

氟磷酸盐激光玻璃形成区计算与实验

段太宇, 张 心, 姬 瑶, 王伟超, 张勤远

(华南理工大学物理与光电学院, 广州 510000)

摘 要: 氟磷酸盐(FP)激光玻璃具有稀土溶解度高、非线性折射率低、阿贝数高等优异特性, 是高功率光纤激光器的理想候选增益介质之一。玻璃形成区(成玻区)研究是新型激光玻璃体系的关键基础, 以往的研究主要依赖“试错法”, 通过大量试验才获得一些有限数据, 消耗的“人财物”力巨大。本工作运用热力学计算方法, 研究了多元 FP 玻璃体系的成玻区。结果表明, 热力学计算方法可有效地预测 FP 玻璃的成玻区, 同时, 研究发现阳离子场强差异及其与阴离子的相互作用是影响 FP 玻璃形成能力与结构稳定性的重要因素之一。进一步地, 本工作基于理论预测结果, 通过组分优化设计, 研制了掺镱高增益 FP 激光玻璃与玻璃光纤, 初步实现了 1.0 μm 激光输出。

关键词: 氟磷酸盐玻璃; 激光玻璃; 玻璃形成区; 热力学理论计算

中图分类号: TN244 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3554-10

网络出版时间: 2026-09-02



近年来, 稀土掺杂激光玻璃在高功率固体激光器、光纤激光器、光纤通信与激光加工等领域展现出愈加广泛而重要的应用^[1-3]。氟磷酸盐(Fluorophosphate, FP)玻璃因其优异的光学性能、较高的稀土离子溶解度、良好的化学稳定性等特性, 是稀土掺杂激光玻璃的重要候选材料之一。此外, 氟磷酸盐玻璃具有较低的声子能量, 能够有效减少非辐射跃迁, 同时, 其具有较宽的透光范围和较高的激光损伤阈值, 在高功率激光应用中具有显著优势^[4, 5]。

成玻区是研究新玻璃体系的基础, 传统上成玻区的确定主要依赖“试错法”, 通过大量实验来确定成玻区, 不仅耗时耗力, 而且成本高昂。因此, 建立能够快速、准确地预测多元 FP 玻璃成玻区的理论方法, 对加速新型氟磷酸盐激光玻璃的研发具有重要意义。已有研究表明, 玻璃形成区通常位于玻璃网络形成体含量较高的低共熔区附近^[6]。Wang 等^[7]指出最佳成玻区通常位于低共熔点到低共熔组分 1/2 的区域内, 低共熔点及其附近区域由于熔体黏度较高、结晶倾向较低, 易于形成稳定的玻璃态。

在玻璃形成区的理论预测方面, 相图计算方法

(CALculation of PHase Diagrams, CALPHAD)已被广泛应用于金属玻璃体系, 可有效处理多元组分范围的成玻能力评估^[8, 9]。Jiang 等^[10]发展了基于低共熔点计算的玻璃形成区热力学模型, 已应用于多种氧化物玻璃体系。该方法通过计算二元及多元体系的低共熔点, 能快速定位潜在成玻区, 从而降低实验试错成本。然而, 对于氟磷酸盐这一混合阴离子玻璃体系, 相关相图数据不完整, 在多元氟磷酸盐体系中的适用性和准确性有待进一步的实验验证。

本工作采用热力学计算方法对多元氟磷酸盐玻璃体系的成玻区进行预测, 以降低实验试错成本并提高实验研究效率。通过计算二元及多元体系的低共熔点, 可快速定位潜在成玻区, 为实验验证提供理论指导。研究结果表明, 该方法能有效预测三元和四元氟磷酸盐玻璃体系的成玻区, 为新型氟磷酸盐玻璃材料的设计与研究奠定了重要理论基础。

基于上述热力学计算指导, 本工作对 Yb³⁺掺杂氟磷酸盐玻璃组分进行优化设计, 系统研究了其在 1.0 μm 波段的光学光谱特性。通过精确调控玻璃组分, 制备出具有高增益特性的氟磷酸盐激光玻璃,

收稿日期: 2026-05-13。 修订日期: 2026-07-06。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52130201)。

第一作者: 段太宇(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 张勤远(1968—), 男, 教授。

Received date: 2026-05-13. Revised date: 2026-07-06.

First author: DUAN Taiyu (1999—), male, Doctoral candidate.

E-mail: duanty_99@163.com

Correspondent author: ZHANG Qinyuan (1968—), male, Ph.D. Professor.

E-mail: qyzhang@scut.edu.cn

并进一步将其拉制成低损耗激光光纤。最终实现了基于氟磷酸盐玻璃光纤的 1.0 μm 激光输出, 验证了该材料体系在高功率激光应用中的可行性。这一研究成果不仅证实了热力学计算在新型激光玻璃研究中的指导价值, 同时也为高性能光纤激光器的材料选择提供了新的解决方案。

1 实验

本工作使用的原材料为 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (>99%, 质量分数, 下同, 上海太平洋生物高科技有限公司)、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (>99%, 上海太平洋生物高科技有限公司)、 AlF_3 (>99.9%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、 NaF (>99%, 上海太平洋生物高科技有限公司)、 KF (>99.9%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、 MgF_2 (>99.9%, 上海麦克林生化科技股份有限公司)、 CaF_2 (>99.9%, Macklin)、 SrF_2 (>99.9%, 上海麦克林生化科技股份有限公司)、 YbF_3 (>99.9%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和 BaF_2 (>99.9%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

为获得三元氟磷酸盐体系的实际成玻区, 根据预测的成玻区选择了组分点。按照化学计量比(表 1) 精确称取总计 10 g 的混合物并充分混合。然后将混合物转移到 Al_2O_3 坩埚中, 并在 1200 $^\circ\text{C}$ 的高温炉中加热 20 min 至完全熔化。将熔化的玻璃倒入不锈钢模具中, 让其在室温空气环境中自然冷却, 冷却速度约为 30~40 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 。观察样品的透明度, 以确定是否形成玻璃。测试用玻璃的制备方法如下: 按表 1 所列组分含量配比精确称量并混合, 使用 Al_2O_3 坩埚将混合物在 1200 $^\circ\text{C}$ 高温炉中加热 20 min 后将熔体倒入预热至 420 $^\circ\text{C}$ 的石墨模具中, 样品在此温度下保持 2 h, 在退火炉内随炉冷却至室温。

表 1 氟磷酸盐玻璃组分含量

Table 1 Theoretical compositions of the glass samples

Samples	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	AlF_3	KF	BaF_2
B80A10K10	80		10	10	
B40A10K50	40		10	50	
B80A10B10	80		10		10
Z80A10K10		80	10	10	
Z40A10K10		40	10	50	
Z80A10B10		80	10		10

n is mole fraction.

