

1984年北京国际玻璃学术讨论会论文集

玻璃科学技术前沿

中国建筑工业出版社

玻璃科学技术前沿

1984年北京国际玻璃 学术讨论会论文集

于福熹 主编

中国建筑工业出版社

本书介绍玻璃结构和相变，玻璃的物理化学性质，新型玻璃系统和制备，玻璃的应用和工艺等。所述内容都是近年来国内外在玻璃科学方面的最新成果，反映了当前玻璃科学的发展趋向和科研状况，对科研和生产有参考价值，可供玻璃科学工作者阅读。

玻璃科学技术前沿

1984年北京国际玻璃学术讨论会论文集

千福熹 主编

*

中国建筑工业出版社出版（北京西郊百万庄）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷（北京阜外南礼士路）

*

开本：787×1092毫米1/16 印张：36¹/₂；字数：887千字

1986年12月第一版 1986年12月第一次印刷

印数：1—2,700册 定价：7.80元

统一书号：15040·5054

前 言

中国硅酸盐学会主办的1984年国际玻璃学术讨论会于1984年9月3日至7日在北京举行。有来自19个国家和地区的90名外国代表,提出了七十五篇论文;中国方面140名代表出席,提出了六十二篇论文,其中有十二篇为中、外代表的特邀报告。会议分成玻璃结构和相变、玻璃的物理和化学性质、新的玻璃系统、玻璃的应用和工艺、玻璃的考古等五个专题进行交流。

这是在我国召开的第二次国际玻璃学术讨论会。第一次会议于1981年8月25日至28日在北京举行,会议的英文论文集由我和麦肯齐教授(Prof. J. D. Mackenzie)编辑,作为国际非晶态杂志的专辑(J. Non-cryst. Solids, Vol 52, №, 1~3, 1982)由北荷兰出版公司出版,未出版中文版。根据参加本次会议的中国代表和我国广大玻璃科技工作者的要求,这次会议的论文集,除了仍作国际非晶态杂志的专辑出版英文版外,还由中国建筑工业出版社出版中文版。由于受到论文集篇幅的限制以及各篇论文达到征文和出版要求程度的不同,中文和英文论文集所选取的文章有所不同。因为中国代表的论文报告是经过会议节目委员会审议通过的,收到的论文凡符合征文和出版要求的,我们都收集在本论文集中,还全部录用了特邀报告,并选取了部分外国代表的文章。有关玻璃考古方面的论文将另辑《中国古玻璃研究》一书,亦由中国建筑工业出版社出版。

中国硅酸盐学会于1982年参加了国际玻璃协会,1984年国际玻璃学术讨论会是与国际玻璃协会的年会同时进行的,作为国际学术活动得到了国际玻璃协会的支持。中国科学技术协会、国家建筑材料工业局、轻工业部和中国科学院也都给予关心和支持。本次会议主席、中国硅酸盐学会理事长、中国科学院副院长严东生教授和国际玻璃协会主席、联邦德国硅酸盐研究所所长舒尔兹教授(Prof. H. Scholze)在开幕式上作了指导性的发言,谨表感谢。

本次会议节目委员会的成员为组织和审议论文和日程都作了大量的工作,本论文集的出版得到中国建筑工业出版社的支持,也表示致谢。

由中国科学院上海光学精密机械研究所黄振发、胡和方、林凤英等同志参加了本论文集的整理工作。

中国硅酸盐学会副理事长 干福熹 教授
中国科学院学部委员

一九八五年三月五日

1984年北京国际玻璃学术讨论会节目委员会

主席 干福熹 中国科学院上海光学精密机械研究所

委员 (按姓氏笔划为序)

丁子上 浙江大学

马继麟 轻工业部玻璃搪瓷工业科学研究所

王裕光 北京玻璃研究所

何欧里 国家建材局建筑材料研究院

李家治 中国科学院上海硅酸盐研究所

金效先 轻工业部轻工设计院

林镜良 国家建材局南京玻璃纤维研究设计院

姜中宏 中国科学院上海光学精密机械研究所

姜传松 电子工业部北京电子管厂

程继健 华东化工学院

目 录

A 特 邀 报 告

无机玻璃中过渡金属离子的光谱	干福熹 刘慧民 (1)
晶化过程对某些氧化物玻璃内耗的影响	李家治 (10)
非氧化物系统玻璃的分相与微晶化	程继健 (16)
玻璃熔体中离子行为的电化学研究	K. Takahashi Y. Miura (31)
卤化物玻璃	J. Lucas (38)
医用可加工生物活性微晶玻璃的研制	W. Vogel W. Höland K. Naumann J. Gummel (44)
纺织玻璃纤维的玻璃成分	S. Kumar (54)
溶胶-凝胶法工艺过程和产品	H. Dislich (63)
玻璃新技术	H. M. Garfinkel (68)
玻璃电熔在理论与实践中的进展	J. Staněk (77)
玻璃生产中的数学模拟	H. Rawson (84)
玻璃熔炉用耐火材料	V. Gottardi (93)

B 一 般 报 告

玻璃的结构与相变

关于玻璃结构的一些新看法	姜中宏 钱振英 赵祥书 (99)
钛酸盐玻璃的形成和结构	程继健 陈 玮 (104)
铈硼酸盐玻璃网络结构的研究	王中才 隋秉凯 王世焯 刘汉兴 (110)
含多种玻璃生成体且不含网络外体的氧化物玻璃的喇曼光谱和结构	陈海燕 黄国松 毛涵芬 干福熹 (116)
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ 系统玻璃的喇曼光谱研究	金宜芬 江德华 陈祥生 卞蓓娅 黄熙怀 (121)
X线衍射法和喇曼光谱法研究CaSiO ₃ 玻璃的结构	尹成东 M. Okuno H. Morikawa F. Marumo T. Yamanaka (125)
中碱含量钠硼硅酸盐玻璃的 ¹¹ B核磁共振研究	郭全中 肖绍展 (131)
Fe ³⁺ 在碱硅酸盐玻璃中结构效应的研究	程一兵 许 超 潘素瑛 夏元复 刘荣川 王述新 (135)
用高分辨电镜研究CdSe玻璃着色机理	温树林 冯景伟 (141)
锶磷酸盐系统玻璃差热、x射线和红外光谱研究	齐亚范 廖运茂 (145)
重金属氟化物玻璃的NMR研究和快离子导电玻璃	

