

Nd<sup>3+</sup> 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  $\Omega_\lambda$  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 Nd<sup>3+</sup> 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 Nd<sup>3+</sup> 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  $\Omega$  值变化规律,  $\Omega_4$ 、 $\Omega_6$  值与 Nd<sup>3+</sup> 的对称性关系密切。 $\Omega_2$  标志了 Nd<sup>3+</sup> 离子 4f 轨道与相邻的阴离子外层电子轨道( $\sigma$  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 Nd<sup>3+</sup> 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 Nd<sup>3+</sup> 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 Nd<sup>3+</sup> 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 Nd<sup>3+</sup> 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 Nd<sup>3+</sup> 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<sup>-</sup>)与 Nd<sup>3+</sup> 离子相互作用。得出玻璃中羟基的体积分子含量和 Nd<sup>3+</sup> 无辐射跃迁几率之间成直线关系,OH<sup>-</sup> 基与 Nd<sup>3+</sup> 离子的相互作用要比 Nd<sup>3+</sup> 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 Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> 55~68, LiO<sub>2</sub> 10~35, CaO 0~30(分子%) 范围内形成透明玻璃。SiO<sub>2</sub>>70% 时,玻璃因分相而失透,当 SiO<sub>2</sub><50% 时,熔体在冷却过程中析晶。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和碱金属、碱土金属氧化物与 Nd<sup>3+</sup> 离子光谱性质的关系。指出,随玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量的减小, Nd<sup>3+</sup> 离子的吸收截面增大,自发辐射跃迁几率增加;含 Li<sub>2</sub>O 玻璃较含 K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 玻璃具有更大的吸收截面和自发辐射跃迁几率,而用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 取代 SiO<sub>2</sub> 以及改变碱土金属氧化

物种类对玻璃  $\text{Nd}^{3+}$  离子光谱性质的影响是不大的。玻璃化学组成对光谱性质的影响可用基质对  $\text{Nd}^{3+}$  离子作用强弱来解释。

在  $\text{SiO}_2$  含量较低的  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统中定型了两种物理化学性质和工艺性质较好的掺钕激光玻璃  $N_{11}$  和  $N_{12}$  (见附表), 其受激发射截面已分别接近和超过美国 ED-2 玻璃, 与  $\text{NO}_3$  型钕玻璃相比,  $N_{11}$  和  $N_{12}$  型玻璃具有较低的阈值和较高的激光转换效率。采用适当的工艺, 可在铂坩埚中熔炼出高质量玻璃。

$N_{11}$  和  $N_{12}$  型激光玻璃的主要性质

型	号	$N_{1130}$	$N_{1230}$
$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 含量(重量 %)		3.0	3.0
密度(克/厘米 <sup>3</sup> )		2.61	2.79
折射率 $n_d$		1.560	1.587
色散系数 $\nu_d$		58.0	56.9
荧光寿命(微秒)		300	270
荧光中心波长(微米)		1.06	1.06
荧光半宽度(毫微米)		27.2	29.5
1.06 $\mu$ 受激发射截面 (10 <sup>-20</sup> 厘米 <sup>2</sup> )		2.5	3.1
热光常数 6328 埃 40~60°C(10 <sup>-7</sup> /°C)		71	72
折射率温度系数 6328 埃 40~60°C(10 <sup>-7</sup> /°C)		24	27
弹性模量(公斤/毫米 <sup>2</sup> )		8860	9420
剪切模量(公斤/毫米 <sup>2</sup> )		3600	3780
泊松比		0.23	0.25

## 激光玻璃的高频熔炼

中国科学院上海光机所 孙洪维 蒋亚丝 林光荣 胡新元

随着激光技术的兴起, 激光材料科学有了迅速的发展。激光玻璃已成为高功率高能量和中小型激光器的主要工作物质之一, 获得广泛的应用。激光玻璃的制备基本上沿用光学玻璃的传统方法——单坩埚外热式。早期为了提高光学质量采用铂坩埚工艺, 由于铂颗粒的污染导致激光破坏阈值下降。之后发展全陶瓷坩埚工艺, 光学质量较差, 激光效率较低。本课题的目的是发展适用于激光玻璃的新的制备方法, 以期使光吸收、激光效率和抗激光破坏强度等几项主要性能指标有较大提高, 以满足激光器所提出的特殊要求。

在分析影响激光玻璃质量的诸因素基础上提出了高频电磁场加热技术方案, 使玻璃借助高频介电损耗和电导损耗自身发热达到熔化目的。用高纯原料制成的石英玻璃坩埚处于较低温度, 可以有效地减少对坩埚的侵蚀, 根本不含铂, 可用于制备优质高纯低损耗的激光玻璃。

玻璃在室温下是电介质, 高温下成为离子导电型导体。测定了不同类型激光玻璃的电性质, 选择了高频加热的最佳频率。根据电场加热和磁场加热的特点, 确定了玻璃高频加热的技术途径。在 3.5 千瓦 200 毫升小型实验装置上获得判断性结论, 并扩大到 30 千瓦 6 升, 采用高频加热新工艺制备一批激光棒。测试结果表明: 在采用相同原料、相同成份的情况下, 玻璃中的含铁量低于铂坩埚工艺的最好水平; 静态光吸收系数比瓷坩埚工艺降低 3~5 倍, 比铂坩埚工艺降低 50%; 激光效率比瓷坩埚提高 30~40%, 达到并超过铂坩埚工艺的最好水平; 抗激光破坏强度比铂坩埚工艺提高 10 倍。基本上达到预期目标。

此工艺对于钠钙硅酸盐玻璃、钙锂铝硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃都是适用的。经适当扩大可用于制备各种激光器所需的高纯激光玻璃。此外也可制备高熔点、不易析晶的光学玻璃和其他高纯光学材料。