

Nd³⁺掺杂磷酸盐激光玻璃结构与性能的定量预测

沈毅鸿, 吴敏波, 伦振杰, 左 笛, 陈东丹, 钱 奇, 董国平, 杨中民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 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, 广东省特种光纤材料与器件工程技术研究开发中心, 广州 510000)

摘 要: Nd³⁺掺杂磷酸盐玻璃因其较大的受激发射截面、高效能量转换效率以及高能量存储密度, 在激光武器、光通信和生物医疗等前沿领域具有重要的应用前景。然而, 稀土离子掺杂激光玻璃的研发主要依赖经验引导、简单循环的“试错法”模式, 存在研发效率低、周期长、成本高等问题, 严重阻碍了激光玻璃材料及器件的发展。以 Nd³⁺掺杂 Li₂O-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ 玻璃为研究对象, 利用玻璃组分空间中的邻近玻璃态化合物(NGCs)来预测玻璃的 Nd³⁺局域结构特征和发光性能。研究表明, 在该玻璃体系中, 通过 NGCs 预测的 Nd³⁺局域结构特征参数与分子动力学模拟结果高度一致; 在发光性能方面, 通过 NGCs 预测的荧光寿命和受激发射截面值与实验值的最大相对误差仅分别为 6.19%和 1.72%。基于此方法, 成功筛选出了荧光寿命长、受激发射截面高的 Nd³⁺掺杂磷酸盐激光玻璃组分。该研究为新型激光玻璃的组分设计提供了一条快速、低成本、高效的新方法。

关键词: 激光玻璃; 磷酸盐玻璃; 钕离子; 邻近玻璃态化合物; 定量预测

中图分类号: TQ12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)10-2791-08

网络出版时间: 2025-07-03



稀土离子掺杂玻璃光纤因其可调谐发光特性、高效能量转换效率以及宽谱带吸收能力, 已成为光纤激光器的核心增益介质^[1-2]。而磷酸盐玻璃具有高稀土离子溶解度、高热稳定性以及优异的机械性能, 是高性能激光玻璃光纤的理想玻璃基质^[3-4]。Nd³⁺掺杂磷酸盐玻璃利用 Nd³⁺离子: ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 能级跃迁, 可实现 1064 nm 发光, 在光通信、生物医疗、国防军工等关键领域具有重要应用前景^[5-7]。然而, 玻璃的发光性能受稀土局域微观结构的调控, 对激光玻璃构效关系认知的局限给其组分设计带来了巨大阻碍。多年来, 激光玻璃的研发主要依赖经验驱动的试错方法, 存在研发效率低、周期长、成本高等问题, 严重阻碍了激光玻璃的快速发展^[8-9]。因此, 建立定量预测稀土掺杂激光玻璃发光性能的方法, 对加快新型 Nd³⁺掺杂磷酸盐玻璃研发具有重要科学意义及实用价值。

为实现稀土掺杂激光玻璃发光性能的定量预

测, 研究者先后发展了理论和经验模型。早期研究中, Weber 等基于组分加和性假设, 建立了 Nd³⁺掺杂硅酸盐/氟磷酸盐玻璃发光性能的多元线性回归模型, 通过 11 种氧化物组分的加和系数实现发光性能预测^[10-11]。但该方法因忽略玻璃网络结构对稀土离子局域配位场的调制作用, 缺乏玻璃理论解释。随后, Jiang 等基于相图邻近化合物配位结构相似性假设, 构建了多组分玻璃发光性能预测框架^[12-14]。但由于高维组分空间相图数据极其稀缺, 严重制约了该方法在复杂激光玻璃体系中的应用。近年来, 随着大数据技术的发展, 研究者基于机器学习方法建立激光玻璃发光性能预测模型, 实现在高维组分空间中激光玻璃发光性能的定量预测^[15-16]。但机器学习模型的预测精度仍高度依赖训练数据集的质量, 且对训练数据集外的组分空间的预测能力较差^[17]。因此, 发展兼具物理可释性与泛化能力的定量计算方法, 已成为 Nd³⁺掺杂磷酸盐玻璃发光性

收稿日期: 2025-04-16。 修订日期: 2025-05-09。

基金项目: 国家自然科学基金(62235014); 博士后自然科学基金面上项目(2024M760950)。

第一作者: 沈毅鸿(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 吴敏波(1995—), 男, 博士, 助理研究员。

陈东丹(1976—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2025-04-16. Revised date: 2025-05-09.

First author: SHEN Yihong (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 202421020253@mail.scut.edu.cn

Correspondent author: WU Minbo (1995—), male, Ph.D., Assistant Professor.

CHEN Dongdan (1976—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wumb@scut.edu.cn; ddchen@scut.edu.cn

能精准预测与组分设计的迫切需求。

基于以上研究背景,以 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃为研究对象,将玻璃中 Nd^{3+} 的局域微观结构描述为其邻近玻璃态化合物(Neighboring Glassy Compounds, NGCs)中 Nd^{3+} 的局域微观结构的统计集合^[18–22]。并基于该理论描述进一步提出用于定量预测 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐激光玻璃发光性能的 NGCs 模型,即玻璃的发光性能等于其 NGCs 相应发光性能的统计平均。通过理论验证:由 NGCs 模型预测的 Nd^{3+} 局域结构特征参数(如 Nd^{3+} 径向分布函数 $g_{\text{Re}}(r)$ 、 Nd^{3+} 结构因子 $S_{\text{Re}}(q)$ 、 Nd^{3+} 配位数)与分子动力学(MD)模拟结果呈现高度一致性,证明 NGCs 模型可精确预测玻璃中稀土离子局域微观结构特征。并通过实验验证:由 NGCs 模型预测的 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃的发光性能[如 $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 能级跃迁对应的发射峰截面(σ_e)和荧光寿命(τ)]与数据库中的实验值误差极小,证明 NGCs 方法可准确预测 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃的发光性能。这项工作为定量计算稀土掺杂激光玻璃的局域结构和发光性能提供了启示,有望加速激光玻璃的高效、低成本研发。