-P.J.Bray R.V.Mulkern (150)
- 钼磷酸盐半导玻璃的EXAFS和XANES综合分析
.....S.Stizza I.Davoli O.Gzowski L.Murawski M.Tomellini
A.Marcelli A.Bianconi (156)
- P_2O_5 - WO_3 - K_2O - Al_2O_3 系统玻璃生成、性质和结构.....齐亚范 何利 (160)
- 熔融碱硅酸盐的离子结构和酸度.....M.Perander K.H.Karlsson (164)
- 几种非典型玻璃中分相与性能的关系.....诸培南 (168)
- 多组分硼硅玻璃系统不混溶区的定量计算.....姜中宏 郭延华 (173)
- Li-Al-Si-O-N系统中某些玻璃的析晶研究
.....胡关钦 姚鹿萍 方全信 李家治 (181)
- Al_2O_3 对 ZnO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系玻璃分相、析晶行为的影响
.....吴铁 何欧里 徐曾祚 龚方田 周整 (185)
- Li_2O - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 系统玻璃微晶化的研究.....王长文 徐闻天 (189)
- 微量添加物 P_2O_5 对平板玻璃某些相变的影响
.....江仲华 周志朝 汤荣昌 丁子上 (193)
- ZnO - Fe_2O_3 - MnO - Al_2O_3 - SiO_2 系统玻璃纤维的晶化
.....E.Lucchini S.Meriani R.Dal Mashio (197)
- 交变电场对钽钛玻璃晶化的影响.....D.Huisenberg J.Lehmann (201)

玻璃的物理化学性质

- 以氯化锌为基质的三元卤化物系统玻璃的生成区和化学稳定性
.....姜中宏 胡新元 侯立松 (205)
- 混合碱效应对 Na_2O - TiO_2 - SiO_2 系统玻璃化学稳定性的影响
.....孙玉珍 苏友安 何宝业 (210)
- 掺锡玻璃的耐水性研究
.....高名苓 张兆艳 李利 李新菊 T.Takahashi (214)
- CaO - Al_2O_3 - SiO_2 系玻璃耐碱性研究
.....葛敦世 韩芷英 严玉霞 陈汉仪 楼宗汉 徐先宇 韩初
杨利群 (218)
- 含氧化铁、氧化锰或氧化钛的某些铝硅酸盐玻璃纤维的耐碱性
.....G.Scarinci D.Festa G.D.Soraru B.Locardi E.Guadagnino
S.Meriani (224)
- 用HCl气体除去玻璃表面的碱.....H.A.Schaeffer M.Stengel J.Mecha (230)
- 钠钙玻璃分相对风化性能的影响.....王承遇 周良知 (233)
- 非均质核废渣玻璃的浸析性能
.....朱秉甫 D.E.Clark L.L.Hench G.G.Wicks (240)
- 含多种玻璃生成体氧化物玻璃的物理性质研究
.....干福熹 林凤英 顾冬红 (248)
- 氧化物杂质对氟铝酸盐玻璃物理性质的影响.....胡和方 J.D.Mackenzie (253)

掺Na₂O钒磷酸盐玻璃的内耗

- D. Samatowicz D. Bednarczyk O. Gzowski I. Davoli S. Stizza (258)
- 碱硼酸盐玻璃中的混合碱效应 A. A. Ahmed A. F. Abbas (262)
- 玻璃的应力——应变——声发射特性 金宗哲 杨 宏 (267)
- x₂O₃ (x = B、Al、Ga)—K₂O (ZnO)—Nb₂O₅ 系统玻璃的生成及性质
..... 王中才 尹英吉 隋秉凯 王世焯 金 阳 (271)
- (R₂O或R'O)—Ta₂O₅—Ga₂O₃ 系统玻璃的形成和光学性质
..... T. Kokubo Y. Inaka S. Sakka (276)
- KNO₃ 熔盐中杂质离子对玻璃离子交换和增强的影响
..... 张向晨 何欧里 徐曾祚 郑英煊 (281)
- 阴离子盐浴添加剂对玻璃增强性能的影响 蒋幼梅 蒋林革 (285)
- 用固态离子交换提高玻璃的机械强度
..... He Yunqiu P. H. Duvigneaud E. Plumet (289)
- 表面微晶化对Na₂O—Al₂O₃—SiO₂ 系统玻璃的强化
..... 程继健 朱秉甫 蒋幼梅 (295)
- BaO—Fe₂O₃—B₂O₃ 系统中材料的电性能 D. Hülsenberg O. Knauf (303)
- 空气中加热的Cu₂O—Al₂O₃—SiO₂ 玻璃中Cu⁺ 离子的迁移
..... K. Kamiya T. yoko S. Sakka (307)
- Li₂O—(LiCl)₂—B₂O₃—Al₂O₃ 系玻璃的光吸收及弹性 黄熙怀 黄彭年 (312)
- 碲硒碲化镉着色玻璃的光吸收性质 陈学贤 朱亚娟 盛连根 (316)
- 凝胶法制取的掺杂SiO₂ 玻璃的光吸收 刘小明 王裕光 (320)
- X_nO_m—MO—M₂O 系统玻璃吸紫外光性能的研究 徐日震 (325)
- 加热和冷却气氛对铜红釉和含铜玻璃颜色的影响
..... M. Wakamatsn N. Takeuchi (330)
- 掺钛氟磷酸盐玻璃的时间分辨荧光光谱 刘慧民 干福熹 (337)
- 磷酸盐玻璃中Cu⁺ 离子的发光 刘慧民 干福熹 (343)
- 磷酸盐玻璃中Ce³⁺、Tb³⁺、Tm³⁺ 发光的温度效应和时间过程
..... 祁长鸿 干福熹 安西琳 (349)
- 镨和钐离子在石英玻璃中的d-f和f-f 跃迁带 顾真安 (353)
- 含F、Br、Ag的Na₂O—ZnO—Al₂O₃—SiO₂ 系统彩色光敏玻璃的颜色
..... 聂春生 林爱信 (357)
- 硅酸盐玻璃在真空紫外区的反射光谱 T. Izumitani S. Hirota (361)

