

文章编号: 1000-7032(2022)01-0051-07

碲掺杂钙-铝-锗酸盐玻璃宽带近红外发光及其调控机理

周港杰, 胡艺萱, 谭林玲*, 康世亮, 林常规*

(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)

摘要: 可调宽带近红外发光材料作为红外光源和可调谐光纤激光器核心组件, 在高容量光纤通信、成像和遥感等现代技术中发挥着至关重要的作用。本文研究了碲掺杂钙-铝-锗酸盐玻璃的宽带近红外发光性能调控方案及其机理。通过引入碳构建还原气氛, 还原 TeO_2 原料为碲原子; 再优化 CaO 、 Al_2O_3 含量, 调整碲掺杂钙-铝-锗酸盐玻璃中碲拓扑笼的结构和大小, 稳定并调控碲团簇发光中心, 实现高效且可调谐的宽带近红外发光。最后通过改变 TeO_2 掺杂含量, 提供可形成团簇的合适含量碲源, 进一步增强碲近红外发光, 并揭示了碲近红外发光性能调控机理。本研究为未来宽带、高效、可调谐的近红外发光材料设计提供了重要指导, 推进了其在宽带光放大器和可调谐激光器中的应用。

关键词: 碲团簇; 近红外发光; 宽带可调谐; 调控机理

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210337

Broadband Near-infrared Luminescence and Regulation Mechanism of Tellurium-doped Calcium-Aluminum-germanate Glass

ZHOU Gang-jie, HU Yi-xuan, TAN Lin-ling*, KANG Shi-liang, LIN Chang-gui*

(Laboratory of Infrared Materials and Devices, Research Institute of Advanced Technologies, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

* Corresponding Authors, E-mail: tanlinling@nbu.edu.cn; linchanggui@nbu.edu.cn

Abstract: Tunable broadband near-infrared (NIR)-emitting materials play a crucial role as NIR light sources and tunable fiber lasers in modern technologies such as high-capacity telecommunication, imaging, and remote sensing. In this work, we report the control scheme and mechanism of the broadband near-infrared luminescence properties in the tellurium-doped calcium-aluminum-germanate glass. By introducing carbon to construct a reducing atmosphere, the raw material TeO_2 is reduced to tellurium element. Through optimizing CaO and Al_2O_3 content, the configurations and size of topological cages in tellurium doped calcium-aluminum-germanate glass were adjusted to stabilize and tailor tellurium clusters, enabling tunable NIR emission. Furthermore, adjusting the content of TeO_2 provides optimal tellurium source to form clusters, and thus enhancing tellurium NIR luminescence. The regulation mechanism of tellurium NIR luminescence performance in the calcium-aluminum-germanate glass is clarified. This work provides important guidance for the design of broadband, efficient and tunable NIR luminescent materials, promoting their practical application in broadband optical amplifiers and tunable lasers.

Key words: tellurium clusters; near-infrared luminescence; tunable broadband; regulation mechanism

收稿日期: 2021-10-28; 修订日期: 2021-11-09

基金项目: 国家自然科学基金(62105170)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(62105170)

1 引 言

高效、宽带、可调谐发光材料作为红外光源和可调谐激光器核心组件,在光纤通信、成像和遥感领域具有广泛的应用^[1-3]。随着通信系统对于高传输容量的需求日益增长,亟需开发出宽带、高效、可调谐的近红外发光材料,推进新一代通信系统发展^[3-4]。目前,近红外发光材料的研究主要集中在掺杂稀土离子(如 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Er^{3+})或过渡金属离子(如 Cr^{4+} 、 Ni^{2+} 、 Bi^0)的材料^[5-13]。然而,由于稀土离子的 f-f 跃迁导致其吸收和发射带较窄,且 f-f 跃迁的光谱带宽受玻璃基质和晶体场强影响较小,最终导致稀土掺杂发光玻璃的发射光谱带宽不理想^[14]。与稀土掺杂玻璃不同,过渡金属掺杂发光玻璃中过渡金属的 d-d 跃迁具有宽带发光^[5-17]。目前在开发用于光放大器的新型增益介质方面取得了很大进展,但是仍存在一些亟待解决的问题。例如, Cr^{4+} 掺杂玻璃材料中 Cr^{4+} 易转化为其他价态(如 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 等)的非近红外发光中心,导致 Cr^{4+} 掺杂玻璃难以实现稳定高效的近红外发光^[17]。 Ni^{2+} 掺杂玻璃发光效率较低甚至无发光,在八面体配位的微晶玻璃 Ni^{2+} 才能实现近红外发光,但微晶玻璃材料中玻璃-晶体界面的散射损耗极大地降低了 Ni^{2+} 的发光强度,限制其器件化应用^[18]。此外,主族离子 Bi^0 或 Bi^+ 掺杂的玻璃增益材料具有近红外宽带发光,且 Bi 的近红外发光性能及其价态非常容易受到基质及周围环境的影响^[19-20]。这就意味着很多变量都可以调控铋掺杂材料的发光性能,从而制备出新型的超宽带光纤放大器。但同时也遇到许多棘手难题:发光机理存在争议,光纤制备方法受限,激光输出效率较低等。这些问题严重限制了铋掺杂玻璃增益材料在光纤通信系统领域的应用。