本工作性质测试表征手段: 拉曼光谱由拉曼光谱仪(RenishawinVia, Gloucestershire, 英国)测试, 玻璃的密度基于阿基米德浮力原理测试, 误差为

$\pm 0.005 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。玻璃的折射率采用棱镜耦合仪(Metriconmodel 2010/M, Metriconcorporation, 美国)测试。吸收光谱由 Lambda 900 UV/VIS/NIR 型(Perkin-Elmer, 美国)分光光度计测试, 精度为 1 nm。使用配备液氮冷却 InSb 光电探测器(DInSb5-De02, 1.0~5.1 μm)的 Omni 5015i 光谱仪(Zolix, 中国北京)测试了 1.0 μm 的发射光谱。980 nm 半导体激光二极管(LD)用作精度为 1 nm 的激发光源。对于荧光寿命测量, 将波形发生器(TFG3051C, Tektronix 股份有限公司, 美国)连接到 980 nm LD 以产生脉冲激光激发。通过将示波器(TDS3012C, Tektronix 股份有限公司, 美国)连接到探针来检测样品的荧光寿命。激光测试的泵浦源为 974 nm LD(LC96Z580-76, II-VIPhotonics, 美国), 二色镜 DF 镀在标准通信光纤 Hi-1060 端面, 其在 1016~1150 nm 的反射率 > 90%, 在 974nm 处反射率 < 2%。

2 结果与讨论

2.1 热力学理论计算方法

在简单二元体系 A-B 中, 当两种化合物混合而不产生新的物质时, 液体混合自由能 G_M^L 和固体混合自由能 G_M^S 可以分别表示为:

$$G_M^L = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1)$$

$$G_M^S = -(x_A \Delta G_{f,A} + x_B \Delta G_{f,B}) \quad (2)$$

$$\Delta G_{f,A} = \Delta H_{f,A} \left(1 - \frac{T}{T_A}\right) \quad (3)$$

$$\Delta G_{f,B} = \Delta H_{f,B} \left(1 - \frac{T}{T_B}\right) \quad (4)$$

式中: x_A 和 x_B 分别为 A、B 两种化合物的摩尔分数, T_A 和 T_B 分别为 A、B 2 种化合物的熔点, $\Delta H_{f,A}$ 和 $\Delta H_{f,B}$ 分别为 A、B 2 种化合物的熔化热, R 为气体常数。基于解析几何原理采用切线法将式(1)简化^[10], 得到抛物线方程:

$$G_M^L = 2.3x(x-1)RT - 0.1181RT \quad (5)$$

当两相平衡时, $G_M^L = G_M^S$, 温度 T 相等, 联立可得 A-B 二元体系的熔点与组分 B 含量 x_B 之间的关系:

$$T = \frac{(\Delta H_{f,A} - \Delta H_{f,B})x_B - \Delta H_{f,A}}{2.3Rx_B^2 + \left\{\frac{\Delta H_{f,A}}{T_A} - \frac{\Delta H_{f,B}}{T_B} - 2.3R\right\}x_B - 0.1181R - \frac{\Delta H_{f,A}}{T_A}} \quad (6)$$

通过求解函数 $T(x_B)$ 的最小值, 即可计算出二元体系的低共熔点温度以及含量组成。常见化学物质的熔点以及熔化热等热力学数据可以通过查询化学手册得到, 对于一些特殊物质的热力学数据可以根据相图采用“凝固点下降法”进行估算^[10]:

$$\Delta H_m = \frac{R(T_m)^2}{\Delta T_m} x_B \quad (x_B \ll 1) \quad (7)$$

式中: T_m 是化合物 B 在相图中的熔点, R 为气体常数, ΔH_m 为 B 含量变化时对应的热焓变化量。

该热力学方法可以计算出二元体系的低共熔点。在实际应用中, 玻璃往往包含三元或更多组分, 因此需要将上述二元体系的计算方法进一步扩展到多元体系。以三元体系为例, 具体扩展步骤如下:

1) 将每 2 个化合物之间的低共熔点视为一种“准化合物”; 2) 由这些“准化合物”构成一个范围更小的“三元体系”; 3) 在该“准三元体系”中, 再次计算各“准化合物”之间的低共熔点; 4) 这些“准化合物”之间的低共熔点所围成的区域, 即为三元体系的理论成玻区。对于四元及更高元体系, 可以此类推, 通过逐级简化和逐次计算获得理论成玻区。

2.2 氟磷酸盐体系成玻区计算结果

基于以上热力学计算方法, 在前期研究中计算了 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2/\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-Rf}_n$ ($R=\text{Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba}$)三元氟磷酸盐体系的成玻区^[11]。计算过程中产生的误差主要来源于以下几个方面: 首先, 从热力学和动力学角度分析, 玻璃的形成过程涉及分子热力学和动力学的共同作用, 而本工作方法仅基于热力学平衡理论进行计算, 未充分考虑动力学因素(如熔体冷却速率、成核势垒等)对玻璃形成区的影响, 这可能导致预测结果与实验值之间存在一定偏差。靠近成玻区边界的组分处于玻璃化与析晶的竞

争区域, 对冷却速率极为敏感。本工作采用的冷却速率为 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C/s}$, 而热力学模型对应的是平衡态, 两者条件差异必然导致预测边界与实际边界出现偏移。其次, 由于玻璃熔体属于不规则溶液体系, 其热力学行为需通过活度 α 进行准确描述, 但在实际计算过程中, 受限于活度数据的可获得性, 通常采用组分摩尔分数 x_B 近似替代活度, 这种近似处理不可避免地引入了计算误差。此外, 部分热力学数据来源于相图或文献报道, 其测量条件和样品纯度不尽相同, 而其他数据则通过理论模型或经验公式估算得到, 数据来源的不一致性以及近似计算的局限性也会对预测精度产生影响。最后, 实验条件的细微差异(包括原料纯度、环境温湿度、加热速率、冷却条件以及坩埚材质等)均可能对实验结果造成不同程度的干扰, 进而影响计算与实验结果的对比分析。

在氟磷酸盐玻璃体系中, 研究普遍认为存在 2 种典型的网络结构: 当磷酸盐含量较低时, 磷酸根倾向于以单聚体或二聚体的形式存在, 并通过铝氟多面体($[\text{AlF}_6]$)相互连接, 形成三维网络骨架; 而当磷酸盐含量较高时, 磷酸根则倾向于形成磷氧多面体长链结构, 这些长链之间通过网络中间体(如 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等)进行桥接, 从而构建玻璃网络^[12]。在本工作所涉及的三元氟磷酸盐体系中, 由于低磷酸盐组分的成玻性能较差, 难以形成稳定的玻璃, 因此选择磷酸盐作为主要网络形成体, 并以此为准进行成玻区的划定。以 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-PbF}_2$ 体系为例(图 1a), 首先分别计算 $(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3)$ 和 $(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-PbF}_2)$ 2 个二元系统的低共熔点, 记为 $e(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3)$ 和 $e(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-PbF}_2)$ 。将这 2 个低共熔点与 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 顶点连接, 构建一个“准化合物”三元体系。在此基础上, 进一步计算“准化合物”之间的低共熔点, 并将其与 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 顶点连接。根据

