Er³⁺掺杂碲酸盐激光玻璃光学光谱特性的定量计算与预测

董双丽, 贾延琪, 姬瑶, 王伟超*, 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

*联系人, 张勤远, E-mail: qyzhang@scut.edu.cn; 王伟超, E-mail: wangweichao@scut.edu.cn

收稿日期: 2021-04-03; 接受日期: 2021-05-11; 网络出版日期: 2021-11-05

国家自然科学基金(编号: 52130201, 51802098)、国家自然科学基金联合基金(编号: U1830203)和广东珠江人才计划地方创新研究团队(编号: 2017BT01X137)资助项目

摘要 玻璃科学中的挑战之一是如何从理论上预测计算玻璃的性能从而避免大量的实验试错, 特别是对于需要设计具有一定力学、光学、光谱学等特性的激光玻璃. 因此, 本文以Er³⁺掺杂碲酸盐激光玻璃(BaO-Ga₂O₃-TeO₂, BGT)为例, 提出利用玻璃结构相图模型定量计算预测新玻璃的物理性质和光学光谱特性, 并选取少量代表性玻璃组分对预测结果进行实验验证并分析了误差来源. 物理性质和多项光学光谱性质的计算结果与实验结果吻合, 误差分别小于2%和10%. 以此为基础, 建立了Er³⁺掺杂BGT玻璃基础性质数据库, 给出了成玻区内大量玻璃组分的性质数据. 结果表明, 玻璃结构相图模型可以定量计算预测Er³⁺掺杂BGT玻璃的物理性质和诸多光学光谱特性. 本工作作为完善玻璃基础数据库、降低研发成本以及新型激光玻璃材料研究提供了新思路.

关键词 发光, 稀土离子, 激光玻璃, 碲酸盐玻璃, 定量计算

PACS: 42.70.-a, 42.70.ce, 42.55.-f, 78.55.-m

1 引言

目前, 光纤激光器已在光纤通信、光纤传感、激光医疗、材料加工等领域占据重要地位并迅速向其他更为广阔的领域扩展. 特别是近年来, 光纤激光器已成为大功率激光武器、相干激光通信、引力波探测等国家安全与科学前沿领域重要的优选光源^[1]. 稀土离子掺杂的激光玻璃光纤是光纤激光器的核心增益介质, 然而, 目前在探索新型激光玻璃及性质时, 主要依赖传统“炒菜式”的经验试错法, 效率低下、实验周期长、

缺乏科学的理论指导, 制约了新型激光玻璃的快速低成本研发. 而现有的物理与经验模型方法如加和法、统计法、机器学习等侧重于玻璃结构与物理性质的预测和研究, 对光学光谱和发光性质预测的研究较少^[2,3]. 对稀土激光玻璃而言, 光学光谱特性决定激光性能, 对实际应用至关重要. 因此, 如何采用简便快捷、预测性高的定量研究方法建立玻璃成分-结构-性能的内在关联、指导性质的定量计算与预测, 特别是光学光谱和发光特性, 仍是玻璃科学特别是激光玻璃领域的重点和难点之一.

引用格式: 董双丽, 贾延琪, 姬瑶, 等. Er³⁺掺杂碲酸盐激光玻璃光学光谱特性的定量计算与预测. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 234211
Dong S L, Jia Y Q, Ji Y, et al. Quantitative calculation and prediction of the optical and spectroscopic properties of Er³⁺-doped tellurite glass (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 234211, doi: [10.1360/SSPMA-2021-0098](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0098)

玻璃结构相图模型的提出为玻璃性质定量计算与预测提供了可能, 依据玻璃相图中最邻近一致熔融化合物信息, 预测玻璃性能, 可以为玻璃成分-结构-性质关联提供理论解释^[4,5]. 近年来, 基于玻璃结构相图模型, 本实验室预测了多种氧化物以及非氧化物玻璃的结构与物理性质, 均取得较为吻合的结果^[6-8]. 与物理性质的预测相比, 由于稀土离子掺杂激光玻璃的发光性能受制于局域环境、基质声子能量及羟基含量等因素, 预测难度较物理性质更大. 因此, 一方面, 基于玻璃结构相图模型预测稀土掺杂光学玻璃体系的性能, 尤其是光学光谱特性, 比较其在预测不同体系和性质时的适用性和准确度, 可以为新型激光玻璃研究提供理论和实际指导. 另一方面, 目前玻璃结构相图模型多用于对特定玻璃体系中几种组分性质进行验证, 致使寻求特定性能的玻璃组分时, 仍需大量计算才可获得其成分组成, 并不利于玻璃结构相图模型的推广应用和新型激光玻璃的探索. 在结构相图模型基础上, 通过运行计算程序建立性质数据库, 可以直接从数据库里读出具具备特定性能的玻璃组分, 免去实验及计算的繁琐成本, 直观指导材料开发与实际应用, 对体现“材料基因组计划”理念、指导实际生产应用均具有重要意义^[5,9].

本文以 Er^{3+} 掺杂BGT磷酸盐玻璃体系为例, 探讨了玻璃相图结构模型在激光玻璃性质预测, 特别是光学光谱性质预测中的应用前景. 计算并预测了 Er^{3+} 掺杂BGT玻璃包括密度(ρ)、折射率(n)、1530和2710 nm 荧光的有效线宽($\Delta\lambda_{\text{eff}}$)、吸收截面(σ_a)、发射截面(σ_e)、辐射跃迁寿命(τ_{rad})、荧光寿命(τ_m)、增益带宽($\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$)和光学增益($\sigma_e \times \tau_m$)在内的诸多物理性质与光学光谱特性, 并通过Java程序建立了性质数据库, 直观呈现在三元相图上, 充实了磷酸盐激光玻璃的基础数据, 也为其他激光玻璃性质预测提供了思路与范例.

2 研究方法

以下将从玻璃结构相图模型方法、适用性和准确性判定方法、数据库建立方法三个方面阐述.

2.1 玻璃结构相图模型方法

根据玻璃结构相图模型, 玻璃的性质可以通过最邻近一致熔融化合物的性质按杠杆原理计算得到. 因此, 准确确定最邻近一致熔融化合物及其性质是预测

玻璃性质的先决条件.

