新型氟硫磷酸盐激光玻璃结构及性质研究

姬瑶, 王伟超*, 肖永宝, 叶诣琛, 张勤远*, 姜中宏

华南理工大学物理与光电学院, 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, 广州 510640

* E-mail: wangweichao@scut.edu.cn; qy Zhang@scut.edu.cn

收稿日期: 2021-03-23; 接受日期: 2021-05-11; 网络版发表日期: 2021-08-30

国家自然科学基金(批准号: 51802098)、国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院国家安全联合基金(NSAF)(编号: U1830203)和广东省珠江人才计划创新研究团队项目(编号: 2017BT01X137)资助

摘要 稀土掺杂氟硫磷酸盐玻璃具有光学光谱特性优异、热稳定性及化学稳定性高等特点, 有望成为新型激光玻璃及高增益有源光纤的候选材料。然而, 由于该玻璃体系具有复杂的混合阴离子结构, 因此成分变化对结构和性能的潜在贡献仍不清楚。本文表征了多种氟硫磷酸盐玻璃形成区、结构及 Nd^{3+} 掺杂光学光谱特性。结果表明, 氟硫磷酸盐玻璃不仅继承了氟磷酸盐玻璃高稀土离子溶解度、低折射率和声子态密度等优势, 混合多阴离子结构还有效提升了玻璃热稳定性、化学稳定性及光谱参数。本文制备的氟硫磷酸盐激光玻璃具有良好的成玻性能, 非线性折射率最低值为 1.2×10^{-13} esu, 抗析晶稳定性 ΔT 最高值为 181°C , 高化学稳定性($\text{DR}_{\min} = 0.7 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)和弹性模量($E_{\max} = 68.8 \text{ GPa}$)。 $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 发射截面最高值为 $3.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 有效线宽最高达 32.1 nm , 寿命最高值为 $372 \mu\text{s}$, 光谱品质因子与增益带宽分别达到 $1.2 \times 10^{-23} \text{ s cm}^2$ 和 $105.9 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$, 多项参数优于磷酸盐及氟磷酸盐激光玻璃, 有望应用于激光玻璃、光纤激光器与放大器等领域。

关键词 激光玻璃, 氟硫磷酸盐玻璃, 混合多阴离子玻璃, Nd^{3+}

1 引言

稀土掺杂激光玻璃在光纤通信、激光雷达、红外探测等领域具有广阔的应用前景。随着激光玻璃和光纤制备工艺与泵浦技术的发展, 激光输出功率日益提升, 相应地对玻璃基质提出了更高的要求, 如高稀土离子溶解度、高稳定性和低声子能量等^[1,2]。研究兼具高输出性能与高稳定性的新型激光玻璃仍是当前激光材料领域亟待解决的重要问题之一。

磷酸盐激光玻璃因稀土离子溶解度高、受激发射截面大、输出功率高、非线性折射率低、工艺性能较

易掌握等优点, 在高功率光纤激光器及放大器等领域备受青睐^[3,4]。将磷酸盐与氟化物共熔可得到氟磷酸盐玻璃, $[\text{PO}_4]$ 四面体的交联结构中引入 F^- 离子后, 玻璃结构聚合度、折射率与声子态密度降低, 激光损伤阈值和发光效率增大^[5,6]。氟磷酸盐玻璃一定程度上保留了氟化物良好的光谱特性, 较低的非线性折射率可以降低自聚焦和自损伤几率, 磷酸盐的引入又增强了其成玻性能、稀土离子溶解能力、机械强度和化学稳定性。同时氟化物对降低玻璃中的羟基含量和损耗具有重要意义^[6,7]。这些优点决定了氟磷酸盐玻璃在高功率超短脉冲激光器、上转换光纤激光器等技术领域有着

引用格式: 姬瑶, 王伟超, 肖永宝, 等. 新型氟硫磷酸盐激光玻璃结构及性质研究. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 1541–1554

Ji Y, Wang W C, Xiao Y B, et al. Structure and properties of new fluoro-sulfo-phosphate laser glasses (in Chinese). Sci Sin Tech, 2021, 51: 1541–1554, doi: 10.1360/SST-2021-0113

广阔的应用前景.

氟磷酸盐玻璃中的 $[\text{PO}_4]$ 和 $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_x]$ 混合链构成的低聚合度结构可容纳第三组分引入, 以此为基础有望进一步实现对氟磷酸盐玻璃的改性. 因此, 国内外不少学者开展了调控氟磷酸盐玻璃、探索新型激光玻璃基质的研究. Kumar等人^[8]尝试在氟磷酸盐玻璃中引入硼酸盐和硫酸盐, 实验结果表明后者可有效提升稀土离子的辐射跃迁参数, 受激发射截面达到当时商用激光玻璃的两倍以上. 与氟磷酸盐玻璃类似, 交联的 $[\text{PO}_4]$ 和 $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_x]$ 混合链构成了这种玻璃的基本骨架. 硫酸根作为离子性连接成分存在, 它与磷酸盐四面体 Q^0 基团(0表示磷酸根基团中桥氧数目为零)具有相似的结构和尺寸, 但电荷存在差异^[9,10]. 该混合多阴离子结构蕴含内在稳定性, 使高解聚度的氟硫酸盐玻璃仍具备优异的成玻性能、热稳定性与化学稳定性. 随后, 针对稀土掺杂氟硫酸盐玻璃的光谱特性研究表明, 硫酸盐的引入可增强辐射跃迁几率与发射截面等参数^[11~13]. 而电子顺磁共振(EPR)结果证实, 混合阴离子局域环境正是调控激活离子荧光行为的结构基础^[14,15]. 优异的光谱特性使氟硫酸盐玻璃有望成为新型激光玻璃的候选材料. 进一步地, 本课题组和德国耶拿大学Wondraczek课题组合作报道了氟硫酸盐/石英玻璃杂化光纤, 展现了氟硫酸盐玻璃应用于光纤器件的可行性^[16]. 但目前氟硫酸盐激光玻璃的报道较少, 由于该玻璃体系具有复杂的混合阴离子性质, 因此成分变化对结构和性能的潜在贡献仍不清楚. 此外, 较大的熔制挥发损失阻碍了氟硫酸盐玻璃的成分优化与应用, 如何揭示其潜在的成分-结构-性质内在关系仍是目前研究的重点和难点问题.

基于以上研究背景, 本文系统研究了 $\text{LiF-Li}_2\text{SO}_4\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$, $\text{NaF-Na}_2\text{SO}_4\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ 和 $\text{KF-K}_2\text{SO}_4\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ 氟硫酸盐玻璃形成区、结构与性质. 结合拉曼光谱(Raman)、核磁共振(NMR)和X射线光电子能谱(XPS)等手段表征了氟硫酸盐玻璃的结构, 采用Judd-Ofelt(J-O)理论分析了 Nd^{3+} 掺杂氟硫酸盐玻璃的光谱性质. 进一步探讨了不同修饰体阳离子与硫酸盐引入后, 玻璃结构与性质的演变规律与机理, 并将得到的参数与已有报道的激光玻璃进行对比, 结果表明氟硫酸盐玻璃具有优异的成玻特性、高稀土溶解度、热稳定性、化学稳定性和光谱参数等特点, 为新型磷酸盐类激光玻璃基质提供了可选方案.