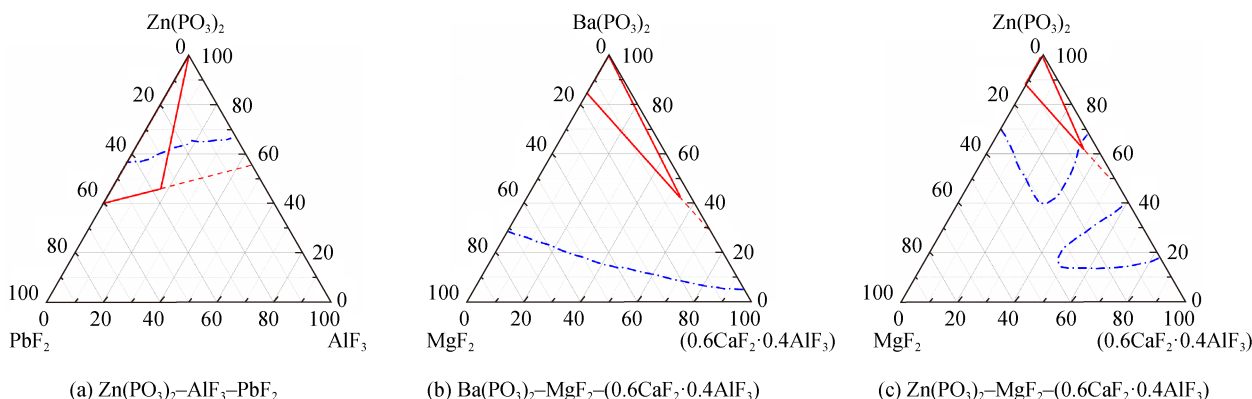


图 1 氟磷酸盐理论(红色实线)与实际(蓝色虚线)成玻区(实际成玻区引自[11, 13])

Fig. 1 Theoretical (red solid line) and actual (blue dashed line) glass forming regions of fluorophosphates (actual glass forming region quoted from [11, 13])

玻璃形成的热力学和动力学原理, 玻璃的形成与熔体黏度密切相关, 而黏度随温度的降低而显著增大, 因此选择熔点较低的区域作为理论计算的玻璃形成区。这一区域通常具有较高的熔体黏度和较低的结晶倾向, 有利于抑制晶核的形成和生长, 从而促进玻璃态的形成和稳定化。

图 1b 和图 1c 展示了四元氟磷酸盐玻璃体系的

研究结果, Doris 等^[13]将 $(0.6\text{CaF}_2 \cdot 0.4\text{AlF}_3)$ 视为固定组分, 并以此绘制了实际成玻区(由蓝色虚线与磷酸盐组分顶点所围区域)。通过查询相图获得该组分的热力学数据后, 计算结果(表 2)并绘制出理论成玻区(红色实线所围区域)。这一理论预测方法在面对不同组分的变换甚至多元体系时, 表现出了广泛的适应性及较高的准确性。

表 2 氟磷酸盐体系的热力学数据计算结果

Table 2 Thermodynamic parameters, calculated and experimental eutectic compositions of the binary subsystems in FP glass systems

System	Subsystem		Melting point T_m/K		Fusion heat/ $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		Eutectic composition $x_B/\%$	
	A	B	T_A	T_B	ΔH_A	ΔH_B	Calculated	Measured
$\text{AlF}_3\text{--Zn}(\text{PO}_3)_2\text{--PbF}_2$	AlF_3	$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	1271 ^[14]	1136 ^[15]	27 551 ^[16]	29 396 ^[15]	56.0	
	PbF_2	$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	1143 ^[17]	1136 ^[15]	14 700 ^[16]	29 396 ^[15]	40.0	
	$\text{c}(\text{PbF}_2\text{--Zn}(\text{PO}_3)_2)$	$\text{c}(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{--AlF}_3)$	870 ^b	962 ^b	20 578 ^a	28 584 ^a	38.0	
$(0.6\text{CaF}_2 \cdot 0.4\text{AlF}_3)\text{--Ba}(\text{PO}_3)_2\text{--MgF}_2$	$0.6\text{CaF}_2 \cdot 0.4\text{AlF}_3$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	1101 ^[14]	1153 ^[15]	28 600 ^[16]	57 269 ^[15]	29.5	
	MgF_2	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	1543 ^[18]	1153 ^[15]	58 500 ^[16]	57 269 ^[15]	83.5	
	$\text{c}(\text{MgF}_2\text{--Ba}(\text{PO}_3)_2)$	$\text{c}(\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 (0.6\text{CaF}_2 \cdot 0.4\text{AlF}_3))$	1119 ^b	952 ^b	57 472 ^a	37 057 ^a	76.5	
$(0.6\text{CaF}_2 \cdot 0.4\text{AlF}_3)\text{--Zn}(\text{PO}_3)_2\text{--MgF}_2$	$0.6\text{CaF}_2 \cdot 0.4\text{AlF}_3$	$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	1101 ^[14]	1136 ^[15]	28 600 ^[16]	29 396 ^[15]	47.5	
	MgF_2	$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$	1543 ^[18]	1136 ^[15]	58 500 ^[16]	29 396 ^[15]	88.5	
	$\text{c}(\text{MgF}_2\text{--Zn}(\text{PO}_3)_2)$	$\text{c}(\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{--}(0.6\text{CaF}_2 \cdot 0.4\text{AlF}_3))$	1084 ^b	915 ^b	32 742 ^a	28 978 ^a	65.5	

^a Data evaluated by the summation of fusion heats of two corresponding compounds.

^b Data calculated based on the freezing-point depression method.

No data are provided in the “Measured” column since phase diagram data for the relevant systems have not yet been documented in existing literature.