根据二元或三元相图确定体系中的一致熔融化合物是最直接和准确的方法. 但对于无法查到相应相图或查到的相图不完整的玻璃体系而言, 直接根据相图确定并不可行. 这种情况下, 可以参照与该体系结晶化学条件相似的其他体系相图; 也可以选择性质随组分变化的极值点组分作为潜在的一致熔融化合物^[5,10]; 或从第一性原理出发, 结合结构搜索算法, 遍历不同原子比例下所形成的化合物, 再从热力学和动力学角度综合判断是否为一致熔融化合物^[11,12].

确定玻璃体系中的一致熔融化合物后, 需要在玻璃形成区及附近构建计算三角区, 才能进一步确定玻璃体系中各组分最邻近的一致熔融化合物. 对于已知相图的体系, 只需把非一致熔融化合物的区域消除即可, 即不需要考虑非一致熔融化合物. 对于未知详细相图的体系, 构建计算三角区需遵循以下原则: (1) 在目标成分的最邻近一致熔融化合物组成的多边形中选择; (2) 熔融温度低的一致熔融化合物间连线的可能性更大^[5,10].

确定计算三角区以后, 按照杠杆原理用最邻近一致熔融化合物的性质计算目标组成的性质. 若玻璃组成点X位于计算三角区 $\triangle ABC$ 中, 则目标组成的性质可以由邻近的A, B, C三个一致熔融化合物的性质按式(1)计算得到.

$$P(X) = P(A) \times L_A + P(B) \times L_B + P(C) \times L_C, \quad (1)$$

式中, L_A , L_B , L_C 分别代表A, B, C一致熔融化合物的摩尔含量, 依据相图按杠杆原理得到. $P(A)$, $P(B)$, $P(C)$ 分别代表A, B, C一致熔融化合物的性质, 一般通过查阅文献或实验方法确定. 对无法制备成玻璃的一致熔融化合物, 可以通过玻璃结构相图模型逆向计算的方法获得. 玻璃结构相图模型逆向法是指采用玻璃和其最邻近一致熔融化合物的性质计算另一个最邻近一致熔融化合物的性质, 和相图模型中利用两个最邻近一致熔融化合物的性质计算玻璃性质的过程相反.

2.2 适用性与准确性判定方法

在利用玻璃结构相图模型定量计算玻璃性质之前, 首先要验证该方法在预测目标体系时的适用性和准确性, 具体操作为: 以少量玻璃组分为代表, 记这些组分玻璃为验证玻璃, 用最大计算误差来衡量, 即(计

算值-实验值)/实验值 $\times 100\%$ 的最大值. 当最大计算误差 $\leq 5\%$, 表明计算准确度很高, 计算方法可以精确计算该体系的该性质; 当最大计算误差介于 $5\% - 10\%$ 时, 表明计算准确度较高, 计算方法仍然可以准确计算该体系的该性质; 当最大计算误差 $> 10\%$ 时, 表明准确度低, 计算方法不适用于计算该体系的该性质.

验证玻璃的数量根据实际情况确定, 但必须满足两个条件: (1) 组成点在玻璃形成区内, 能制备成玻璃, 方便进行实验验证; (2) 组成点必须分散在不同计算三角区内, 保证验证玻璃可代表整个体系.

2.3 数据库建立方法

依靠玻璃结构相图模型计算形成区内组分性质, 每次均需进行一致熔融合合物确定、计算三角区选择、杠杆原理计算等步骤, 过程繁复、时间成本高. 本文采用Java语言将该计算过程编写为程序, 运行后可快速获得大量组分点的性质数据. 在程序输入步长足够小的前提下, 可给出成玻区内所有组分的性质. 对建立目标玻璃体系性质数据库, 指导新型激光玻璃材料快速高效开发具有重要意义.

3 实验与测试

3.1 样品制备

采用熔融-淬冷法制备 Er^{3+} 掺杂BGT玻璃, 原料包括 TeO_2 (99.99%, Aladdin), BaCO_3 (99.95%, Aladdin), Ga_2O_3 (99.99%, Aladdin)和 Er_2O_3 (99.99%, Aladdin). 玻璃样品按如下步骤制备: 根据玻璃组分准确称取原料 10 g, 将称好的原料转移至玛瑙研钵中均匀混合, 置于刚玉坩埚, 放入 $900^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ 的玻璃熔炉中保温 30 min. 熔融、均化和澄清后得到硝酸盐熔体, 浇注于预热石墨模具上成型或倾倒在铜板上快压成型. 随后于 300°C 的马弗炉退火 2 h. 所得样品抛光至约 2 mm 以备测试表征. 样品组分和具体制备条件见表 1.

3.2 测试与表征

样品的密度根据阿基米德原理确定, 浸泡液为蒸馏水, 测量精度为 $\pm 0.005 \text{ g/cm}^3$. 折射率采用Metricon Model 2010棱镜耦合仪测量, 准确度为 ± 0.0005 . 吸收光谱由Perkin-Elmer Lambda 900紫外/可见/近红外双光束分光光度计(Waltham, MA)测定, 分辨率为 1 nm. 荧光光谱通过iHR320光谱仪(JobinYvon Corp., Horiba

表 1 样品组分和制备条件^{a)}

Table 1 The composition and preparation condition of samples^{a)}

No.	$x\text{TeO}_2\text{-}y\text{BaO-zGa}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Er}_2\text{O}_3$ (mol%)			Melting temperature ($^\circ\text{C}$)	Cooling method
	x	y	z		
1	89.10	0.00	9.90	900	preheated graphite mold
2	84.15	0.00	14.85	900	
3	84.15	9.90	4.95	1000	
4	89.10	9.90	0.00	1000	
5	84.15	14.85	0.00	1000	
6	74.25	19.85	4.95	1000	
7	74.25	24.75	0.00	900	
8	64.35	29.70	4.95	900	
9	62.37	36.63	0.00	900	
10	59.40	39.60	0.00	900	
A	99.00	0.00	0.00	—	—
B	79.20	19.80	0.00	1000	preheated graphite mold
C	74.25	0.00	24.75	1000	copper plate
D	66.00	33.00	0.00	900	preheated graphite mold
E	49.50	49.50	0.00	—	—

a) 在3.1节所述制备条件下, 样品A, E不能成玻

Scientific)和液氮冷却的PbSe探测器在980 nm LD激发下测得, 荧光衰减曲线用数字示波器(Tektronix TDS3012C)记录. 红外透过光谱由瑞士Bruker公司的Vector-33 FTIR光谱仪测得.