新型玻璃系统和制备

- 金云母微晶玻璃 李柔南 诸培南 (366)
- 高磷区ZrO₂—Al₂O₃—P₂O₅ 系玻璃及其微晶化的研究
..... 郑国培 柏雪林 孙永时 (370)
- 用铈激活的锂玻璃闪烁体的制备和性能
..... 施桂珍 王英敏 王秀芬 吴友忠 汲长松 潘仲韬 李学智 (376)

高铬含量的锂硅酸盐玻璃

- G.Fernandez-Arroyo C.Moure J.R.Jurado (381)
对重金属离子敏感的硫系玻璃电极 N.Tohge M.Tanaka (385)
用巴西天然石英制备光学纤维用多组分玻璃
..... L.C.Barbosa C.K.Suzuki R.S.Katihar C.R.Farias
R.Srivastava (390)

凝胶法制备玻璃器皿用热融合封接剂

- H.Schmidt H.Scholze G.Tünker (395)
某些硅酸盐系统凝胶向无机玻璃转化过程中结构和均匀性的变化

- 姜复松 侯立松 朱从善 姜中宏 (400)
凝胶法低温合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃的一些特性

- 刘小明 王裕光 (405)
以氯、溴、碘为基础的卤化物玻璃..... 马福定 J.Lau J.D.Mackenzie (409)
非晶态Ⅲ-V族化合物的生成和稳定性..... 干福熹 王 豪 陈泽兴 (413)
高频辉光放电法制备 $\alpha\text{-Si}(\text{O},\text{H})$ 薄膜的研究

- 徐振平 丁子上 江仲华 丁宇权 (417)
As、Te添加元素对Se基玻璃析晶和光隙的影响

- 杨涵美 王为忠 闵嗣桂 (422)
高压釜条件下磷酸盐及硼酸盐玻璃的水化

- 黄占杰 作花济夫 横尾俊信 神谷宽一 (426)
太空中玻璃实验..... N.J.Kreidl (431)

玻璃工艺和应用

磷酸盐激光玻璃制造技术

- 蒋亚丝 张俊洲 许文娟 马仲堂 应雄信 毛涵芬 茅 森
李 捷 (437)
对实验室规模玻璃熔制搅拌器的模拟研究..... 汪少胜 M.Cable (442)
应用物理模拟方法改进浮法玻璃熔窑结构..... 周志豪 郑达德 (447)
玻璃配合料熔化过程的传热模型..... 吴锡琪 R.Viskanta (453)
电加热成型通路的设计和运行..... 史济南 方贤柏 庄玲娣 林树益 (461)
平板玻璃熔窑中玻璃液回流量对熔化率和热效率的影响 陈正树 (465)
定量地研究消除挥发条纹工艺..... 米庆洲 郑松林 刘绍波 (468)
钠钙玻璃中少量添加剂对金属钼的侵蚀
..... 俞肖燕 王南宁 周俊文 诸 涓 孔祥乐 季林元 杨小山 (475)
金属-熔融态玻璃界面上的场致反应 Y.Miura K.Takahashi (480)
电场辅助下熔融合金与钠钙硅玻璃的离子交换..... 梁志宏 A.A.Cooper (485)
熔融玻璃对锆英石及氧化锆耐火材料的侵蚀..... K.Kato N.Araki (492)
添加少量氧化物对玻璃与金属润湿性的影响
..... 王民权 葛曼珍 程 锋 余智初 唐 膺 (497)

- 可伐合金氧化膜厚度对可伐/硬玻璃封接强度的影响.....王以康 陈绪冠 (503)
- 掺杂石英光学纤维MCVD过程的多相平衡与元素分布
..... 张英华 高新华 严一民 郭祝昆 (508)
- 超薄硅酸盐吹制玻璃中裂纹成核过程
..... T.Toninato R.Dalligna V.Gottardi R.Dal Maschio S.Gatta
G.Scarinci (511)
- 硫酸钠和温度对浮法玻璃澄清的影响..... S.Manabe K.Kitamura (515)
- As_2O_3 和 CeO_2 在工业玻璃脱色和澄清过程中的作用
..... R.Basso S.Hreglich F.Nicoletti L.Tedesco M.Verita (520)
- 浮法玻璃和纤维玻璃制品的研制 A.S.Robinson (524)
- 玻璃熔制过程的计算机控制(设备和效益)..... W.M.Mader T.H.Finger (528)
- 用配合料的标准差和 χ^2 分布综合评定混合质量..... 张碧栋 (540)
- 玻璃配合料的预热..... M.L.Froberg (543)
- 玻璃温度调节区的能源节约..... P.Vilk (547)
- 特种玻璃和器皿玻璃中的缺陷 J.F.Wosinski (554)
- 一种改进后的测定玻璃不均匀性装置
..... T.Sakaino Sang-Soo Lee M.Iwamoto H.Ogata Y.Yamato (564)
- 应用Shelyubskii方法测量玻璃的不均匀性 A.K.Varshneya (568)
- 意大利玻璃棉的一条新生产线..... R.Massini (572)