以理论预测成玻区与实际成玻区的重叠面积占理论预测成玻区面积的比例作为评判标准, 图 1 所示 3 个体系的重叠率分别为 74.5%、100%和接近 100%。上述结果表明, 热力学计算方法能够有效定位氟磷酸盐玻璃成玻区的主要范围, 但预测边界与实际边界之间存在偏移。因此该方法可作为组分设计的预筛工具, 尽管其存在局部差异, 但仍可为新型玻璃体系提供有效指导。

2.3 成玻区与结构分析

2.3.1 成玻区分析 Dietzel^[19]引入了场强的概念来衡量阳离子和阴离子之间的相互作用对玻璃网络结构的影响。1.3~2.0 的高场强阳离子通常被认为是网络形成体, 在玻璃网络中会与阴离子产生强烈的相互作用, 形成高强度的键合。这些阳离子由于其高电荷密度和强极化能力, 倾向于与氧阴离子形成稳定的配位多面体, 从而增强玻璃网络的结构稳定性。同时, 它们也可能与非桥氧结合, 减少网络中的断键, 降低玻璃的流动性并提高其化学耐久性。场强处于 0.5~1.0 之间的阳离子一般被认为是网络中间体。在本工作研究体系中, $\text{Al}^{3+}(0.96)$ 作为网络中间体会形成 $[\text{AlF}_4]$ 连接破碎的磷酸盐长链, 增加玻

璃网络强度, 提高成玻能力^[20]。场强处于 0.1~0.4 之间的阳离子则为网络外体, 网络外体是调控玻璃物理和化学性能的重要工具。

对比图 1b 与图 1c 可见, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 体系的成玻区面积明显大于 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 体系。这一现象与 Zn^{2+} 和 Ba^{2+} 的场强差异密切相关: $\text{Zn}^{2+}(0.43)$ 相对于 $\text{Ba}^{2+}(0.24)$ 具有更高的场强, 因此在玻璃网络中与阴离子形成更强的键合, 导致网络结构更加紧密。这虽然有利于提高已形成玻璃的结构稳定性, 但也使得 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 体系的熔体在冷却过程中对组分变化更为敏感: 一旦组分偏离最佳成玻区, 熔体更倾向于发生析晶。如图 3 所示, 在阳离子含量相同的情况下, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 体系更易形成高波数复合峰 $[\text{Q}^2 + \text{Q}^3; \text{Q}^n (n = 0, 1, 2, 3)]$ 代表磷氧四面体中桥氧数量, 玻璃网络呈现更强的三维交联, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 体系中 Q^2 占据主导, 链状结构对于组分变化有更高的容忍度, 成玻窗口更宽。此外, 混合碱效应在玻璃体系中起到了重要作用, 当玻璃中同时引入 2 种或多种碱金属离子时, 不同离子在迁移能力和局部键合环境上的差异会导致离子迁移路径复杂化, 增加离子运动的能垒, 从而显著提高玻璃的黏度并阻碍网络结构

的松弛与流动。Dietzel 指出, 2 种离子的场强差异越大, 混合碱效应越显著。由于 Ba^{2+} 与其他离子的场强差异比 Zn^{2+} 更大, 因此 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 体系的成玻区面积更大。这一规律在图 1 中三元和四元体系的对比中得到了进一步验证, 其混合碱效应更强, 成玻区面积也更大。相反, 当场强相似的阳离子[如 $\text{Zn}^{2+}(0.43)$ 与 $\text{Mg}^{2+}(0.42)$]共存时, 它们会在网络中与阴离子形成竞争性结合, 导致玻璃结构的不稳定性增加。这些结果表明, 阳离子的场强差异及其与阴离子的相互作用是决定玻璃成玻区大小和结构稳定性的关键因素, 为多元体系玻璃的设计与优化提供了重要的理论依据。

2.3.2 结构分析 图 2 展示了氟磷酸盐玻璃的拉曼光谱, 其中 1008 cm^{-1} 处的特征峰归属于 Q^0 基团的不对称伸缩振动 [$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$], 1076 cm^{-1} 和 1154 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 Q^1 和 Q^2 基团的 $\text{P}-\text{O}$ 键伸缩振动 [$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O})$] [4]。 745 cm^{-1} 和 683 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于 Q^1 和 Q^2 基团中桥氧键的弯曲振动 [$\delta(\text{P}-\text{O}-\text{P})$]。此外, 766 cm^{-1} 处的特征峰对应于磷氟键的对称伸缩振动 [$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{F})$]。与铝相关的光谱带位于 570 cm^{-1} [$\nu(\text{Al}[\text{F}_6\text{O}])$] [4], 由于网络连通性的变化导致了峰值出现明显偏移 [21], 组分中含量较少, 导致振动强度微弱。在高磷酸盐含量区域[80%(摩尔分数) $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$], 玻璃结构主要由 Q^2 基团组成, 并且可以检测到 Q^2 的轻微不对称伸缩振动 [$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O})$]。而在低磷酸盐含量区域[40%(摩尔分数) $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$], 玻璃结构主要由 Q^1 和 Q^0 基团组成。这些结构与前文提到的两种氟磷酸盐玻璃结构相一致。图 1c 出现了成玻区分区现象, 即在高低磷酸盐含量区分别形成了独立的成玻区, 而非一个连续的整体。介于高低磷酸盐含量区之间的部分, 由于磷酸盐含量不足以形成以 Q^2 基团为主的网络框架, 且缺少能够连接孤立多面体的阳离子, 因此无法形成稳定的玻璃结构。

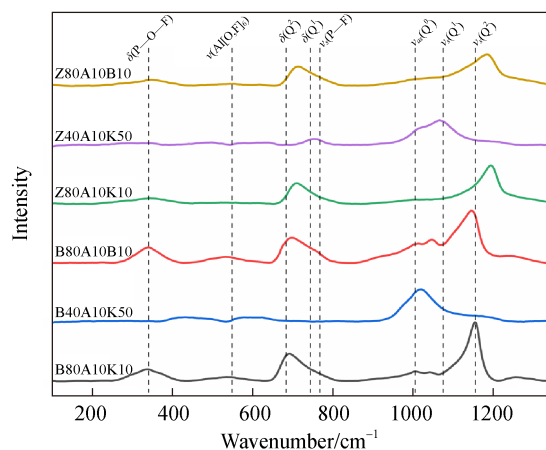


图 2 氟磷酸盐玻璃的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of fluorophosphate glass

为进一步定量分析不同磷酸盐含量下玻璃网络中 Q^n 结构单元的相对含量, 对拉曼光谱在 $800\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 范围内进行了分峰拟合(图 3)。图 3a 与图 3c 的对比表明, 随着磷酸盐含量从 80% 降低至 40%, Q^0 结构单元的占比从 15.06% 显著上升至 61.81%, Q^1 占比从 11.53% 上升至 29.78%, 而 Q^2 占比则从 73.41% 急剧下降至 8.41%。结果表明, 磷酸盐含量降低导致磷氧网络从以 Q^2 长链为主向转变为以 Q^0/Q^1 孤立或短链结构为主的解聚过程。对于 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 基体系(图 3b, Z80A10K10), 位于高波数(约 1154 cm^{-1} 附近)的复合峰(包含 Q^2 和 Q^3 贡献)占比为 54.2%。该复合峰的存在表明, Zn^{2+} 的高场强促进了磷氧网络的支链化和三维交联, 使体系结构更趋向于 Q^2/Q^3 混合的网络连接模式。这一特征与 3.3.1 节中关于 Zn 体系成玻区较窄、网络更为致密的结论相一致。在含有较强的离子场强阳离子的体系中, 这些阳离子能够在 2 种结构状态之间的转换过程中显著促进网络连接, 从而增强玻璃的稳定性。氟磷酸盐玻璃的结构和拉曼光谱特征与其磷酸盐含量及阳离子类型密切相关, 不同含量的磷酸盐和阳离子对玻璃网络的形成和稳定性具有显著影响。