4 结果与讨论

4.1 适用性和准确性探究

依据 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ ^[13]和 BaO-TeO_2 ^[14]二元相图(如图1所示)确定BGT玻璃体系中二元一致熔化合物. 在BGT玻璃体系形成区(图2中黑虚线与坐标轴围成的区域)^[15]及附近, 二元一致熔化合物有 $\text{BaO} \cdot 4\text{TeO}_2$, $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO}_2$, $\text{BaO} \cdot 2\text{TeO}_2$ 和 $\text{BaO} \cdot \text{TeO}_2$ (如图1中红线所示), 分别记为B, C, D和E. 由于缺乏 $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 三元相图, 三元一致熔化合物存在与否尚不确定. 根据第一性原理计算结果, 推测无三元一致熔化合物. 按照2.1节中提到的原则, 连接二元一致熔化合物B, C, D, E, 即可确定计算三角区, 分别以黄、蓝、绿三色表

图1 (网络版彩图) (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ 和(b) BaO-TeO_2 二元体系相图

Figure 1 (Color online) The phase diagram of (a) $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ and (b) BaO-TeO_2 binary systems.

图2 (网络版彩图) BGT三元玻璃体系计算三角区

Figure 2 (Color online) The calculated triangular regions in BGT ternary glass system.

示. 为方便表述, 将 TeO_2 记为一致熔化合物A. 样品1, 4和10号分别用来逆向计算C, A和E的性质, 其余为验证玻璃, 组分点分散在三个计算三角区中.

4.1.1 物理性质

表2为 Er^{3+} 掺杂一致熔化合物A-E的密度和折射率. 然后基于玻璃结构相图模型, 计算得到验证玻璃密度与折射率的计算值, 并与实验值比较, 结果及误差见表3. 密度和折射率的最大计算误差分别为-1.54%和-0.84%. 结果表明, 用玻璃结构相图模型可以精确预测 Er^{3+} 掺杂BGT玻璃的密度和折射率.

4.1.2 发光性质

表4为 Er^{3+} 掺杂一致熔化合物A-E的1530和2710 nm发光特性, 包括有效线宽、吸收截面、发射截面、辐射跃迁寿命、荧光寿命、增益带宽和光学增益. 其中B, D的上述发光性质全部由实验确定; A, E由玻璃结构相图模型逆向计算得到; C样品荧光寿命由玻璃结构相图模型逆向计算得到, 其余性质则由实验确定.

实验确定 Er^{3+} 掺杂一致熔化合物光学光谱特性的过程如下. 首先确定吸收、发射光谱和荧光衰减曲线. 吸收光谱如图3所示, 各吸收峰来源已在图上标注; 980 nm LD激发下, 发射光谱和荧光衰减曲线如图4所示, 其中1530和2710 nm荧光峰分别来自 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁. 利用Judd-Ofelt (J-O)理论, 计

表 2 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃体系一致熔融合合物密度和折射率Table 2 The density and refractive index of congruently melting compounds in Er^{3+} -doped BGT glass system

Glassy congruent compounds	Glass formula (mol%)	ρ (g/cm ³)	$n@633$ nm
(A) TeO_2	99 TeO_2 -1 Er_2O_3	4.918 ^{a)}	1.9679 ^{a)}
(B) $\text{BaO} \cdot 4\text{TeO}_2$	79.20 TeO_2 -19.80 BaO -1 Er_2O_3	5.328	1.9603
(C) $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO}_2$	74.25 TeO_2 -24.75 Ga_2O_3 -1 Er_2O_3	5.395	1.9694 ^{a)}
(D) $\text{BaO} \cdot 2\text{TeO}_2$	66 TeO_2 -33 BaO -1 Er_2O_3	5.421	1.9308
(E) $\text{BaO} \cdot \text{TeO}_2$	49.5 TeO_2 -49.5 BaO -1 Er_2O_3	5.438 ^{a)}	1.8446 ^{a)}

a) 数据由玻璃结构相图模型逆向计算得到

表 3 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃密度和折射率计算值和实验值对比Table 3 The comparison between calculated and experimental values of density and refractive index in Er^{3+} -doped BGT glasses

No.	Glass composition (mol%)			Glassy congruent compound (mol%)			ρ (g/cm ³)			$n@633$ nm		
	BaO	Ga_2O_3	TeO_2	A	B	C	Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)
1	0.00	9.90	89.10	60	0	40	5.109	5.156	-0.91	—	1.9685 ^{a)}	—
2	0.00	14.85	84.15	40	0	60	5.204	5.227	-0.44	1.9688	1.9736	-0.24
3	9.90	4.95	84.15	30	50	20	5.219	5.256	-0.70	1.9688	1.9603	0.43
4	9.90	0.00	89.10	50	50	0	—	5.123 ^{a)}	—	—	1.9641 ^{a)}	—
5	14.85	0.00	84.15	25	75	0	5.226	5.260	-0.65	1.9622	1.9671	-0.25
				B	C	D						
6	19.80	4.95	74.25	50	20	30	5.369	5.302	1.26	1.9533	1.9483	0.26
7	24.75	0.00	74.25	62.5	0	37.5	5.363	5.447	-1.54	1.9492	1.9658	-0.84
				C	D	E						
8	29.70	4.95	64.35	20	60	20	5.419	5.395	0.44	1.9213	1.9271	-0.30
9	36.63	0.00	62.37	0	78	22	5.424	5.429	-0.09	1.9118	1.9132	-0.07
10	39.60	0.00	59.40	0	60	40	—	5.427 ^{a)}	—	—	1.8963 ^{a)}	—

a) 样品 1, 4, 10 性质实验值分别用来计算 C, A, E 性质

表 4 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃体系一致熔融合合物发光性质Table 4 The luminescent properties of congruently melting compounds in the Er^{3+} -doped BGT glass system