A 特邀报告

无机玻璃中过渡金属离子的光谱

中国科学院上海光学精密机械研究所 千福熹 刘慧民

很长时间以来,玻璃工业中过渡金属离子(TM)一直用作着色剂。近来随着新的激光或发光材料的研制,掺杂TM的玻璃已引起人们的注意。各种不同玻璃中TM的吸收光谱已研究得相当充分,但对它的荧光和弛豫光谱研究得还较少。本文目的在于分析玻璃基质化学键的性质对光谱的影响以及玻璃中TM的配位结构,同时介绍我们最近对某些低价态离子如 Ti^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{+} 、 Mo^{3+} 的发光性质研究的新结果。

一、吸收光谱和能级

固体中顺磁离子的能级 E 和本征函数 ψ 可由薛定谔方程得到:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

这里 TM 的总哈密顿由下式给出: $H = H_e + H_{so} + H_{CF}$ (2)

其中 H_e 是电子的库仑相互作用, H_{so} 是自旋-轨道相互作用, H_{CF} 是电子-晶格相互作用。电子之间的库仑相互作用是由三个 Racah 参数来表征的,它们是 A 、 B 、 C 。但是由晶场作用所引起的能级分裂表达式中并不出现参数 A , 因此一般仅需考虑 B 和 C 。可以预料,整个 TM 簇中 C/B 的比值几乎相近^[1, 2]。 H_{CF} 与 H_e 在数值上是可相比拟的。因此,在强场耦合图象中,一般首先考虑 d 轨道能级是如何被配位离子的静电场作用而分裂的,其中配位离子的排列近似于八面体或四面体对称。两重态 e 和三重态 t_2 之间的能级间隔用 $10D_q$ 表示,其中 D_q 是衡量场强的参数。然后考虑电子之间以及组态之间的相互作用。 H_{so} 数值在光谱范围内相对较小,因此每一离子的能级分裂仅需 D_q 和 B 两个参数来描述,它们可从吸收光谱和 Tanabe-Sugano 能级图^[3] 计算出来。固体中 TM 的 Racah 参数 B 值低于其自由离子数值,这是由于化学键的影响所致。

Bates^[4] 用配位场理论已对硅酸盐玻璃中过渡金属离子的吸收光谱作了解释。我们着重研究玻璃基质对配位场参数的影响,其吸收光谱是随着 TM 的价态和对称性而改变的。在还原气氛下熔炼得到的掺 Cr^{3+} 玻璃, Cr^{3+} 的价态是稳定的,它处于八面体配位中。作为一个例子,表 1 中列举了 Cr^{3+} 在不同基质玻璃中的吸收带、峰值位置、光谱跃迁以及计算得到的 D_q 、 B 值。可以看到,从磷酸盐→氟磷酸盐→氟化物玻璃, D_q 和 B 值逐渐增加^[5]。它说明配位场强增加,并随着氧被氟阴离子逐渐取代,其化学键的离子性成分增加。同时,从硼酸盐→硅酸盐→磷酸盐, D_q 值降低而 Racah 参数 B 值增加,因此同样在氧化物玻璃中氧配位体对激活的 TM 的作用是不同的,它主要取决于玻璃结构网络多面体生成体的

玻璃中Cr³⁺的吸收峰及相应的跃迁和参数D_q、B值(5)(cm⁻¹)

表 1

玻 璃	⁴ A _{1g} — ² E(G)	— ⁴ T _{2g}	— ² T _{1g}	— ⁴ T _{1g}	— ⁴ T _{1g} (P)	D _q	B
硼酸盐 (B—La—Ba)	14600	15900	16100	22800		15900	710
硅酸盐 (Si—Na)	14500	15300	15800	22200		15300	760
磷酸盐 (P—Ba)	14600	15100	15750	21900	33200	15100	750
氟磷酸盐 (P—Al—Ca—Na)	14700	15400	15700	22600	33400	15400	770
氟化物 (Pb—Zn—F)	14920	15550	16210	22720	34480	15550	780

本质。从硼酸盐到磷酸盐玻璃，配位场强和光谱序列效应(Nephelauxetic effec)都降低。这在掺Nd无机玻璃的光谱研究中我们已作过解释^[1]。

在过渡金属离子的电子顺磁共振研究^[6]中还可进一步看到：由于实验所得有效g因子g_{eff}与g₀成正比，而g₀为：

$$g_0 = g_e - \frac{8\alpha\lambda}{\Delta} \quad (3)$$

这里g₀是自由电子g因子，λ是自旋-轨道耦合常数，Δ是激发态与基态间距，α作为一个纯系数引入，以表征化学键离子性成分的贡献。从表2可以看到，对Cr³⁺离子有g_{eff}^P > g_{eff}^F > g_{eff}^B，这表示化学键的离子性成分在这三种玻璃中是逐渐增加的。相反，由于Co²⁺离子的

不同玻璃基质中Cr³⁺和Co²⁺的g_{eff}值

表 2

离 子	Δ (cm ⁻¹)	λ (cm ⁻¹)	g _{eff}		
			氟化物	氟磷酸盐	磷酸盐
Cr ³⁺ (d ³)	15500	91	4.69	4.89	4.92
Co ²⁺ (d ⁷)	3700	-180	6.33	6.04	5.91