1 方法

1.1 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃的 NGCs 模型

在稀土掺杂激光玻璃中,发光性能由稀土离子的局域结构决定。基于遍历性破缺理论^[18–20],将多组分激光玻璃中稀土离子局域结构描述为其邻近玻璃态化合物(NGCs)中稀土离子局域结构的统计集合。因此,稀土掺杂激光玻璃的发光性能可表示为 NGCs 发光性能的统计平均,如式(1)所示:

$$\langle LP \rangle(S) = \sum_i u_i \langle LP \rangle(i) \quad (1)$$

其中: $\langle LP \rangle(S)$ 表示组分为 S 的稀土掺杂激光玻璃的发光性能; $\langle LP \rangle(i)$ 为其第 i 个 NGC 的发光性能,可由度量参数 d 决定,如式(2)所示:

$$d = \sqrt{(a_1 - b_{i1})^2 + (a_2 - b_{i2})^2 + \cdots + (a_n - b_{in})^2} \quad (2)$$

其中: $a_1, a_2, \cdots, a_n$ 代表多组分氧化物玻璃中 n 种氧化物的摩尔分数; $b_{i1}, b_{i2}, \cdots, b_{in}$ 代表化合物 i 中 n 种氧化物的摩尔分数。通过参数 d 找到最接近 S 的 n 个近邻化合物,其玻璃态定义为目标玻璃的 NGCs, u_i 表示稀土掺杂激光玻璃中 NGC i 的分数,可由式(3)确定:

$$\begin{bmatrix} b_{11} & b_{21} & \cdots & b_{n1} \\ b_{12} & b_{22} & \cdots & b_{n2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{1n} & b_{2n} & \cdots & b_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} \quad (3)$$

为建立 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃的 NGCs 模型,需首先在目标玻璃体系的组分空间中确定 NGCs。Materials Project 数据库作为一个强有力的工具,可检索组成空间可能存在的化合物^[28]。通过对四元磷酸盐 ($\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$) 玻璃体系进行检索,发现该体系的组成空间中的化合物包括: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $9\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5$ 、 P_2O_5 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 。随后,通过式(2)和(3)可确定磷酸盐玻璃的 NGCs。例如,如图 1 所示,组分为 $7\text{Li}_2\text{O}-18\text{MgO}-12\text{Al}_2\text{O}_3-63\text{P}_2\text{O}_5$ (%) (摩尔分数,下同)的磷酸盐玻璃样品位于化合物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{MgO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ 围成的区域内。因此,该玻璃的 NGCs 为 12% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 、11% $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、39% $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$ 和 38% $\text{MgO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ 。基于该 NGCs 模型,组分空间中所有玻璃的局域微观结构特征和发光性能可由这 11 种 NGCs 计算得到。

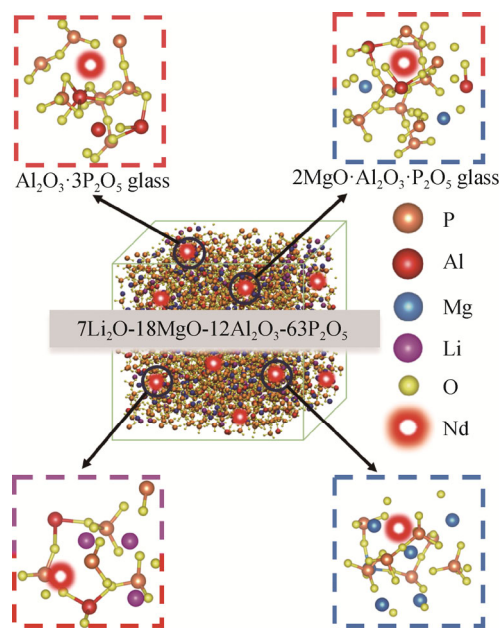


图 1 NGCs 模型的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the NGCs model

1.2 分子动力学模拟

为了从微观角度验证 NGCs 模型对稀土离子局域环境预测的准确性,首先使用基于经典动力学理论的分子动力学模拟技术(Molecular Dynamics, MD)^[23–25],对 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系进行了模拟。

选择用 Morse 势^[26]来表示体系中的短程相互作用, Morse 势由式(4)表示:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + D_{ij} \left\{ \left[1 - e^{-a_{ij}(r-r_0)} \right]^2 - 1 \right\} + \frac{C_{ij}}{r^{12}} \quad (4)$$

其中: r_{ij} 表示原子 i 与 j 之间的距离; r_0 、 a_{ij} 、 C_{ij} 、 D_{ij} 为 i 与 j 之间的 Morse 势参数。Morse 势常用于研究稀土掺杂玻璃的原子间短程相互作用, 其截止半径为 8.0 Å。具体参数如表 1 所示。

表 1 Nd³⁺掺杂 Li₂O-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ 体系 Morse 势参数^[26]
Table 1 Parameters of Morse potential in Nd³⁺ doped Li₂O-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ system^[26]