2 材料与方法

将总质量为20 g的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (太洋科技, 99.9%), LiF (麦克林, 99.9%), NaF (太洋科技, 99.8%), KF (太洋科技, 99.8%), R_2SO_4 ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}$ 和 K , 麦克林, AR)和 NdF_3 (阿拉丁, 99.9%)按配比称料, 于玛瑙研钵中研磨, 混合均匀后放入加盖铂金坩埚中置于马弗炉中熔融, 所得熔体直接倒于室温铁板上考察是否成玻. 再选择 $80\text{LiF-}20\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $70\text{LiF-}10\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $80\text{NaF-}20\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $70\text{NaF-}10\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $70\text{KF-}30\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 和 $60\text{KF-}10\text{K}_2\text{SO}_4\text{-}30\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (mol%), 外掺1.5 wt.%的 NdF_3 , 分别命名为LiFP, LiFSP, NaFP, NaFSP, KFP和KFSP, 并于 830°C (LiFP和LiFSP, 简称Li体系)、 750°C (Na体系)和 1000°C (K体系)的马弗炉中熔融20 min. 熔体浇注于 280°C (Li体系)、 280°C (Na体系)和 290°C (K体系)预热的石墨模具, 退火3 h后以 $8^\circ\text{C/h}\sim 10^\circ\text{C/h}$ 的速度冷却至室温. 样品切割至约2 mm厚度并抛光以备分析表征.

玻璃的氟元素通过扫描电镜能谱仪(SEM-EDS, Sigma 500, Carl Zeiss Inc., 德国)、X射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra DLD, Kratos, 英国)和离子色谱仪(IC, Dionex IC-2000 ICS, Dionex Co., 美国)测量. 采用高频红外碳硫仪(HFICSD, QL-HW2000B, 中国, 相对误差0.1 wt.%)测定硫含量. 拉曼光谱仪(Renishaw in Via, Gloucestershire, 英国)测定拉曼光谱, 泵浦源为532 nm激光. 通过AVANCE III 400(Bruker, 瑞士)测量了 ^{31}P , ^{27}Al , ^7Li 和 ^{23}Na 的NMR谱图. 采用型号为Axis Ultra DLD(KratOs, 英国)的X射线能谱仪测试XPS谱图. 密度通过阿基米德法在室温下以无水乙醇为浸没液进行测量, 误差为 $\pm 0.005\text{ g cm}^{-3}$. 折射率采用棱镜耦合仪(Metricon Model 2010M, 美国)测定, 配备488, 632.8, 655, 1309, 1533 nm的连续激光器, 误差为 ± 0.0005 . 玻璃特征温度及热膨胀系数从差示扫描量热仪(STA449C Jupiter, Netzsch, 德国)及热膨胀仪(DIL 402 Expedit Classic, Netzsch, 德国)获得, 误差分别为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 和 $\pm 0.1 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$. 化学稳定性用体积约为 $\pi \times 7.5^2 \times 2\text{ mm}^3$ 、初始质量 $\sim 1.0\text{ g}$ 的样品, 浸泡在体积为20 mL、温度为 95°C 的去离子水中10 h损失的质量进行表征. 红外光谱用傅里叶红外光谱仪(Vector-33, Bruker, 瑞士)测量, 采用游标卡尺精确测量样品厚度并扣除背景吸收以计算羟基含量. 吸收光谱采用Per-

kin-Elmer公司的Lambda 900 UV/VIS/NIR双光束分光光度计测试. 荧光光谱采用Jobin-Yvon公司的Triax 320光谱仪测试. 荧光寿命采用Tektronix TDS 3012c示波器记录. 密度与折射率均测量三次, 选用平均值作为最终结果.

3 结果与讨论

3.1 成玻区与成分表征

根据热力学原理, 当两种化合物熔融而不生成新物质, 且混合液相与固相达到平衡时, 温度表达式为^[1,17]

$$T = \frac{(\Delta H_{fA} - \Delta H_{fB})x_B - \Delta H_{fA}}{2.3R x_B^2 + \left(\frac{\Delta H_{fA}}{T_A} - \frac{\Delta H_{fB}}{T_B} - 2.3R \right) x_B - 0.1181R - \frac{\Delta H_{fA}}{T_A}}, \quad (1)$$

其中, x_A , x_B 是A, B化合物的摩尔比例, T_A , T_B 为熔点, ΔH_{fA} 和 ΔH_{fB} 是熔化热, R 是气体常数. T_x 的极小值即为低共熔点, 三元体系两两之间低共熔点所围的区域即为理论成玻区^[1,18]. 在氟硫磷酸盐玻璃体系中, 氟化物与硫酸盐存在中间化合物, 首先在考虑中间化合物的前提下, 计算氟化物与硫酸盐之间的低共熔点. 由图1可知, 计算液相线与实验值基本吻合, 计算低共熔点成分误差小于9.3 mol%. 偏磷酸铝和中间化合物或低共熔点的连线将三元相图分为两个区域, 依据偏磷酸铝高熔制温度与硫酸盐低分解温度之间的差异^[19], 推测靠近氟化物的区域更倾向于成玻. 在该区域按式(1)计算顶点间的低共熔点组成, 所围区域即为理论成玻区. LiF-Li₂SO₄-Al(PO₃)₃, NaF-Na₂SO₄-Al(PO₃)₃和KF-K₂SO₄-Al(PO₃)₃体系的理论(三角形区域)和实际成玻区(虚线所围区域)如图2所示. 相关热力学数据及计算低共熔点见附录表S1. 结果表明, 理论与实际成玻区均靠近氟化物, 且Li到K体系的成玻区不断增大, 说明阳离子场强越小, 结构积聚作用越小, 更利于成玻^[17,20]. 实际与理论成玻区间存在差异, 主要是因为: (1) 未考虑成玻过程的动力学因素, 冷却速率会直接影响实际成玻区的大小^[17]; (2) 计算中存在以浓度代替活度的近似过程, 数据来源涵盖理论近似和实验数据; (3) 熔融温度、湿度和坩埚等实验条件也会对实际成玻区产生影响.

表1给出了玻璃中氟和硫元素的实际含量表征结果. 值得注意的是, 目前氟元素的精准定量测试较难实现. SEM-EDS对氟的测定误差较大, 采用已知氟含量化合物进行标定以提升精确度. IC中存在燃烧及溶解的二次损失, 测量值较实际偏低. XPS是表面元素测定方法, 为半定量测量. HFICSD存在对硫的燃烧和溶解损失, 测量值略低于实际值. 综合测试结果表明, 氟硫磷酸盐玻璃中氟、硫元素均存在一定损失, 损失遵循Na<Li<K体系. 随着熔制温度上升, 氟、硫损失增加, 说明低熔制温度有助于留存更多的氟、硫组分.

3.2 物理性质与结构表征

氟磷和氟硫磷酸盐玻璃的基本物理性质如密度、折射率和特征温度等列于表2. 玻璃的密度 $\rho = \frac{M}{V_m}$, 其中 M 为玻璃的平均分子质量, V_m 为平均分子体积. Li到K体系的修饰体阳离子相对原子质量和半径均不断增加 ($A_r(\text{Li}): 6.997 < A_r(\text{Na}): 22.990 < A_r(\text{K}): 39.098$; $r(\text{Li}): 0.60 \text{ \AA} < r(\text{Na}): 0.95 \text{ \AA} < r(\text{K}): 1.33 \text{ \AA}$)^[21], 二者协同作用导致密度呈现Li<K<Na体系的规律. 氟硫磷酸盐玻璃的密度低于同体系氟磷酸盐玻璃, 经计算硫酸盐取代氟化物引入提升了玻璃的平均分子质量, 如NaFP与NaFSP的平均分子质量分别为86.37与96.38 g mol⁻¹, 但相应的 V_m 也从32.43升高至36.60 cm³ mol⁻¹. 说明硫酸盐取代氟化物引入导致的结构解聚是密度降低的主要原因.

