连续激光输出<sup>[76]</sup>。随后, Firstov 等人将 1700 nm 的激光输出功率提升到 1.05 W, 斜率效率可达 33%<sup>[77]</sup>。

#### 3.2.2 铋掺杂光纤放大器的研究进展

研究者在对 Bi 光纤激光的探索过程中, 同时也开展了一系列 Bi 光纤放大器的研制。2009 年,

Dianov 等人在 BGPSF 实现了 1320 nm 处 24.5 dB 的增益,增益带宽为 37 nm。2011 年, Melkumov 等人在 Bi 掺杂 BGPSF 中将增益波长延伸到 1440 nm, 增益达到 24 dB, 3 dB 带宽为 40 nm, 噪声指数为 6 dB<sup>[78]</sup>。同年, Chapman 等人在 BASF 中观察到 1160 nm 处超过 20 dB 的小信号增益<sup>[79]</sup>。另外, Bufetov 等人首次在 Bi 掺杂石英光纤中实现 1440 nm 处 8 dB 的信号放大。2015 年, Thipparapu 等人在 BPSF 中采用波长为 1240 nm 和 1267 nm 的 LD 激光器双向泵浦, 在 1320~1360 nm 范围可获得 (25±1) dB 的平坦增益, 带宽超过 40 nm, 噪声系数小于 5 dB。随后, 他们通过改变泵浦方案在 BPSF 中可使 1360 nm 的增益达到 40 dB, 这也是迄今为止报道的 Bi 掺杂光纤放大器的最高增益<sup>[80]</sup>。2021 年, Thipparapu 等人继续优化了 BPSF 的泵浦方案, 在 O-和 E-band (1345~1460 nm) 范围内实现了覆盖 115 nm 超宽带宽的增益放大 (>20 dB), 这是迄今为止 Bi 掺杂光纤放大器实现的最大增益带宽<sup>[81]</sup>。2016 年, Firstov 等首次实现 BHiGSF 在 1640~1770 nm 范围内的信号放大, 在 1710 nm 处获得了最大增益 23 dB, 3 dB 带宽为 40 nm, 噪声系数为 7 dB<sup>[82]</sup>。2020 年, Dvoyrin 等人利用 BGSF 也实现了 1425~1500 nm 范围内的信号放大, 其中在 1445 nm 处的最大增益为 27.9 dB<sup>[83]</sup>。2022 年, Nikodem 等人利用 BHiGSF 实现了 1687 nm 处 26 dB 的增益放大<sup>[84]</sup>。同年, 国内胡丽丽研究团队通过 MCVD 法制备了 BPSF, 采用两个

1240 nm 的激光器以总功率 870 mW 进行双向泵浦, 输入 -30 dBm 的 1355 nm 信号光, 在 170 m 光纤中实现了接近 20 dB 的增益, 这也是国内首次在 Bi 掺杂光纤中实现光信号放大<sup>[85]</sup>。

另外, 图 12 和表 1 总结了目前 Bi 光纤激光器和放大器的所实现的最大输出功率和信号增益<sup>[69, 86]</sup>。由此可知, Bi 光纤激光和放大器的波长可以覆盖 1160~1775 nm 区域, 不仅包括稀土激活光纤激光所能覆盖的区域, 而且也弥补了当今光纤激光在其他通信波段的空白。因此, Bi 光纤已然成为新一代激光介质, 在超宽带光放大器及可调谐激光器领域展示出重大潜力。

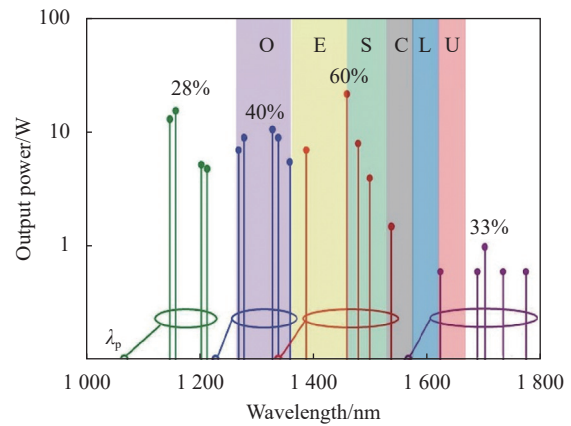


图 12 Bi 光纤激光的输出功率、峰位及对应泵浦波长<sup>[86]</sup>

Fig.12 Output power, peak position and corresponding excitation wavelength of Bi doped fiber laser<sup>[86]</sup>