Pairs	D_{ij}/eV	$a_{ij}/\text{\AA}^{-2}$	$r_0/\text{\AA}$	$C_{ij}/(\text{eV \AA}^{12})$
O ^{-1.2} -O ^{-1.2}	0.04	1.38	3.62	22.00
P ^{+3.0} -O ^{-1.2}	0.83	2.58	1.80	1.00
Al ^{+1.8} -O ^{-1.2}	0.36	1.90	2.16	0.90
Mg ^{+1.2} -O ^{-1.2}	0.04	2.28	2.59	5.00
Li ^{+0.6} -O ^{-1.2}	0.00	3.43	2.68	1.00
Nd ^{+1.8} -O ^{-1.2}	0.01	1.83	3.40	3.0

应用 LAMMPS 软件^[27], 基于原子间相互作用势参数, 可在微观层面上模拟大规模原子/分子的动力学过程。选用 Leapfrog 积分算法模拟玻璃的淬火过程, 积分的步长选定为 2 fs。在淬火模拟过程中, 采用 Ewald 求和方法模拟原子间长程相互作用, 并设定截止半径为 12.0 Å。为消除初始结构模型对最终玻璃结构的影响, 首先将初始结构模型置于在正

则(NVT)系综中, 并在 5000 K 温度下热浴 1.0 ns。然后, 以 5 K/ps 的冷却速率快速降温至 3000 K, 并将模型转入等温等压(NPT)系综并在 3000 K 下弛豫 1.0 ns, 使模拟盒尺寸与原子位置实现同步弛豫, 以贴近现实实验环境。进一步将原子结构模型在 NPT 系综下通过分布降温方法缓慢降至室温。降温节点为 2500、2000、1500、1000 K 及 300 K, 降温速率为 0.5 K/ps, 每个温度节点均进行 1 ns 的弛豫。最终在微正则(NVE)系综下进行 1.0 ns 弛豫, 并在最后 50 万步(即 500 ps)中每 5000 步记录 1 次原子的坐标数据。

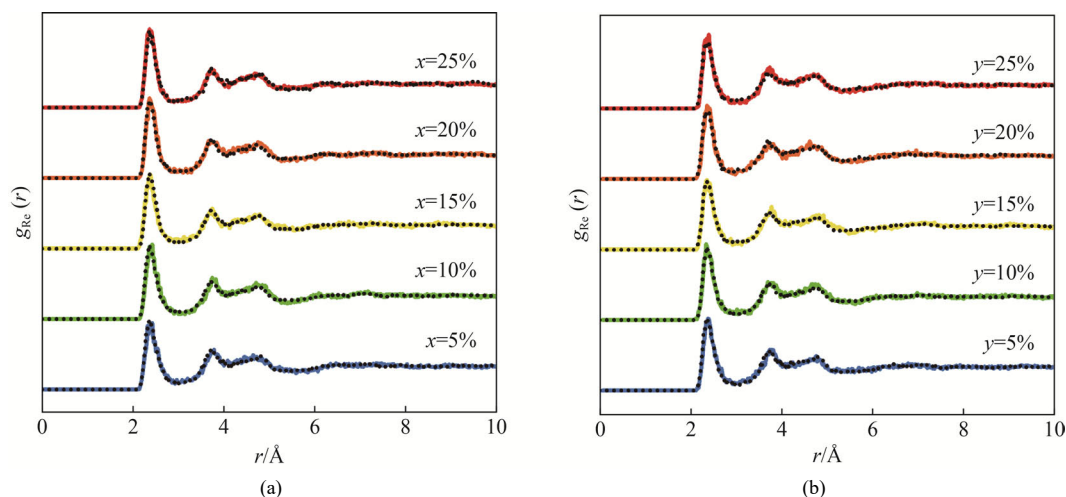
2 结果与讨论

2.1 Nd³⁺局域结构特征的定量计算

为了验证 NGCs 模型计算玻璃结构的准确性, 我们对 NGCs 模型和 MD 方法得到的径向分布函数 $g(r)$ ^[29]和结构因子 $S(q)$ ^[30]进行对比, $g(r)$ 和 $S(q)$ 如式(5)和式(6)所示, 分别表征玻璃结构的近程序和中程序结构特征:

$$g_{\text{Re}}(r) = \frac{1}{N_{\text{Re}} \rho} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\text{Re}}} \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{\text{Re}ij}) \right\rangle \quad (5)$$

$$S_{\text{Re}}(q) = 1 + \rho \int_0^R 4\pi r^2 [g_{\text{Re}}(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} F_L(r) dr \quad (6)$$



x is mole fraction.

图 2 MD (实线)与 NGCs 模型(虚线)计算 (a) $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 和 (b) $10\text{Li}_2\text{O}-(30-y)\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃体系的 $g_{\text{Re}}(r)$ 值

Fig. 2 Comparative analysis of $g_{\text{Re}}(r)$ values in (a) $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ and (b) $10\text{Li}_2\text{O}-(30-y)\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ glass systems: Molecular Dynamics (MD) simulations (solid lines) vs. Neighboring Glassy Compounds (NGCs) calculations (dashed lines)

其中: Re 表示稀土离子; N_{Re} 表示稀土离子数; $r_{\text{Re}ij}$ 表示稀土离子 i 与周围另一个离子 j 的距离; ρ 表示原子数密度; δ 是狄拉克函数; q 是散射矢量; R 是