氟硫磷酸盐玻璃折射率表现为Li>K>Na体系. 因为氟离子的极化率(0.64 Å³)低于氧(1.350~2.090 Å³)^[22], 硫酸盐取代氟化物引入, 平均阴离子极化率升高, 折射率提升. 玻璃的阿贝数 v_d 和非线性折射率 n_2 是衡量光学性能的重要参数, 可通过式(2)和(3)计算^[23,24].

$$v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C), \quad (2)$$

$$n_2 = \frac{68(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2 \times 10^{-13}}{v_d [1.517 + (n_d^2 + 2)(n_d + 1)v_d / 6n_d]^2} \text{ (esu)}, \quad (3)$$

其中, n_d (@587.6 nm), n_F (@481.6 nm), n_C (@656.3 nm)分别为不同波长对应的折射率, 是通过测量488, 632.8, 655, 1309, 1533 nm的折射率拟合得到柯西色散曲线, 再代入对应波长计算得到的. 氟硫磷酸盐玻璃的阿贝数为49.80~60.08, 非线性折射率最低值为 1.20×10^{-13} esu

图 1 (网络版彩图) $\text{RF-R}_2\text{SO}_4$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}$ 和 K)的理论与实际液相线对比. (a) $\text{LiF-Li}_2\text{SO}_4$; (b) $\text{NaF-Na}_2\text{SO}_4$; (c) $\text{KF-K}_2\text{SO}_4$. $e_{\text{F-S}}$ 与 $e_{\text{F-S}}'$ 表示 $\text{RF-R}_2\text{SO}_4$ 的计算低共熔点
Figure 1 (Color online) The comparison between theoretical and experimental liquidus of $\text{RF-R}_2\text{SO}_4$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}$ and K). (a) $\text{LiF-Li}_2\text{SO}_4$; (b) $\text{NaF-Na}_2\text{SO}_4$; (c) $\text{KF-K}_2\text{SO}_4$. The $e_{\text{F-S}}$ and $e_{\text{F-S}}'$ represent the computational eutectic compositions in $\text{RF-R}_2\text{SO}_4$.

图 2 (网络版彩图)氟硫酸盐玻璃的理论(三角形)和实际成玻区(虚线所围区域). $e_{\text{P-F}}$ 和 $e_{\text{F-S}}$ 分别表示 $\text{Al(PO}_3)_3\text{-RF}$ 与 $\text{RF-R}_2\text{SO}_4$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}$ 和 K)的计算低共熔点. (a) LiFSP ; (b) NaFSP ; (c) KFSP
Figure 2 (Color online) The theoretical (denoted by triangles) and experimental (enclosed by dashed lines) glass-forming regions of fluoro-sulphate (FSP) glasses. The $e_{\text{P-F}}$ and $e_{\text{F-S}}$ represent the computational eutectic compositions in $\text{Al(PO}_3)_3\text{-RF}$ and $\text{RF-R}_2\text{SO}_4$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}$ and K), respectively. (a) LiFSP ; (b) NaFSP ; (c) KFSP .

表 1 氟磷酸盐和氟硫酸盐玻璃中氟和硫元素的名义含量与分析测试结果

Table 1 The nominal content and results of chemical analysis of F and S elements in fluoro-phosphate (FP) and FSP glasses

Glass label	Melting temperature (°C)	Nominal F (wt.%)	F tested by SEM-EDS (±1 wt.%)	F tested by IC (±0.1 wt.%)	F tested by XPS (±0.1 wt.%)	Nominal S (wt.%)	S tested by HFICSD (±0.1 wt.%)
LiFP	830	21	9	1.7	—	0	—
LiFSP	830	16	7	0.9	—	4	1.6
NaFP	750	18	7	1.2	6.5	0	—
NaFSP	750	14	6	0.6	5.5	3	1.3
KFP	1000	11	4	0.5	—	0	—
KFSP	1000	8	4	0.2	—	2	1.0

(LiFSP), 低于锆酸盐($4.1\times 10^{-13}\sim 4.3\times 10^{-13}$ esu)和碲酸盐玻璃($11.3\times 10^{-13}\sim 13.7\times 10^{-13}$ esu)^[16], 略高于磷酸盐激光玻璃如LHG-8 (1.12×10^{-13} esu)和N31 (1.18×10^{-13} esu)^[25,26].

Li体系的玻璃化转变温度(T_g)低于Na, K体系, 硫酸盐取代氟化物引入后 T_g 降低, 这是因为修饰体阳离子数目增多, 结构解聚度提升. 析晶稳定性为析晶开始温度 T_x 与 T_g 的差值(ΔT), 遵循 $\text{Li}>\text{Na}>\text{K}$ 体系, 最高

表 2 氟磷酸盐和氟硫磷酸盐玻璃的物理性质

Table 2 The physical properties of FP and FSP glasses

Glass label	ρ ($\pm 0.005 \text{ g cm}^{-3}$)	Nominated M (g mol^{-1})	V_m ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Linear refractive index (± 0.0005)							
				@488 nm	@632.8 nm	@655 nm	@1309 nm	@1533 nm	$n_F^{a)}$ (@481.6 nm)	$n_d^{a)}$ (@587.6 nm)	$n_C^{a)}$ (@656.3 nm)
LiFP	2.563	73.53	28.69	1.4956	1.4893	1.4882	1.4782	1.4777	1.4957	1.4909	1.4883
LiFSP	2.537	81.93	32.29	1.5032	1.4960	1.4954	1.4755	1.4749	1.5033	1.4988	1.4950
NaFP	2.663	86.37	32.43	1.4559	1.4492	1.4484	1.4412	1.4404	1.4560	1.4508	1.4484
NaFSP	2.633	96.38	36.60	1.4643	1.4567	1.4562	1.4486	1.4480	1.4644	1.4585	1.4560
KFP	2.615	119.84	45.83	1.4883	1.4812	1.4808	1.4716	1.4709	1.4884	1.4831	1.4806
KFSP	2.595	131.45	50.66	1.4926	1.4838	1.4832	1.4739	1.4735	1.4928	1.4860	1.4830

Glass label	n_2 (10^{-13} esu)	v_d	Characteristic temperature ($\pm 5^\circ\text{C}$)				CTE ($30\sim 300^\circ\text{C}$, $\pm 0.1 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)	DR (10^{-7} $\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	Cutoff wave-length (μm)	α_{OH}^- (cm^{-1})
			T_{g1}	T_{g2}	T_x	ΔT				
LiFP	1.01	66.12	303	—	480	177	17.7	1.8	3.36	3.28
LiFSP	1.20	60.08	302	—	483	181	19.1	0.7	3.17	4.30
NaFP	1.04	59.34	327	488	628	140	23.2	3.6	3.12	4.56
NaFSP	1.21	54.64	317	500	642	142	23.6	0.8	2.94	10.84
KFP	1.10	61.61	326	—	444	118	22.9	1.6	3.77	5.38
KFSP	1.52	49.80	299	—	423	124	21.3	0.9	3.34	6.54

a) 该折射率用柯西色散公式计算。

可达 181°C (LiFSP). 热膨胀系数(CTE, $30^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$)为 $\text{Li}<\text{K}<\text{Na}$ 体系, 最低为 $19.1 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ (LiFSP). 高抗析晶稳定性与低热膨胀系数对激光器件的长时稳定工作非常重要. 硫酸盐取代氟化物引入后, 抗析晶稳定性上升, 热膨胀系数基本不变. 溶解速率(DR)可以表征物质的化学稳定性, DR遵循 $\text{Li}\approx\text{K}<\text{Na}$ 体系, 表明Na体系较易受到热损伤与化学侵蚀, 而Li体系相对不易. 引入硫酸盐后, DR下降, 玻璃化学稳定性上升. 此外, 红外截止波长为 $\text{Na}<\text{Li}<\text{K}$ 体系, 羟基吸收系数(α_{OH}^-)为 $\text{Li}<\text{K}<\text{Na}$ 体系.