Congruently melting compounds	1530 nm ($^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)							2710 nm ($^4\text{I}_{11/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{13/2}$)						
	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (nm)	τ_m (ms)	τ_{rad} (ms)	σ_a (10^{-21} cm ²)	σ_e (10^{-21} cm ²)	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$ (10^{-26} cm ³)	$\sigma_e \times \tau_m$ (10^{-23} s cm ²)	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (nm)	τ_m (ms)	τ_{rad} (ms)	σ_a (10^{-21} cm ²)	σ_e (10^{-21} cm ²)	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$ (10^{-26} cm ³)	$\sigma_e \times \tau_m$ (10^{-23} s cm ²)
(A) TeO_2	90.13 ^{a)}	2.92 ^{a)}	3.16 ^{a)}	7.01 ^{a)}	6.48 ^{a)}	5.83 ^{a)}	1.89 ^{a)}	144.3 ^{a)}	0.39 ^{a)}	2.33 ^{a)}	4.26 ^{a)}	7.22 ^{a)}	10.36 ^{a)}	0.29 ^{a)}
(B) $\text{BaO} \cdot 4\text{TeO}_2$	77.40	3.01	3.88	6.61	6.36	4.93	1.92	136.1	0.57	3.60	3.46	5.87	7.99	0.33
(C) $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TeO}_2$	81.48	1.95/3.48 ^{a)}	3.82	7.94	6.09	4.96	1.19	138.0	0.64 ^{a)}	3.22	3.69	6.26	8.64	0.40
(D) $\text{BaO} \cdot 2\text{TeO}_2$	72.39	4.00	4.10	7.16	6.67	4.83	2.67	141.5	0.64	3.26	3.57	6.05	8.56	0.39
(E) $\text{BaO} \cdot \text{TeO}_2$	95.91 ^{a)}	3.56 ^{a)}	4.33 ^{a)}	8.18 ^{a)}	4.89 ^{a)}	4.94 ^{a)}	1.69 ^{a)}	132.8 ^{a)}	0.05 ^{a)}	3.62 ^{a)}	3.66 ^{a)}	7.95 ^{a)}	10.66	0.11

a) 数据由玻璃结构相图模型逆向计算得到

图 3 (网络版彩图) Er^{3+} 掺杂BGT三元玻璃体系中一致熔融化合物吸收光谱

Figure 3 (Color online) The absorption spectra of congruently melting compounds in the Er^{3+} -doped BGT ternary glass system.

算得到发光性质. 有效线宽按式(2)^[16]计算; 峰值受激发发射截面按式(3)的Fuchtbauer-Ladenburg^[17]计算; 1530 nm波段吸收来源于 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁, 是基态吸收, 吸收截面按式(4)的Beer-Lambert公式^[16]计算; 2710 nm波段吸收来源于 $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁, 是激发态吸收, 按式(5)^[16]计算; 1530 nm荧光寿命由衰减曲线经单指数拟合得到; 2710 nm荧光寿命为双指数拟合.

$$\Delta\lambda_{\text{eff}} = \int \frac{I(\lambda)d(\lambda)}{I_{\text{max}}}, \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{e}}^{\text{FL}}(\lambda) = \frac{\lambda^5 \beta}{8\pi c n^2 \tau_{\text{rad}}} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d(\lambda)}, \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{a}}(\lambda) = \frac{2.303 \text{OD}(\lambda)}{Nd}, \quad (4)$$

$$\sigma_{\text{e}}(\lambda)^{\text{MC}} = \sigma_{\text{a}}(\lambda) \frac{Z_{\text{L}}}{Z_{\text{U}}} \exp \left[\frac{hc}{k_{\text{B}} T} \left(\frac{1}{\lambda_{\text{ZL}}} - \frac{1}{\lambda} \right) \right], \quad (5)$$

图 4 (网络版彩图) Er^{3+} 掺杂BGT三元玻璃体系中一致熔融化合物在980 nm激发下的发射光谱((a), (b))和荧光衰减曲线((c), (d))

Figure 4 (Color online) The emission spectra ((a), (b)) and decay curves ((c), (d)) under 980-nm excitation of congruently melting compounds in the Er^{3+} -doped BGT ternary glass system.

式中, $I(\lambda)$ 是发射强度, $I_{\max}$ 是峰值发射强度, β 和 τ_{rad} 分别是荧光分支比和辐射寿命, n 为折射率, c 是光速, N 为掺杂离子浓度, d 为样品厚度, $\text{OD}(\lambda)$ 为光密度, Z_L 与 Z_U 是下和上能级的配分函数, h 是普朗克常数, κ_B 是玻尔兹曼常数, T 是开尔文温度, λ_{ZL} 是零声子线.

同上, 基于玻璃结构相图模型, 计算得到验证玻璃的发光性质并与实验值比较. 1530 nm 发光性质的计算值、实验值和计算误差见表 5. 有效线宽、吸收截面、增益带宽最大计算误差分别为 -5.81% , -7.34% , -8.96% , 绝对值介于 5% – 10% 之间, 表明用玻璃结构相图模型可以准确预测 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃 1530 nm 荧光有效线宽、吸收截面和增益带宽, 准确性较高; 辐射跃迁寿命、发射截面、荧光寿命和光学增益最大计算误差分别为 10.84% , -11.30% , 16.44% 和 14.74% , 表明

在用玻璃结构相图模型预测 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃 1530 nm 荧光辐射跃迁寿命、发射截面、荧光寿命和光学增益时, 计算误差较大. 这里要说明的是, 验证玻璃 1530 nm 荧光寿命计算值和计算误差有两组数据, 第一组数据最大计算误差为 -24.03% , 此时样品 C 荧光寿命按实验值 1.95 ms 代入计算. 考虑到样品 C 不同冷却方式可能引入较大误差, 为避免这些误差, 将样品 C 荧光寿命玻璃结构相图模型逆向计算值 3.48 ms 代入重新计算, 最大计算误差减小为 16.44% .