近几年发现碲掺杂玻璃具有宽带近红外发光^[21-22]。与上述单活性离子掺杂玻璃不同,碲掺杂发光玻璃的宽带发光来源于碲团簇(如 Te_2^- 、 Te_4 和 Te_4^{2+})^[23-25]。碲团簇的形成过程既包括阳离子还原成原子,又包括多原子结合为有序的复合体,该过程强烈依赖于周围局域环境^[26]。另一方面,具有特定几何形状、大小、网络结构和网络连通性的拓扑笼可以选择性地容纳不同大小和构型的团簇^[21-22,27-29]。因此,碲掺杂玻璃的局域环

境(如氧化还原态、玻璃网络结构)影响着碲团簇(如构型和价态)的形成和碲掺杂玻璃的光学性能。通过调整玻璃微观拓扑笼结构,在硅酸盐玻璃基质中稳定近红外发光的碲团簇,可实现发射峰位在 900 nm、发光范围为 700 ~ 1 300 nm 的超宽带近红外发光^[27]。在锗酸盐玻璃中,通过改变 Al_2O_3 含量和改变修饰体的种类来调整网络拓扑笼结构和大小,从而调控团簇的构型和大小,实现了 600 ~ 1 500 nm 光谱范围内可调谐的可见-近红外发光^[27]。由于碲具有丰富的构型种类(从单个离子到中性团簇再到团簇离子)和复杂多变的价态(从正到负),以及它们之间很容易转换,从而导致很难稳定特定的碲发光中心^[27,29]。因此,设计理想波段高效宽带发光的碲掺杂玻璃仍是一大挑战。

本文研究了碲掺杂钙-铝-锗酸盐玻璃的近红外发光性能调控及其机理。选择碳作为还原剂创造还原熔融气氛,将原料 TeO_2 还原成碲原子;引入 CaO 和 Al_2O_3 并改变其含量,调整碲掺杂钙-铝-锗酸盐玻璃拓扑笼结构和大小,稳定碲团簇发光中心并诱导其相互转化;最后,优化 TeO_2 掺杂含量,提供合适含量的碲源形成碲团簇发光中心,最终实现高效可调谐的宽带近红外发光。并通过建立发光性能和碲局域结构环境的关系,揭示其发光性能调控机理。本研究有助于未来设计并制备高效且可调谐宽带发光的碲近红外发光玻璃,为其在宽带光放大器和可调谐激光器中的应用奠定了重要基础。

2 实 验

2.1 样品制备

采用传统的熔融-淬冷法制备了 4 个系列 GeO_2 - Al_2O_3 - CaO - TeO_2 玻璃样品,使用碳(C)创造还原的熔融气氛,改变 CaO 、 Al_2O_3 和 TeO_2 的含量,研究气氛及组分对碲掺杂发光玻璃发光性能的影响。4 个系列样品的组分比如下:

系列 1: 76.9GeO_2 - $8\text{Al}_2\text{O}_3$ - 15CaO - 0.1TeO_2 - $x\text{C}$ ($x=0,0.5,1,2,3$),简写为 $\text{GACaTC-}x\text{C}$;

系列 2: $(91.9-y)\text{GeO}_2$ - $8\text{Al}_2\text{O}_3$ - $y\text{CaO}$ - 0.1TeO_2 - 1C ($y=5,10,15,20,25,30,35,40$),简写为 $\text{GA-CaTC-}y\text{Ca}$;