氟硫磷酸盐玻璃的结构表征对研究性质变化机理具有重要意义. 图3的拉曼谱图表明氟硫磷酸盐玻璃的基本骨架由不同聚合度的磷酸盐基团和铝中心多面体混合链构成, 结构中以 Q^1 和 Q^2 为主, 无 Q^0 基团振动峰, 并且在 850 cm^{-1} 附近无明显的P-F键振动, 表明结构中不存在或极少存在P-F键. $440\sim 458$ ($\nu_2(\text{SO}_4)^{2-}$), $616\sim 630$ ($\nu_4(\text{SO}_4)^{2-}$)和 $989\sim 1000$ ($\nu_1(\text{SO}_4)^{2-}$) cm^{-1} 附近检测到硫酸根基团的振动峰^[9,27]. Li和Na体系的硫酸根振动峰较为明显, K体系稍弱, 与成分表征的硫损失规律一致. 此外, 无证据表明硫酸根与磷酸盐或铝多面体形成超结构单元, 推测其以离子性连接成分存在于

结构之中.

在定性分析玻璃结构的基础上, 图4和5、表3和4分别给出了 ^{31}P 和 ^{27}Al 的NMR谱图和定量信息. ^{31}P NMR采用Bradt Müller等人^[28]提出的方法分峰, 即以 Q_m^{Al} 代表不同连接的磷氧四面体, $m\text{Al}$ 为单位磷氧四面体中P-O-Al连接的数目. 分峰结果表明, 氟硫磷酸

图 3 (网络版彩图) 氟磷酸盐和氟硫磷酸盐玻璃的拉曼谱图
Figure 3 (Color online) The Raman spectra of FP and FSP glasses.

图4 (网络版彩图) ^{31}P NMR分峰谱图. (a) LiFP和LiFSP; (b) NaFP和NaFSP; (c) KFP和KFSP

Figure 4 (Color online) The deconvolution of ^{31}P NMR spectra. (a) LiFP and LiFSP; (b) NaFP and NaFSP; (c) KFP and KFSP.

图5 (网络版彩图) ^{27}Al NMR分峰谱图, 星号指示的为旋转边带卫星峰. (a) LiFP和LiFSP; (b) NaFP和NaFSP; (c) KFP和KFSP

Figure 5 (Color online) The deconvolution of ^{27}Al NMR spectra. Spinning sidebands are indicated by asterisks. (a) LiFP and LiFSP; (b) NaFP and NaFSP; (c) KFP and KFSP.

盐玻璃中含有多种连接的磷酸根基团, 偏磷酸铝含量最高的K体系聚合度最高. 引入硫酸盐后, Q^2 基团比例降低, Q^1 与 Q^0 增多, 这是由于修饰体阳离子增多, 导致玻璃结构聚合度降低.

^{27}Al NMR的分峰结果表明, Li和Na体系中只存在 Al^6 , 即六配位铝, 包括 $\text{Al}^6-(1)$ 和 $\text{Al}^6-(2)$ 两种形式. K体系中存在四(Al^4)、五(Al^5)和六配位铝, 这是因为K体系中偏磷酸铝含量较多, 此时Al倾向于以低配位存在^[29]. 根据Li和Na体系中, 硫酸盐取代部分氟化物导致 $\text{Al}^6-(1)$ 降低和 $\text{Al}^6-(2)$ 升高可以推测, $\text{Al}^6-(1)$ 为含有更多氟的六配位体, $\text{Al}^6-(2)$ 为更多氧的六配位体. 随着硫酸盐取代氟化物引入, K体系中 Al^6 含量降低, Al^4 与 Al^5 比例升高, 玻璃聚合度降低.

由图6的 ^7Li NMR和 ^{23}Na NMR谱图可知, 修饰体阳

离子只有一种化学环境, 硫酸盐引入使化学位移正向移动, 说明修饰体阳离子周围屏蔽效应降低. 这与Bradt Müller等人^[28,30]报道的氟磷酸盐玻璃中氟化物引入后, ^{23}Na NMR化学位移的变化规律一致. 这一现象可以利用屏蔽效应解释: O^{2-} 的场强大于 F^- ($E=Z/a^2$, Z 为离子所带电荷, a 为离子半径, $E_{\text{O}^{2-}}=1.020$, $E_{\text{F}^-}=0.541$)^[21], Li^+ 和 Na^+ 周围的 O^{2-} 越多, 原子核的屏蔽效应越小, 化学位移正向移动^[29].

此外, 如图7(a)所示, Na体系的F 1s XPS测试结果表明, 玻璃中的F主要以Al-F方式连接, P-F键含量极少. O 1s谱图可分峰为P-O-P(桥氧)和P-O $^-$ (非桥氧)^[31], 硫酸盐取代部分氟化物后P-O-P比例降低, 表明磷酸盐骨架聚合度下降. 以0.9~1.0 eV的结合能差及P 2p_{1/2}/P 2p_{3/2}=0.5的面积比例将P 2p谱图分峰为两种自旋轨

表 3 氟磷酸盐和氟硫磷酸盐玻璃的 ^{31}P NMR分峰参数Table 3 The deconvoluted parameters of ^{31}P NMR in FP and FSP glasses

Glass label	Q^0			$Q^1_{0\text{Al}}$			$Q^1_{1\text{Al}}$			$Q^2_{0\text{Al}}$			$Q^2_{1\text{Al}}$			Fitting degree
	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	
LiFP	0.4	6.1	0.7	-8.7	10.7	30.9	-15.9	11.6	21.7	-21.5	14.3	46.7	-	-	-	0.999
LiFSP	-1.4	8.0	3.0	-8.8	9.6	20.2	-16.7	15.1	55.6	-23.2	15.5	21.2	-	-	-	0.999
NaFP	0.9	13.3	1.4	-7.6	12.5	50.2	-15.1	10.4	31.8	-19.8	9.8	12.6	-26.6	9.4	3.9	1.000
NaFSP	0.9	12.0	2.0	-7.6	11.6	38.7	-15.0	10.8	42.6	-19.9	10.1	9.3	-25.2	11.4	7.4	1.000
KFP	-	-	-	-7.0	6.5	3.4	-13.2	8.3	14.4	-18.9	10.0	46.2	-24.4	13.1	36.0	0.999
KFSP	-	-	-	-7.1	6.3	4.1	-13.4	8.0	23.2	-19.0	8.2	39.7	-24.4	11.6	33.0	1.000

表 4 氟磷酸盐和氟硫磷酸盐玻璃的 ^{27}Al NMR分峰参数Table 4 The deconvoluted parameters of ^{27}Al NMR in FP and FSP glasses

Glass label	Al^4			Al^5			$\text{Al}^{6-(1)}$			$\text{Al}^{6-(2)}$			Fitting degree
	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	δ (± 0.2 ppm)	FWHM (± 0.5 ppm)	Area ($\pm 0.5\%$)	
LiFP	-	-	-	-	-	-	-8.3	12.4	42.5	-17.1	30.1	57.5	0.998
LiFSP	-	-	-	-	-	-	-7.7	11.9	39.8	-14.7	30.6	60.2	0.998
NaFP	-	-	-	-	-	-	-7.0	13.0	36.3	-15.1	32.9	63.7	0.998
NaFSP	-	-	-	-	-	-	-7.8	12.7	35.8	-15.2	33.6	64.2	0.999
KFP	-	-	-	12.4	11.2	3.3	-12.0	12.6	46.1	-22.5	30.8	50.6	0.998
KFSP	42.5	12.9	1.5	13.5	15.9	5.5	-11.2	12.3	42.3	-19.8	30.3	50.7	0.999

图 6 (a) LiFP和LiFSP的 ^7Li NMR 谱图; (b) NaFP和NaFSP的 ^{23}Na NMR谱图. 星号指示旋转边带卫星峰Figure 6 (a) The ^7Li NMR spectra of LiFP and LiFSP; (b) the ^{23}Na NMR spectra of NaFP and NaFSP. Spinning sidebands are indicated by asterisks.