表 1 铋掺杂光纤放大器的研究进展<sup>[4, 63]</sup>

Tab.1 Research progress of Bi-doped fiber amplifiers<sup>[4, 63]</sup>

Bi fiber	$\lambda_{pump}/nm$	Gain band/nm	Maximal gain/dB	Bi content	Length/m	Method	Year	Ref.
BASF	810	1260-1300	5.8 @1308 nm	2 mol%	0.08	Rod-in-tube	2006	[87]
	810	1310	9.6	2 mol%	0.05	Rod-in-tube	2007	[88]
	1060	1160	6.3	0.002 mol%	30	MCVD	2011	[79]
	1180	1180	5.5	-	100	MCVD	2015	[89]
	808	1260-1360	5 @1380 nm	0.1 wt%	13	MCVD	2008	[73]
	1230		13 @1380 nm					
	1230		25 @1320 nm					
BPSF/BPGSF	1318	1420-1600	21 @1440 nm	<0.02 at%	200	MCVD	2010	[90]
	810	1260-1360	2 @1340 nm	-	4	MCVD	2011	[91]
	1267+1240	1320-1360	29 @1340 nm	<0.02 at%	100	MCVD	2016	[92]
	1155-1235	1272-1310	19 @1296 nm	<0.01 mol%	80	MCVD	2019	[93]
	1240+1270	1300-1360	40 @1360 nm	<0.02 at%	152	MCVD	2019	[80]
	1178	1287-1354	30 @1270 nm	<0.02 at%	125	MCVD	2020	[94]
	1270+1310	1345-1460	31 @1420 nm	<0.02 at%	220	MCVD	2021	[81]
BPSF(Domestic)	1240	1355-1380	5 @1355 nm	0.02 wt%	85	MCVD	2022	[85]

续表 1

Continued Tab.1

Bi fiber	$\lambda_{\text{pump}}/\text{nm}$	Gain band/nm	Maximal gain/dB	Bi content	Length/m	Method	Year	Ref.
BSF/BGSF	1 230	1 420-1 550	8 @1 440 nm	<0.05 mol%	15.2	Molten core	2011	[95]
	1 310	1 350-1 650	34 @1 427 nm	<0.1 wt%	125	MCVD	2011	[78]
	1 330-1 350	1 425-1 500	28 @1 460 nm	-	400	MCVD	2020	[83]
BHiGSF	1 550	1 640-1 770	23 @1 710 nm	0.018 wt%	50	MCVD	2016	[82]
	1 550	1 651	18	0.018 wt%	90	MCVD	2018	[84]
		1 687	26					

## 4 结 论

多年来,对于 Bi 掺杂玻璃和光纤,无论是在理论上,还是制备方法、性能优化以及实际应用均取得了显著的成果,这些都为研制新型、宽带、高效、可调谐的激光器和放大器奠定了基础,也非常符合未来大容量高速度光通信的发展需求。

然而,Bi 光纤激光也存在一些问题。目前所制备的 Bi 光纤中 Bi 的掺杂浓度非常低,从而导致需用较长的光纤长度才能实现有效的激光输出和光信号放大,这不利于器件的集成化。其次,MCVD 法制备的 Bi 光纤均是基于石英基质,且需要极高的温度(>2000 °C),这将导致 Bi 光纤中 Bi 的严重挥发。并且,Bi 近红外发光中心的形成对温度、气氛以及 Bi 掺杂浓度等工艺参数非常敏感,从而较难在其他光纤制备技术中获得有效稳定的 Bi 光纤。因此,需要通过优化玻璃组分,探索新方法实现低 Bi 浓度掺杂下的高效发光,推动 Bi 光纤和激光的实际应用。