系列 3: $(79.9-z)\text{GeO}_2$ - $z\text{Al}_2\text{O}_3$ - 20CaO - 0.1TeO_2 - 1C ($z=5,10,15,20$),简写为 $\text{GACaTC-}z\text{A}$;

系列 4: $(70-w)\text{GeO}_2-8\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{CaO}-w\text{TeO}_2-1\text{C}$ ($w=0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3$), 简称为 GACaTC- $w\text{T}$ 。

按样品组成比例称取混合物 35 g, 在玛瑙研钵内充分研磨混合后放入氧化铝坩埚, 再将盛有样品的氧化铝坩埚置于 $1\,550\text{ }^\circ\text{C}$ 的升降炉中熔制 0.5 h, 待原料充分熔化均匀, 倒入预热好的加热台, 使用另一块钢板迅速压制成型。成型的玻璃冷却至室温后将其加工制成尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的样品, 并对样品进行抛光处理, 用于后续各项性能表征。

2.2 样品表征

实验玻璃样品的发光性能通过英国 Edinburgh 公司制造的 FLS980 时间分辨稳态/瞬态光谱仪测试表征, 发射光谱用 808 nm 激光器作为泵浦光源, 泵浦功率为 1 W, 测试波长为 $900\sim 1\,500\text{ nm}$ 。以 450 W 氙气灯作为光源, 在液氮冷却条件下, 测试激发光谱。通过英国 RENISHAW 公司的 InVia 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪测试玻璃样品的微观结构, 激发源为 532 nm 激光, 功率控制

在 5 mW 以下, 测试范围 $100\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

在 808 nm 激光器的激发下, 不同 C、CaO、 Al_2O_3 含量的碲掺杂锗酸盐玻璃具有近红外超宽带发光(如图 1 所示)。如图 1(a) 所示, 随着 C 含量增加到 1%, 发光强度增强了两倍。进一步增加 C 含量时, 发光减弱。随着 C 含量增加, 发光峰位从 1 140 nm 红移到 1 182 nm, 半高宽约 320 nm 基本保持不变。如图 1(b) 所示, 随着 CaO 含量从 5% 增加到 20%, 发光强度增加; 然而当 CaO 含量从 20% 增加到 25% 时, 发光强度减弱; CaO 含量从 25% 增加 40%, 发光强度增加, 发光峰位从 1 160 nm 蓝移到 1 020 nm。CaO 含量小于 30%, 半高宽约 320 nm; 大于 30%, 半高宽变窄到 250 nm。如图 1(c) 所示, 随着 Al_2O_3 含量从 5% 增加到 20%, 发光峰峰位明显红移(从 1 138 nm 到 1 168 nm), 半高宽约 320 nm。