道劈裂^[32]. 随着硫酸盐取代氟化物引入, P 2p半峰宽窄化, 说明P周围的化学环境差异变小. 综合F 1s结果可知, 氟硫磷酸盐玻璃中 $[\text{PO}_4]$ 为P的主要存在形式, $[\text{PO}_3\text{F}]$

含量极少并随硫酸盐取代氟化物进一步降低.

简言之, 氟硫磷酸盐玻璃由磷酸盐和铝中心多面体混合链构成, P含量高时磷酸盐骨架以聚合度高的

图7 (网络版彩图) NaFP和NaFSP玻璃的X射线光电子能谱. (a), (b) F 1s能谱; (c), (d) O 1s能谱; (e), (f) P 2p能谱
Figure 7 (Color online) The XPS spectra of NaFP and NaFSP glasses. (a), (b) F 1s spectra; (c), (d) O 1s spectra; (e), (f) P 2p spectra.

Q^2 基团为主, Al含量低时优先形成六配位体, 含量高时则存在四、五配位体. F倾向于与Al而非P连接, 硫酸根作为离子性交联成分独立存在. 硫酸盐取代氟化物后, 玻璃结构聚合度降低, 阳离子附近的 F^- 含量降低, 折射率、热稳定性与化学稳定性均有所提升.

3.3 光谱特性

图8给出了 Nd^{3+} 掺杂氟磷和氟硫磷酸盐玻璃的吸收、发射光谱和寿命曲线. 通过J-O理论计算所得的J-O参数列于表5^[33-36], Ω_2 和 Ω_6 遵循 $Na < Li < K$ 体系, 与氟留存量存在相关性. 氟留存量越高, 稀土离子局域环境

的共价性和刚度越低, Ω_2 和 Ω_6 越低^[33,34]. 硫酸盐取代部分氟化物后, 局域环境共价性和刚度提升, Ω_2 和 Ω_6 升高.

图8(b)的发射图谱表明, 发射强度随 $Li > Na > K$ 体系的顺序递减, 硫酸盐引入后发射增强. 计算所得的辐射跃迁几率、荧光分支比、跃迁寿命、发射截面和有效线宽等性质列于表6. 发射光谱的不对称性使得采用有效线宽($\Delta\lambda_{eff}$)计算发射线宽更为合理^[11].

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I(\lambda)d\lambda}{I_{max}}, \quad (4)$$

其中, $I(\lambda)$ 为发射强度, I_{max} 为发射强度峰值. 氟硫磷酸盐玻璃中 $Nd^{3+}: {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ 跃迁的发射线宽为

图 8 Nd^{3+} 掺杂氟磷酸盐和氟硫磷酸盐玻璃的光谱特性. (a) 吸收谱图; (b) 发射谱图; (c) 寿命曲线

Figure 8 The spectroscopic characteristics of Nd^{3+} -doped FP and FSP glasses. (a) Absorption spectra; (b) emission spectra; (c) decay curves.

表 5 Nd^{3+} 掺杂氟磷酸盐、氟硫磷酸盐和其他玻璃的 J-O 参数

Table 5 The J-O parameters of Nd^{3+} -doped FP, FSP and other glasses

Glass label	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)
LiFP	2.73	3.59	4.52
LiFSP	3.25	4.47	5.19
NaFP	2.07	2.59	3.03
NaFSP	2.60	2.15	3.21
KFP	2.72	2.24	3.05
KFSP	5.69	4.78	5.73
Phosphate ^[33]	3.20	2.30	2.90
Fluoro-phosphate ^[34]	4.48	3.68	4.97
Germanate ^[35]	3.58	3.41	3.68
Tellurite ^[36]	6.15	3.56	4.70

表 6 Nd^{3+} 掺杂氟磷和氟硫磷酸盐玻璃的辐射跃迁参数

Table 6 The radiative transition parameters of Nd^{3+} -doped FP and FSP glasses

Glass label	Initial state	Final state	S_{ed} (10^{-20} cm^2)	A (s^{-1})	β (%)	τ_{rad} (μs)	σ_e (10^{-20} cm^2)	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (nm)
LiFP	$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	1.1	797.5	38	481.6	0.7	42.2
		$^4\text{I}_{11/2}$	2.4	1062.3	51		2.6	30.4
		$^4\text{I}_{13/2}$	1.0	216.8	10		0.8	49.9
LiFSP	$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	1.3	989.1	40	399.8	0.9	42.9
		$^4\text{I}_{11/2}$	2.7	1259.5	50		3.0	30.4
		$^4\text{I}_{13/2}$	1.1	252.5	10		0.9	52.7
NaFP	$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	0.8	520.5	39	757.7	0.5	41.1
		$^4\text{I}_{11/2}$	1.6	665.6	50		1.8	29.0
		$^4\text{I}_{13/2}$	0.6	133.6	10		0.5	48.6
NaFSP	$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	0.7	464.9	36	775.6	0.4	43.3
		$^4\text{I}_{11/2}$	1.6	680.7	53		1.8	29.2
		$^4\text{I}_{13/2}$	0.7	143.8	11		0.6	50.7
KFP	$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	0.9	498.3	37	748.8	0.4	42.6
		$^4\text{I}_{11/2}$	1.6	693.2	52		1.8	29.2
		$^4\text{I}_{13/2}$	0.6	143.9	11		0.5	49.9
KFSP	$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	1.9	1038.3	39	376.5	0.9	43.9
		$^4\text{I}_{11/2}$	3.3	1345.8	51		3.3	32.1
		$^4\text{I}_{13/2}$	1.2	271.7	10		1.0	51.9

29.2~32.1 nm, 大于磷酸盐(25.4~26.5 nm)^[25,26]、氟化物(27.8 nm)^[37]和碲酸盐玻璃(30.9 nm)^[38], 这可能得益于氟硫磷酸盐玻璃复杂的混合阴离子局域环境. 硫酸盐取代氟化物后, 局域环境中氟含量变少, 斯塔克分裂增大, 玻璃组成和结构的复杂性也增加. 同理, Na体系氟留存量高, 有效线宽最窄^[39].

图8(c)总结了Nd³⁺掺杂氟硫磷酸盐玻璃的寿命曲线, 双指数拟合的荧光寿命可达372 μs (LiFSP), 高于磷酸盐激光玻璃(348~365 μs)^[25,26], 显著高于锆酸盐(218 μs)^[35]与碲酸盐玻璃(104 μs)^[38]. 稀土离子荧光寿命易受羟基、掺杂浓度及无辐射弛豫速率的影响, 在本文掺杂浓度一致的前提下, 羟基含量最高的Na体系中Nd³⁺的荧光寿命最短. 硫酸盐引入取代部分氟化物导致羟基含量升高, 荧光寿命降低.