此外,鉴于目前关于研制 Bi 掺杂多组分光纤的报道较少,且仍没有在多组分玻璃光纤中实现 Bi 激光输出和光信号放大,急需通过新技术、新方法探究可实现高效、稳定、宽带近红外发光,且适合控制光纤的 Bi 掺杂多组分玻璃,再利用传统的熔芯法或管棒法在更低的温度拉制成相应的 Bi 掺杂多组分光纤,继而实现 Bi 光纤激光。这将为 Bi 光纤激光的实用化,以及 Bi 光纤激光器和放大器的商业化开辟一条崭新的道路。另外,最大的问题就是对于 Bi 的近红外发光机理尚不清楚,仍需要探索新理论、新方法进行分析来阐明 Bi 离子掺杂发光材料的发光机制。尽管 Bi 掺杂玻璃光纤材料还存在不少问题,但这既是机遇也是挑战,相信通过大量的实验探索结合理论验证可以有效地解决这些问题。

## 参考文献:

- [1] Yasushi F, Masahiro N. Infrared luminescence from bismuth-doped silica Glass [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: L279.
- [2] Dianov E M, Dvoyrin V V, Mashinsky V M, et al. CW bismuth fibre laser [J]. *Quantum Electron*, 2005, 35: 1083-1084.
- [3] Wang W C, Zhou B, Xu S H, et al. Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers [J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 101: 90-171.
- [4] Khagai A M, Alyshev S V, Vakhrushev A S, et al. Recent advances in Bi-doped silica-based optical fibers: A short review [J]. *J Non-Cryst Solids: X*, 2022, 16: 100126.
- [5] Peng M Y, Dong G P, Wondraczek L, et al. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357: 2241-2245.
- [6] Khonthon S, Morimoto S, Arai Y, et al. Luminescence characteristics of Te- and Bi-doped glasses and glass-ceramics [J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2007, 115: 259-263.
- [7] Peng M, Wu B, Da N, et al. Bismuth-activated luminescent materials for broadband optical amplifier in WDM system [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354: 1221-1225.
- [8] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y, et al. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass [J]. *Opt Express*, 2005, 13: 1628-1634.
- [9] Meng X G, Qiu J R, Peng M Y, et al. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses [J]. *Opt Express*, 2005, 13: 1635-1642.
- [10] Romanov A N, Fattakhova Z T, Zhigunov D M, et al. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (I). Generation of low-valence bismuth species by Bi<sup>3+</sup> and Bi<sup>0</sup> synproportionation [J]. *Opt Mater*, 2011, 33: 631-634.
- [11] Zhang J, Han L, Guan Z, et al. Electronic and luminescence characteristics of interstitial Bi<sup>0</sup> atom in bismuth-doped silica optical fiber [J]. *J Lumin*, 2019, 207: 346-350.
- [12] Sokolov V O, Plotmichenko V G, Dianov E M. The origin of

