

文章编号: 1000-7032(2023)05-0889-09

## 掺铥锗酸盐激光玻璃光谱特性定量计算与预测

贾延琪, 董双丽, 肖永宝\*

(华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东省光纤激光材料与应用技术重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 掺稀土激光玻璃是光纤激光器的核心工作介质, 如何定量计算预测激光玻璃的光学光谱特性是加快高性能激光玻璃研发的挑战之一。本文以掺铥( $Tm^{3+}$ )二元锗酸盐激光玻璃为例, 将相图中的“一致熔融化合物”视为玻璃的组成/结构“基元”, 基于掺 $Tm^{3+}$ 基元玻璃的物理和光谱性质的实验值利用杠杆规则计算预测了锗酸盐激光玻璃相应的性质, 如密度、折射率、有效线宽、吸收/发射截面、辐射寿命、增益带宽等。结果表明, 物理性质和光谱特性的预测值与实验值吻合度较高, 预测误差绝对值分别小于4.61%和9.66%。此外, 该方法能够准确预测掺 $Tm^{3+}$ 锗酸盐激光玻璃的物理性质和光谱特性随组分的变化趋势, 包括线性规律和“锗反常”现象, 有助于解析激光玻璃组成-结构-性质的内在关联。本研究有望为激光玻璃的性质预测和成分设计提供指导。

**关键词:** 激光玻璃; 光谱特性; 定量预测; 相图模型

中图分类号: TQ171.7; TN244 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220415

## Quantitative Calculation and Prediction of Spectroscopic Properties of Thulium-doped Germanate Laser Glass

JIA Yanqi, DONG Shuangli, XIAO Yongbao\*

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

\* Corresponding Author, E-mail: msxiaoyongbao@mail.scut.edu.cn

**Abstract:** Rare-earth-doped laser glass is the key medium of fiber lasers. However, how to predict the spectroscopic properties quantitatively remains a challenge to accelerate the development of high-performance laser glass. Here we regard the nearest-neighboring congruently melting compound (CMC) as the component and structural “motif” of glass based on the phase diagram model and apply it to the  $Tm^{3+}$ -doped binary germanate laser glass systems. The experimental properties of  $Tm^{3+}$ -doped glassy CMCs are utilized to calculate and predict the physical and spectroscopic properties, such as density, refractive index, effective linewidth, absorption/emission cross-sections, radiation lifetime, etc., of germanate laser glass by utilizing the leverage rule. The results illustrate that the predicted physical and spectroscopic properties are in good agreement with the experimental values, with the maximum absolute errors of less than 4.61% and 9.66%, respectively. Moreover, the phase diagram approach can capture the trends of physical and spectroscopic properties as a function of composition, including the linearly or germanate-anomaly compositional dependence, which provides an opportunity to decipher the composition-structure-property relationships of laser glass. This study is expected to shed light on the property prediction and composition design of laser glass.

**Key words:** laser glass; spectroscopic properties; quantitative prediction; phase diagram model

收稿日期: 2022-12-14; 修订日期: 2023-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(52130201, 52172003)

Supported by National Natural Science Foundation of China (52130201, 52172003)

## 1 引 言

2  $\mu\text{m}$  波段光纤激光位于“人眼安全”波段和大气传输窗口,并且集成度高、便于维护,在激光雷达、遥感探测和激光医疗等领域具有重要应用价值<sup>[1-3]</sup>。基于掺稀土激光玻璃制备的有源光纤是 2  $\mu\text{m}$  光纤激光器的核心工作介质,激光玻璃的光学光谱特性对激光器的性能有重要影响。其中,  $\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  能级跃迁的发射波长位于 2  $\mu\text{m}$  附近,是实现该波段激光的主要激活离子之一。锆酸盐玻璃具有红外透过范围宽( $\sim 6 \mu\text{m}$ )、最大声子能量较低( $\sim 850 \text{cm}^{-1}$ )、稀土掺杂浓度较高(比常用的石英玻璃光纤高 1~2 个数量级)等特点,被认为是实现  $\text{Tm}^{3+}$  离子 2  $\mu\text{m}$  波段激光输出的重要基质材料<sup>[4]</sup>。因此,探索光谱特性优异的掺  $\text{Tm}^{3+}$  锆酸盐激光玻璃具有重要意义。

探索新型激光玻璃仍主要依赖“试错法”,存在实验量大、效率较低、缺乏理论指导等缺点,制约了激光玻璃和光纤器件的发展<sup>[5]</sup>。解析激光玻璃组分-结构-性质关系、发展性质(特别是光学光谱特性)计算预测方法是激光玻璃研究的挑战之一。目前光谱性质的预测模型有:(1)直接加和法,美国利弗莫尔实验室<sup>[6]</sup>根据大量实验数据通过拟合得到玻璃成分与各种性质的线性加和公式,涉及的光谱性质包括有效线宽、理论辐射寿命、荧光寿命和发射截面;(2)数理统计模拟,上海光机所<sup>[7-9]</sup>利用数理统计模型,通过测试红外、拉曼和核磁共振谱获取玻璃结构信息,建立成分-结构-性质关系,涉及的光谱性质包括发射截面、Stark 分裂、荧光寿命和有效线宽;(3)机器学习,该方法主要集中于对 Judd-Ofelt 强度参量的预测。Konstantinidis 等<sup>[10]</sup>运用支持向量机回归,结合稀疏主成分分析,预测了掺  $\text{Er}^{3+}$  碲酸盐玻璃的 Judd-Ofelt 强度参量; Alhussan<sup>[11]</sup>运用人工神经网络预测了  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂铅硼硅玻璃的 Judd-Ofelt 强度参量; Abderrahmane<sup>[12]</sup>运用贝叶斯推断与多层感知器模型预测了掺  $\text{Er}^{3+}$  碲酸盐玻璃体系的 Judd-Ofelt 强度参量。上述方法存在实验量较大、玻璃结构理论基础较薄弱等不足,有待进一步发展。近年来,本实验室提出了玻璃结构的相图模型,不但能够准确计算预测硅酸盐、碲酸盐、锆酸盐等玻璃的结构和物理性质,而且有望实现对掺稀土激光玻璃光谱特性的预测<sup>[13-15]</sup>。由相图模型可知,玻璃是熔