发射截面可通过式(5)计算^[11].

$$\sigma_e^{\text{FL}}(\lambda) = \frac{A\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (5)$$

其中, A 是辐射跃迁几率, c 是光速. 氟硫磷酸盐玻璃的发射截面最高值为 $3.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (KFSP), 高于LG810 ($2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)、LHG10 ($2.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)和NF1 ($2.7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)等氟磷酸盐激光玻璃^[7,40]、氟化物($3.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[37]与锆酸盐玻璃($2.1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$)^[35]. 硫酸盐取代部分氟化物后提升了玻璃的折射率, 也降低了局域环境中氟的含量, 从而提升了J-O参数和辐射跃迁几率, 二者协同作用使发射截面升高.

吸收截面(σ_a)可通过McCumber方程计算^[11].

$$\sigma_a(\lambda) = \sigma_e(\lambda) / \left[\frac{Z_l}{Z_u} \exp \left(\frac{E_{Zl} - \frac{hc}{\lambda}}{KT} \right) \right], \quad (6)$$

其中, Z_l 和 Z_u 分别为下能级和上能级的配分函数, E_{Zl} 为上下能级最低斯塔克能级的差值, h 为普朗克常数, K 为玻尔兹曼常数. 玻璃的增益截面可以用式(7)计算^[11].

$$G(\lambda) = P\sigma_e(\lambda) - (1-P)\sigma_a(\lambda), \quad (7)$$

其中, P 是上下能级之间的粒子数反转率, 从0到1不等. 氟硫磷酸盐玻璃中Nd³⁺:⁴F_{3/2} ↔ ⁴I_{11/2}跃迁的吸收、发射和增益截面绘制于图9. 当 $P=0.4$ 时, 在氟硫磷酸盐玻璃中可以实现正增益, 表明其泵浦阈值较低.

表7比较了氟硫磷酸盐玻璃与其他磷酸盐、氟磷酸盐、氟化物、锆酸盐、碲酸盐等激光玻璃体系的相关性质. 对比表明, 氟硫磷酸盐玻璃具有折射率低、玻

璃化转变温度低、弹性模量高的特点. 同时, Nd³⁺:⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2}发射截面最高值高于氟磷酸盐激光玻璃, 荧光寿命最高值高于磷酸盐激光玻璃, 二者均高于锆酸盐^[35]、碲酸盐^[38]等玻璃. 值得注意的是, 复杂的混合多阴离子局域环境使氟硫磷酸盐玻璃的有效线宽高于磷酸盐和氟磷酸盐激光玻璃. 光谱品质因子(FOM= $\sigma_e \times \tau_{\text{exp}}$)指示着激光泵浦阈值, 得益于高的发射截面与寿命, 氟硫磷酸盐玻璃的FOM高达 $1.2 \times 10^{-23} \text{ s cm}^2$ (KFSP), 高于氟磷酸盐激光玻璃(LHG10: $1.0 \times 10^{-23} \text{ s cm}^2$)^[41]、锆酸盐($0.5 \times 10^{-23} \text{ s cm}^2$)^[35]与碲酸盐玻璃($0.4 \times 10^{-23} \text{ s cm}^2$)^[38]. 增益带宽(Gain bandwidth= $\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$)达 $105.9 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$ (KFSP), 高于大多数玻璃体系, 以上结果表明氟硫磷酸盐玻璃在光纤激光器和放大器领域具有较大潜力^[7,25,26,40,41]. 此外, 实现连续激光工作的驱动力阈值与饱和强度(I_s)成正比, 四能级结构中遵循以下规律^[12].

$$I_s = \frac{hc}{\lambda_{\text{peak}} \sigma_e \tau_{\text{exp}}}, \quad (8)$$

其中, λ_{peak} 为发射峰值对应波长. 计算结果表明, KFSP饱和强度最低, 为 $1.57 \times 10^8 \text{ W m}^{-2}$, 低于LG-810 ($1.61 \times 10^8 \text{ W m}^{-2}$)和LHG10 ($1.90 \times 10^8 \text{ W m}^{-2}$)^[40,41]等氟磷酸盐玻璃, 说明氟硫磷酸盐玻璃具有较低的激光阈值.

综上, 氟硫磷酸盐玻璃具有优异的成玻性能、热稳定性、化学稳定性和机械性质, 非线性折射率较低. 混合多阴离子环境导致有效线宽高、发射截面大、荧光寿命长, 使氟硫磷酸盐激光玻璃的品质因子、增益带宽和饱和强度优于众多已报道玻璃体系.

4 结论

新型氟硫磷酸盐玻璃由磷酸盐与铝多面体混合链构成了基本骨架, 硫酸根充当离子性交联成分, 共同组成复杂的混合多阴离子结构. 该新型玻璃结合了磷酸盐与氟化物玻璃的优势, 混合多阴离子结构增强了成玻性能、热稳定性与化学稳定性. 此外, 硫酸盐取代氟化物引入后提升了Nd³⁺的辐射跃迁几率、有效线宽与发射截面, 从而使其具备高光谱品质因子、增益带宽与低饱和强度, 为氟磷酸盐玻璃改性提供了新思路. 研究表明, 氟硫磷酸盐激光玻璃兼具优异的光学光谱特性与高稳定性, 在新型激光玻璃、有源光纤及光纤激光器与放大器方面具有重要的应用前景.

图 9 氟硫酸盐玻璃中 $\text{Nd}^{3+}:\text{F}_{3/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 的吸收、发射和不同 P 值下的增益截面. (a), (b) LiFSP; (c), (d) NaFSP; (e), (f) KFSP
Figure 9 The absorption, emission and gain cross-sections with various P values corresponding to $\text{Nd}^{3+}:\text{F}_{3/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ in FSP glasses. (a), (b) LiFSP; (c), (d) NaFSP; (e), (f) KFSP.