- near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study [J]. *Opt Mater Express*, 2013, 3: 1059-1074.
- [13] Cao R, Peng M, Wondraczek L, et al. Superbroad near to mid infrared luminescence from closo-deltahedral  $\text{Bi}_5^{3+}$  cluster in  $\text{Bi}_5(\text{GaCl}_4)_3$  [J]. *Opt Express*, 2012, 20: 2562-2571.
- [14] Cao R P, Peng M Y, Zheng J Y, et al. Superbroad near-to-mid-infrared luminescence from  $\text{Bi}_5^{3+}$  in  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$  [J]. *Opt Express*, 2012, 20: 18505-18514.
- [15] Ren J, Qiu J, Chen D, et al. Infrared luminescence properties of bismuth-doped barium silicate glasses [J]. *J Mater Res*, 2007, 22: 1954-1958.
- [16] Zhou S, Feng G, Bao J, et al. Broadband near-infrared emission from Bi-doped aluminosilicate glasses [J]. *J Mater Res*, 2007, 22: 1435-1438.
- [17] Ren J, Dong G, Xu S, et al. Inhomogeneous broadening, luminescence origin and optical amplification in Bismuth-doped Glass [J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 3036-3039.
- [18] Ren J, Qiu J, Chen D, et al. Luminescence properties of bismuth-doped lime silicate glasses [J]. *J Alloy Compd*, 2008, 463: L5-L8.
- [19] Dimitrov V, Sakka S. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I [J]. *J Appl Phys*, 1996, 79: 1736-1740.
- [20] Okhrimchuk A G, Butvina L N, Dianov E M, et al. Near-infrared luminescence of  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ : Bi crystals [J]. *Opt Lett*, 2008, 33: 2182-2184.
- [21] Su L, Yu J, Zhou P, et al. Broadband near-infrared luminescence in  $\gamma$ -irradiated Bi-doped  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  single crystals [J]. *Opt Lett*, 2009, 34: 2504-2506.
- [22] Zhang P, Chen N, Wang R, et al. Charge compensation effects of  $\text{Yb}^{3+}$  on the  $\text{Bi}^{3+}$ : near-infrared emission in  $\text{PbF}_2$  crystal [J]. *Opt Lett*, 2018, 43: 2372-2375.
- [23] Zhou M, Zhang P, Niu X, et al. Ultra-broadband and enhanced near-infrared emission in Bi/Er co-doped  $\text{PbF}_2$  laser crystal [J]. *J Alloy Compd*, 2022, 895: 162704.
- [24] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, et al. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses [J]. *Opt Lett*, 2005, 30: 2433-2435.
- [25] Peng M Y, Zollfrank C, Wondraczek L. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature [J]. *J Phys-Condens Mat*, 2009, 21: 285106.
- [26] Zhang N, Sharafudeen K N, Dong G, et al. Mixed network effect of broadband near-infrared emission in Bi-doped  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  glasses [J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95: 3842-3846.
- [27] Peng M, Sprenger B, Schmidt M A, et al. Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$  crystals: Insights into the nature of NIR-emitting Bismuth centers [J]. *Opt Express*, 2010, 18: 12852-12863.
- [28] Zheng J, Peng M, Kang F, et al. Broadband NIR luminescence from a new bismuth doped  $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  crystal: evidence for the  $\text{Bi}^0$  model [J]. *Opt Express*, 2012, 20: 22569-22578.
- [29] Peng M Y, Qiu J R, Chen D P, et al. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification [J]. *Opt Lett*, 2004, 29: 1998-2000.
- [30] Ren J, Chen D P, Yang G, et al. Near infrared broadband emission from bismuth-dysprosium codoped chalcocalide glasses [J]. *Chin Phys Lett*, 2007, 24: 1958.
- [31] Romanov A N, Haula E V, Fattakhova Z T, et al. Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass [J]. *Opt Mater*, 2011, 34: 155-158.
- [32] Chen W, Cao J, Peng M, et al. Enhancement of ultrabroadband Bi NIR emission via fluorination for all wavelength amplification of optical communication [J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 104: 1309-1317.
- [33] Chen F G, Wang Y F, Chen W W, et al. Regulating the Bi NIR luminescence behaviours in fluorine and nitrogen co-doped germanate glasses [J]. *Mater Adv*, 2021, 2: 4743-4751.
- [34] Cao J, Reupert A, Ding Y, et al. Intense broadband photoemission from Bi-doped  $\text{ZrO}_2$  embedded in vitreous aluminoborate via direct melt-quenching [J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105: 2616-2624.
- [35] Wang L P, Tan L L, Yue Y Z, et al. Efficient enhancement of bismuth NIR luminescence by aluminum and its mechanism in bismuth-doped germanate laser glass [J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99: 2071-2076.
- [36] Peng M Y, Wang C, Chen D P, et al. Investigations on bismuth and aluminum co-doped germanium oxide glasses for ultra-broadband optical amplification [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351: 2388-2393.
- [37] Tan L L, Qiao A, Lin C G, et al. Topological control of negatively charged local environments for tuning bismuth NIR luminescence in glass materials [J]. *J Alloy Compd*, 2022, 898: 162884.
- [38] Cao J, Xue Y, Peng J, et al. Enhanced NIR photoemission from Bi-doped aluminoborate glasses via topological tailoring of glass structure [J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102: 1710-1719.
- [39] Fei E, Zhang D, Ye R, et al. Structural engineering of