体过冷的产物,相图中的非一致熔融合合物在高温时已经分解,只有一致熔融合合物(Congruently melting compound, CMC)类结构才能存在于玻璃中<sup>[16]</sup>。因此,可以将一致熔融合合物视为玻璃组成和结构的基元,玻璃的结构和性质通过相图中最邻近一致熔融合合物同成分玻璃的结构和性质根据杠杆规则计算得到。

本文以掺  $\text{Tm}^{3+}$  二元锆酸盐玻璃为例(包括  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{GeO}_2$  和  $\text{BaO}-\text{GeO}_2$  体系,分别记作 NG、KG、CG 和 BG),利用玻璃结构相图模型预测其物理和光学光谱特性,包括密度( $\rho$ )、折射率( $n$ )、1 810 nm 荧光有效线宽( $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ )、吸收截面( $\sigma_a$ )、发射截面( $\sigma_e$ )、辐射跃迁寿命( $\tau_{\text{rad}}$ )、增益带宽( $\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$ )、Judd-Ofelt 强度参量。通过对比预测值与实验值验证了计算方法的准确性,并且分析了性质随成分的变化规律。本文的预测方法突破了以往利用氧化物性质通过线性方程计算难以预测激光玻璃光谱性质的局限性,研究结果有望为新型激光玻璃的探索提供指导。

## 2 预测方法与实验

### 2.1 预测方法

玻璃结构相图模型认为<sup>[16]</sup>玻璃的结构是相图中最邻近一致熔融合合物(玻璃基元)的结构的混合。激光玻璃中稀土离子通常均匀分布于玻璃基质中,即各基元组分中,因而激光玻璃的光谱性质有望通过掺稀土基元同成分玻璃的光谱性质依据杠杆规则计算得到。

以图 1 为例,物质 Y 和 Z 为一致熔融合合物,化合物 N 为非一致熔融合合物。计算组成点 X 的性质  $P(X)$  时,应选取最邻近的两个一致熔融合合物 Y 和 Z 作为计算基元,不能选取在高温状态已经分解的非一致熔融合合物 N。首先通过实验合成与化合物 Y 和 Z 组分相同的玻璃,然后测试获得其性质  $P(Y)$  和  $P(Z)$ ,随后计算 X 中 Y 和 Z 的含量(摩尔分数)  $L_Y$  和  $L_Z$ ,最后运用杠杆规则计算 X 的性质  $P(X)$ :

$$P(X) = P(Y) \times L_Y + P(Z) \times L_Z, \quad (1)$$

当某个一致熔融合合物成分因实验条件等因素无法制备测试用玻璃样品时,其性质不能通过实验得到,此时可以采用逆向算法获得基元性质。假设  $P(Y)$  不能通过实验获得,则可以利用与 Y 邻近且能通过实验获得性质数据的组成点 X 与一致熔融合合物 Z 的同成分玻璃的性质 ( $P(X)$  和

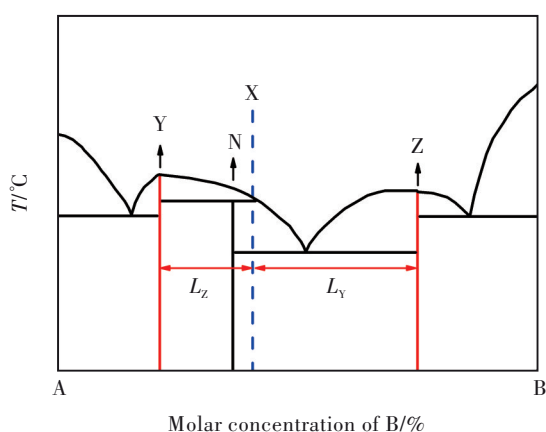


图1 含有一致熔化合物和非一致熔化合物的二元体系示意图

Fig.1 Schematic diagram of the binary system containing congruently melting compounds and non-congruently melting compounds

$P(Z)$ 计算得到,将 $P(X)$ 和 $P(Z)$ 代入公式(1)求解得到 $P(Y)$ :

$$P(Y) = (P(X) - P(Z) \times L_z) / L_y, \quad (2)$$

进一步利用 $P(Y)$ 和 $P(Z)$ 通过公式(1)计算Y和Z之间组分点的性质。

## 2.2 实验

### 2.2.1 样品制备

采用熔融-淬火法制备 $Tm^{3+}$ 掺杂NG、KG、CG和BG玻璃,原料分别为 $GeO_2$ (99.999%,云南临沧鑫源锗业有限公司)、 $Na_2CO_3$ (99.95%, Aladdin)、 $K_2CO_3$ (99.95%, Aladdin)、 $CaCO_3$ (AR, Aladdin)、 $BaCO_3$ (99.95%, Aladdin)和 $Tm_2O_3$ (99.99%, Macklin)。玻璃样品按如下步骤制备:根据配比准确称取配合料10g,在玛瑙研钵中混合均匀并转移至刚玉坩埚(加盖),熔制和退火条件如表1所示,最后随炉(平均降温速率约 $10\text{ }^\circ\text{C/h}$ )冷却至室温。将退火样品打磨、抛光至约2mm厚以备测试。

表1 玻璃样品制备条件

Tab.1 The preparation conditions of the glass

玻璃体系	熔制温度/ $^\circ\text{C}$	熔制时间/min	退火温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/h
$Na_2O-GeO_2$	1400	30	400	2
$K_2O-GeO_2$	1400	30	400	2
$CaO-GeO_2$	1500	30	400	2
$BaO-GeO_2$	1500	30	400	2

### 2.2.2 样品表征

玻璃密度根据阿基米德原理测定,以蒸馏水为浸没液,测试误差为 $\pm 0.005\text{ g/cm}^3$ 。折射率通过

Metricon Model 2010/M型棱镜耦合仪(Metricon corporation,美国)测试,测试误差为 $\pm 0.0005$ ,测试光波长为633nm,由仪器内置的连续型氦-氖激光器发射(Metricon corporation,美国)。吸收光谱采用Perkin-Elmer Lambda 900型紫外/可见/近红外双光束分光光度计(Waltham,美国)测试,分辨率为1nm。荧光光谱通过Omni 5015i型光谱仪(Zolix,中国)测试,激发光源为808nm LD,型号为LE-LS-808-5000TFC(理欧光电科技有限公司,中国),探测器型号为DInSb5-De02(Zolix,中国)。