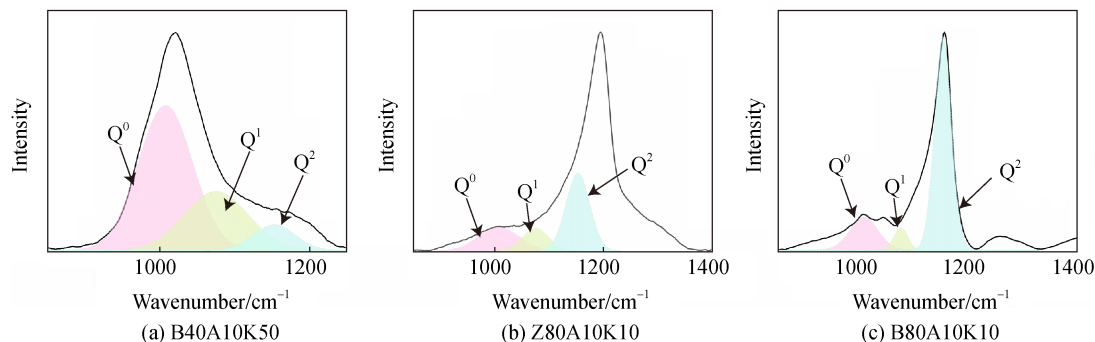


图 3 拉曼分峰拟合

Fig. 3 Raman peak fitting

2.3.3 基础性质分析 基于 $\text{Zn/Ba(PO}_3)_2\text{-MgF}_2\text{-(0.6CaF}_2\cdot\text{0.4AlF}_3\text{)}$ 成玻区预测与分析结果, 结合前期研究中的成玻区范围与热稳定性数据, 本工作选取 $\text{AlF}_3\text{-Ba(PO}_3)_2\text{-MgF}_2$ 三元体系作为基质, 开展结构表征、性能测试及光纤制备研究^[1]。该体系成玻区范围较大、成玻能力较好、组分可调窗口宽, 有利于通过组分优化实现光谱与激光性能的调控。

图 4 给出了 $\text{AlF}_3\text{-Ba(PO}_3)_2\text{-MgF}_2$ 体系玻璃密度随组分变化的关系图。氟化物破坏磷酸盐长链结构, 降低玻璃网络聚合度, 玻璃的密度随着氟化物含量的降低而增大, 图 5 给出了 $\text{AlF}_3\text{-Ba(PO}_3)_2\text{-MgF}_2$ 体系玻璃的光学性质, 对波长为 488、633、1309 nm 激光的折射率分别为 1.589~1.612、1.581~1.604 和 1.573~1.596。玻璃的折射率与组分的变化不呈线性关系, 随着磷酸盐含量的降低呈现先增大后减小的变化趋势, 在磷酸盐含量为 60%~70% 时折射率最大。决定玻璃折射率的因素包括元素种类和内部网络结构, 此外, 玻璃的折射率还与退火降温速率有关^[22], 退火过程中玻璃内部发生的结构弛豫会影响折射率以及光学均匀性。采用柯西色散公式对数据进行拟合:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad (8)$$

式中: a 、 b 、 c 为常数项, 拟合度大于 0.992。根据拟合结果计算氢光谱 F 线(486.1 nm)、氢光谱 C 线(656.3 nm)和氢光谱 d 线(587.6 nm)对应的折射率, 分别表示为 n_F 、 n_C 和 n_d 。玻璃的阿贝数可由下式表示:

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (9)$$

玻璃的非线性折射率 n_2 可以通过下列经验式估算:

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

通过拟合计算得到 $\text{AlF}_3\text{-Ba(PO}_3)_2\text{-MgF}_2$ 体系玻璃的阿贝数在 55~79 之间, 非线性折射率的变化范围为 $1.02 \times 10^{-13} \sim 1.84 \times 10^{-13}$ esu, 非线性折射率以及阿贝数也不随组分变化呈线性关系, 二者的变化规律类似, 与折射率变化规律略有不同。

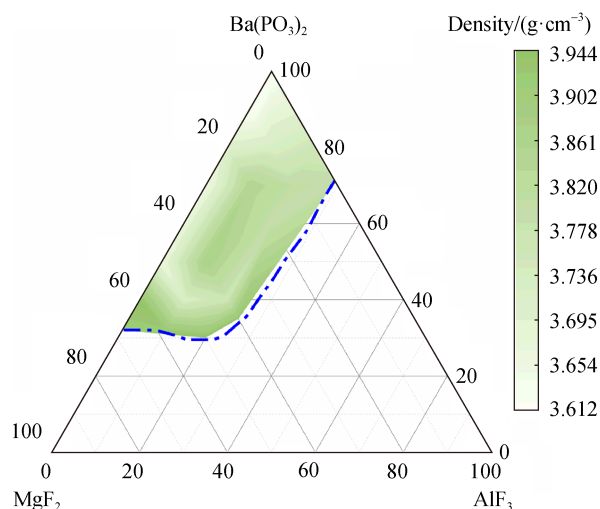


图 4 氟磷玻璃密度与组分之间的变化关系
Fig. 4 Relationship between the density and composition of fluorophosphate glass

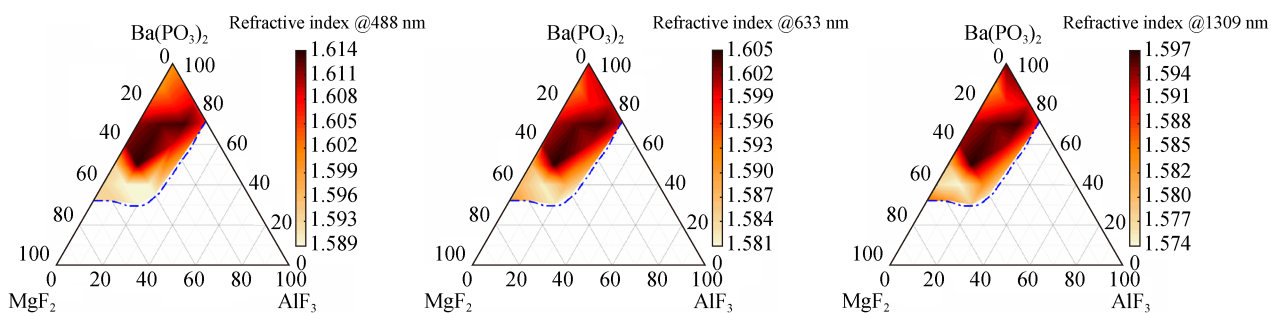


图 5 氟磷玻璃折射率与组分之间的变化关系
Fig. 5 Relationship between the refractive index and composition of fluorophosphate glass