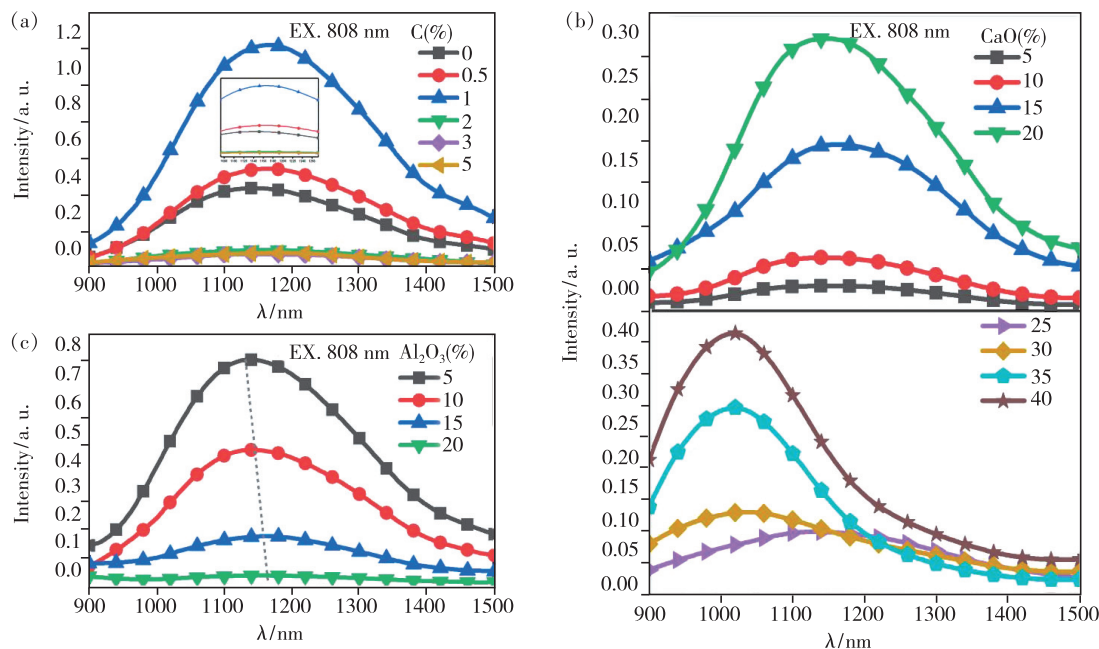


图 1 808 nm 激光器激发下, 碲掺杂锗酸盐玻璃的发射光谱。(a) GACaTC- $x\text{C}$; (b) GACaTC- $y\text{Ca}$; (c) GACaTC- $z\text{Al}$ 。

Fig. 1 Emission spectra of Te-doped germanate glass under 808 nm laser diode excitation. (a) GACaTC- $x\text{C}$. (b) GACaTC- $y\text{Ca}$. (c) GACaTC- $z\text{Al}$

如图 2 所示, 在 855 nm 光监测下, 所有样品都具有约 350 nm 的激发峰。如图 2(a) 所示, 350 nm 的激发峰先增强后减弱, 1% C 含量的样品激发峰最强, 该激发峰先红移后蓝移; 500 nm 附近的激发峰先增强后消失。其中 350 nm 附近激发带归属于 $\text{C}_1\text{-Te}_5$ 团簇^[27,30]。如图 2(b) 所示, 随

CaO 含量增加, 350 nm 激发峰变化趋势与随 C 含量变化趋势相同, 最强和最长激发峰均出现在 20% CaO 含量的样品中。随着 CaO 含量超过 30%, 在 660 nm 附近出现新的激发峰, 且随 CaO 含量增加而增加。660 nm 附近激发带归属于 $\text{D}_{2h}\text{-Te}_4$ 团簇^[27,30]。如图 2(c) 所示, 350 nm 附近

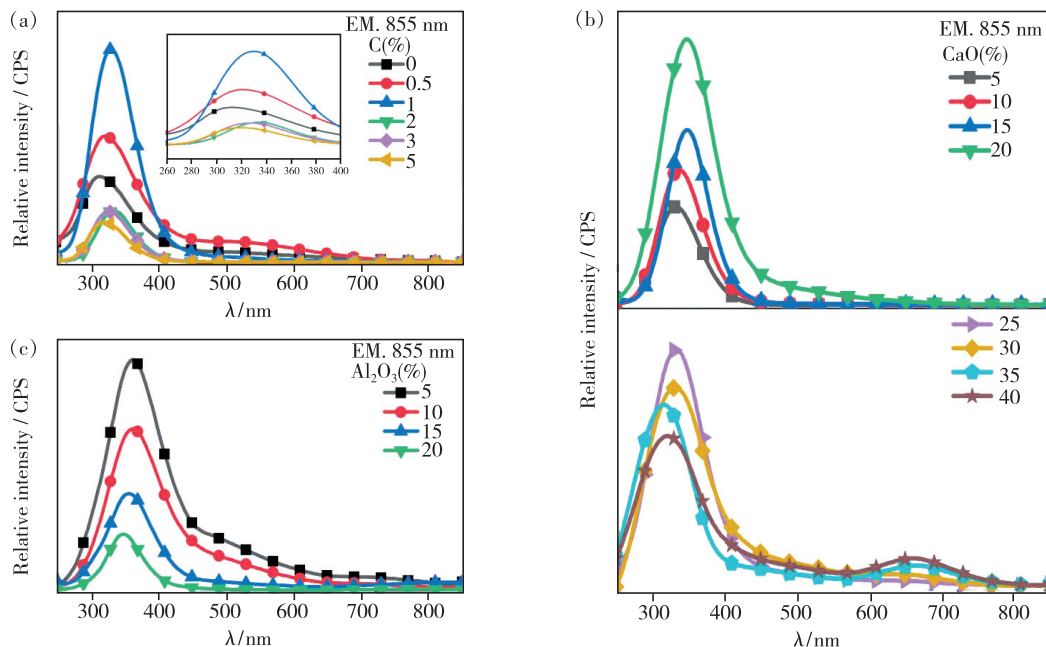


图 2 在 855 nm 监测下,碲掺杂锗酸盐玻璃的激发光谱。(a) GACaTC-xC(插图为局部放大图);(b) GACaTC-yCa;(c) GACaTC-zAl。