实空间中积分的最大值($R=10$ Å)。 $F_L(r)$ 作为 Lorch 函数, 其作用在于抑制积分过程中因有限截断引起的误差。

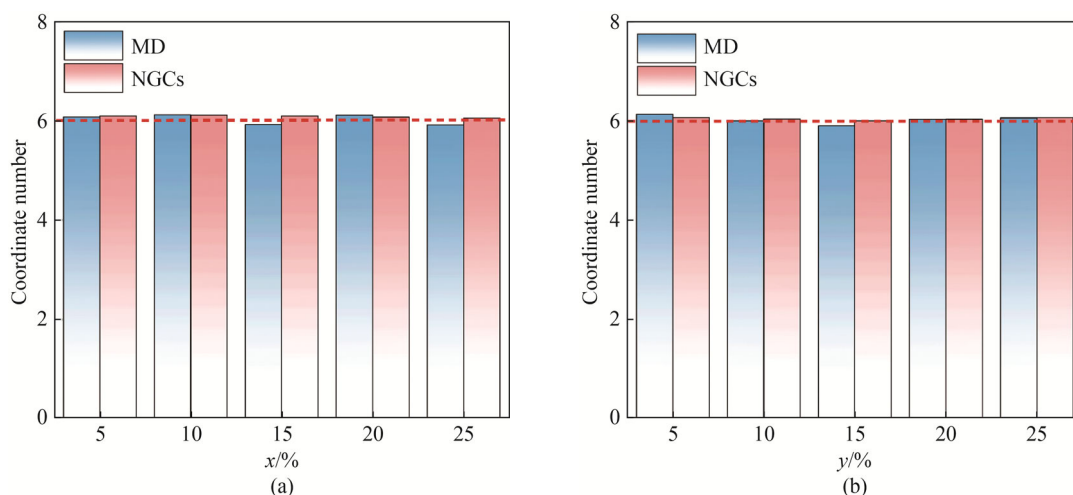


图3 MD (蓝色)和 NGCs 模型(红色)计算(a) $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 和(b) $10\text{Li}_2\text{O}-(30-y)\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃体系中 Nd^{3+} 的配位数随 x 和 y 变化的对比

Fig. 3 Comparative analysis of Nd^{3+} coordination numbers in (a) $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ and (b) $10\text{Li}_2\text{O}-(30-y)\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ glass systems: Molecular Dynamics (MD) simulations (blue) vs. Neighboring Glassy Compounds (NGCs) calculations (red) with varying x/y compositions

以 Nd^{3+} 掺杂 $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=5\%, 10\%, 15\%, 20\%, 25\%$) 和 $10\text{Li}_2\text{O}-(30-y)\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ ($y=5\%, 10\%, 15\%, 20\%, 25\%$) 两段组分区间的玻璃的 Nd^{3+} 局域结构特征为例, 如图 2a 和图 2b 所示, 通过对比 NGCs 模型(虚线)与分子动力学模拟(实线)获得的 $g_{\text{Re}}(r)$ 分布曲线可以发现: 2 种方法所得径向分布函数具有高度一致性, 这表明 NGCs 模型可以有效表征 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃体系的短程序结构。值得注意的是, 在 2 段组分变化区间内, $g_{\text{Re}}(r)$ 分布曲线峰位偏移很小, 表明 Nd^{3+} 局域的近程离子分布在这两段组分区域中几乎

没有发生改变。

为进一步量化局域结构特征, 通过积分第一配位峰面积来计算 Nd^{3+} 配位数的演变规律。图 3a 和图 3b 数据显示, Nd^{3+} 的配位环境在组分调控过程中保持稳定($\text{CN} \approx 6.0$), 且 NGCs 模型计算结果与 MD 模拟值的相对误差控制在 3% 以内(最大偏差 2.97%), 进一步验证了该模型在稀土离子配位结构解析中的可靠性。但需要指出的是, 影响玻璃发光性能的关键结构参数可能超过传统配位数的表征尺度, 需考虑扩展至第 2/第 3 配位层的中程有序结构分析。

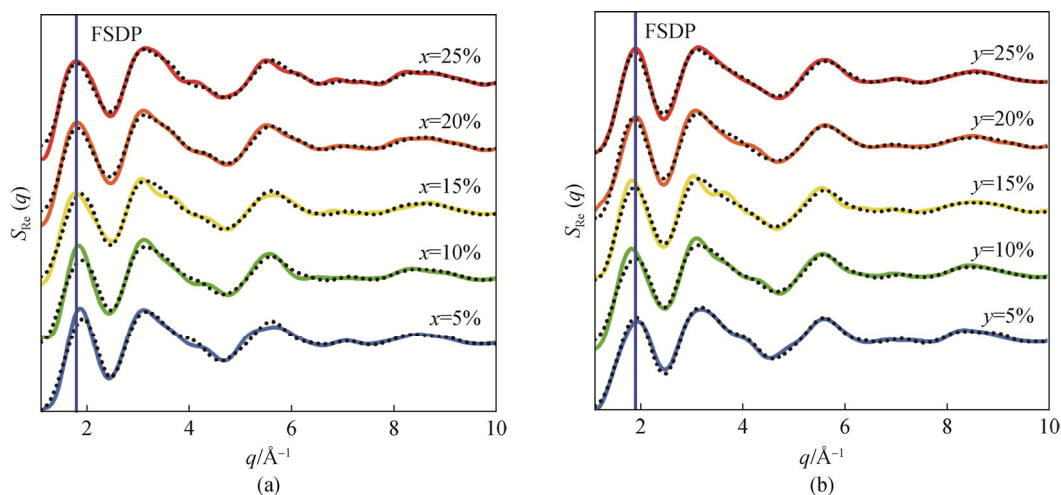


图4 MD(实线)和 NGCs 模型(虚线)计算(a) $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ 和(b) $10\text{Li}_2\text{O}-(30-y)\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃体系的 $S_{\text{Re}}(q)$ 值