2.4 Yb³⁺掺杂 FP 玻璃的光谱与激光性能

2.4.1 Yb³⁺掺杂 FP 激光玻璃光谱特性 获得了 $\text{AlF}_3\text{-Ba(PO}_3)_2\text{-MgF}_2$ 三元体系的基础数据后, 在成玻区范围内面向高增益、低损耗等需求优化组分, 最终制备了高增益 FP 激光玻璃与光纤。

稀土掺杂浓度直接影响激光玻璃的光学增益性能: 适当提高浓度可增强吸收和发射强度, 但过高则会导致浓度猝灭, 降低荧光效率和激光输出。因此, 需优化掺杂浓度以平衡增益提升与猝灭效应, 实现最佳激光性能。本工作研究了 YbF_3 掺杂浓度变

化[8%~16%(质量分数)]在 $\text{AlF}_3\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-MgF}_2$ 体系氟磷酸盐玻璃中的影响规律。图 6a 给出了 Yb-FP 玻璃的吸收光谱, 976 nm 处存在显著吸收峰, 该峰对应于 Yb^{3+} 离子基态 $^2\text{F}_{7/2}$ 向激发态 $^2\text{F}_{5/2}$ 的电子跃迁 ($\Delta E \approx 10\,250\text{ cm}^{-1}$)。吸收系数与掺杂浓度呈正相关关系, 未观察到明显的浓度饱和现象。图 6b 的发射光谱表明, 发光强度随 Yb^{3+} 浓度增加而单调递增。这

一现象表明, 当前掺杂体系尚未达到浓度猝灭临界点, 存在进一步优化掺杂量的潜力, 计算出的峰值发射截面是 $1.18 \times 10^{-20}\text{ cm}^2$ (@976 nm)。图 6c 显示荧光寿命变化范围在 1.77~1.92 ms 区间, 高于商用磷酸盐玻璃 ADY(1.58 ms, Hoya Co.)和氟化物玻璃 ZBLAN(1.81 ms, Hoya Co.), 其优异的光谱特性表明该体系在高功率激光器应用中具有一定优势。

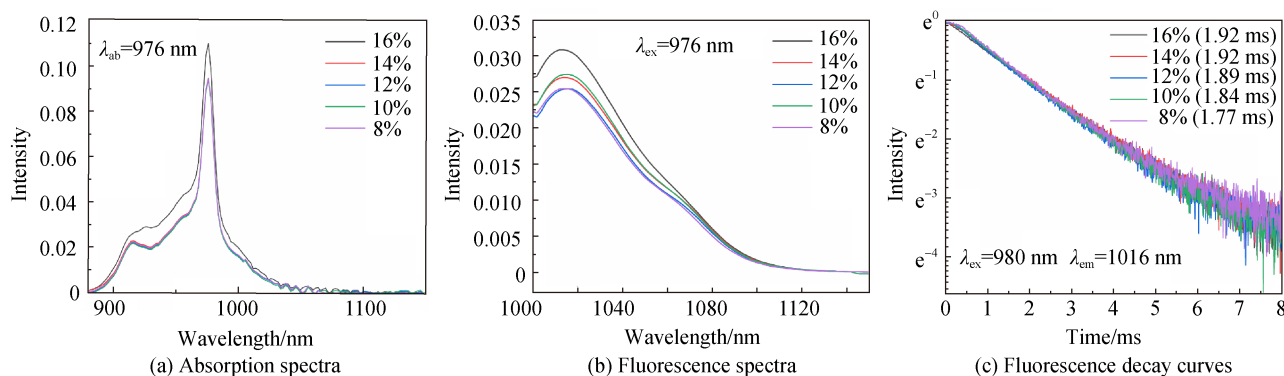


图 6 Yb-FP 玻璃的吸收光谱、荧光光谱和荧光衰减曲线

Fig. 6 Absorption spectra, fluorescence spectra, and fluorescence decay curves of Yb-FP glass

2.4.2 1.0 μm 激光特性 确定组分并制备了 Yb-FP 光纤, 其纤芯直径为 $5.3\text{ }\mu\text{m}$, 包层直径为 $125\text{ }\mu\text{m}$ (芯包比 5.3:125.0), 参照商用单模光纤的几何参数设计。芯包折射率分别为 $n_{\text{core}}=1.583$ 、 $n_{\text{cladding}}=1.577$, 计算得到的数值孔径为 0.141, 与商用光纤的 0.14 相近。将光纤封装于 4 cm 陶瓷插芯中进行性能测试。该光纤具有优异的增益特性, 峰值增益系数达到 $5.56\text{ dB/cm}@1064\text{ nm}$ [与文献^[23]报道的 Yb^{3+} 掺杂磷酸盐光纤相当(5.7 dB/cm)], 同时通过截断法测得的光纤损耗系数为 7.4 dB/m (图 7a 和图 7b)。这种兼具高增益系数 ($>5.5\text{ dB/cm}$) 和低传输损耗 ($<10\text{ dB/m}$) 的 FP 玻璃光纤, 为高功率光纤激光

器提供了理想的增益介质选择。

进一步实验采用 2 种光路进行测试: 图 8a 所示的放大自发辐射(ASE)测试系统及图 8b 所示的二色镜激光测试系统中, 系统关键组件包括单模激光二极管(SM LD)、波分复用器(WDM)、双色膜(DF)和光纤光谱仪(OSA)。在 Yb-FP 光纤的放大自发辐射(ASE)测试中, 采用的是单程后向结构, 采用波长为 974 nm 、功率为 261 mW 的泵浦光进行激发, 测得的 ASE 光谱峰值位于 1026 nm 附近(图 8c), 该结果反映了光纤在相应波段具备有效的增益能力。在二色镜激光测试系统中, 增益光纤两端均采用双色镜替代普通平头跳线, 形成谐振腔。特定波长范围