Fig. 2 Excitation spectra monitored at 855 nm of Te-doped germanate glass. (a) GACaTC-xC(The illustration is a partial enlarged view). (b) GACaTC-yCa. (c) GACaTC-zAl.

激发峰强度随着 Al_2O_3 的增加而不断减弱,激发峰蓝移。

如图 3(a) 所示,所有样品在 462, 522, 820, 922 cm^{-1} 附近出现了拉曼峰,前两个拉曼峰归属为 GeO_4 六元环和 GeO_4 四或三元环中 Ge—O—Ge 键的对称伸缩振动,后两个拉曼峰归属为 Ge—O^- 不对称和对称拉伸振动^[27,31-32]。随着 C 含量增加,4 个拉曼峰并没有产生明显的变化,说明碳仅作为还原剂提供还原的熔制气氛,不影响玻璃结构。随着 CaO 含量增加,439 cm^{-1} 处的峰逐渐减弱并且向高波数区移动,522 cm^{-1} 逐渐增强,最终两处峰合并为一处峰位于 526 cm^{-1} 。这表明 CaO 增加促进 GeO_4 六元环逐渐断开并且形成 GeO_4 四或三元环。此外,861 cm^{-1} 和 973 cm^{-1}

(归属为 Ge—O—Ge 不对称和对称伸缩振动)两处峰均随着 CaO 含量增加而增强,并且都向低波数区移动,最终合并为一处峰位于 822 cm^{-1} (归因于 Ge—O^- 的不对称伸缩振动)。这表明随着 CaO 的加入,玻璃网络已经解聚,网络拓扑笼尺寸减小。增加 Al_2O_3 含量,518 cm^{-1} 拉曼峰(归属于 GeO_4 三或四元环中 Ge—O—Ge 键的对称伸缩振动)减弱,而 484 cm^{-1} 拉曼峰(归属于 GeO_4 六元环中 Ge—O—Ge 键的对称伸缩振动)增强^[27,32]。这表明大量 Al_2O_3 加入导致拓扑笼体积变大。

基于以上结果,我们可以得出碲掺杂钙-铝-锗酸盐玻璃中近红外发光性能调控机理。首先,添加碳作为还原剂创造还原的熔融气氛,将原料 TeO_2 还原成碲原子。 GeO_4 六元环作为拓扑笼将

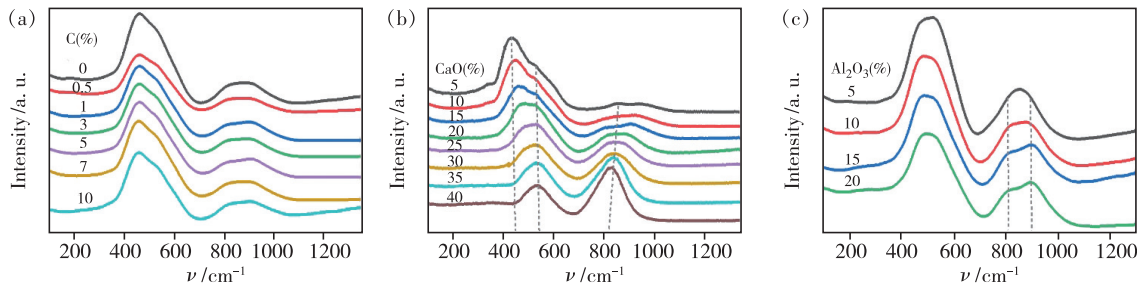


图 3 碲掺杂锗酸盐玻璃的拉曼光谱。(a) GACaTC-xC;(b) GACaTC-yCa;(c) GACaTC-zAl。

Fig. 3 Raman spectra of Te-doped germanate glass. (a) GACaTC-xC. (b) GACaTC-yCa. (c) GACaTC-zAl.