2710 nm 发光性质的计算值、实验值和计算误差见表 6. 有效线宽最大计算误差为 -4.01% , 表明玻璃结构相图模型可以精确预测 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃 2710 nm 荧光有效线宽, 准确性高. 吸收截面、发射截面、增益带宽、辐射跃迁寿命、荧光寿命和光学增益的最大计

表 5 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃 1530 nm 发光性质计算值和实验值对比

Table 5 The comparison between calculated and experimental values of luminescent properties at 1530 nm in Er^{3+} -doped BGT glasses

No.	Glass composition (mol%)			Congruently compound (mol%)			1530 nm ($^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)											
	BaO	Ga ₂ O ₃	TeO ₂	A	B	C	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (nm)			τ_{rad} (ms)			σ_a (10 ⁻²¹ cm ²)			σ_e (10 ⁻²¹ cm ²)		
							Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)
1	0.00	9.90	89.10	60	0	40	86.67	87.90	-1.40	3.43	3.43	0.00	7.38	7.12	3.65	6.32	6.26	0.96
2	0.00	14.85	84.15	40	0	60	84.94	90.18	-5.81	3.56	3.26	9.20	7.57	7.53	0.53	6.24	6.38	-2.19
3	9.90	4.95	84.15	30	50	20	82.04	85.03	-3.52	3.65	3.72	-1.88	7.00	7.46	-6.17	6.34	6.02	5.32
4	9.90	0.00	89.10	50	50	0	—	83.77 ^{a)}	—	—	3.52 ^{a)}	—	—	6.81 ^{a)}	—	—	6.42 ^{a)}	—
5	14.85	0.00	84.15	25	75	0	80.58	82.14	-1.90	3.70	3.80	-2.63	6.71	7.23	-7.19	6.39	6.09	4.93
				B	C	D												
6	19.80	4.95	74.25	50	20	30	76.71	80.06	-4.18	3.94	3.72	5.91	7.04	7.37	-4.48	6.40	6.50	-1.54
7	24.75	0.00	74.25	62.5	0	37.5	75.52	77.13	-2.09	3.97	3.73	6.43	6.82	7.36	-7.34	6.48	6.61	-1.97
				C	D	E												
8	29.70	4.95	64.35	20	60	20	78.91	76.65	2.95	4.09	3.69	10.84	7.52	8.07	-6.82	6.20	6.99	-11.30
9	36.63	0.00	62.37	0	78	22	77.56	74.80	3.69	4.15	4.08	1.72	7.38	7.31	0.96	6.28	6.58	-4.56
10	39.60	0.00	59.40	0	60	40	—	81.79 ^{a)}	—	—	4.19 ^{a)}	—	—	7.57 ^{a)}	—	—	5.96 ^{a)}	—

No.	Glass composition (mol%)			Congruently compound (mol%)			1530 nm ($^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)											
	BaO	Ga ₂ O ₃	TeO ₂	A	B	C	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$ (10 ⁻²⁶ cm ³)			τ_m (ms)			$\sigma_e \times \tau_m$ (10 ⁻²³ s cm ²)					
							Cal.	Exp.	δ (%)	Exp.	Cal.	δ (%)	Cal.	δ' (%)	Cal.	Exp.	δ (%)	
1	0.00	9.90	89.10	60	0	40	5.48	5.50	-0.36	3.14 ^{a)}	2.53	-19.43	—	—	1.98	1.97	0.51	
2	0.00	14.85	84.15	40	0	60	5.31	5.76	-7.81	3.08	2.34	-24.03	3.30	7.14	2.03	1.97	3.05	
3	9.90	4.95	84.15	30	50	20	5.20	5.12	1.56	3.40	2.77	-18.53	3.08	-9.41	1.95	2.05	-4.88	
4	9.90	0.00	89.10	50	50	0	—	5.38 ^{a)}	—	2.97 ^{a)}	—	—	—	—	—	1.90 ^{a)}	—	
5	14.85	0.00	84.15	25	75	0	5.15	5.00	3.00	3.31	2.99	-9.67	2.99	-9.67	1.91	2.02	-5.45	
				B	C	D												
6	19.80	4.95	74.25	50	20	30	4.90	5.20	-5.77	2.92	3.10	6.16	3.40	16.44	2.18	1.90	14.74	
7	24.75	0.00	74.25	62.5	0	37.5	4.89	5.10	-4.12	3.27	3.38	3.36	3.38	3.36	2.20	2.16	1.85	
				C	D	E												
8	29.70	4.95	64.35	20	60	20	4.88	5.36	-8.96	3.39	3.50	3.24	3.81	12.39	2.36	2.37	-0.42	
9	36.63	0.00	62.37	0	78	22	4.85	4.92	-1.42	3.94	3.90	-1.02	3.90	-1.02	2.45	2.59	-5.41	
10	39.60	0.00	59.40	0	60	40	—	4.87 ^{a)}	—	3.82 ^{a)}	—	—	—	—	—	2.28 ^{a)}	—	

a) 样品 1, 4, 10 性质实验值分别用来计算 C, A, E 性质

表 6 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃 2710 nm 发光性质计算值和实验值对比

Table 6 The comparison between calculated and experimental values of luminescent properties at 2710 nm in Er^{3+} -doped BGT glasses

No.	Glass composition (mol%)			Congruently compound (mol%)			2710 nm ($^4\text{I}_{11/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{13/2}$)											
	BaO	Ga_2O_3	TeO_2	A	B	C	$\Delta\lambda_{\text{eff}}$ (nm)			τ_{rad} (ms)			σ_a (10^{-21} cm^2)			σ_e (10^{-21} cm^2)		
							Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)
1	0.00	9.90	89.10	60	0	40	141.79	143.43	-1.14	2.69	2.90	-7.24	4.03	3.85	4.68	6.83	6.53	4.59
2	0.00	14.85	84.15	40	0	60	140.52	144.75	-2.92	2.87	2.86	0.35	3.92	3.98	-1.51	6.64	6.75	-1.63
3	9.90	4.95	84.15	30	50	20	138.94	144.75	-4.01	3.14	3.14	0.00	3.60	3.60	0.00	6.35	6.11	3.93
4	9.90	0.00	89.10	50	50	0	—	140.21 ^{a)}	—	—	2.97 ^{a)}	—	—	3.86 ^{a)}	—	—	6.54 ^{a)}	—
5	14.85	0.00	84.15	25	75	0	138.15	140.40	-1.60	3.28	3.11	5.47	3.66	3.69	-0.81	6.21	6.26	-0.80
				B	C	D												
6	19.80	4.95	74.25	50	20	30	138.09	137.21	0.64	3.42	2.86	19.58	3.54	4.02	-11.94	6.00	6.81	-11.89
7	24.75	0.00	74.25	62.5	0	37.5	138.12	138.57	-0.32	3.47	3.11	11.58	3.50	3.74	-6.42	5.94	6.34	-6.31
				C	D	E												
8	29.70	4.95	64.35	20	60	20	139.06	140.50	-1.02	3.32	2.97	11.78	3.61	3.86	-6.48	6.47	6.55	-1.22
9	36.63	0.00	62.37	0	78	22	139.59	139.20	0.28	3.34	3.33	0.30	3.59	3.60	-0.28	6.47	6.10	6.07
10	39.60	0.00	59.40	0	60	40	—	138.02 ^{a)}	—	—	3.40 ^{a)}	—	—	3.60 ^{a)}	—	—	6.81 ^{a)}	—