## 3 结果与讨论

依据 $Na_2O-GeO_2$ <sup>[17]</sup>、 $K_2O-GeO_2$ <sup>[18]</sup>、 $CaO-GeO_2$ <sup>[19]</sup>和 $BaO-GeO_2$ <sup>[20]</sup>二元相图确定各玻璃体系形成区<sup>[21-23]</sup>附近的二元一致熔化合物(玻璃组成/结构基元),包括 $GeO_2$ 、 $Na_2O \cdot 9GeO_2$ 、 $Na_2O \cdot 2GeO_2$ 、 $K_2O \cdot 8GeO_2$ 、 $K_2O \cdot 4GeO_2$ 、 $K_2O \cdot GeO_2$ 、 $CaO \cdot 4GeO_2$ 、 $CaO \cdot 2GeO_2$ 、 $CaO \cdot GeO_2$ 、 $BaO \cdot 4GeO_2$ 和 $BaO \cdot GeO_2$ ,组分位置如图2红线所示,分别记作A~K。相应掺 $Tm^{3+}$ 基元玻璃( $A_g \sim K_g$ )的名义组成如表2所示。首先,通过实验获得样品 $A_g \sim K_g$ 的光学光谱性质。其次,基于玻璃结构相图模型利用样品 $A_g \sim K_g$ 的实验数据计算预测了相应二元锗酸盐体系玻璃形成区范围内代表性玻璃组分(非 $A_g \sim K_g$ ,记作预测组)的光学光谱性质。最后制备与上述预测组成成分相同的样品获得实测光谱性质,与预测结果做对比以验证预测结果的准确性。值得一提的是, Judd-Ofelt理论本身存在一定误差,通过最小二乘法拟合理论振子强度和实验振子强度时可能引入系统误差;通常,选用的实验吸收峰(用于计算实验振子强度)越多,引入的系统误差越小。玻璃结构相图模型的计算误差主要包括:(1)一致熔化合物同成分玻璃的性质可能因制备条件、测试等引入误差,导致计算结果存在误差;(2)当一致熔化合物同成分玻璃的性质无法测量得到时,采用逆向计算可能会引入一定的误差。通过杠杆原理计算预测性质本身引入误差的可能性较小。本研究的实验值和预测值均涉及Judd-Ofelt理论计算,因而预测结果与实验结果之间的相对误差(记作 $\delta$ )主要来自玻璃结构相图模型, $\delta$ 可用于衡量该方法的准确性。 $\delta$ 由性质计算值( $P_{Cal.}$ )和实验值( $P_{Exp.}$ )确定( $\delta = (P_{Cal.} - P_{Exp.}) \times 100\% / P_{Exp.}$ ),采用最大误差( $\delta_{max}$ )的绝对值(记作 $|\delta_{max}|$ )衡量预测结果的准确性。当 $|\delta_{max}| \leq 5\%$ ,认为预测结果准确;

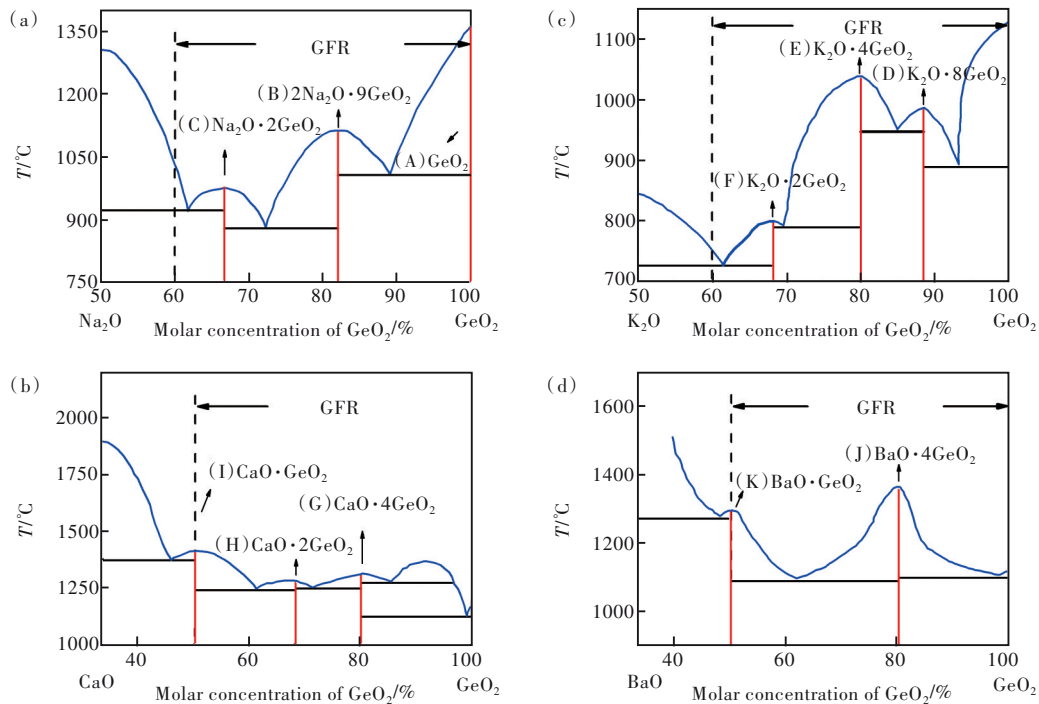


图2  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ <sup>[17]</sup> (a)、 $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ <sup>[18]</sup> (b)、 $\text{CaO}-\text{GeO}_2$ <sup>[19]</sup> (c) 和  $\text{BaO}-\text{GeO}_2$ <sup>[20]</sup> (d) 体系二元相图及对应的玻璃形成区 (Glass-forming region, GFR)。CMC 通过红色实线标注。

Fig.2 The phase diagrams along with the glass-forming regions (GFRs) of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ <sup>[17]</sup> (a),  $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ <sup>[18]</sup> (b),  $\text{CaO}-\text{GeO}_2$ <sup>[19]</sup> (c), and  $\text{BaO}-\text{GeO}_2$ <sup>[20]</sup> (d) binary systems. The CMCs are indicated by red solid lines.