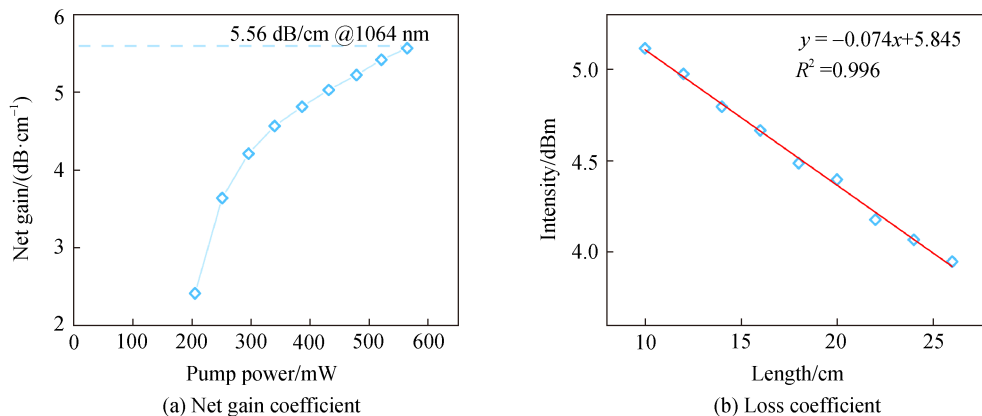


图 7 Yb-FP 光纤的净增益系数和损耗系数

Fig. 7 Net gain coefficient and loss coefficient of Yb-FP fiber

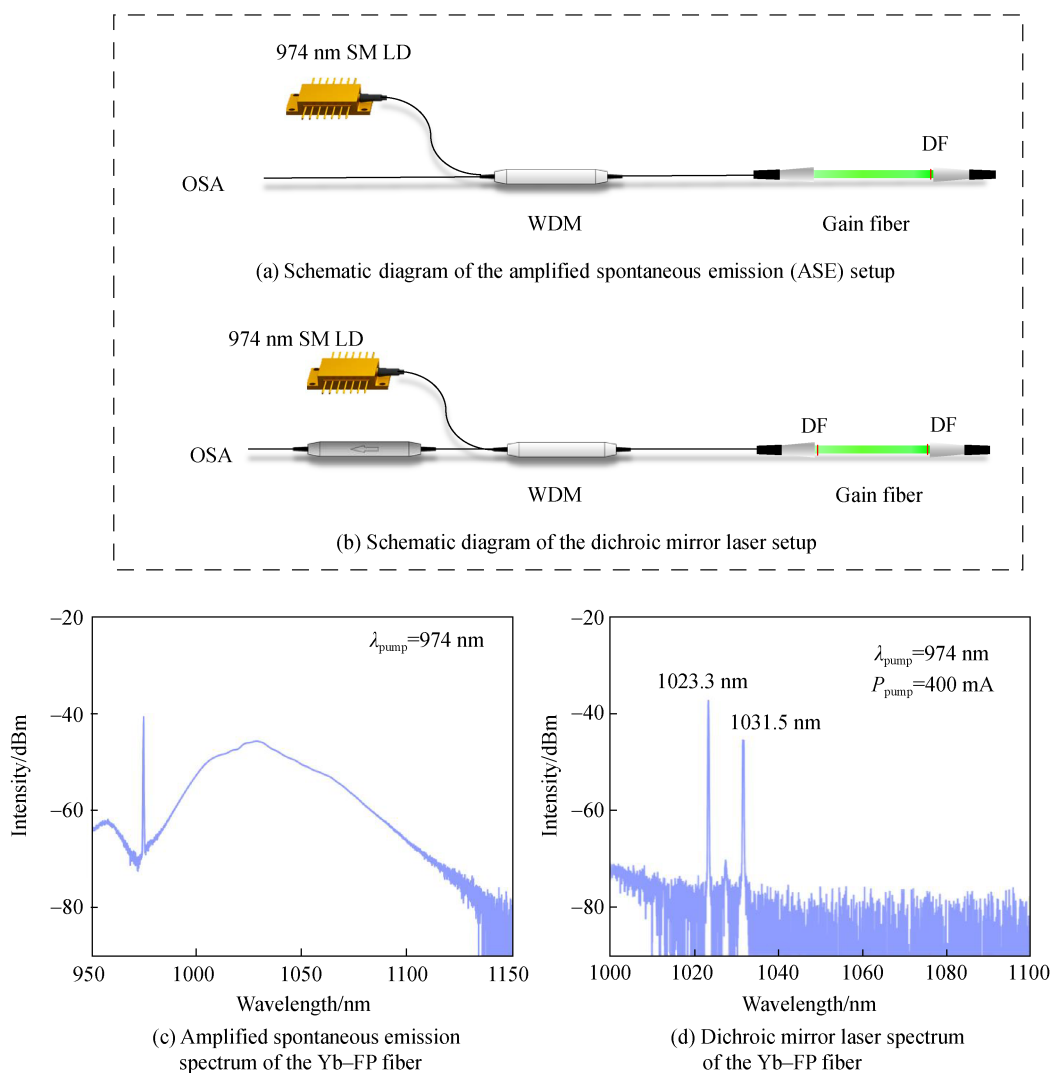


图 8 激光测试的放大自发辐射光路装置图和二色镜激光装置图; Yb-FP 光纤的放大自发辐射光谱和 Yb-FP 光纤的二色镜激光光谱

Fig. 8 Schematic diagram of the amplified spontaneous emission (ASE) setup, Schematic diagram of the dichroic mirror laser setup, Amplified spontaneous emission spectrum of the Yb-FP fiber, Dichroic mirror laser spectrum of the Yb-FP fiber

内的光在谐振腔内来回反射, 当泵浦功率超过阈值时, 模式竞争使某一波长的激光获得优势, 并从输出端耦合进入 WDM, 实现激光输出。测试结果同时获得了 1023.3 nm 与 1031.5 nm 的稳定激光输出(图 8d), 这反映了该增益介质具有较宽的增益带宽, 泵浦阈值低至 55.44 mW。

3 结论

本工作利用热力学计算方法指导激光玻璃组分设计与实验, 系统开展了理论预测确定成玻区-成玻区内筛选组分-性能测试与优化——玻璃光纤制备与激光输出实验。通过热力学计算方法对一些三/四元氟磷酸盐体系的玻璃形成区进行了研究探讨。研究表明, 利用热力学计算方法预测的氟磷酸盐玻

璃成玻区与实验结果有良好的一致性; 阳离子场强差异及其与阴离子的相互作用是影响玻璃形成能力和结构稳定性的关键因素之一, 场强差异较大的阳离子组合可有效提高玻璃黏度并扩大成玻区范围。进一步地, 本工作通过组分优化研制了掺 Yb³⁺ 高增益氟磷酸盐玻璃光纤, 初步实现了 1.0 μm 波段光纤激光输出。本工作有望为新型氟磷酸盐激光玻璃的组分设计提供理论指导, 并对研究高性能、高增益激光玻璃光纤与光纤激光器提供重要参考。

(第二十八届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] SHI W, FANG Q, ZHU X S, et al. Fiber lasers and their applications[J]. Appl Opt, 2014, 53(28): 6554.
- [2] KANG S L, WANG W L, QIU J R, et al. Intense continuous-wave laser