No.	Glass composition (mol%)			Congruently compound (mol%)			2710 nm ($^4\text{I}_{11/2} \leftrightarrow ^4\text{I}_{13/2}$)											
	BaO	Ga_2O_3	TeO_2	A	B	C	$\sigma_e \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$ (10^{-26} cm^3)			τ_m (ms)			$\sigma_e \times \tau_m$ (10^{-23} s cm^2)					
							Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)	Cal.	Exp.	δ (%)
1	0.00	9.90	89.10	60	0	40	9.67	9.37	3.20	—	0.49 ^{a)}	—	0.34	0.32	6.25			
2	0.00	14.85	84.15	40	0	60	9.33	9.77	-4.50	0.54	0.51	5.88	0.36	0.35	2.86			
3	9.90	4.95	84.15	30	50	20	8.83	8.84	-0.11	0.53	0.44	20.45	0.33	0.27	22.22			
4	9.90	0.00	89.10	50	50	0	—	9.18 ^{a)}	—	—	0.48 ^{a)}	—	—	0.31 ^{a)}	—			
5	14.85	0.00	84.15	25	75	0	8.58	8.79	-2.39	0.52	0.29	79.31	0.32	0.18	77.78			
				B	C	D												
6	19.80	4.95	74.25	50	20	30	8.29	9.34	-11.24	0.60	0.20	200.00	0.36	0.13	176.92			
7	24.75	0.00	74.25	62.5	0	37.5	8.20	8.79	-6.71	0.59	0.38	55.26	0.35	0.24	45.83			
				C	D	E												
8	29.70	4.95	64.35	20	60	20	8.99	9.20	-2.28	0.52	0.51	1.96	0.33	0.34	-2.94			
9	36.63	0.00	62.37	0	78	22	9.02	8.49	6.24	0.51	0.38	34.21	0.32	0.23	39.13			
10	39.60	0.00	59.40	0	60	40	—	9.40 ^{a)}	—	—	0.40 ^{a)}	—	—	0.27 ^{a)}	—			

a) 样品 1, 4, 10 性质实验值分别用来计算 C, A, E 性质

算误差分别为-11.94%, -11.89%, -11.24%, 19.58%, 200.00%和176.92%, 表明在预测 Er^{3+} 掺杂BGT玻璃2710 nm上述光学特性时, 玻璃结构相图模型计算误差较大, 不适用。

综上所述, 对于 Er^{3+} 掺杂BGT玻璃体系, 玻璃结构相图模型可以精确预测密度、折射率和2710 nm荧光有效线宽, 准确预测1530 nm荧光有效线宽和吸收截面以及增益带宽, 其余光谱性质误差较大。

4.2 误差分析

根据表5和6, 针对最大计算误差>10%的性质, 绘制了验证样品的计算误差分布图, 分别如图5和6所示。图中红线表示计算值等于实验值, 数据点越靠近红线

表明计算值和实验值越接近, 即误差越小。黄色、蓝色和白色区域分别表示计算误差小于5%、介于5%–10%和大于10%, 括号内的数值表示相应性质最大计算误差值。由图5和6可知, 其中一些性质如1530 nm荧光发射截面、辐射跃迁寿命、光学增益和2710 nm荧光吸收截面、发射截面、增益带宽等, 除个别样品外, 其余样品计算误差小于10%。另外一些性质, 如1530 nm荧光寿命和2710 nm荧光寿命、辐射跃迁寿命、光学增益, 多个验证玻璃计算误差都远超过10%。可以得出以下结论: 玻璃结构相图模型准确预测 Er^{3+} 掺杂BGT玻璃体系密度和折射率, 计算误差小于5%; 有效线宽、吸收截面和发射截面计算误差除个别样品外, 基本位于5%–10%; 荧光寿命计算误差大多大于

图 5 (网络版彩图) BGT玻璃中 $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 发射截面(a)、辐射跃迁寿命(b)、荧光寿命(c)和光学增益计算误差(d)分布图
Figure 5 (Color online) The calculation error distribution diagram for emission cross-section (a), radiative transition lifetime (b), fluorescence lifetime (c) and optical gain (d) of $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ in BGT glasses.

10%, 准确性较低。

为了解释不同性质计算误差的差异, 首先分析可能的误差来源, 主要包括以下几方面。

(1) 样品冷却方式不同. 预热石墨模具冷却和铜板快压制备的玻璃在结构和性质上会略有差异. 部分一致熔融化合物直接冷却难以成玻, 需采用铜板快压方式制备, 计算通过石墨模具冷却制备的验证玻璃的性质, 引入了一定误差. 这点在4.1节讨论1530 nm荧光寿命计算误差时能够证实。

(2) 样品羟基(OH^-)含量不同. OH^- 对 Er^{3+} 1530和2710 nm荧光有猝灭作用, 作用机理见图7. 与其他氧化物玻璃(如硅酸盐玻璃、锆酸盐玻璃)相比, 猝灭作用在磷酸盐玻璃中更为明显, 主要是因为: 一方面, 磷酸盐玻璃低的熔制温度导致 OH^- 含量相对较高; 另一方