Fig. 4 Comparative analysis of $S_{\text{Re}}(q)$ values in (a) $x\text{Li}_2\text{O}-(30-x)\text{MgO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ and (b) $10\text{Li}_2\text{O}-(30-y)\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ glass systems. Molecular Dynamics (MD) simulations (solid lines) vs. Neighboring Glassy Compounds (NGCs) calculations (dashed lines)

为解析 Nd^{3+} 局域结构中程序随组分的变化规律, 系统计算了 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃体系的结构因子 $S_{\text{Re}}(q)$ 演变规律。如图 4a 所示, NGCs 模型计算的 $S_{\text{Re}}(q)$ 曲线与 MD 模拟数据相比几乎没有差异, 且在 Li_2O 等摩尔替代 MgO 的组分区间内, 第一衍射峰(FSDP, $q \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$)随组分变化显著: FSDP 强度随 Li^+ 含量增加而降低; 与之相比, 当 Al_2O_3 替代 MgO 时(图 4b), FSDP 逐渐增强。FSDP 的变化说明了组分可以引起 Nd^{3+} 局域结构的中程序的改变, 这可能直接导致 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的发光性能变化。采用 NGCs 模型计算的 $S_{\text{Re}}(q)$ 曲线同样对这一规律进行清晰准确的验证。上述研究结果表明 NGCs 模型可用于定量计算 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃中 Nd^{3+} 局域结构的中程序。

2.2 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃的发光性能计算

NGCs 模型已被证明可以定量计算 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的 Nd^{3+} 局域结构特征, 而稀土离子的局域结构特征决定着稀土掺杂玻璃的发光性能, 表明 NGCs 模型有望实现对稀土掺杂玻璃发光性能的精确计算。

表 2 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系中 Nd^{3+} 掺杂氧化物玻璃态的 σ_e 和 τ

Table 2 σ_e and τ of Nd^{3+} doped glassy compounds in $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system

Compound	σ_e/cm^2	$\tau/\mu\text{s}$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{P}_2\text{O}_5$	3.96×10^{-20}	402.00
$9\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5$	4.57×10^{-20}	290.83
P_2O_5	3.89×10^{-20}	238.88
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	4.84×10^{-20}	369.13
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$	3.39×10^{-20}	213.14
$\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	5.03×10^{-20}	299.34
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	4.07×10^{-20}	238.88
$\text{MgO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	3.88×10^{-20}	283.59
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	4.63×10^{-20}	41.76
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$	4.43×10^{-20}	57.93
$2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	4.02×10^{-20}	119.08

为此, 通过 NGCs 模型计算 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的发光性能, 主要包括 $\text{Nd}^{3+}: {}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 能级跃迁对应的发射峰截面(σ_e)和荧光寿命(τ)。首先, 基于数据库极少量数据^[31], 通过 NGCs 模型逆向计算得出了 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系中 Nd_2O_3 掺杂浓度为 1.74% 的 NGCs 的 σ_e 和 τ , 如表 2 所示。

基于 NGCs 的 σ_e 和 τ , 再次应用 NGCs 模型计

算出 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的 σ_e 和 τ , 并与数据库中的实验值相比较。如图 5 所示, 两者在发光性能演化规律上具有显著一致性。其中, σ_e 随 Li_2O 含量增加呈现单调递增趋势, 模型预测值与实验值的最大相对偏差为 1.72%; τ 的计算值虽与实验值保持相同变化趋势, 但最大相对误差也仅仅达到 6.19%, 这可能是受羟基淬灭效应及 Nd^{3+} 团聚等其他因素的影响。上述分析表明, NGCs 模型通过建立稀土掺杂激光玻璃的组成、结构与发光性能的相互关系, 可定量计算 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐激光玻璃的发光性能, 为进一步实现高性能激光玻璃组分的优化与设计提供了高效途径。