碲原子聚集形成发光中心 $C_1\text{-Te}_5$, 实现和增强 1 160 nm 附近碲近红外宽带发光。当 CaO 含量增加, GeO_4 六元环转化为较小的 GeO_4 三元或四元环, 从而提供较小的拓扑笼, 这促进了较大尺寸的碲团簇 ($C_1\text{-Te}_5$) 向 $D_{2h}\text{-Te}_4$ 转化, 导致发光峰位蓝移。 Al_2O_3 的引入导致拓扑笼体积增大, 可能不利于碲团簇彼此隔离, 从而增强了这些团簇之间的相互作用, 提高了非辐射跃迁, 导致发光急剧减弱^[31]。因此, 通过合理设计玻璃周围局域环境 (氧化还原气氛或网络拓扑结构), 稳定特定的碲团簇发光中心, 从而实现碲团簇高效且可调谐发光。

为了进一步研究调控碲近红外发光机理, 探索了不同 TeO_2 含量对碲掺杂钙-铝-锗酸盐玻璃发光性能及结构的影响 (如图 4 所示)。随着 TeO_2 含量增加, 发光先增强后减弱, 最强发光 TeO_2

含量 0.1%, 发光峰位红移 (如图 4(a) 所示); 激发峰强度变化与发光强度变化趋势相同, 激发峰位蓝移 (如图 4(b) 所示)。从图 4(c) 的拉曼图可以看出, 随着 TeO_2 含量增加, 高波数段拉曼峰基本保持不变, 说明 TeO_2 含量对玻璃网络结构影响较小。当 TeO_2 含量从 1% 增加到 3% 时, 126 cm^{-1} 、 142 cm^{-1} 两个新的拉曼峰 (归属于碲纳米颗粒) 出现。这表明随着 TeO_2 含量碲团簇增加并聚集形成碲纳米颗粒^[27]。团簇含量增加和纳米颗粒的出现导致碲团簇之间相互作用增加, 增强了非辐射跃迁使发光减弱, 自吸收作用使峰位红移^[27,31]。同时这种团簇含量增加, 导致激发峰蓝移。结合 Al_2O_3 浓度增加, 玻璃中拓扑笼体积变大不利于碲团簇彼此隔离, 从而增强了这些团簇之间的相互作用, 导致激发峰蓝移, 推测激发峰位的蓝移与团簇之间相互作用增强相关。

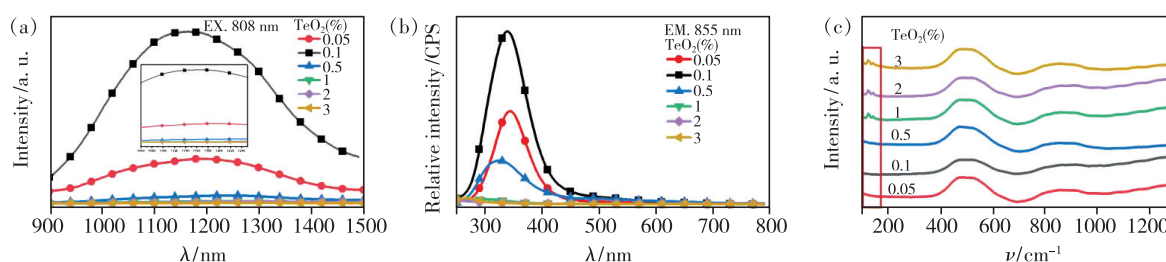


图 4 不同 TeO_2 含量样品的发光光谱(a)、在 855 nm 监测下的激发光谱(b)、拉曼光谱(c)。

Fig. 4 Emission spectra(a), excitation spectra monitored at 855 nm(b), Raman spectra(c) of Te-doped germanate glass with various TeO_2 contents GACaTC-*w*T.

