

Nd³⁺ 在无机玻璃中的能量转移过程

中国科学院上海光机所 千福熹

本文首先分析了钕离子在无机玻璃中能量转移的全过程。指出亚稳态能级的辐射和无辐射跃迁几率是整个能量变化过程的关键。研究了十种不同基质的掺钕玻璃,其中有氟化物、磷酸盐、硼酸盐、锆酸盐、硝酸盐以及五种成分相差较大的硅酸盐玻璃的辐射跃迁和无辐射跃迁几率。

测定了十种掺钕玻璃的吸收光谱。用 Judd-Ofelt(J-O) 理论模型,推导出配位场作用参数 Ω_λ 值,由此计算了玻璃的自发辐射跃迁几率、荧光分支比和受激发射截面,并与荧光光谱法测定值相比较,两者相差约 10~20%,认为 J-O 模型适用于玻璃态物质中 Nd³⁺ 的光谱计算。不同基质的钕玻璃的自发辐射跃迁几率,其数值可相差 4~5 倍。与掺钕晶体比较,钕玻璃的受激发射截面要低一个数量级,这主要由于在玻璃中 Nd³⁺ 的荧光线条宽要高一个量级,而自发辐射跃迁几率是相当的。联系无机玻璃的结构,讨论了 Ω 值变化规律, Ω_4 、 Ω_6 值与 Nd³⁺ 的对称性关系密切。 Ω_2 标志了 Nd³⁺ 离子 4f 轨道与相邻的阴离子外层电子轨道(σ 键的作用)的混杂程度。

测定了掺钕玻璃的浓度猝灭和稀土杂质离子的猝灭的弛豫过程,认为 Nd³⁺ 离子之间或与其他稀土杂质离子之间的无辐射能量转移过程属于电偶极共振跃迁。

研究了 Nd³⁺ 离子与玻璃基质的相互作用,测定了十种不同基质的钕玻璃的发光弛豫过程,求得离子效率和无辐射跃迁几率。不同基质玻璃中 Nd³⁺ 的无辐射跃迁几率可以相差十几倍,玻璃基质结构对无辐射跃迁几率的影响要比对辐射跃迁几率大得多。对比了玻璃网络的振动光谱,认为 Nd³⁺ 离子与玻璃基质的相互作用不能完全用普遍采用的多声子转移过程解释,可能是一种内分子能量转移过程,类似于稀土螯合物。提出了根据无机玻璃结构模型解释 Nd³⁺ 无辐射跃迁几率大小的意见,进一步研究了玻璃中的羟基(OH⁻)与 Nd³⁺ 离子相互作用。得出玻璃中羟基的体积分子含量和 Nd³⁺ 无辐射跃迁几率之间成直线关系,OH⁻ 基与 Nd³⁺ 离子的相互作用要比 Nd³⁺ 离子之间的相互作用强烈得多。也属于作用强烈的内分子能量转移过程。认为目前玻璃中包含的杂质气体(如水、二氧化碳)是降低掺钕玻璃的量子效率的主要因素。

掺钕锂硅酸盐激光玻璃的研制

中国科学院上海光机所 胡和方 茅森 林凤英 高文燕

本文所讨论的是 Li₂O-CaO-SiO₂ 系统或玻璃范围和各种氧化物对锂硅酸盐玻璃失透性能的影响。确定组成为 SiO₂ 55~68, LiO₂ 10~35, CaO 0~30(分子%) 范围内形成透明玻璃。SiO₂>70% 时,玻璃因分相而失透,当 SiO₂<50% 时,熔体在冷却过程中析晶。Al₂O₃ 的引入对减轻锂硅酸盐玻璃的失透倾向有明显作用。

应用 J-O 理论模型研究了玻璃中 SiO₂、Al₂O₃ 和碱金属、碱土金属氧化物与 Nd³⁺ 离子光谱性质的关系。指出,随玻璃中 SiO₂ 含量的减小, Nd³⁺ 离子的吸收截面增大,自发辐射跃迁几率增加;含 Li₂O 玻璃较含 K₂O、Na₂O 玻璃具有更大的吸收截面和自发辐射跃迁几率,而用 Al₂O₃ 取代 SiO₂ 以及改变碱土金属氧化