表 2 掺  $\text{Tm}^{3+}$  一致熔融化合物同成分玻璃的成分、密度和折射率

Tab. 2 The composition, density and refractive index of the  $\text{Tm}^{3+}$ -doped glass with related CMC compositions

一致熔融化合物	玻璃组成(摩尔分数)/%	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$n@633\text{ nm}$
(A) $\text{GeO}_2$	(A <sub>g</sub> ) $99\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	3.942 <sup>a</sup>	1.6409 <sup>a</sup>
(B) $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{GeO}_2$	(B <sub>g</sub> ) $18\text{Na}_2\text{O}-81\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	4.027	1.6761
(C) $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{GeO}_2$	(C <sub>g</sub> ) $33\text{Na}_2\text{O}-66\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	3.581	1.6258
(D) $\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{GeO}_2$	(D <sub>g</sub> ) $11\text{K}_2\text{O}-88\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	3.923	1.6544
(E) $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{GeO}_2$	(E <sub>g</sub> ) $19.8\text{K}_2\text{O}-79.2\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	3.752	1.6350
(F) $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{GeO}_2$	(F <sub>g</sub> ) $33\text{K}_2\text{O}-66\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	3.334	1.5913 <sup>a</sup>
(G) $\text{CaO}\cdot 4\text{GeO}_2$	(G <sub>g</sub> ) $19.8\text{CaO}-79.2\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	3.840	1.6641
(H) $\text{CaO}\cdot 2\text{GeO}_2$	(H <sub>g</sub> ) $33\text{CaO}-66\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	3.814	1.6762
(I) $\text{CaO}\cdot \text{GeO}_2$	(I <sub>g</sub> ) $49.5\text{CaO}-49.5\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	3.755	1.6842
(J) $\text{BaO}\cdot 4\text{GeO}_2$	(J <sub>g</sub> ) $19.8\text{BaO}-79.2\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	4.286	1.6912
(K) $\text{BaO}\cdot \text{GeO}_2$	(K <sub>g</sub> ) $49.5\text{BaO}-49.5\text{GeO}_2-1\text{Tm}_2\text{O}_3$	4.680	1.7206

<sup>a</sup>数据由玻璃结构相图模型逆向计算得到。

$|\delta_{\text{max}}|$  介于 5%~10% 时, 则将预测结果描述为较准确;  $|\delta_{\text{max}}|$  超过 10% 时, 表明预测结果误差较大、准确度较低。

### 3.1 物理性质

表 2 列举了  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂一致熔融化合物同成分玻璃的密度和折射率。其中, 成分 A<sub>g</sub> 在本文实验条件下无法获得玻璃样品, 其物理性质由相图模型逆向计算得到。由于样品 F<sub>g</sub> 吸湿性较强难以抛光, 其折射率也由逆向计算得到。其余样品的

性质均通过实验测试获得。根据玻璃结构相图模型, 利用 A<sub>g</sub>~K<sub>g</sub> 的实验数据计算了预测组玻璃的密度与折射率 (见补充文件表 S1)。与实验值相比, NG、KG、CG 和 BG 体系密度的  $\delta_{\text{max}}$  分别为 -1.99%、2.19%、4.61% 和 4.44%, 折射率的  $\delta_{\text{max}}$  分别为 -0.80%、0.22%、-0.16% 和 1.39%。4 个体系密度和折射率预测值的  $|\delta_{\text{max}}|$  均小于 5%, 表明玻璃结构相图模型可以准确预测二元锆酸盐激光玻璃的密度和折射率。

图 3 给出了二元锗酸盐激光玻璃的密度和折射率随组分的变化规律, 具体数据见表 S1(补充文件)。NG、KG 和 CG 体系的密度和折射率表现出明显的锗反常现象, 即密度和折射率随碱金属或碱土金属含量增加呈先增大再减小的趋势, 分别在 15%、11% 和 25%(摩尔分数)的  $\text{GeO}_2$  含量附近达到极大值。预测值与本文实验值随组分变化趋势一致, 两者取得极大值对应的组分位置基本重合, 表明相图模型能够准确预测上述二元锗酸盐玻璃密度和折射率的锗反常现象。据报道<sup>[23-24]</sup>, NG、KG 和 CG 体系均存在锗反常点, 分别位于  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 15%(摩尔分数)、 $\text{K}_2\text{O}$  含量为 10%、 $\text{CaO}$  含量为 28% 附近。本文基于玻璃结构相图模型预测的 NG、KG、和 CG 体系的密度和折射率的锗反常点分别位于  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 15%、 $\text{K}_2\text{O}$  含量为 11%、 $\text{CaO}$  含量为 25% 附近。本文预测结果与文献报道结果较为吻合, 误差绝对值小于 10%, 表明本文预测方法较准确。对于 BG 体系而言, 密度和折射率的实验结果未出现明显的锗反常现象, 其整体变化趋势为随

BaO 含量增加而增大, 预测结果与实验结果一致。其中, 当 BaO 含量小于 30% 时, 预测误差小于 5%; 当 BaO 含量大于 30%(即位于  $\text{BaO} \cdot 4\text{GeO}_2$  和  $\text{BaO} \cdot \text{GeO}_2$  之间组成点)时, 预测误差增大。BG 体系预测结果误差较大的原因可能是该体系熔制温度较高导致成分挥发或成分不均匀, 影响了基元玻璃性质测试结果。锗反常现象主要是由加入碱金属氧化物后锗酸盐玻璃中会形成由锗氧四面体组成的三元环引起, 这种三元环具有更小的网络空隙使玻璃局部致密, 引起密度、折射率等物理性质的增加; 继续加入碱金属氧化物时三元环分解形成大量非桥氧, 引起玻璃密度、折射率等物理性质的下降<sup>[25]</sup>。但对于相对原子质量较大的元素(如 Ba), 添加量超过某一数值后, 会导致玻璃单位体积质量增大, 抵消锗酸盐三元环分解、结构解聚对玻璃性质的影响, 引起密度、折射率增加而不存在锗反常现象。这种现象在  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  体系中也存在<sup>[24]</sup>。总体而言, 玻璃结构相图模型能够准确预测二元锗酸盐激光玻璃的密度和折射率。