- germanosilicate glass network for enhanced Bi: NIR luminescence [J]. *Opt Mater*, 2019, 95: 109222.
- [40] Xu Z, Yan J, Xu C, et al. Effect of SiO<sub>2</sub> on optical properties of bismuth-doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses [J]. *Appl Phys B*, 2018, 124: 178.
- [41] Xue Y, Cao J, Zhang Z, et al. Manipulating Bi NIR emission by adjusting optical basicity, boron and aluminum coordination in borate laser glasses [J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101: 624-633.
- [42] Liu Y, Li J, Chen H, et al. Enhanced broadband NIR emission of low Bi-doped borate glass by carbon reduction [J]. *Mater Lett*, 2021, 305: 130791.
- [43] Zhang D, Wang S, Liu Y, et al. Regulation of bismuth valence in nano-porous silica glass for near infrared ultra-wideband optical amplification [J]. *Ceram Int*, 2021, 47: 32619-32625.
- [44] Cao J K, Li L Y, Wang L P, et al. Creating and stabilizing Bi NIR-emitting centers in low Bi content materials by topochemical reduction and tailoring of the local glass structure [J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 5384-5390.
- [45] Cao J K, Li X M, Wang L P, et al. New strategy to enhance the broadband near-infrared emission of bismuth-doped laser glasses [J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101: 2297-2304.
- [46] Royon A, Petit Y, Papon G, et al. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited] [J]. *Opt Mater Express*, 2011, 1: 866-882.
- [47] Tan D, Sharafudeen K N, Yue Y, et al. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications [J]. *Prog Mater Sci*, 2016, 76: 154-228.
- [48] Peng M, Zhao Q, Qiu J, et al. Generation of emission centers for broadband NIR luminescence in bismuthate glass by femtosecond laser irradiation [J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 542-544.
- [49] Kir'yanov A V, Dvoyrin V V, Mashinsky V M, et al. Influence of electron irradiation on optical properties of Bismuth doped silica fibers [J]. *Opt Express*, 2011, 19: 6599-6608.
- [50] Sporea D, Mihai L, Neagu D, et al.  $\gamma$  irradiation induced effects on bismuth active centres and related photoluminescence properties of Bi/Er co-doped optical fibres [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 29827.
- [51] Wang L, Cao J, Lu Y, et al. In situ instant generation of an ultrabroadband near-infrared emission center in bismuth-doped borosilicate glasses via a femtosecond laser [J]. *Photonics Res*, 2019, 7: 300-310.
- [52] Minh Hau T, Yu X, Zhou D, et al. Super broadband near-infrared emission and energy transfer in Bi-Er co-doped lanthanum aluminosilicate glasses [J]. *Opt Mater*, 2013, 35: 487-490.
- [53] Dan H K, Qiu J, Zhou D, et al. Super broadband near-infrared emission and energy transfer in Nd-Bi-Er co-doped transparent silicate glass-ceramics [J]. *Mater Lett*, 2019, 234: 142-147.
- [54] Minh Hau T, Wang R, Yu X, et al. Near-infrared broadband luminescence and energy transfer in Bi-Tm-Er co-doped lanthanum aluminosilicate glasses [J]. *J Phys Chem Solids*, 2012, 73: 1182-1186.
- [55] Cao J, Wondraczek L, Wang Y, et al. Ultrabroadband near-infrared photoemission from bismuth-centers in nitridated oxide glasses and optical fiber [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5: 4393-4401.
- [56] Cao J, Xu S, Zhang Q, et al. Ultrabroad photoemission from an amorphous solid by topochemical reduction [J]. *Adv Opt Mater*, 2018, 6: 1801059.
- [57] Chen W, Wang Y, Zhang J, et al. Ultra-broadband and thermally stable NIR emission in Bi-doped glasses and fibers enabled by a metal reduction strategy[J/OL]. *J Am Ceram Soc*, [2023-02-25] (2023-02-27). <https://doi.org/10.1111/jace.19071>.
- [58] Walker K L, Geyling F T, Nagel S R. Thermophoretic deposition of small particles in the modified chemical vapor deposition (MCVD) Process [J]. *J Am Ceram Soc*, 1980, 63: 552-558.
- [59] Dvoyrin V V, Mashinsky V M, Dianov E M, et al. Absorption, fluorescence and optical amplification in MCVD bismuth-doped silica glass optical fibres[C]//2005 31st European Conference on Optical Communication, 2005: 949-950.
- [60] Khagai A, Afanasiev F, Ososkov Y, et al. The influence of the MCVD process parameters on the optical properties of bismuth-doped phosphosilicate fibers [J]. *J Lightwave Technol*, 2020, 38: 6114-6120.
- [61] Dianov E M. Bismuth-doped optical fibers: a challenging active medium for near-IR lasers and optical amplifiers [J]. *Light Sci Appl*, 2012, 1: e12.
- [62] Dianov E M, Firstov S V, Khopin V F, et al. Bi-doped fibre lasers and amplifiers emitting in a spectral region of 1.3  $\mu\text{m}$  [J]. *Quantum Electron*, 2008, 38: 615-617.
- [63] Firstov S V, Bufetov I A, Khopin V F, et al. Time-resolved spectroscopy and optical gain of silica-based fibers co-doped with Bi, Al and/or Ge, P, and Ti [J]. *Laser Phys*, 2009, 19: 894-901.
- [64] Ballato J, Peacock A C. Perspective: Molten core optical fiber fabrication—A route to new materials and applications [J]. *APL Photonics*, 2018, 3: 120903.