面, OH^- 基团在磷酸盐玻璃的 TeO_4 和 TeO_3 单元中占据不同位置^[18], OH^- 吸收峰较宽. OH^- 吸收系数和 OH^- 浓度能直接反应 OH^- 含量, 分别由公式(6)和(7)计算^[19]:

$$\alpha = \ln(T_0/T)/d, \quad (6)$$

$$N_{\text{OH}^-} = \frac{N}{\varepsilon} \alpha, \quad (7)$$

式中, α 是吸收系数; T_0 和 T 分别为玻璃在2600和3000 nm处红外透过率, 由红外透过光谱读出, N 为阿伏伽德罗常数, ε 是玻璃中 OH^- 的摩尔吸收率, 采用数值 $49.1 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{mol}$. 以计算误差值最大的6号玻璃为例, 表7列出了6号玻璃及计算6号玻璃性质需要用到的B, D, 1号与4号玻璃的 OH^- 吸收系数和 OH^- 浓度. 5个样品的 OH^- 吸收系数及 OH^- 浓度各不相同, 因此, 6

图 6 (网络版彩图) BGT玻璃中 $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{11/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 吸收截面(a)、发射截面(b)、增益带宽(c)、荧光寿命(d)、辐射跃迁寿命(e)和光学增益计算误差(f)分布图

Figure 6 (Color online) The calculation error distribution diagram for absorption cross-section (a), emission cross-section (b), gain bandwidth (c), fluorescence lifetime (d), radiative transition lifetime (e), and optical gain (f) of $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{11/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ in BGT glasses.

号玻璃实际受到的 OH^- 猝灭作用比计算更为复杂。

(3) 样品组分挥发。 Er^{3+} 掺杂BGT玻璃体系的熔制温度在 900°C – 1000°C 之间, 高于其他碲酸盐玻璃体系(如 Na_2O – ZnO – TeO_2), 高温熔制过程的组分挥发导致实

际组分偏离名义组分, 由此引入计算误差。

(4) 其他因素引起的样品质量差异, 如混料均匀性和稀土离子分布均匀性差异、玻璃表面质量差异、局部轻微析晶或分相等。

图 7 (网络版彩图) Er^{3+} 向 OH^- 能量传递机理示意图

Figure 7 (Color online) The schematic diagram of energy transfer mechanism from Er^{3+} to OH^- .

表 7 玻璃样品的羟基吸收系数和浓度

Table 7 Hydroxyl absorption coefficient and ion concentration of glass samples

No.	α (cm^{-1})	N_{OH^-} (10^{19} cm^{-3})
1	2.30	2.82
4	2.16	2.65
6	2.55	3.12
B	2.64	3.24
D	1.77	2.18

物理性质和发光性质计算误差具有较大差异, 主要是由于上述误差来源对不同性质的影响程度不同。

(1) 物理性质如密度和折射率主要受原子或分子堆积影响, 主要由玻璃实际组成决定。上述误差来源对密度和折射率计算准确性影响不大, 因此密度和折射率计算误差最小。

(2) 发光性质如有效线宽、吸收和发射截面受制于稀土离子所处的局域场, 受组分挥发、分相及冷却方式不同造成的结构差异影响较大, 此外更为复杂的测试与计算方法也引入一定误差。因此, 光学光谱特性计算误差比物理性质大。

(3) 发光性质如荧光寿命除了前述影响因素外, 对 OH^- 含量尤为敏感, 特别是 2710 nm 的荧光, 更容易被 OH^- 猝灭^[20]。因此样品 OH^- 含量不同, 导致 2710 nm 荧光寿命误差更大。此外, 2710 nm 荧光强度弱, 衰减曲线测试和拟合也引入较大误差。

综上, 除了玻璃结构相图模型计算方法本身引入的误差外, 实验及玻璃质量差异也会对预测结果产生影响, 且对于不同玻璃体系、掺杂离子及性质而言, 误差大小与来源不同。因此在判断玻璃结构相图模型预测特定体系玻璃的特定性质是否适用时, 必须综合考虑以上因素。

4.3 数据库建立

为了提高计算效率和准确性, 本研究借助 Java 软件, 把玻璃结构相图模型计算玻璃形成区及附近大量组分(组分间隔 2 mol%) 玻璃性质的过程编写成程序, 运行程序获得了 173 个组分点的性质数据, 建立了 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃性质数据库。 TeO_2 , BaO 和 Ga_2O_3 的摩尔百分含量分别在 50.59–99.00, 0.00–49.50, 0.00–24.75 范围内。密度、折射率、2710 nm 荧光有效线宽、1530 nm 荧光有效线宽和吸收截面以及增益带宽数值分别在 4.918–5.438 g/cm^3 , 1.8446–1.9694, 132.8–144.3 nm, 72.39–95.91 nm, 6.61×10^{-21} – $8.18 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 4.83×10^{-26} – $5.83 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ 范围内。这些性质对应的玻璃成分可从补充材料表 S1 中快速检索, 图 8 和 9 分别直观显示了 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃物理与发光性质随组分的变化趋势, 更直接地指导实际应用。例如要设计折射率为 5.08 的玻璃, 可直接从表格中获得玻璃成分; 如以设计光纤放大器基质为前提, 需要将增益带宽作为首要目标, 并综合考量抗析晶性、热膨胀性能等, 避免大量实验与计算, 促使新型激光玻璃研发高效流程化。

5 结论

本文研究了利用玻璃相图结构模型对新型激光玻璃物理性质和光学光谱性质的定量计算与预测, 特别是激光玻璃发光性质的定量计算与预测。以 Er^{3+} 掺杂 BGT 磷酸盐玻璃体系为例, 定量计算并预测了包括密度、折射率、荧光有效线宽、吸收截面、增益带宽在内的物理性质和光学光谱特性。在此基础上建立了 Er^{3+} 掺杂 BGT 玻璃体系性质数据库, 直观指导后续成分优化与实际应用。结果表明, 玻璃相图结构模型可以用于精确预测该激光玻璃的物理性质如密度和折射率(误差均小于 2%), 此外还可以准确预测诸多光学光谱特性如有效线宽、吸收截面和增益带宽(误差均小

图 8 (网络版彩图) Er^{3+} 掺杂BGT三元玻璃体系(a)密度和(b)折射率示意图

Figure 8 (Color online) The density (a) and refractive index (b) diagram of Er^{3+} -doped BGT ternary glass system.