不同玻璃中过渡金属离子的D_q和B值

表 3

3d 离子	氟化物		氟磷酸盐		磷酸盐		硅酸盐		硼酸盐	
	D _q cm ⁻¹	B cm ⁻¹	D _q cm ⁻¹	B cm ⁻¹	D _q cm ⁻¹	B cm ⁻¹	D _q cm ⁻¹	B cm ⁻¹	D _q cm ⁻¹	B cm ⁻¹
d ¹ Ti ³⁺			1890		1810 ^[7]		1818		2050 ^[1]	
d ¹ V ³⁺					1600	680	1660	640 ^[2]		
d ³ Cr ³⁺	1556	800	1540	770	1510	750	1530	760	1590	710
d ⁴ Mn ³⁺							1390			
d ⁵ Mn ²⁺		770	780	760	765	750	680	740 ^[2]		
Fe ³⁺							300	740		
d ⁶ Fe ²⁺			1265	880			1230	720		
							910			
d ⁷ CO ²⁺	780	860	775	840	770	810			770	800 ^[2]
d ⁸ Ni ²⁺	380		375		370		365	805	370	
	700	970	710	950	710	910			750	900 ^[2]
d ⁹ Cu ²⁺									470	
							1270 ^[8]		1450 ^[8]	860

λ 为负值, 实验得到 $g_{eff}^F > g_{eff}^P > g_{eff}^S$, 同样说明 α 值随磷酸盐 $\rightarrow$ 氟磷酸盐 $\rightarrow$ 氟化物玻璃顺序逐渐增加。表2为不同玻璃基质中 Cr^{3+} 和 Co^{2+} 的 g_{eff} 值。

我们将玻璃中TM的 D_q 和 B 计算值列于表3。可见, 当玻璃基质改变时, 从硼酸盐到磷酸盐和从氟化物到磷酸盐, D_q 值随TM与配位体阴离子之间相互作用减弱而降低; 每一个TM的 B 值从氟化物、氟磷酸盐、磷酸盐、硅酸盐到硼酸盐逐渐减少, 对其它TM也遵循同样的规律。这说明化学键的共价性成分增加。

二、发光光谱和辐射跃迁

$3d$ 电子处于TM的最外层, 它对周围环境的变化, 亦即对晶格的变化是十分敏感的。在解释其宽带跃迁时一般都采用组态坐标图。将三价铬离子作为一个例子, 它在晶体中的窄带 ${}^2E-{}^4A_2$ 跃迁已被广泛地研究过, 但在玻璃中, 它的最低激发态是 4T_2 , 因此可观察到一个很宽的, 有Stokes位移的 ${}^4T_2-{}^4A_2$ 发射, 而非 ${}^2E-{}^4A_2$ 发射, 这是由于玻璃中的晶场参数 D_q 较小所致。而且这种自旋允许的共振跃迁特点是具有宽带和振动的本质, 较短的寿命($\sim \mu s$)和在温度小于77K时很少表现出线变窄的现象^[9, 14]。

Mo^{3+} 具有 $4d^3$ 电子结构, 并有较高的 D_q 值。其 ${}^2E-{}^4A_2$ 辐射跃迁是自旋禁戒的, 荧光带宽比 Cr^{3+} 窄, 而寿命较长($\sim \mu s$)^[9]。掺 Mn^{2+} 玻璃也有类似的发光性质^[11], 它的 ${}^4T_1(G)-{}^6A_1(S)$ 辐射跃迁也是自旋禁戒的, 因此寿命也在 μs 范围。

低价态的过渡金属离子如 Cu^+ 、 Ti^{3+} 可存在于强还原条件下熔炼的磷酸盐和氟磷酸盐玻璃中^[7, 8]。在 $40000cm^{-1}$ 附近, Cu^+ 有一强 uV 吸收带, 在 $21000cm^{-1}$ 有一发光带。这是属于 $3d^{10}$ 和 $3d^94s^1$ 电子组态间的跃迁^[10, 18], 且有较大的Stokes位移。这个位移除了可用组态坐标图加以解释外, 格位的不均匀性以及晶格弛豫作用也会引起很大的Stokes位移。

Ti^{3+} 的吸收光谱已在几种玻璃系统中作过研究^[12], 但是玻璃中 Ti^{3+} 的发光至今还未见过报道。我们已观察到氟磷酸盐玻璃中 Ti^{3+} 的发光, 其荧光峰值在550nm, 带宽为180nm^[13]。这个发光可认为是处于八面体格位中 Ti^{3+} 的 ${}^2B_{1g}-{}^2B_{2g}$ 跃迁, 荧光寿命约 $2\mu s$ 。与 Ti^{3+} 在晶体中的发光不同^[14], 玻璃中 Ti^{3+} 的发光并非为共振辐射。它的激发光谱表明, 当采用300nm激发(相当于 Ti^{4+} 的CT带)时, 可得到稍强的荧光; 而采用240nm激发(相当于 Ti^{3+} 的CT带)时, 就不能观察到 Ti^{3+} 的发光。因此其发光过程可被认为是一个电荷转移 $Ti^{4+} \rightarrow F \rightarrow Ti^{3+}$ 和离子-声子耦合的能量转移过程。

不同玻璃中低价态过渡金属离子的发光峰值波长(cm^{-1})

表 4

离 子	氟 化 物	氟磷酸盐	磷 酸 盐	硅 酸 盐	硼 酸 盐
Cr^{3+}	11680	11520	11290	11950 ^[17]	12250 ^[17]
Mn^{2+}	17570	16390	16000	16500	
Cu^+		23810	21830	18180 ^[18]	20800 ^[18]
Ti^+		18180			
Mo^{3+}			9766		

表4是不同玻璃中低价态TM的荧光峰值位置。由表可见随着玻璃从氟化物—氟磷酸盐—磷酸盐, 键的共价性成分增加, 原子内部电子间斥力减弱, Racah参数 B 值减小, 引