- [65] Coucheron D A, Fokine M, Patil N, et al. Laser recrystallization and inscription of compositional microstructures in crystalline SiGe-core fibres [J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 13265.
- [66] Ballato J, Snitzer E. Fabrication of fibers with high rare-earth concentrations for Faraday isolator applications [J]. *Appl Opt*, 1995, 34: 6848-6854.
- [67] Fang Z, Zheng S, Peng W, et al. Bismuth-doped multicomponent optical fiber fabricated by melt-in-tube method [J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99: 856-859.
- [68] Zhang Z, Cao J, Zheng J, et al. Bismuth-doped germanate glass fiber fabricated by the rod-in-tube technique [J]. *Chin Opt Lett*, 2017, 15: 121601.
- [69] Thipparapu N K, Wang Y, Wang S, et al. Bi-doped fiber amplifiers and lasers [Invited] [J]. *Opt Mater Express*, 2019, 9: 2446-2465.
- [70] Dianov E M, Shubin A V, Melkumov M A, et al. High-power cw bismuth-fiber lasers [J]. *J Opt Soc Am B*, 2007, 24: 1749-1755.
- [71] Thipparapu N K, Umnikov A A, Jain S, et al. Diode pumped Bi-doped fiber laser operating at 1360 nm[C]//Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications. Hong Kong: Optical Society of America, 2015.
- [72] Dvoirin V V, Mashinskii V M, Medvedkov O I, et al. Bismuth-doped telecommunication fibres for lasers and amplifiers in the 1400-1500 nm region [J]. *Quantum Electron*, 2009, 39: 583-584.
- [73] Bufetov I A, Firstov S V, Khopin V F, et al. Bi-doped fiber lasers and amplifiers for a spectral region of 1300-1470 nm [J]. *Opt Lett*, 2008, 33: 2227-2229.
- [74] Dianov E M, Firstov S V, Khopin V F, et al. Bi-doped fibre lasers operating in the range 1470-1550 nm [J]. *Quantum Electron*, 2009, 39: 299-301.
- [75] Shubin A V, Bufetov I A, Melkumov M A, et al. Bismuth-doped silica-based fiber lasers operating between 1389 and 1538 nm with output power of up to 22 W [J]. *Opt Lett*, 2012, 37: 2589-2591.
- [76] Dianov E M, Firstov S V, Alyshev S V, et al. A new bismuth-doped fibre laser, emitting in the range 1625-1775 nm [J]. *Quantum Electron*, 2014, 44: 503-504.
- [77] Firstov S V, Alyshev S V, Riumkin K E, et al. Watt-level, continuous-wave bismuth-doped all-fiber laser operating at 1.7  $\mu\text{m}$  [J]. *Opt Lett*, 2015, 40: 4360-4363.
- [78] Melkumov M A, Bufetov I A, Shubin A V, et al. Laser diode pumped bismuth-doped optical fiber amplifier for 1430 nm band [J]. *Opt Lett*, 2011, 36: 2408-2410.