4 结 论

本文选择钙-铝-锗酸盐玻璃作为基质材料, 碲作为掺杂剂, 研究其微观结构及发光性能。首先在碳还原条件下熔制碲掺杂锗酸盐玻璃样品, 促进更多原料 TeO_2 还原成碲原子并聚集形成碲团簇发光中心, 以增强其发光性能。通过改变 CaO、 Al_2O_3 的含量, 调控玻璃中拓扑笼的构型和大小, 稳定特定碲团簇发光中心, 同时研究 TeO_2 含量的最佳掺杂浓度, 实现了碲团簇宽

带近红外发光的增强和可调谐, 并揭示了碲掺杂玻璃近红外发光性能调控机理。为未来在理想波段的高效可调谐发光材料的设计提供了重要参考, 奠定了碲掺杂锗酸盐激光玻璃在光纤通信 (特别是在高容量传输通信)、成像和遥感领域实际应用的基础。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210337>。

参 考 文 献:

- [1] DRAGIC P, HAWKINS T, FOY P, *et al.* Sapphire-derived all-glass optical fibres [J]. *Nat. Photonics*, 2012, 6(9): 627-633.
- [2] FERMANN M E, HARTL I. Ultrafast fibre lasers [J]. *Nat. Photonics*, 2013, 7(11): 868-874.
- [3] DIANOV E M, SEMJONOV S L, BUFETOV I A. New generation of optical fibres [J]. *Quantum Electron.*, 2016, 46(1):

- 1-10.
- [4] BUFETOV I A, DIANOV E M. Bi-doped fiber lasers [J]. *Laser Phys. Lett.*, 2009, 6(7):487-504.
 - [5] MAZURAK Z, BODYŁ S, LISIECKI R, *et al.* Optical properties of Pr^{3+} , Sm^{3+} and Er^{3+} doped P_2O_5 -CaO-SrO-BaO phosphate glass [J]. *Opt. Mater.*, 2010, 32(4):547-553.
 - [6] XUE T F, ZHANG L Y, HU J J, *et al.* Thermal and spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped novel fluorogallate glass [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 47:24-29.
 - [7] CHEN W P, HU F F, WEI R F, *et al.* Optical thermometry based on up-conversion luminescence of Tm^{3+} doped transparent Sr_2YF_7 glass ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2017, 192:303-309.
 - [8] QIAO X S, FAN X P, WANG M Q, *et al.* Up-conversion luminescence and near infrared luminescence of Er^{3+} in transparent oxyfluoride glass-ceramics [J]. *Opt. Mater.*, 2004, 27(3):597-603.
 - [9] CHEN D Q. Near-infrared long-lasting phosphorescence in transparent glass ceramics embedding Cr^{3+} -doped LiGa_5O_8 nanocrystals [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, 34(15):4069-4075.
 - [10] SUZUKI T, ARAI Y, OHISHI Y. Quantum efficiencies of near-infrared emission from Ni^{2+} -doped glass-ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(4):603-609.
 - [11] ZHANG J, HAN L H, GUAN Z X, *et al.* Electronic and luminescence characteristics of interstitial Bi^0 atom in bismuth-doped silica optical fiber [J]. *J. Lumin.*, 2019, 207:346-350.
 - [12] 张慧敏, 丛妍, 佟尧, 等. 八面体结构纳米 $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}$ 的合成及发光性质 [J]. 发光学报, 2020, 41(4):386-391.
ZHANG H M, CONG Y, TONG Y, *et al.* Preparation and luminescence properties of octahedral $\text{CeO}_2:\text{Er}^{3+}$ nanophosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(4):386-391. (in Chinese)
 - [13] 蔡吉泽, 庞然, 于湛, 等. 近红外发光材料 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$ 的制备及发光性质 [J]. 发光学报, 2019, 40(12):1505-1513.
CAI J Z, PANG R, YU Z, *et al.* Preparation and luminescence properties of near infrared luminescent material $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(12):1505-1513. (in Chinese)
 - [14] KANG S L, QIAO T, HUANG X J, *et al.* Enhanced CW lasing and Q-switched pulse generation enabled by Tm^{3+} -doped glass ceramic fibers [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 9(3):2001774-1-8.
 - [15] ZHAO Y Q, WONDRAKZEK L, MERMET A, *et al.* Homogeneity of bismuth-distribution in bismuth-doped alkali germanate laser glasses towards superbroad fiber amplifiers [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(9):12423-12433.
 - [16] YU Y Z, FANG Z J, MA C S, *et al.* Mesoscale engineering of photonic glass for tunable luminescence [J]. *NPG Asia Mater.*, 2016, 8(10):e318-1-10.
 - [17] CHEN J J, SHI Z, ZHOU S F, *et al.* Local chemistry engineering in doped photonic glass for optical pulse generation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(6):1801413-1-11.
 - [18] ZHOU S F, JIANG N, DONG H F, *et al.* Size-induced crystal field parameter change and tunable infrared luminescence in Ni^{2+} -doped high-gallium nanocrystals embedded glass ceramics [J]. *Nanotechnology*, 2007, 19(1):015702-1-6.
 - [19] ROMANOV A N, HAULA E V, SHASHKIN D P, *et al.* On the origin of near-IR luminescence in SiO_2 glass with bismuth as the single dopant. Formation of the photoluminescent univalent bismuth silanolate by SiO_2 surface modification [J]. *J. Lumin.*, 2017, 183:233-237.
 - [20] XIONG P X, LI Y Y, PENG M Y, *et al.* Recent advances in super broad infrared luminescence bismuth-doped crystals [J]. *iScience*, 2020, 23(10):101578-1-26.
 - [21] 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]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(10):1624-1634.
 - [22] PUNPAI P, MORIMOTO S, KHONTHON S, *et al.* Effect of carbon addition and TeO_2 concentration on NIR luminescent characteristics of TeO_2 -doped soda-lime-silicate glasses [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354(52-54):5529-5532.
 - [23] 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(1340):259-263.
 - [24] SUN H T, SAKKA Y, SHIRAHATA N, *et al.* Near-infrared photoluminescence from molecular crystals containing tellurium [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(47):24792-24797.
 - [25] TAN L L, MAURO J C, XU S H, *et al.* Unusual thermal response of tellurium near-infrared luminescence in phosphate laser