图 9 (网络版彩图) Er^{3+} 掺杂BGT三元玻璃体系980 nm激发下有效线宽(a), (d)、吸收截面(b)和增益带宽(c)示意图

Figure 9 (Color online) The effective linewidth ((a), (d)), absorption cross-section (b) and gain bandwidth (c) diagram of Er^{3+} -doped BGT ternary glass system under 980-nm excitation.

于10%), 而荧光寿命、光学增益等其余光学光谱性质误差大于10%, 难以准确预测. 误差大小由方法本身引入的误差、实验方法差异以及玻璃质量差异共同决定. 可以通过对样品除水、熔制过程中搅拌提高玻璃

均匀性并减少样品质量差异、降低熔制温度和时间以减少组分挥发等措施减小误差, 提高预测准确性. 以上研究结果将为玻璃结构相图模型计算预测其他新型激光玻璃的物理性质和发光性质提供借鉴和参考.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://physcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Jha A, Richards B, Jose G, et al. Rare-earth ion doped TeO_2 and GeO_2 glasses as laser materials. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 1426–1491
- 2 Priven A I. General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. *Glass Technol*, 2004, 45: 244–254
- 3 Liu H, Fu Z, Yang K, et al. Machine learning for glass science and engineering: A review. *J Non-Crystalline Solids*, 2019, 557: 119419
- 4 Jiang Z H, Zhang Q Y. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 144–215
- 5 Zhang Q Y, Jiang Z H. Phase Diagram Structure Model of Glass (in Chinese). Beijing: Science Press, 2020 [张勤远, 姜中宏. 玻璃结构的相图模型. 北京: 科学出版社, 2020]
- 6 Zhang Q Y, Zhang W J, Wang W C, et al. Calculation of physical properties of glass via the phase diagram approach. *J Non-Crystalline Solids*, 2017, 457: 36–43
- 7 Tan L, Mauro J C, Peng J, et al. Quantitative prediction of the structure and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glasses via phase diagram approach. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102: 185–194
- 8 Huang S J, Wang W C, Zhang W J, et al. Calculation of the structure and physical properties of ternary glasses via the phase diagram approach. *J Non-Crystalline Solids*, 2018, 486: 36–46
- 9 Yang X Y, Ren J, Wang J, et al. Computational and data management based on material genome initiative (in Chinese). *Sci Tech Rev*, 2016, 34: 62–67 [杨小渝, 任杰, 王娟, 等. 基于材料基因组计划的计算和数据方法. 科技导报, 2016, 34: 62–67]
- 10 Tang Y X, Jiang Z H. Research on properties and structures of borate glasses using phase diagram method II. NMR studies of glass structures in the systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ (in Chinese). *Acta Optica Sin*, 1990, 12: 1107–1114 [唐永兴, 姜中宏. 用相图原理研究玻璃结构和性质: (II)核磁共振谱研究锂硼硅、镉硼锗和锂硼碲玻璃结构. 光学玻璃, 1990, 12: 1107–1114]
- 11 Bian Q, Yang Z, Wang Y, et al. Computer-assisted design of a superior $\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}$ deep-ultraviolet nonlinear-optical material. *Inorg Chem*, 2018, 57: 5716–5719
- 12 Sun W, Bartel C J, Arca E, et al. A map of the inorganic ternary metal nitrides. *Nat Mater*, 2019, 18: 732–739, arXiv: 1809.09202
- 13 Pavlova T M, Samplavskaya K K, Karapet'yants M K, et al. Phase diagrams of $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ and $\text{Tl}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ systems. *Inorg Mater*, 1976, 12: 1557–1559
- 14 Mishra R, Phapale S, Samui P, et al. Partial phase diagram of $\text{BaO}-\text{TeO}_2$ system. *J Phase Equilib Diffus*, 2014, 35: 127–136
- 15 Li L X, Wang W C, Zhang C F, et al. Exploration of the new tellurite glass system for efficient 2 μm luminescence. *J Non-Crystalline Solids*, 2019, 508: 15–20
- 16 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
- 17 Wang W C, Yuan J, Liu X Y, et al. An efficient 1.8 μm emission in Tm^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped fluoride modified germanate glasses for a diode-pump mid-infrared laser. *J Non-Crystalline Solids*, 2014, 404: 19–25
- 18 Désévéday F, Strutynski C, Lemièrre A, et al. Review of tellurite glasses purification issues for mid-IR optical fiber applications. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103: 4017–4034
- 19 Feng X, Tanabe S, Hanada T. Hydroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses. *J Non-Crystalline Solids*, 2001, 281: 48–54
- 20 Hayashi H, Sugimoto N, Tanabe S, et al. Effect of hydroxyl groups on erbium-doped bismuth-oxide-based glasses for fiber amplifiers. *J Appl Phys*, 2006, 99: 093105

Quantitative calculation and prediction of the optical and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped tellurite glass

DONG ShuangLi, JIA YanQi, JI Yao, WANG WeiChao^{*}, 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

One of the challenges in glass science is the prediction and calculation of glass performance theoretically to avoid experimental trials and errors, particularly for laser glasses that need to be designed with certain mechanical, optical, and spectroscopic characteristics. In this work, the physical and luminescent properties of new Er^{3+} -doped $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ (BGT) glasses were quantitatively predicted and determined via the phase diagram approach. A few representative glass components were selected to experimentally verify the prediction results and analyze the source of errors. The determined physical and luminescent properties are in good agreement with the experimental results, with errors less than 2% and 10%, respectively. Using these results, a database of glass properties was established, and the property data of glass components in the glass-forming region were provided. The results show that the phase diagram approach allows the quantitative prediction and determination of the physical and luminescent properties of Er^{3+} -doped BGT glass. Thus, it is a new approach for enhancing the basic database of glass and reducing the research cost for developing new laser glass materials.

luminescence, rare earth, laser glass, tellurite glass, quantitative calculation

PACS: 42.70.-a, 42.70.ce, 42.55.-f, 78.55.-m

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0098](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0098)