- [79] Chapman B H, Kelleher E J R, Golant K M, et al. Amplification of picosecond pulses and gigahertz signals in bismuth-doped fiber amplifiers [J]. *Opt Lett*, 2011, 36: 1446-1448.
- [80] Thipparapu N K, Wang Y, Umnikov A A, et al. 40 dB gain all fiber bismuth-doped amplifier operating in the O-band [J]. *Opt Lett*, 2019, 44: 2248-2251.
- [81] Wang Y, Thipparapu N K, Richardson D J, et al. Ultra-broadband bismuth-doped fiber amplifier covering a 115-nm bandwidth in the O and E bands [J]. *J Lightwave Technol*, 2021, 39: 795-800.
- [82] Firstov S V, Alyshev S V, Riumkin K E, et al. A 23 dB bismuth-doped optical fiber amplifier for a 1700 nm band [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 28939.
- [83] Dvoirin V V, Mashinsky V M, Turitsyn S K. Bismuth-doped fiber amplifier operating in the spectrally adjacent to EDFA range of 1425-1500 nm[C]//Optical Fiber Communication Conference (OFC) 2020. San Diego, California: Optica Publishing Group, 2020.
- [84] Nikodem M, Khagai A M, Firstov S V. Single-frequency bismuth-doped fiber power amplifier at 1651 nm [J]. *Laser Phys Lett*, 2020, 16: 115102.
- [85] Tian J, Guo M, Wang F, et al. High gain E-band amplification based on the low loss Bi/P co-doped silica fiber [J]. *Chin Opt Lett*, 2022, 20: 100602.
- [86] Bufetov I A, Melkumov M A, Firstov S V, et al. Bi-doped optical fibers and fiber lasers [J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2014, 20: 111-125.
- [87] Seo Y S, Fujimoto Y, Nakatsuka M. Optical amplification in a bismuth-doped silica fiber[C]//SPIE, 2006, 6351: 63512C.
- [88] Seo Y S, Lim C H, Fujimoto Y, et al. 9.6 dB Gain at a 1310 nm wavelength for a bismuth-doped fiber amplifier [J]. *J Opt Soc Korea*, 2007, 11: 63-66.
- [89] Thipparapu N K, Jain S, Umnikov A A, et al. 1120 nm diode-pumped Bi-doped fiber amplifier [J]. *Opt Lett*, 2015, 40: 2441-2444.
- [90] Bufetov I A, Melkumov M A, Khopin V F, et al. Efficient bi-doped fiber lasers and amplifiers for the spectral region 1300-1500 nm[C]//SPIE, 2010, 7580: 758014.
- [91] Norizan S F, Chong W Y, Harun S W, et al. O-band bismuth-doped fiber amplifier with double-pass configuration [J]. *IEEE Photonic Tech L*, 2011, 23: 1860-1862.
- [92] Thipparapu N K, Umnikov A A, Barua P, et al. Bi-doped fiber