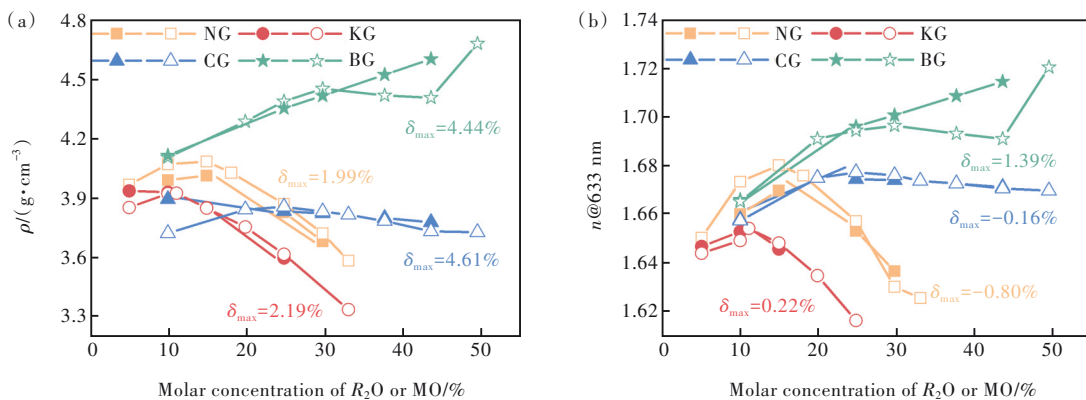


图 3 掺  $\text{Tm}^{3+}$  二元锗酸盐玻璃密度 (a) 和折射率 (b) 的计算值与实验值随组分变化趋势。实心符号代表计算值, 空心符号代表实验值。

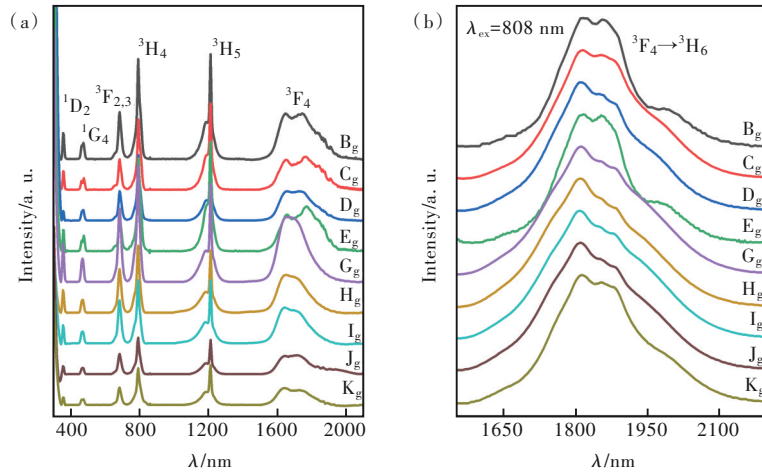
Fig.3 Composition dependence of calculated and experimental results of density (a) and refractive index (b) of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped binary germanate glass systems. The solid and hollow symbols represent the calculated and experimental values, respectively.

### 3.2 光谱性质

利用玻璃结构相图模型进一步预测了掺  $\text{Tm}^{3+}$  二元锗酸盐激光玻璃的光谱性质, 包括  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 、 $\sigma_a$ 、 $\sigma_e$ 、 $\tau_{\text{rad}}$ 、 $\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$  和 Judd-Ofelt 强度参量。图 4 展示了掺  $\text{Tm}^{3+}$  一致熔融化合物同成分玻璃  $\text{A}_g \sim \text{K}_g$  的吸收和发射光谱的测试结果, 利用 Judd-Ofelt 理论计算了  $\text{Tm}^{3+}$  离子 1 810 nm 波段的光谱性质, 计算方法详见文献 [15]。基元玻璃光谱性质计算结果汇总于表 3, 其中, 样品  $\text{A}_g$  和  $\text{F}_g$  的光谱性质由逆向法计算得到。

利用掺  $\text{Tm}^{3+}$  一致熔融化合物同成分玻璃的光

谱性质计算了  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂 NG、KG、CG 和 BG 激光玻璃(预测组)的光谱性质, 结果汇总于补充文件表 S2。其中, Judd-Ofelt 强度参数以数值较大的  $\Omega_2$  为代表进行讨论。与实验值相比(表 S2),  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 、 $\sigma_a$ 、 $\sigma_e$ 、 $\tau_{\text{rad}}$ 、 $\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$  和  $\Omega_2$  预测值的  $\delta_{\max}$  在 NG 体系中分别为 -3.44%、-8.09%、3.46%、9.06%、5.56%、-8.52%, 在 KG 体系中分别为 2.37%、8.60%、-4.62%、4.03%、-4.72%、9.14%, 在 CG 体系中分别为 2.61%、3.97%、-9.66%、9.27%、-8.60%、-8.76%, 在 BG 体系中分别为 -1.61%、6.90%、

图4 掺Tm<sup>3+</sup>一致熔融化合物同成分玻璃的吸收(a)和发射(b)光谱Fig.4 Absorption(a) and emission(b) spectra of Tm<sup>3+</sup>-doped glass with related CMC compositions表3 掺Tm<sup>3+</sup>一致熔融化合物同成分玻璃<sup>3</sup>F<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>跃迁(~1.8 μm)的光谱性质实验结果Tab.3 The experimental spectroscopic properties of the <sup>3</sup>F<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> transition(~1.8 μm) originated from Tm<sup>3+</sup>-doped glass with related CMC compositions

玻璃名称	$\Delta\lambda_{\text{eff}}/\text{nm}$	$\sigma_a/(10^{-20}\text{ cm}^2)$	$\sigma_e/(10^{-20}\text{ cm}^2)$	$\tau_{\text{rad}}/\mu\text{s}$	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}/(10^{-26}\text{ cm}^3)$	$\Omega_2/(10^{-20}\text{ cm}^2)$	$\Omega_4/(10^{-20}\text{ cm}^2)$	$\Omega_6/(10^{-20}\text{ cm}^2)$
A <sub>g</sub>	228.72 <sup>a</sup>	0.47 <sup>a</sup>	0.72 <sup>a</sup>	3 066 <sup>a</sup>	16.47 <sup>a</sup>	7.57 <sup>a</sup>	1.46 <sup>a</sup>	1.45 <sup>a</sup>
B <sub>g</sub>	222.09	0.26	0.49	4 677	10.88	5.68	0.48	0.71
C <sub>g</sub>	201.56	0.17	0.37	7 153	7.46	4.26	0.25	0.46
D <sub>g</sub>	226.16	0.34	0.57	4 062	12.89	7.35	0.03	1.04
E <sub>g</sub>	198.08	0.16	0.43	6 211	8.52	4.77	0.22	0.63
F <sub>g</sub>	178.81 <sup>a</sup>	0.12 <sup>a</sup>	0.46 <sup>a</sup>	6 838 <sup>a</sup>	8.17 <sup>a</sup>	4.74 <sup>a</sup>	0.11 <sup>a</sup>	0.87 <sup>a</sup>
G <sub>g</sub>	246.83	0.39	0.53	3 941	13.08	6.01	1.05	1.13
H <sub>g</sub>	248.55	0.33	0.44	4 565	10.94	5.05	0.88	1.00
I <sub>g</sub>	249.64	0.30	0.40	5 063	9.99	4.64	0.63	0.98
J <sub>g</sub>	242.59	0.32	0.53	3 860	12.86	6.17	0.81	0.92
K <sub>g</sub>	246.96	0.27	0.38	5 082	9.38	4.20	0.13	0.66