表 7 氟硫酸盐玻璃与其他激光玻璃的性质比较

Table 7 The comparison of properties among FSP and other laser glasses

Property	FSP	Phosphate			Fluoro-phosphate			Fluoride	Germanate	Tellurite
		LHG-8 ^[25]	LG-770 ^[25]	N31 ^[26]	LG-810 ^[40]	LHG10 ^[41]	NF1 ^[7]			
ρ (g cm ⁻³)	2.537~2.633	2.83	2.59	2.84	—	—	—	5.0 ^[16]	6.4 ^[16]	5.5 ^[16]
n_d	1.4585~1.4988	1.530	1.507	1.540	1.434	1.467	1.465	1.4~1.6 ^[16]	1.7~1.8 ^[16]	1.9~2.3 ^[16]
ν_d	49.80~60.08	66.5	68.4	65.7	91	87.7	88	60~100 ^[16]	25~40 ^[16]	10~20 ^[16]
n_2 (10 ⁻¹³ esu)	1.20~1.52	1.12	1.01	1.18	0.52	0.61	0.6	0.03~0.04 ^[16]	4.1~4.3 ^[16]	11.3~13.7 ^[16]
T_g (°C)	299~317	485	460	445	395	445	450	270~370 ^[16]	387~452 ^[16]	280~430 ^[16]
CTE (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	19.1~23.6	11.5	11.6	11.5	—	—	15.2	15 ^[16]	10~13 ^[16]	12~17 ^[16]
E (GPa)	52.9~68.8	50.0	47	65.7	—	—	—	59.65 ^[11]	63.60 ^[11]	38.6~61.9 ^[16]
λ_{peak} (nm)	1055	1053	1053	1053	1053	1051	1053	1048 ^[37]	1054 ^[35]	1061 ^[38]
σ_e (10 ⁻²⁰ cm ²)	1.8~3.3	3.6	3.9	3.8	2.5	2.6	2.7	3.2 ^[37]	2.1 ^[35]	4.3 ^[38]
τ_{exp} (μs)	342~372	365	351	348	470	384	510	419 ^[37]	218 ^[35]	104 ^[38]
$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (nm)	29.2~32.1	26.5	25.4	25.6	—	31.3	32.8	27.8 ^[37]	38.45 ^[35]	30.9 ^[38]
FOM (10 ⁻²³ s cm ²)	0.6~1.2	1.3	1.4	1.3	1.2	1.0	1.4	1.3 ^[37]	0.5 ^[35]	0.4 ^[38]
Gain bandwidth (10 ⁻²⁷ cm ³)	52.6~105.9	95.4	99.1	97.3	—	81.4	88.6	89.0 ^[37]	80.7 ^[35]	132.9 ^[38]
I_s (10 ⁸ W m ⁻²)	1.57~3.06	1.44	1.38	1.43	1.61	1.90	1.37	1.42 ^[37]	4.12 ^[35]	4.19 ^[38]

附录

表 S1 氟硫磷酸盐玻璃热力学数据及计算低共熔点

Table S1 The thermodynamic parameters and calculated eutectics in fluoro-sulfo-phosphate glasses

System	A	B	Melting temperature T_m (°C)		Fusion heat ΔH (J mol ⁻¹)		Eutectic composition x_B (mol%)			Eutectic temperature (°C)		
			T_A	T_B	ΔH_A	ΔH_B	Calculated	Measured	Deviation	Calculated	Measured	Deviation
LiF-Li ₂ SO ₄ -Al(PO ₃) ₃	LiF	Li ₂ SO ₄	848 ^[42]	859 ^[42]	27087 ^[42]	13807 ^[42]	60.0 ^{b)}	58.7 ^[18]	-1.3	574 ^{b)}	531 ^[18]	-43
	Al(PO ₃) ₃	LiF	1420 ^{c)}	848 ^[42]	38128 ^{c)}	27087 ^[42]	82.0 ^{b)}	—	—	773 ^{b)}	—	—
	Al(PO ₃) ₃	e _{F-S}	1420 ^{c)}	574 ^{b)}	38128 ^{c)}	19119 ^{b)}	100.0 ^{b)}	—	—	542 ^{b)}	—	—
	LiF	e _{F-S}	848 ^[42]	574 ^{b)}	27087 ^[42]	19119 ^{b)}	74.0 ^{b)}	—	—	496 ^{b)}	—	—
NaF-Na ₂ SO ₄ -Al(PO ₃) ₃	NaF	Na ₃ FSO ₄	996 ^[42]	785 ^{a)}	33137 ^[42]	28074 ^{a)}	33.4 ^{b)}	41.4 ^[18]	8.0	666 ^{b)}	779 ^[18]	—
	Na ₃ FSO ₄	Na ₂ SO ₄	785 ^{a)}	884 ^[42]	28074 ^{a)}	23012	73.7 ^{b)}	71.2 ^[18]	-2.5	608 ^{b)}	748 ^[18]	140
	Al(PO ₃) ₃	NaF	1420 ^{c)}	996 ^[42]	38128 ^{c)}	33137 ^[42]	70.5 ^{b)}	—	—	877 ^{b)}	—	—
	Al(PO ₃) ₃	Na ₃ FSO ₄	1420 ^{c)}	785 ^{a)}	38128 ^{c)}	28074 ^{a)}	86.5 ^{b)}	—	—	735 ^{b)}	—	—
	NaF	Na ₃ FSO ₄	996 ^[42]	785 ^{a)}	33137 ^[42]	28074 ^{a)}	65.0 ^{b)}	—	—	668 ^{b)}	—	—
KF-K ₂ SO ₄ -Al(PO ₃) ₃	KF	K ₃ FSO ₄	857 ^[42]	870 ^{a)}	28242 ^[42]	32531 ^{a)}	23.3 ^{b)}	17.2 ^[18]	-6.1	662 ^{b)}	776 ^[18]	114
	K ₃ FSO ₄	K ₂ SO ₄	870 ^{a)}	1069 ^[42]	32531 ^{a)}	36819 ^[42]	67.3 ^{b)}	58.0 ^[18]	-9.3	743 ^{b)}	866 ^[18]	123
	Al(PO ₃) ₃	KF	1420 ^{c)}	857 ^[42]	38128 ^{c)}	28242 ^[42]	81.0 ^{b)}	—	—	782 ^{b)}	—	—
	Al(PO ₃) ₃	K ₃ FSO ₄	1420 ^{c)}	870 ^{a)}	38128 ^{c)}	32530 ^{a)}	79.0 ^{b)}	—	—	802 ^{b)}	—	—
	KF	K ₃ FSO ₄	857 ^[42]	870 ^{a)}	28242 ^[42]	32530 ^{a)}	47.0 ^{b)}	—	—	662 ^{b)}	—	—

a) Evaluated by summation of fusion heats of two corresponding compounds.

b) Calculated by thermodynamic equation.

c) Calculated based on freezing-point depression method [17].

参考文献

- 1 Jiang Z H, Zhang Q Y. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 144–215
- 2 Hu L, He D, Chen H, et al. Research and development of neodymium phosphate laser glass for high power laser application. *Optical Mater*, 2017, 63: 213–220
- 3 Ehrh D. Phosphate and fluoride phosphate optical glasses—Properties, structure and applications. *Phys Chem Glasses B*, 2015, 56: 217–234
- 4 Möncke D, Eckert H. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses. *J Non-Crystalline Solids-X*, 2019, 3: 100026
- 5 Zhang J, Qiu J, Kawamoto Y. New oxyfluorotellurite glass: Thermal analysis and structural analysis by means of Raman scattering. *Mater Lett*, 2002, 55: 77–82
- 6 Jiang Z H, Liu Y H, Dai S X, et al. New Optical Functional Glass (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2008 [姜中宏, 刘粤惠, 戴世勋, 等. 新型光功能玻璃. 北京: 化学工业出版社, 2008]
- 7 Zhang L, Hu L, Jiang S. Progress in Nd³⁺, Er³⁺, and Yb³⁺ doped laser glasses at Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics. *Int J Appl Glass Sci*, 2018, 9: 90–98
- 8 Kumar G A, Martinez A, Rosa E D L. Stimulated emission and radiative properties of Nd³⁺ ions in barium fluorophosphate glass containing sulphate. *J Lumin*, 2002, 99: 141–148
- 9 Le Q H, Palenta T, Benzine O, et al. Formation, structure and properties of fluoro-sulfo-phosphate poly-anionic glasses. *J Non-Crystalline Solids*, 2017, 477: 58–72
- 10 Tanabe S. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: How the local structure works in glass. *J Non-Crystalline Solids*, 1999, 259: 1–9