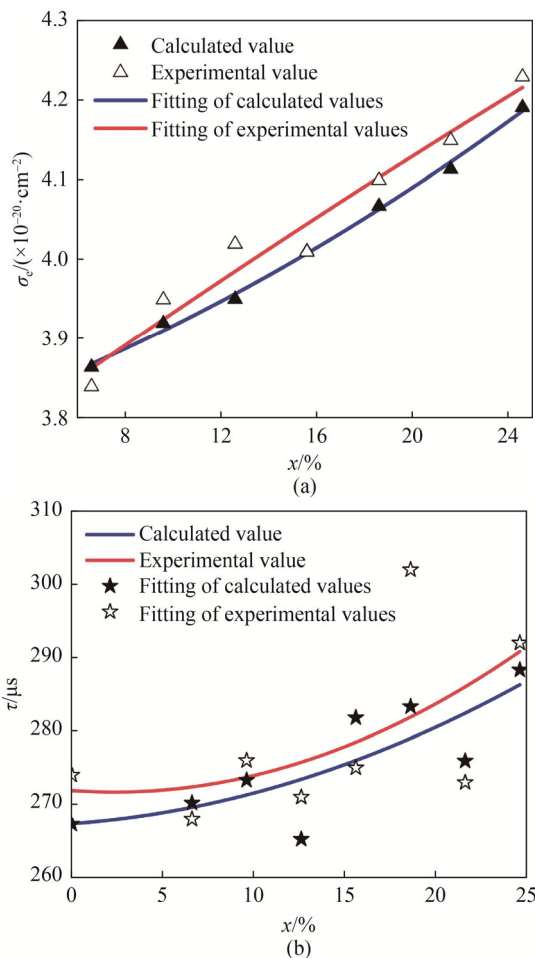


图 5 Nd^{3+} 掺杂 $x\text{Li}_2\text{O}-(27-x)\text{MgO}-12\text{Al}_2\text{O}_3-61\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃中(a) σ_e 和(b) τ 值, 实心数据点对应 NGCs 模型计算结果, 空心数据点对应数据库^[31]实验值

Fig. 5 Comparative analysis of calculated and experimental values of (a) σ_e and (b) τ in Nd^{3+} doped $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass systems, solid symbols correspond to theoretical simulations based on the NGCs model, while open symbols represent experimental values extracted from database^[31]

2.3 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃的组分筛选

具有高受激发射截面(σ_e)与长荧光寿命(τ)的激

光玻璃是高性能光纤激光器的核心材料。本研究针对 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 四元体系, 运用 NGCs 模型开展双优性能(σ_e 与 τ 同步提升)组分的系统性筛选。如图 6 所示, 在固定 Nd_2O_3 掺杂浓度为 1.74% 条件下, 对体系玻璃形成区全组分空间共计 11 355 个有效玻璃组分进行了计算。计算结果表明, 大多数激光玻璃中受激发射截面与荧光寿命呈现反向关联特性, 即具有高受激发射截面的激光玻璃通常具有短的荧光寿命。值得注意的是, NGCs 模型成功筛选出少量玻璃组分处于受激发射截面较大、荧光寿命较长的优化区间(图 6 虚线框)。该区域对应 Al_2O_3 (0~7%)、 MgO (10%~18%) 和 Li_2O (1%~7%) 的特定配方组合, 为新型激光玻璃材料开发提供了优选方案。

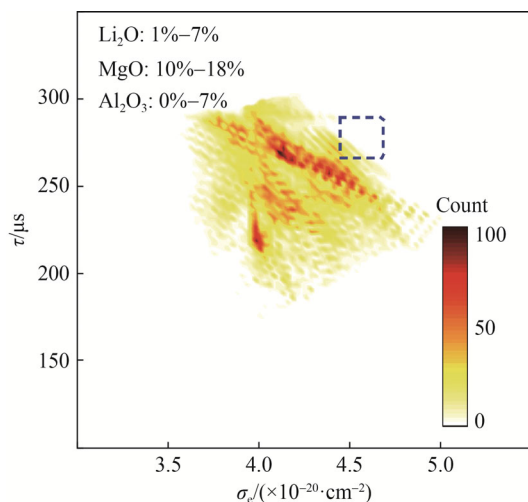


图 6 NGCs 模型计算 11 355 个组分生成的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系中发射峰截面(σ_e)和荧光寿命(τ)的分布二维直方图

Fig. 6 Two-dimensional histogram distribution of emission cross-section (σ_e) vs. fluorescence lifetime (τ) for 11 355 compositions in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system, calculated using the Neighboring Glassy Compounds (NGCs) model

3 结论

应用 NGCs 模型, 以 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃为例, 通过计算 $g_{\text{Re}}(r)$ 和 $S_{\text{Re}}(q)$ 来表征 Nd^{3+} 局域结构的短程序和中程序, 计算结果与分子动力学模拟的结果一致, 证明了 NGCs 模型可用于精确计算 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐玻璃的局域结构特征。进一步地, 应用 NGCs 模型对 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃的发光性能进行计算, 其荧光寿命(τ)和激发射截面(σ_e)的计算值与数据库中实验值之间最大的相对误差分别为 6.19% 和 1.72%, 表明 NGCs 模