- and mode-locked pulse operation from Yb³⁺-doped oxyfluoride glass–ceramic fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(8): 5203–5212.
- [3] YAN S S, CHEN L, DU Y, et al. Material constraint-based laser performance estimation of Yb³⁺-doped phosphate fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(7): 3289–3302.
- [4] DRAGIC P D, CAVILLON M, BALLATO J. Materials for optical fiber lasers: A review[J]. *Appl Phys Rev*, 5(4): 41301.
- [5] MÖNCKE D, ECKERT H. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids* X, 2019, 3: 100026.
- [6] 张勤远, 姜中宏. 玻璃结构的相图模型[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [7] WANG L M, LI Z J, CHEN Z M, et al. Glass transition in binary eutectic systems: Best glass-forming composition[J]. *J Phys Chem B*, 2010, 114(37): 12080–12084.
- [8] HOUGHTON O S, IVANOV Y P, PANAGIOTOPOULOS N T, et al. CALPHAD-enabled design of metallic glasses with target properties: Gold-based glass for jewellery[J]. *Mater Des*, 2024, 248: 113487.
- [9] MA D, CAO H, CHANG Y A. Identifying bulk metallic glass-formers from multi-component eutectics[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(8): 1122–1126.
- [10] JIANG Z H, ZHANG Q Y. The formation of glass: A quantitative perspective[J]. *Sci China Mater*, 2015, 58(5): 378–425.
- [11] DUAN T Y, JI Y, WANG W C, et al. Glass-forming region, structure, and properties of Ba(PO₃)₂- and Zn(PO₃)₂-based fluorophosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2024, 634: 122977.
- [12] 张军杰, 何冬兵, 段忠超, 等. 氟磷酸盐玻璃的应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, 42(7): 12–16.
ZHANG Junjie, HE Dongbing, DUAN Zhongchao, et al. Laser Optoelectron Prog, 2005, 42(7): 12–16.
- [13] JENA F S U, EHRT D. REVIEW: Phosphate and fluoride phosphate optical glasses: Properties, structure and applications[J]. *Phys Chem Glasses: Eur J Glass Sci Technol B*, 2015, 56(6): 217–234.
- [14] HOLM J L, JOHNSON T, SKANSEN T, et al. Phase equilibria in the system CaF₂–AlF₃[J]. *Acta Chem Scand*, 1965, 19: 1512–1514.
- [15] XIAO Y B, WANG W C, YANG X L, et al. Prediction of glass forming regions in mixed-anion phosphate glasses[J]. *J Non Cryst Solids*, 2018, 500: 302–309.
- [16] DEAN. Lange’s handbook of chemistry[M]. New York: McGraw-Hill Book Co., 1985.
- [17] DANIELIK V, GABČOVÁ J. Phase diagram of the system NaF–KF–AlF₃[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2004, 76(3): 763–773.
- [18] BINGYI Q, BANKS E. The binary system SrF₂–MgF₂: Phase diagram and study of growth of SrMgF₄[J]. *Mater Res Bull*, 1982, 17(9): 1185–1189.
- [19] DIETZEL A H. On the so-called mixed alkali effect[J]. *Phys Chem Glasses*, 1983, 24(6): 172–180.
- [20] GAN F X, JIANG Y S, JIANG F S. Formation and structure of Al(PO₃)₃-containing fluorophosphate glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 1982, 52(1–3): 263–273.
- [21] TARTE P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra[J]. *Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc*, 1967, 23(7): 2127–2143.
- [22] ENGLERT M, HARTMANN P, REICHEL S. Optical glass: Refractive index change with wavelength and temperature[J]. *Opt Model Des III*, 2014, 9131: 91310H.
- [23] XU S H, YANG Z M, ZHANG W N, et al. 400 mW ultrashort cavity low-noise single-frequency Yb³⁺-doped phosphate fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2011, 36(18): 3708.

作者贡献声明:

段太宇: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿
张 心: 调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论
姬 瑶: 软件使用、验证、绘制图表
王伟超: 提供资源、获取资助、项目管理
张勤远: 监督指导、审阅与修订

Calculation and Experiment on the Glass Forming Region of Fluorophosphate Laser Glass

DUAN Taiyu, ZHANG Xin, JI Yao, WANG Weichao, ZHANG Qinyuan

(School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510000, China)

Extended Abstract

Introduction Fluorophosphate (FP) laser glass offers high rareearth solubility, low nonlinear refractive index, and a large Abbe number, making it a promising gain medium for high-power fiber lasers. The determination of the glass-forming region is fundamental to developing new laser glass systems. Previous studies have relied heavily on trial-and-error approaches, yielding only limited data at prohibitive cost in terms of manpower, finances, and material resources. In this work, thermodynamic calculations are employed to investigate the glass-forming region of multicomponent FP glass systems. The results reveal that thermodynamic calculations can effectively predict the glass-forming region of FP glasses. Moreover, differences in cation field strength and interactions with anions are identified as critical factors governing the glass-forming ability and structural stability of FP glasses. Based on these theoretical predictions, a ytterbium-doped, high-gain FP laser glass and fiber are designed and fabricated through compositional optimization, and initial 1.0 μm laser output is successfully demonstrated.

Methods The thermodynamic calculations are based on the free energy balance between liquid and solid phases in binary systems. By solving the equilibrium equation, the melting temperature is obtained as a function of composition, and the eutectic point is determined by locating the minimum of this function. For ternary and higher-component systems, the binary eutectic points are treated as “quasi-compounds”, and the calculation is performed iteratively to construct the theoretical glass-forming region. The predicted regions were validated against experimental data reported in the literature. Raman spectroscopy combined with peak-fitting

analysis was used to quantify Qn species, while density and refractive index measurements were carried out for physical property evaluation. Yb³⁺-doped FP glasses and fibers were then fabricated based on the predicted glass-forming region, and their laser performance was characterized.

Results and discussion Quantitative comparison between predicted and experimental glass-forming regions shows overlap ratios of 74.5%, 100%, and approximately 100% for the three systems examined, confirming that the method effectively locates the main compositional range of glass formation. Raman analysis reveals a transition from Q²-dominated chain structures at high phosphate contents to Q⁰/Q¹ units at low phosphate contents, with the Q² fraction decreasing from 73.4% to 8.4% as phosphate content drops from 80%(mole fraction) to 40%. Cation field strength is identified as a critical factor: the higher field strength of Zn²⁺ (0.43) relative to Ba²⁺ (0.24) leads to stronger network bonds but greater sensitivity to composition variation, resulting in a narrower glass-forming region. Guided by the theoretical predictions, Yb³⁺-doped FP fibers were fabricated with a peak gain coefficient of 5.56 dB/cm at 1064 nm and stable dual-wavelength laser emission at 1023.3 nm and 1031.5 nm under 974 nm pumping.

Conclusions This work demonstrates that thermodynamic calculations based on eutectic point prediction provide a valid pre-screening tool for locating glass-forming regions in multicomponent FP systems. Cation field strength governs the glass-forming window and structural stability. Guided by theoretical predictions, Yb³⁺-doped FP fibers were successfully fabricated with stable 1.0 μm laser output, validating the effectiveness of this combined theoretical-experimental approach for developing novel laser glass materials.

Keywords fluorophosphate glass; laser glass; glass-forming region; thermodynamic calculation