<sup>a</sup>数据由玻璃结构相图模型逆向计算得到。

7.36%、-5.90%、8.56%、8.61%。结果表明,四种体系 $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ 的 $|\delta_{\text{max}}|$ 均小于5%,即能够通过相图模型准确预测;其他光谱性质如 $\sigma_a$ 、 $\sigma_e$ 、 $\tau_{\text{rad}}$ 、 $\Omega_2$ 的 $|\delta_{\text{max}}|$ 小于10%,即预测结果较准确。Judd-Ofelt理论本身存在10%~15%的计算误差<sup>[26-27]</sup>,可能是导致光谱性质预测结果误差较大的主要原因。总体而言,虽然光谱性质的影响因素较多、定量计算预测难度较大,但是本研究表明相图模型能够对锆酸盐激光玻璃的光谱性质实现较为准确的预测( $|\delta_{\text{max}}| < 10\%$ )。

图5给出了Tm<sup>3+</sup>掺杂NG、KG、CG和BG玻璃的有效线宽、辐射跃迁寿命、吸收截面和发射截面随组分变化趋势。上述光谱性质均随着碱金属(或碱土金属)氧化物的增加呈单调变化,没有出现锆反常现象。该结果可能与Judd-Ofelt强度参

数 $\Omega_i(i=2,4,6)$ 的变化趋势有关。

根据光谱学理论<sup>[26,28]</sup>,光谱支项(能级)表示为 $^{2S+1}L_J$ 。其中 $L$ 表示总轨道角量子数, $S$ 表示总自旋角量子数, $J$ 表示总角量子数。 $L$ 用S、P、D、F、G、H等表示,分别对应数值0,1,2,3,4,5等。根据Judd-Ofelt理论,电偶极跃迁需满足 $\Delta S=0$ , $\Delta L \leq 6$ , $\Delta J \leq 6$ 等选择定则;磁偶极跃迁需满足 $\Delta S=\Delta L=0$ , $\Delta J=0, \pm 1$ 等选择定则。对于Tm<sup>3+</sup>:<sup>3</sup>F<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>跃迁(~1.8 μm),<sup>3</sup>F<sub>4</sub>: $L=3, S=1, J=4$ ; <sup>3</sup>H<sub>6</sub>: $L=5, S=1, J=6$ 。其 $\Delta S=0, \Delta L=2, \Delta J=2$ ,满足电偶极跃迁选择定则,而不满足磁偶极跃迁选择定则。因此<sup>3</sup>F<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>跃迁仅包含电偶极跃迁,不包含磁偶极跃迁,即 $S_{\text{md}}$ 数值为0。

电偶极跃迁谱线强度表达式如下:

$$S_{\text{ed}} = \sum_{i=2,4,6} \Omega_i \left| \langle 4f^N(SL)J || U^{(i)} || 4f^N(S'L')J' \rangle \right|^2, \quad (3)$$

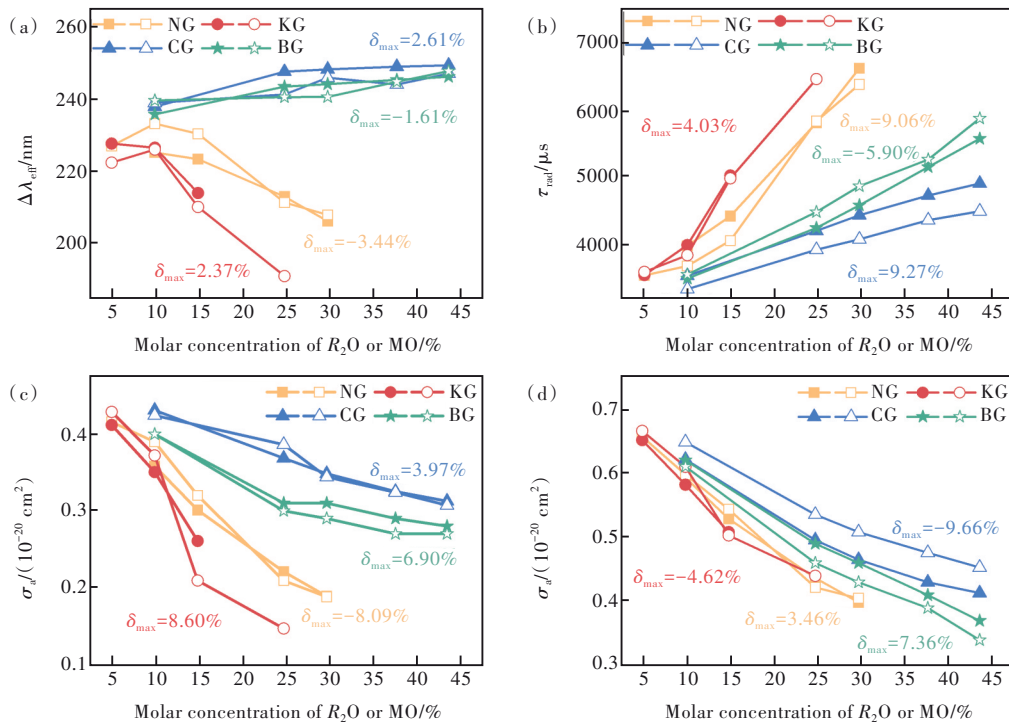


图 5 掺  $Tm^{3+}$  二元 NG、KG、CG 和 BG 玻璃的有效线宽(a)、辐射跃迁寿命(b)、吸收截面(c)、发射截面(d)的计算值与实验值随组分变化趋势。实心符号代表计算值,空心符号代表实验值。

Fig.5 Composition dependence of calculated and experimental results of the effective linewidth(a), radiative lifetime(b), absorption(c) and emission cross-sections(d) for  $Tm^{3+}$ -doped binary germanate glass systems. The solid and hollow symbols represent the calculated and experimental values, respectively.