型可用于定量预测 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃的发光性能。最后, 基于 NGCs 模型对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 体系玻璃形成区内 11 355 个有效组分进行定量计算, 成功筛选出了同时具备高受激发射截面、长荧光寿命双优性能的 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃的组分区域: Al_2O_3 (0~7%)、 MgO (10%~18%) 和 Li_2O (1%~7%) 的特定配方组合。提出的这一种新方法, 可从理论上定量计算 Nd^{3+} 掺杂磷酸盐激光玻璃的局域结构和发光性能, 为加快新型激光玻璃材料的优化和设计提供了新思路。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] DENKER B, FJODOROW P, FROLOV M, et al. Rare-earth-doped selenide glasses as laser materials for the 5–6 μm spectral range[J]. Photonics, 2023, 10(12): 1323.
- [2] MARKIEWICZ J, KOCHANOWICZ M, RAGIŃ T, et al. Ultrabroadband near-infrared emission profiling in multicore optical fibers doped with Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ions[J]. Sci Rep, 2025, 15(1): 4161.
- [3] ALMULHEM N K, ALMULHIM H H, FARAG M A, et al. Efficient red-NIR laser of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, and $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped in oxyfluorophosphate glass[J]. Sci Rep, 2025, 15(1): 8039.
- [4] Chen W, Guo W, Huang X, et al. Enhanced highly bismuth-doped multicomponent phosphate glass fibers for broadband amplifiers. J Am Ceram Soc. 2024, 107(12): 8117–8125.
- [5] CAMPBELL J H, SURATWALA T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers[J]. J Non Cryst Solids, 2000, 263–264: 318–341.
- [6] NI M C. Nd^{3+} -doped fiber laser at 1000–1100nm[J]. Highlights Sci Eng Technol, 2024, 97: 172–175.
- [7] RAJAGUKGUK J, SITUMORANG R, FITRILAWATI, et al. Structural, spectroscopic and optical gain of Nd^{3+} doped fluorophosphate glasses for solid state laser application[J]. J Lumin, 2019, 216: 116738.
- [8] DONG S L, JIA Y Q, JI Y, et al. Quantitative calculation and prediction of the optical and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped tellurite glass[J]. Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52(3): 234211.
- [9] DONG S L, JIA Y Q, JI Y, et al. Quantitative prediction and analysis of luminescent properties in Er^{3+} -doped germanate glass[J]. Sci Sin-Tech, 2022, 52(9): 1456–1468.
- [10] 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]. J Appl Phys, 1982, 53(6): 4344–4350.
- [11] WEBER M J, MYERS J D, BLACKBURN D H. Optical properties of Nd^{3+} in tellurite and phosphotellurite glasses[J]. J Appl Phys, 1981, 52(4): 2944–2949.
- [12] JIANG Z H, HU L L. Phase diagram structure model of glass[J]. Sci China Ser E Technol Sci, 1997, 40(1): 1–11.
- [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] 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.
- [15] CASSAR D R, MASTELINI S M, BOTARI T, et al. Predicting and interpreting oxide glass properties by machine learning using large datasets[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(17): 23958–23972.
- [16] BHATTOO R, BISHNOI S, ZAKI M, et al. Understanding the compositional control on electrical, mechanical, optical, and physical properties of inorganic glasses with interpretable machine learning[J]. *Acta Mater*, 2023, 242: 118439.
- [17] Ramprasad R, Batra R, Pilia G, et al. Machine learning in materials informatics: recent applications and prospects[J]. *npj Comput Mater*, 2017; 3(1): 54.
- [18] Palmer RG. Broken ergodicity[J]. *Adv Phys* 1982, 31(6): 669–735.
- [19] MAURO J C, LOUCKS R J, GUPTA P K. Metabasin approach for computing the master equation dynamics of systems with broken ergodicity[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(32): 7957–7965.
- [20] MAURO J C, SMEDSKJAER M M. Statistical mechanics of glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2014, 396–397: 41–53.
- [21] WU M B, TANG G W, QIAN G Q, et al. The multicomponent oxide glass as a statistical ensemble of neighboring glassy compounds in the composition space[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(1): 306–316.
- [22] LUN Z J, WU M B, ZUO D, et al. Predicting the quencher concentration of Er³⁺-doped borate glasses via neighboring glassy compounds[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(9): 5854–5865.
- [23] HU Y C, TANAKA H. Revealing the role of liquid preordering in crystallisation of supercooled liquids[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 4519.
- [24] KIRCHNER K A, CASSAR D R, ZANOTTO E D, et al. Beyond the average: Spatial and temporal fluctuations in oxide glass-forming systems[J]. *Chem Rev*, 2023, 123(4): 1774–1840.
- [25] DU G X, WEN S F, ZHAO J J, et al. Hybridization engineering of oxyfluoride aluminosilicate glass for construction of dual-phase optical ceramics[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(11): e2205578.
- [26] PEDONE A, MALAVASI G, CRISTINA MENZIANI M, et al. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(24): 11780–11795.
- [27] THOMPSON A, AKTULGA H, BERGER R, et al. LAMMPS—A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. *Comput Phys Commun*, 2022, 271: 108171.
- [28] JAIN A, ONG SP, HAUTIER G, et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. *APL Mater*, 2013, 1(1): 011002.
- [29] GAROFALINI S H. Molecular dynamics simulations of silicate glasses and glass surfaces[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2001, 42(1): 131–168.
- [30] SØRENSEN S S, BISCIO C A N, BAUCHY M, et al. Revealing hidden medium-range order in amorphous materials using topological data analysis[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(37): eabc2320.
- [31] New Glass Forum, INTERGLAD ver.8 International Glass Database System[DB/OL]. 2021. Available at <https://www.interglad.jp/interglad8/>

Quantitative Prediction of Structure and Properties of Nd³⁺-Doped Phosphate Laser Glass

SHEN Yihong, WU Minbo, LUN Zhenjie, ZUO Di, CHEN Dongdan, QIAN Qi, DONG Guoping, YANG Zhongmin

(School of Materials Science and Engineering, School of Physics and Optoelectronics, The State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Fiber Laser Materials and Applied Techniques, Guangdong Engineering Technology Research and Development Center of Special Optical Fiber Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510000, China)

Extended Abstract

Introduction Nd³⁺-doped phosphate glasses, utilizing the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} energy-level transition of Nd³⁺ ions, achieve 1.06 μm luminescence and have critical applications in optical communications, biomedical engineering, and defense technologies. However, the development of laser glasses depends on empirical trial-and-error approaches, requiring extensive experimentation to generate limited data. This paradigm suffers from inefficiency, prolonged cycles, high costs, and a lack of theoretical guidance. Moreover, the luminescent properties of rare-earth-doped glasses are closely tied to the local structure of the rare-earth ions. The intricate relationship between structure and performance renders most computational models for glass properties ineffective, severely hindering the rapid advancement of laser glasses. It is thus necessary to develop cross-scale computational methods that combine physical interpretability and extrapolation capabilities to enable accurate prediction and inverse design of luminescent properties for broad-composition Nd³⁺-doped phosphate glasses.