起谱线移向长波方向。这在光谱学上称为光谱序列效应。此外 D_q 值也同样对荧光峰值位置有影响, D_q 愈大, 荧光波长愈短。

三、激光激发的荧光光谱和多重格位

由于玻璃体结构的远程无序, TM 格位的多重性引起了光谱谱线的不均匀加宽。玻璃中的一部分格位的离子可被激光窄线所选择激发。因此处于不同格位上离子的光谱性质可通过变更激发波长在其荧光光谱中显示出来。

图1、2是氟磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 在不同温度 and 不同激发波长下的荧光光谱^[15, 16]。由图可见, 各个光谱谱线的峰值位置和线宽都因激发波长不同而异。从 $5782 \text{ \AA}$ 到宽带激发, 如图中曲线2~6, 谱线移向长波。

由于晶格的瞬时畸变, 根据运动晶格模型我们提出了一个扩展的 Tanabe-Sugano能级图以解释上述光谱差异 (见图3): 被 $5782 \text{ \AA}$ 所激发的格位对应于那些具有较大 D_q 的离子, 并用 $A-B$ 线来表示。同样 $5912 \text{ \AA}$ 、 $6114 \text{ \AA}$ 、 $6328 \text{ \AA}$ 所激发的格位分别用 $C-D$ 、 $E-F$ 、 $G-H$ 来表示。由图可见格位的分布逐渐展宽。 $5106 \text{ \AA}$ 位于 ${}^4T_{1g}$ 带的长波边缘, 它所选择激发的离子通过快速无辐射弛豫, 到达 ${}^4T_{2g}$ 能级上, 并有较小的 D_q 值, 因此它具有最窄的荧光光谱和最低的发射频率。

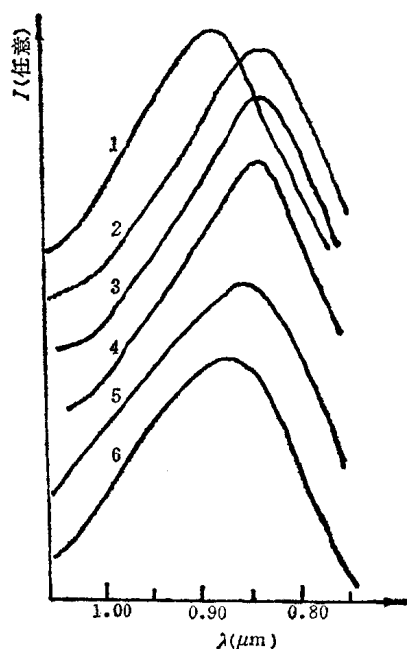


图 1 77K时不同波长激发下氟磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 的荧光光谱

- 1— $5106 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.880 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 172 \text{ nm}$;
- 2— $5782 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.840 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 176 \text{ nm}$;
- 3— $5912 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.840 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 178 \text{ nm}$;
- 4— $6114 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.844 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 180 \text{ nm}$;
- 5— $6328 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.856 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 207 \text{ nm}$;
- 6—宽带, $\lambda_p = 0.868 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 221 \text{ nm}$

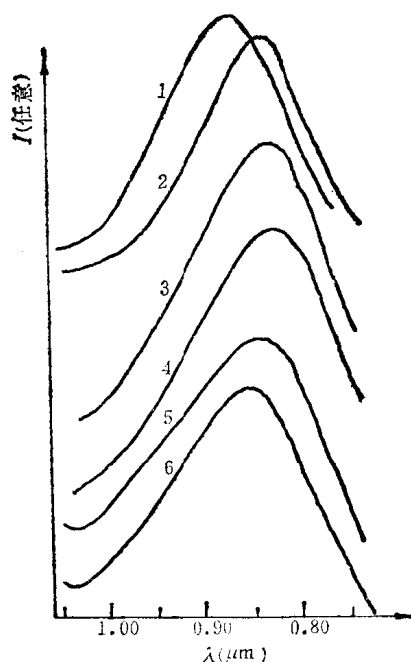


图 2 室温时不同波长激发下氟磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 的荧光光谱

- 1— $5106 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.870 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 164 \text{ nm}$;
- 2— $5782 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.830 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 170 \text{ nm}$;
- 3— $5912 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.830 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 184 \text{ nm}$;
- 4— $6114 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.830 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 180 \text{ nm}$;
- 5— $6328 \text{ \AA}$, $\lambda_p = 0.834 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 185 \text{ nm}$;
- 6—宽带, $\lambda_p = 0.855 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda = 194 \text{ nm}$

比较图1、图2可以看到，在激发波长相同时低温下的荧光峰值处于较长波长处，且谱线较宽。这是由于温度升高后基态 ${}^4A_{2g}$ 能级上较高振动态上粒子布居数增加所致，用 $A'-B'$ 表示室温下5782 Å所激发的格位分布。与低温下的情况相比它是比较窄的，且有较高的能阶。

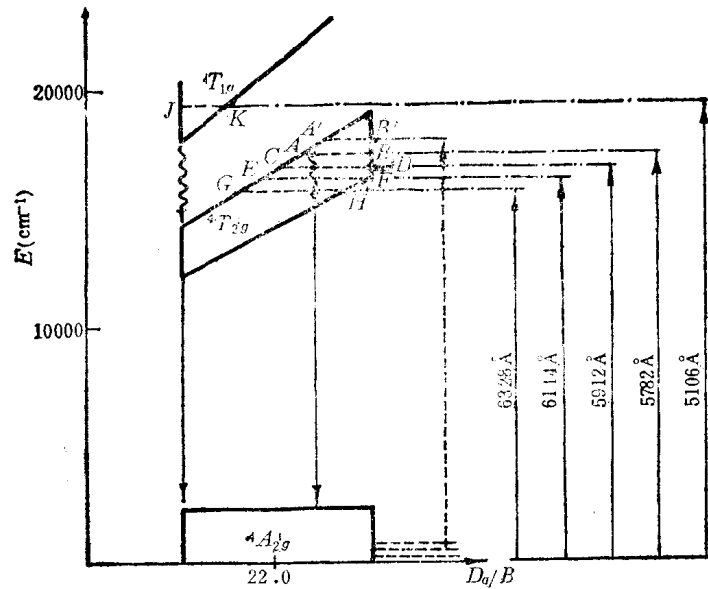


图3 氟磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 的 ${}^4A_{2g}$ 基态与 ${}^4T_{2g}$ 激发态能级图