- amplifier with a flat gain of 25 dB operating in the wavelength band 1320-1360 nm [J]. *Opt Lett*, 2016, 41: 1518-1521.
- [93] Mikhailov V, Melkumov M A, Inniss D, et al. Simple broadband bismuth doped fiber amplifier (BDFA) to extend O-band transmission reach and capacity[C]//Optical Fiber Communication Conference (OFC) 2019. San Diego, California: Optica Publishing Group, 2019: 1-3.
- [94] Khagai A, Ososkov Y, Firstov S, et al. O-band bismuth-doped fiber amplifier with 67 nm bandwidth[C]//Optical Fiber Communication Conference (OFC) 2020. San Diego, California: Optica Publishing Group, 2020.
- [95] Bufetov I A, Melkumov M A, Firstov S V, et al. Optical gain and laser generation in bismuth-doped silica fibers free of other dopants [J]. *Opt Lett*, 2011, 36: 166-168.

## Research progress on ultra-broadband luminescence of Bi-doped glass and fiber (*invited*)

Chen Weiwei<sup>1</sup>, Qiu Jianrong<sup>2</sup>, Dong Guoping<sup>1\*</sup>

- (1. The State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;  
2. State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

### Abstract:

**Significance** At present, gain fibers of lasers and amplifiers used in optical communication systems are more common in rare earth ion-doped glass fibers. However, the inherent f-f transition of rare earth ion leads to the narrow transmission bandwidth which cannot meet the increasing demand for network data traffic transmission. Bi-activated optical glasses and fibers can exhibit broadband NIR luminescence in a spectral region of 1 000-1 800 nm spanning the whole low-loss optical communication window, which possesses unique advantages over traditional rare-earth ions and transition metal ions doped glasses or glass-ceramics. Moreover, Bi-doped glass fibers have achieved laser output and optical signal amplification in the range of 1 150-1 550 nm and 1 600-1 800 nm. This fully shows that Bi-doped glass fiber is expected to solve the problem of insufficient data transmission capacity, and becomes a gain material for the next generation of fiber lasers and amplifiers.

**Progress** The research progress of Bi-doped glass and fiber can be illustrated by the discussion of the luminescence mechanism, the performance improvement of Bi-doped glass, the exploration of optical fiber preparation methods, and the application progress of Bi-doped fiber. Bi has the electronic configuration of (Xe)  $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ , where the outer 6s and 6p electrons have the significant interaction with the host glass, thereby showing host dependent absorption and emission properties and exhibiting a number of oxidation states such as +1, +2, +3 and +5. Thus, there are a number of hypotheses regarding the origin of NIR luminescence centers in Bi glasses: Bi clusters, BiO, Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>+</sup> and some other low valence states of Bi ions including metallic Bi, point defects, and Bi dimers. At present, it is generally accepted that the NIR luminescence of Bi comes from low-valence Bi ions such as Bi<sup>+</sup> and Bi<sup>0</sup> (Fig.1 and Fig.2). Because Bi related NIR photoluminescence is quite sensitive to the local chemical environment, broadband NIR luminescence can be achieved in a variety of matrix glasses. However, low efficiency and narrow bandwidth (emission bandwidth is difficult to cover the communication C- and L-band with important applications) are the main problems of Bi-doped glass. Thus, diverse strategies were proposed to improve the optical performance of Bi-doped glass, such as modifying glass structure, constructing local reduction environment, employing high-energy radiation, co-doping multiple ions and inducing multiple Bi emission centers (Fig.4-8). The efficient luminescence of glass is critical to the gain

characteristics of subsequent fibers. Similarly, the preparation method of the optical fiber is also very important to obtain a high-performance optical fiber. Thus, various fiber preparation methods, such as MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition), molten core, and rod-in-tube method, were explored for the preparation of Bi-doped fibers with different needs (Fig.9-11). The Bi fiber prepared by MCVD method shows the characteristics of high purity and low loss, and is the most commonly used method at present. By co-doping Bi and different modified ions (Al, P, and Ge) in the core glass, laser output and optical signal amplification in different spectral regions (1160-1775 nm) can be achieved and expanded (Fig.12 and Tab.1). The wavelength of Bi fiber lasers and amplifiers can cover the 1160-1775 nm region, which not only includes the area covered by rare earth ions-activated fiber lasers, but also makes up for the gaps in other communication bands of today's fiber lasers.

**Conclusions and Prospects** Over the years, significant results have been achieved in theory, preparation method, performance optimization and practical application for Bi-doped glass and optical fiber, which have laid the foundation for the development of new, broadband, high-efficiency and tunable lasers and amplifiers, and are also very in line with the development needs of large-capacity and high-speed optical communications in the future. In addition, there are many other challenges, one of which is figuring out the active state in the Bi-doped glass and optical fiber that causes NIR emission. Many hypotheses were reported based on experimental facts, but none confirmed all the properties in the Bi-doped fibers. By understanding the active state of the Bi that contributes to NIR emission, fiber manufacturing conditions can be optimized to develop highly efficient fibers for lasers and amplifiers. This requires a great deal of attention, and once solved, it will revolutionize the next generation of Bi-doped fiber lasers and amplifiers.

**Key words:** ultra-broadband; infrared luminescence; Bi-doped glass; Bi-doped fiber

**Funding projects:** National Natural Science Foundation of China (62122027, 52002128, 62075063, 62205109)