- 11 Ji Y, Xiao Y B, Wang W C, et al. Optical properties of Nd^{3+} -doped fluoro-sulfo-phosphate glasses. *J Non-Crystalline Solids*, 2019, 512: 155–160
- 12 Xiao Y B, Ji Y, Liu J L, et al. Nd^{3+} -doped mixed-anion fluoro-sulfo-phosphate glass for 1.06 μm solid-state laser. *J Non-Crystalline Solids*, 2019, 522: 119586
- 13 Ji Y, Xiao Y, Huang S, et al. Optical properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped $\text{NaF-Na}_2\text{SO}_4\text{-Al(PO}_3)_3$ fluoro-sulfo-phosphate glasses. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103: 5664–5677
- 14 Le Q H, Calahoo C, Xia Y, et al. Optimization of electrical conductivity in the $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-AlF}_3\text{-SO}_3$ glass system. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103: 4939–4956
- 15 Le Q H, Friebe C, Wang W C, et al. Spectroscopic properties of Cu^{2+} in alkaline earth metaphosphate, fluoride-phosphate and fluoride-phosphate-sulfate glasses. *J Non-Crystalline Solids-X*, 2019, 4: 100037
- 16 Wang W C, Zhou B, Xu S H, et al. Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers. *Prog Mater Sci*, 2019, 101: 90–171
- 17 Jiang Z H, Zhang Q Y. The formation of glass: A quantitative perspective. *Sci China Mater*, 2015, 58: 378–425
- 18 Sangster J, Pelton A. Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems. Westerville: American Ceramic Society, 1987
- 19 Thieme A, Möncke D, Limbach R, et al. Structure and properties of alkali and silver sulfophosphate glasses. *J Non-Crystalline Solids*, 2015, 410: 142–150
- 20 Kishioka A, Hayashi M, Kinoshita M. Glass formation and crystallization in ternary phosphate systems containing Al_2O_3 . *Bull Chem Soc Japan*, 1976, 49: 3032–3036
- 21 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. New York: Cornell University Press, 1960
- 22 Dimitrov V, Komatsu T. An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength. *J Univ Chem Technol Metall*, 2010, 45: 219–250
- 23 Capper P, Arthur W, Safa K. Optical Properties of Materials and Their Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2020
- 24 Boling N, Glass A, Owyong A. Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids. *IEEE J Quantum Electron*, 1978, 14: 601–608
- 25 Campbell J H, Suratwala T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *J Non-Crystalline Solids*, 2000, 263: 318–341
- 26 Hu L, Chen S, Tang J, et al. Large aperture N31 neodymium phosphate laser glass for use in a high power laser facility. *High Pow Laser Sci Eng*, 2014, 2: 1–6
- 27 Möncke D, Sirotkin S, Stavrou E, et al. Partitioning and structural role of Mn and Fe ions in ionic sulfophosphate glasses. *J Chem Phys*, 2014, 141: 224509
- 28 Bradtmüller H, Zhang L, de Araujo C C, et al. Structural studies of $\text{NaPO}_3\text{-AlF}_3$ glasses by high-resolution double-resonance nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 21579–21588
- 29 Brow R K. Nature of alumina in phosphate glass: I, Properties of sodium aluminophosphate glass. *J Am Ceramic Soc*, 1993, 76: 913–918
- 30 Galleani G, Bradtmüller H, Fares H, et al. BiF_3 incorporation in Na/Ba mixed network modifier fluoride-phosphate glasses: Structural studies by solid-state NMR and raman spectroscopies. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 25578–25587
- 31 York-Winegar J, Harper T, Brennan C, et al. Structure of $\text{SnF}_2\text{-SnO-P}_2\text{O}_5$ glasses. *Phys Procedia*, 2013, 44: 159–165
- 32 Majjane A, Chahine A, Et-tabirou M, et al. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FTIR studies of vanadium barium phosphate glasses. *Mater Chem Phys*, 2014, 143: 779–787
- 33 Galleani G, Santagneli S H, Ribeiro S J L, et al. Optical and structural properties of neodymium-doped $\text{KPO}_3\text{-MoO}_3$ glasses. *J Non-Crystalline Solids*, 2017, 458: 65–68
- 34 Ratnakaram Y C, Babu S, Bharat L K, et al. Fluorescence characteristics of Nd^{3+} doped multicomponent fluoro-phosphate glasses for potential solid-state laser applications. *J Lumin*, 2016, 175: 57–66
- 35 Wei T, Tian Y, Tian C, et al. Comprehensive evaluation of the structural, absorption, energy transfer, luminescent properties and near-infrared applications of the neodymium doped germanate glass. *J Alloys Compd*, 2015, 618: 95–101
- 36 Zhou Z, Zhou Y, Zhou M, et al. The enhanced near-infrared fluorescence of Nd^{3+} -doped tellurite glass. *J Non-Crystalline Solids*, 2017, 470: 122–131
- 37 Petrin R R, Kliwer M L, Beasley J T, et al. Spectroscopy and laser operation of Nd:ZBAN glass. *IEEE J Quantum Electron*, 1991, 27: 1031–1038

- 38 Kumar K U, Prathyusha V A, Babu P, et al. Fluorescence properties of Nd^{3+} -doped tellurite glasses. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2007, 67: 702–708
- 39 Weber M J, Ziegler D C, Angell C A. Tailoring stimulated emission cross sections of Nd^{3+} laser glass: Observation of large cross sections for BiCl_3 glasses. *J Appl Phys*, 1982, 53: 4344–4350
- 40 Deutschbein O, Faulstich M, Jahn W, et al. Glasses with a large laser effect: Nd-phosphate and Nd-fluorophosphate. *Appl Opt*, 1978, 17: 2228–2232
- 41 Stokowski S. *Laser Glass: An Engineered Material*. Berlin: Springer, 1987
- 42 Ye D L, Hu J H. *Practical Handbook of Thermodynamic Data of Inorganic Compounds (in Chinese)*. Beijing: China Metallurgical Industry Press, 1981 [叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1981]

Structure and properties of new fluoro-sulfo-phosphate laser glasses

Ji Yao, WANG WeiChao, XIAO YongBao, YE YiChen, ZHANG QinYuan & JIANG ZhongHong

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

Rare-earth-doped fluoro-sulfo-phosphate (FSP) glass is characterized by excellent spectroscopic properties and high thermal and chemical stabilities. Therefore, it is a potential candidate for laser glass and high-gain active optical fiber matrix. However, the underlying contributions of compositional variations to the structure and properties of FSP glass systems are still indistinct owing to their complex mixed-anion nature. Herein, the glass-forming region, structure, physical, and luminescent properties of several FSP glasses are characterized. The results show that FSP glasses possess the advantages of fluoro-phosphate glasses such as high rare-earth ion solubility, low refractive index and phonon density of states. Meanwhile, the mixed-anion structure improves the thermal and chemical stabilities, elastic modulus and spectroscopic parameters. The fabricated FSP samples have good glass-forming ability, low nonlinear refractive index (minimum: 1.2×10^{-13} esu), good thermal stability ($\Delta T_{\text{max}} = 181^\circ\text{C}$), chemical stability ($\text{DR}_{\text{min}} = 0.7 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) and relatively high elastic modulus ($E_{\text{max}} = 68.8 \text{ GPa}$). The maximum emission cross-section of $\text{Nd}^{3+}: {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ is $3.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, effective linewidth is 32.1 nm, lifetime is 372 μs , and FOM and gain bandwidth are $1.2 \times 10^{-23} \text{ s cm}^2$ and $105.9 \times 10^{-27} \text{ cm}^3$, respectively. These results are higher than those of phosphate or fluoro-phosphate laser glasses, indicating the broad application prospects of FSP glasses in laser glass, fiber lasers and amplifiers.

laser glass, fluoro-sulfo-phosphate glass, mixed-anion glass, Nd^{3+}

doi: [10.1360/SST-2021-0113](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0113)