In this study, Nd³⁺-doped Li₂O-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ glasses were prepared. The local microstructure of Nd³⁺ in the glass as a statistical ensemble of its local environments in neighboring glassy compounds (NGCs) was described. Based on this theoretical framework, an NGCs model was proposed to quantitatively predict the luminescent properties of Nd³⁺-doped phosphate laser glasses, positing that the glass's luminescent properties could be equal to the statistical average of the corresponding properties of its NGCs. This work could provide a theoretical foundation for quantitatively calculating the local structure and luminescent properties of rare-earth-doped laser glasses.

Methods In rare-earth-doped laser glasses, the luminescent properties were determined via the analysis of the local structure of the rare-earth ions. The local structure of rare-earth ions in multicomponent laser glasses as a statistical ensemble of their configurations in NGCs was simulated based on the broken ergodicity theory. The NGCs in the compositional space (i.e., Li₂O-Al₂O₃-4P₂O₅,

9Li₂O·3Al₂O₃·8P₂O₅, P₂O₅, Li₂O·P₂O₅, Al₂O₃·3P₂O₅, Li₂O·2MgO·P₂O₅, MgO·P₂O₅, Li₂O·6MgO·3P₂O₅, Al₂O₃·P₂O₅, MgO·2P₂O₅ and 2MgO·Al₂O₃·P₂O₅) were identified *via* querying the Materials Project database for the quaternary phosphate system (*i.e.*, Li₂O-MgO-Al₂O₃-P₂O₅). The local microstructure and luminescent properties of all glass compositions in this system were derived from these 11 NGCs by the NGCs model.

The molecular dynamics (MD) simulations were performed by the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS). The Morse potential, suitable for modeling short-range interactions in rare-earth-doped glasses, was employed. The long-range interactions were treated by the Ewald summation method (cutoff radius: 12.0 Å), while the short-range interactions were truncated at 8.0 Å. The glass quenching process was simulated at a fixed timestep of 2 fs. The initial structure was thermalized at 5000 K for 1.0 ns to eliminate memory effects. The system was then cooled to 3000 K in the canonical (NVT) ensemble at 5 K/ps. To simulate the experimental conditions, the system was equilibrated in the isothermal-isobaric (NPT) ensemble at 3000 K for 1.0 ns, allowing simultaneous relaxation of the simulation box dimensions and atomic positions. The further cooling to 300 K was conducted in the NPT ensemble at 0.5 K/ps, with intermediate equilibration steps at 2500, 2000, 1500, 1000 K, and 300 K (1 ns each), respectively. Finally, a 1 ns equilibration in the microcanonical (NVE) ensemble was performed, with atomic coordinates recorded every 5000 steps during the last 500 ps.

Results and Discussion The radial distribution function $g(r)$ and structure factor $S(q)$, representing short- and medium-range structural orders, were calculated by both the NGCs model and MD simulations. The results from these methods have remarkable consistency, indicating the NGCs model's capability to quantitatively determine the local structural features of Nd³⁺ in Li₂O-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ glasses. Since the luminescent properties of rare-earth-doped glasses are governed by the local coordination environment, this agreement validates the NGCs model for predicting luminescent performance.

The NGCs model is further applied to calculate key luminescent properties, *i.e.*, the emission cross-section (σ_e) and fluorescence lifetime (τ) of the ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} transition. The σ_e values increase monotonically with Li₂O content, showing a maximum relative deviation of 1.72% from experimental data. For τ that is influenced by non-structural factors such as hydroxyl quenching and Nd³⁺ clustering, the maximum relative error is 6.19%. These results underscore the model's accuracy in predicting luminescent properties. A robust composition-property mapping is established *via* leveraging this model, enabling efficient screening of high-performance Nd³⁺-doped phosphate glass compositions.

A comprehensive analysis of 11,355 valid glass compositions within the glass-forming region reveals an inverse correlation between σ_e and τ , *i.e.*, compositions with a higher σ_e typically exhibit a shorter τ . However, the model identifies a subset of optimized compositions with both high σ_e and extended τ , corresponding to Al₂O₃ (0–7%), MgO (10%–18%), and Li₂O (1%–7%).

Conclusions This study applied the NGCs model to analyze the local structure and luminescent properties of Nd³⁺-doped Li₂O-MgO-Al₂O₃-P₂O₅ glasses. The calculated $g_{Re}(r)$ and $S_{Re}(q)$, reflecting short- and medium-range orders, aligned closely with the MD simulation results, indicating the model's precision in characterizing Nd³⁺ local structures. The model achieved exceptional accuracy in predicting luminescent properties, with maximum relative errors of 1.72% for σ_e and 6.19% for τ , compared to the experimental data. The systematic screening of the glass-forming region identified optimal compositional ranges (*i.e.*, Al₂O₃: 0–7%, MgO: 10%–18%, Li₂O: 1%–7%) that could simultaneously maximize σ_e and τ .

The NGCs model could provide a groundbreaking approach for designing advanced Nd³⁺-doped phosphate laser glasses *via* establishing a quantitative link between atomic-scale structures and macroscopic performance. This methodology could accelerate material discovery and reduce reliance on costly experimental iterations, paving an efficient way for the development of next-generation laser materials.

Keywords laser glass; phosphate glass; neodymiumion; neighboring glassy compounds; quantitative prediction