图中直线代表激发与发射，波形线表示无辐射弛豫。低温下受激激发主要从 ${}^4A_{2g}$ 的振动基态到激发态 ${}^4T_{2g}$ ，发射时从 ${}^4T_{2g}$ 振动基态返回 ${}^4A_{2g}$ ，并产生能量的Stokes位移。室温下受激激发可从 ${}^4A_{2g}$ 的各个振动态到 ${}^4T_{2g}$ ，用虚线表示

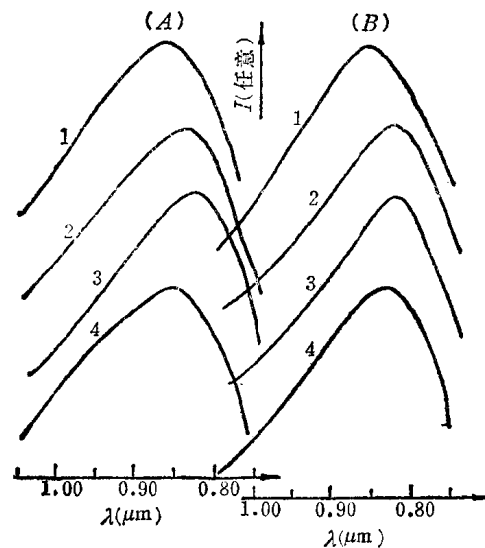


图4 氧化物玻璃中，6328 Å 激发下 Cr^{3+} 的荧光光谱

A (77K)			B (室温)		
1—磷酸盐	$\lambda_p = 0.862\mu\text{m}$	$\Delta\lambda = 197\text{nm}$	$\lambda_p = 0.850\mu\text{m}$	$\Delta\lambda = 200\text{nm}$	
2—硅酸盐	$\lambda_p = 0.832\mu\text{m}$	$\Delta\lambda = 206\text{nm}$	$\lambda_p = 0.820\mu\text{m}$	$\Delta\lambda = 183\text{nm}$	
3—锆酸盐	$\lambda_p = 0.825\mu\text{m}$	$\Delta\lambda = 203\text{nm}$	$\lambda_p = 0.815\mu\text{m}$	$\Delta\lambda = 176\text{nm}$	
4—硼酸盐	$\lambda_p = 0.850\mu\text{m}$	$\Delta\lambda = 221\text{nm}$	$\lambda_p = 0.825\mu\text{m}$	$\Delta\lambda = 188\text{nm}$	

图 4 是用 He-Ne 激光的 6328 Å 激发, 在磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐和锆酸盐玻璃中 Cr^{3+} 的荧光光谱。当温度升高后, 谱线移向短波以硼酸盐最为显著, 硅酸盐或磷酸盐次之, 锆酸盐移动最小。同样, 对于谱线变窄也以硼酸盐最为明显。这些实验结果可作如下解释: 被同样的激光窄线 6328 Å 所激发的离子应具有相同能隙高度和 D_i 值, 而对于 D_i/B 值则硼酸盐 > 硅酸盐 > 磷酸盐 (见表 1), 因此光谱移动以硼酸盐为最显著。

磷酸盐玻璃中 Mo^{3+} 的激光激发荧光光谱 Weber^[19] 已作了研究, 他只观察到少许线变窄的现象。Stokes 位移的发射峰随激发波长单调地变化。他证实 Mo^{3+} 的发射具有振动的本质。

四、时间分辨谱和多重格位的跃迁

表 5 是 5106 Å 和 5782 Å 激发下不同玻璃基质中 Cr^{3+} 的时间分辨荧光光谱数据。随着激发后延迟时间的增加谱线峰值位置移向短波。室温下移动速率较大。此外, 随延迟时间增加, 线宽的变化颇为特殊: 氟磷酸盐玻璃在低温下谱线逐渐变窄, 而室温下却逐渐增加。

5106 Å 和 5782 Å 激发下, 玻璃中 Cr^{3+} 的时间分辨荧光光谱数据

表 5

激发波长	温 度 K	氟 磷 酸 盐		磷 酸 盐		硅 酸 盐		硼 酸 盐	
		λ_p μm	$\Delta\lambda$ nm	λ_p μm	$\Delta\lambda$ nm	λ_p μm	$\Delta\lambda$ nm	λ_p μm	$\Delta\lambda$ nm
5106 Å	77	0.886(10)	188	0.924(5)	172	0.890(4)	176	0.892(6)	158
		0.878(20)	181	0.920(8)	165	0.890(10)	168	0.886(12)	158
		0.868(30)	128	0.880(28)	214	0.868(24)	176	0.880(32)	202
	280	0.886(3)	145	0.874(2)	145	0.868(4)	157	0.844(6)	162
		0.868(7)	159	0.854(5)	159	0.832(13)	160		
		0.850(17)	161			0.838(23)	157		
		0.840(27)	176						
5728 Å	77	0.850(10)	199	0.870(5)	143	0.844(4)	178	0.886(6)	194
		0.840(20)	187	0.860(10)	144	0.838(8)	170	0.886(12)	185
		0.836(30)	173			0.834(14)	174	0.862(32)	206
	280	0.850(3)	152	0.862(2)	140	0.8385(4)	164	0.848(8)	156
		0.846(7)	158	0.848(10)	166	0.822(15)	168		
		0.838(17)	170						
		0.830(27)	192						