- glass [J]. *Opt. Lett.*, 2018,43(19):4823-4826.
- [26] WANG Q M, LIN Y M, LIU K G. Role of anions associated with the formation and properties of silver clusters [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2015,48(6):1570-1579.
- [27] 谭林玲. 超宽带光放大用新型碲团簇掺杂激光玻璃设计、制备及其发光性能研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2020.
- TAN L L. *Design, Fabrication and Optical Properties of Novel Tellurium Cluster Doped Laser Glass for Ultra-broadband Optical Amplification* [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020. (in Chinese)
- [28] BECK J. Rings, cages and chains—The rich structural chemistry of the polycations of the chalcogens [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1997,163:55-70.
- [29] 张坚, 张宇鸿, 刘建宏. 环状碲团簇 Te_n ($n = 3 \sim 12$) 拉曼光谱的密度泛函理论研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2016,33(4):621-626.
- ZHANG J, ZHANG Y H, LIU J H. DFT study on Raman spectra of cyclic tellurium clusters Te_n ($n = 3 - 12$) [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2016,33(4):621-626. (in Chinese)
- [30] TAN L L, HUANG L, HE C C, *et al.* Tailoring cluster configurations enables tunable broad-band luminescence in glass [J]. *Chem. Mater.*, 2020,32(19):8653-8661.
- [31] ZHAO Y Q, PENG M Y, MERMET A, *et al.* Precise frequency shift of NIR luminescence from bismuth-doped Ta_2O_5 - GeO_2 glass via composition modulation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014,2(37):7830-7835.
- [32] MARKGRAF S A, SHARMA S K, BHALLA A S. Raman study of fersnoite-type materials: polarized single crystal, crystalline powders, and glasses [J]. *J. Mater. Res.*, 1993,8(3):635-648.



周港杰(1998-),男,浙江绍兴人,硕士研究生,2020年于宁波工程学院获得学士学位,主要从事飞秒激光诱导玻璃析出晶体及其光学性能方面的研究。

E-mail: zgj2817@163.com



林常规(1984-),男,浙江温州人,博士,研究员,2010年于武汉理工大学获得博士学位,主要从事特种玻璃材料光功能开发及其器件化(包括玻璃晶化机理、光功能玻璃陶瓷材料、红外玻璃材料、基于硫系玻璃的红外光学系统等)的研究。

E-mail: linchanggui@nbu.edu.cn



谭林玲(1991-),女,陕西安康人,博士,讲师,2020年于华南理工大学获得博士学位,主要从事新型超宽带激光玻璃及光纤激光的研究。

E-mail: tanlinling@nbu.edu.cn