对于本实验,  $\Omega_2$  的数值比  $\Omega_4$  和  $\Omega_6$  大 5 倍以上。查表<sup>[29]</sup>得到  $Tm^{3+}: {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁约化矩阵元的平方值分别为  $[U^{(2)}]^2=0.5589$ ,  $[U^{(4)}]^2=0.7462$ ,  $[U^{(6)}]^2=0.2574$ 。Judd-Ofelt 强度参量与对应约化矩阵元平方值的乘积如表 S3 所示。结果表明, 绝大部分  $\Omega_2$  与对应约化矩阵元平方值的乘积比  $\Omega_4$  和  $\Omega_6$  与对应约化矩阵元平方值的乘积大 5 倍以上, 表明  $\Omega_2$  对于  $Tm^{3+}: {}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  跃迁占据主导地位。

进一步通过公式(4)~(5)计算  $\tau_{rad}$ <sup>[26]</sup>:

$$A = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3 (2J+1)} \times \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right], \quad (4)$$

$$\tau_{rad} = \left\{ \sum_{S', L', J'} A [(S, L)J; (S', L')J'] \right\}^{-1}, \quad (5)$$

$e$  为电子质量,  $h$  为普朗克常数,  $n$  为折射率。由于约化矩阵元  $\|U\|$  基本不随基质变化而变化, 因此  $\tau_{rad}$  的变化趋势主要取决于  $\Omega_2$ , 且两者成反相关。发射截面( $\sigma_e$ )由公式(6)<sup>[15]</sup>计算得到:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 A}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}}, \quad (6)$$

其中  $A$  为自发辐射跃迁几率( $A=1/\tau_{rad}$ ),  $\sigma_e$  随碱金属或碱土金属含量增加而减小。 $\Omega_2$  随碱金属(或碱土

金属)氧化物含量增加而单调减小(见图 6)。据报道,  $\Omega_2$  与  $Tm^{3+}$  局域环境的配位场对称性和  $Tm-O$  键共价性密切相关。 $\Omega_2$  的值与配位场对称性成反相关, 与  $Tm-O$  键共价性成正相关<sup>[30]</sup>。稀土离子与氧形成的化学键的共价性可以用光学碱度衡量。光学碱度表示氧元素向探针离子提供电子的能力, 通常光学碱度越高, 共价性越弱<sup>[31]</sup>, 其计算公式如下<sup>[32]</sup>:

$$A = \sum_{i=1}^n x_i A_i, \quad (7)$$

其中,  $x_i$  和  $A_i$  分别表示玻璃中氧化物  $i$  的摩尔分数和理论光学碱度。已知  $A(GeO_2)=0.60$ ,  $A(Na_2O)=1.15$ ,  $(K_2O)=1.40$ ,  $A(CaO)=1.00$ ,  $A(BaO)=1.22$ <sup>[32]</sup>。

随着碱金属或碱土金属氧化物含量增加, 掺  $Tm^{3+}$  二元锗酸盐玻璃的光学碱度增大(图 6),  $\Omega_2$  值下降, 暗示  $Tm-O$  键共价性减弱。与  $\Omega_2$  随碱金属或碱土金属含量变化趋势一致, 即  $\sigma_e$  主要取决于  $\Omega_2$ 。吸收截面( $\sigma_a$ )通常与发射截面同步变化, 因此也表现为随碱金属或碱土金属含量增大而单调减小。在碱金属二元锗酸盐玻璃体系中, 有效线宽随光学碱度增加而减小, 在碱土金属体系中有有效线宽随光学碱度增加而略有增大, 该现象可能与碱土金属离子场强较大相关<sup>[31]</sup>。

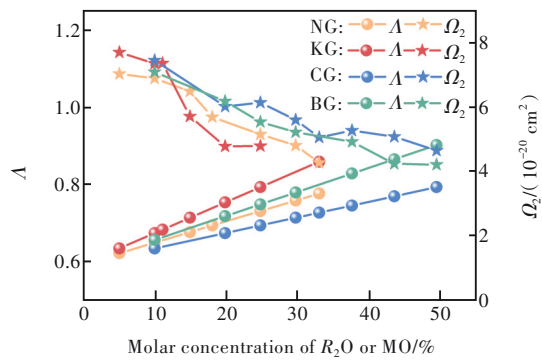


图 6 掺  $\text{Tm}^{3+}$  二元锗酸盐玻璃光学碱度和  $\Omega_2$  随碱金属和碱土金属氧化物含量的变化趋势

Fig.6 The optical basicity and  $\Omega_2$  of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped binary germanate glass as a function of alkali or alkaline-earth metal oxide content

## 4 结 论

本文以掺  $\text{Tm}^{3+}$  二元锗酸盐 ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-$

$\text{GeO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{GeO}_2$  和  $\text{BaO}-\text{GeO}_2$ ) 激光玻璃为例, 基于玻璃结构的相图模型定量计算预测并验证了这类玻璃的物理性质和光谱特性。结果表明, 四种体系的密度、折射率、有效线宽均可由相图模型准确预测 (误差绝对值  $< 5\%$ ), 吸收截面、发射截面、辐射寿命和 Judd-Ofelt 强度参数 ( $\Omega_2$ ) 预测结果较准确 (误差绝对值  $< 10\%$ )。此外, 该研究方法可以预测锗酸盐激光玻璃的物理性质和光谱特性随组分的变化趋势, 包括单调变化和“锗反常”现象。该研究有望为定量计算预测激光玻璃的光谱特性提供参考, 并加深对玻璃成分-结构-性质内在关联的理解。