注: 括号内为延迟时间, 单位 μs 。

玻璃中离子所处各个格位除了能隙高度不同外, 格位-格位之间的辐射和无辐射跃迁几率也不尽相同。因此随着激发后延迟时间的增加, 发光愈来愈由长寿命离子所支配。若这些离子具有不同的发射频率, 则在时间分辨谱中会出现光谱的位移。格位 i 的寿命包含有总的辐射 W_i^R 和无辐射 W_i^{NR} 跃迁几率。氟磷酸盐玻璃中, 不同格位离子的多声子无辐射跃迁估计可以相差数个声子阶数。对玻璃中的不同格位, 具有较大 D_i 值的离子将有较低的无辐射跃迁几率和较长的寿命, 具有较小 D_i 值的离子则相反。

氧化物玻璃中, 谱线的移动速率受温度影响很大。室温下移动很快。而线宽的变化也与氟磷酸盐玻璃不同, 说明氧化物玻璃中的能量转移机理已显得十分明显。

五、弛豫光谱和格位间的能量转移

当受激离子的浓度较低和温度极低时, 多极或交换相互作用所引起的能量转移尚不能发生。但当浓度较高时, 离子之间的短程相互作用加强。特别是温度升高后, 离子-声子的耦合远强于晶体的^[17], 由声子所支助的交叉弛豫即可产生。

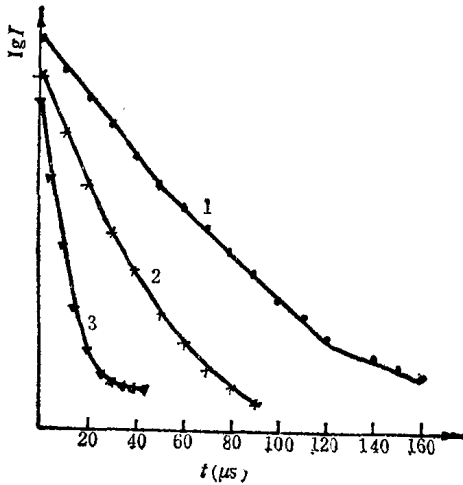


图 5 氟磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 的荧光衰减半对数曲线
(仪器色散 $12 \text{ \AA}/\text{mm}$, 狭缝 1 mm)
1、2—激光脉冲频率 5 Hz , 激发和发射波长分别为 $6114 \text{ \AA}$ 和 $8620 \text{ \AA}$ 。曲线1是低温, 曲线2是室温; 3—激光脉冲频率 18 KC , 激发波长为 $5106 \text{ \AA}$, 发射波长为 $9518 \text{ \AA}$, 室温

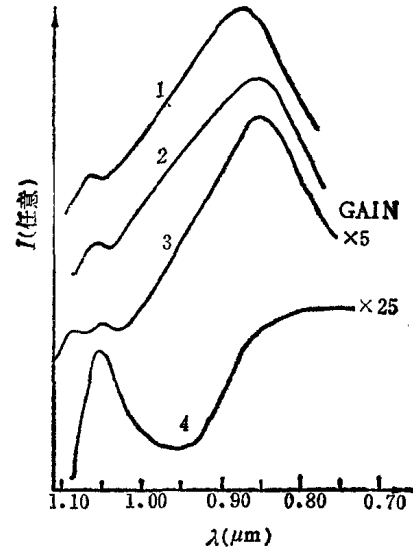


图 6 室温下氟磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 的荧光光谱
1—宽带激发; 2— $6328 \text{ \AA}$ CW 激发;
3— $5782 \text{ \AA}$ 激发, 延迟 $17 \mu\text{s}$; 4— $5782 \text{ \AA}$ 激发, 延迟 $37 \mu\text{s}$

图 5 是氟磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 的荧光衰减。曲线 1 表示低温下 $6114 \text{ \AA}$ 脉冲激发下的荧光衰减, 曲线的前半段 $40 \mu\text{s}$ 之内呈较好的指数衰减。随着延迟时间增加, $P_i(t)$ (时间 t 时格位 i 处于激发态的几率) 显著变化, 因此曲线偏离原来的指数关系。曲线 2 是室温下的衰减曲线。曲线 3 是脉冲频率为 18 KC 时即泵浦周期短于受激离子的整个弛豫周期时, 在 $5106 \text{ \AA}$ 激发下的荧光衰减曲线。这时 $P_i(t)$ 的变化更快, 因此曲线偏离得比其它各线更早。

图 6 是室温下 $5782 \text{ \AA}$ 激发的 Cr^{3+} 的分时荧光光谱。由图可见延迟 $17 \mu\text{s}$ 以后在光谱的低能边带出现了一个附加的峰。当延迟时间增加到 $37 \mu\text{s}$ 时, 由于能量转移, 光谱已显得十分弥散, 其高能边带形成无结构的发散轮廓, 而低能 $1.042 \mu\text{m}$ 处的附加峰却非常突出。它证明通过声子的吸收和发射, 离子之间的相互作用导致了能量转移。

在掺 Ti^{3+} 玻璃的分时荧光光谱中也观察到类似的谱线变化情况。如图 7 所示, 谱线从 510 nm 移动到 550 nm , 带宽在 $20 \mu\text{s}$ 内从 225 nm 到 220 nm 。其高能侧下降而低能侧隆起。延迟 $30 \mu\text{s}$ 后, 由于发光的自吸收, 光谱十分弥散。

磷酸盐玻璃中, 从 Mo^{3+} 的 2E 激发态的多声子衰减速率的变化是很大的^[19]。表 6 例举了 Mo^{3+} 的 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 荧光衰减的波长和温度关系^[19]。可见其衰减是完全非指数式的, 寿命随