本文补充文件和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.20220415>。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] GENG J H, JIANG S B. Fiber lasers: the 2  $\mu\text{m}$  market heats up [J]. *Opt. Photonics News*, 2014, 25(7): 34-41.
- [ 2 ] 尹朋伟, 李彦湖, 赵文凯, 等. 中红外稀土掺杂碲酸盐玻璃和光纤 [J]. *发光学报*, 2022, 43(11): 1705-1720.  
YIN P W, LI Y C, ZHAO W K, *et al.* Mid-IR rare earth doped tellurite glass and optical fiber [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(11): 1705-1720. (in Chinese)
- [ 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 ] TU L, TANG G W, QIAN Q, *et al.* Controllable structural tailoring for enhanced  $\sim 2 \mu\text{m}$  emission in heavily  $\text{Tm}^{3+}$ -doped germanate glasses [J]. *Opt. Lett.*, 2021, 46(2): 310-313.
- [ 5 ] 董国平, 万天择, 吴敏波, 等. 玻璃基因工程在激光玻璃等光功能玻璃领域的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(15): 1516002-1-15.  
DONG G P, WAN T Z, WU M B, *et al.* Recent applications of glass genetic engineering in laser glasses and other advanced optical glasses [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2022, 59(15): 1516002-1-15. (in Chinese)
- [ 6 ] WEBER M J. *Handbook of Optical Materials* [M]. Florida: CRC Press, 2002.
- [ 7 ] 张丽艳, 李洪, 胡丽丽, 等. 玻璃成分-结构-性质的“基因结构”模拟法 [J]. *无机材料学报*, 2019, 34(8): 885-892.  
ZHANG L Y, LI H, HU L L, *et al.* Structure modeling of genes in glass: composition-structure-property approach [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2019, 34(8): 885-892. (in Chinese)
- [ 8 ] ZHANG L Y, LI H, HU L L. Statistical structure analysis of  $\text{GeO}_2$  modified  $\text{Yb}^{3+}$ : phosphate glasses based on Raman and FTIR study [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 698: 103-113.
- [ 9 ] LIU W X, YAN S S, WANG Y J, *et al.* Composition-structure-property modeling for  $\text{Nd}^{3+}$  doped alkali-phosphate laser glass [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 102: 109778-1-8.
- [ 10 ] KONSTANTINIDIS M, LALLA E A, LOPEZ-REYES G, *et al.* Statistical learning for the estimation of Judd-Ofelt parameters: a case study of  $\text{Er}^{3+}$ : doped tellurite glasses [J]. *J. Lumin.*, 2021, 235: 118020-1-9.
- [ 11 ] ALHUSSAN A A, GAAFAR M S, ALHARBI M, *et al.* Prediction of the Judd-Ofelt parameters of  $\text{Dy}^{3+}$ -doped lead borosilicate using artificial neural network [J]. *Electronics*, 2022, 11(7): 1045-1-18.
- [ 12 ] ABDERRAHMANE B. *Judd-Ofelt Parameters: Bayesian Inference and Deep Learning Approach* [D]. Ouargla: University of KASDI Merbah-Ouargla, 2021.
- [ 13 ] ZHANG Q Y, ZHANG W J, WANG W C, *et al.* Calculation of physical properties of glass *via* the phase diagram approach [J]. *J. Non Cryst. Solids*, 2017, 457: 36-43.



- [14] DONG S L, JIA Y Q, XIAO Y B, *et al.* Predicting and optimizing the physical and spectroscopic properties of phosphate laser glasses using a phase diagram approach [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2023, 106: 4116-4127.
- [15] DONG S L, JIA Y Q, JI Y, *et al.* Quantitatively predicting the optical and spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup>-doped laser glasses [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2023, 106(2): 1001-1014.
- [16] JIANG Z H, ZHANG Q Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, 61: 144-215.
- [17] MURTHY M K, AGUAYO J. Studies in germanium oxide systems: II, phase equilibria in the system Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1964, 47(9): 444-447.
- [18] ZHANG W J, WANG W C, ZHANG Q Y, *et al.* New insights into the structure and physical properties of sodium and potassium germanate glass *via* the phase diagram approach [J]. *J. Non. Cryst. Solids*, 2017, 475: 108-115.
- [19] SHIRVINSKAYA A, GREBENSHCHIKOV R, TOROPOV N. Phase transitions in Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> [J]. *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater.*, 1966, 2: 332.
- [20] GUHA J P. Phase equilibria in the system BaO-GeO<sub>2</sub> [J]. *J. Mater. Sci.*, 1979, 14(7): 1744-1748.
- [21] PIPES R S, SHELBY J E. Formation and properties of soda lime germanate glasses [J]. *J. Non Cryst. Solids*, 2021, 553: 120506-1-8.
- [22] HUANG S J, XIAO Y B, LIU J L, *et al.* Nd<sup>3+</sup>-doped antimony germanate glass for 1.06 μm fiber lasers [J]. *J. Non. Cryst. Solids*, 2019, 518: 10-17.
- [23] ALDERMAN O L G, HANNON A C, FELLER S, *et al.* The germanate anomaly in alkaline earth germanate glasses [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(17): 9462-9479.
- [24] HENDERSON G S, WANG H M. Germanium coordination and the germanate anomaly [J]. *Eur. J. Mineral.*, 2002, 14(4): 733-744.
- [25] HENDERSON G S, FLEET M E. The structure of glasses along the Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> join [J]. *J. Non Cryst. Solids*, 1991, 134(3): 259-269.
- [26] 张庆礼, 何伟, 孙敦陆, 等. Judd-Ofelt 光谱分析理论 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005(03): 329-333.  
ZHANG Q L, HE W, SUN D L, *et al.* Judd-Ofelt spectral theory [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2005(03): 329-333. (in Chinese)
- [27] GOLDNER P. Accuracy of the Judd-Ofelt theory [J]. *Mol. Phys.*, 2003, 101(7): 903-908.
- [28] 尹民, 闻军, 段昌奎. 稀土离子激活发光材料中能级跃迁的选择定则 [J]. *发光学报*, 2011, 32(7): 643-649.  
YIN M, MIN J, DUAN C K. Transition selection rules of rare-earth in optical materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(7): 643-649. (in Chinese)
- [29] KAMINSKII A A. *Laser Crystals: Their Physics and Properties* [M]. Berlin: Springer, 1990.
- [30] 沈祥, 聂秋华, 徐铁峰, 等. Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>共掺碲钨酸盐玻璃的光谱性质和热稳定性的研究 [J]. *物理学报*, 2005, 54(5): 2379-2384.  
SHEN X, NIE Q H, XU T F, *et al.* Investigation of spectral properties and thermal stability of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tungsten-tellurite glasses [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2005, 54(5): 2379-2384. (in Chinese)
- [31] WANG R F, ZHOU D C, ZHAO Z Y, *et al.* Effect of optical basicity on broadband infrared fluorescence in erbium-doped germanate glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 513: 339-342.
- [32] DIMITROV V, KOMATSU T. Classification of simple oxides: a polarizability approach [J]. *J. Solid State Chem.*, 2002, 163(1): 100-112.



贾延琪(1997-),男,河南安阳人,硕士研究生,2020年于河南工业大学获得学士学位,主要从事激光玻璃与器件的研究。

E-mail: 202020120083@mail.scut.edu.cn



肖永宝(1993-),男,重庆人,博士,2022年于华南理工大学获得博士学位,主要从事激光玻璃与光纤及光纤激光器的研究。

E-mail: msxiaoyongbao@mail.scut.edu.cn