

双氧铀 (UO_2^{2+}) 硅酸盐玻璃的光谱性质

陈述春 戴凤妹 干福熹
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文通过实验研究了 UO_2^{2+} : 硅酸盐玻璃的光谱性质。报导了吸收光谱、荧光光谱、荧光寿命 τ 、受激发射截面 σ 和量子效率 η 等结果。也给出了辐射和无辐射跃迁几率对温度的关系以及浓度猝灭和温度猝灭曲线。结果说明玻璃是 UO_2^{2+} 的很好的基质。产生激光作用不是没有希望的。

一、引 言

早在 60 多年前人们就发现, 几乎所有含双氧铀(UO_2^{2+})的化合物都有很强的可见荧光^[1,2]。激光出现以后, UO_2^{2+} 曾作为敏化剂掺入 Nd^{3+} 或其他稀土离子激活的玻璃中^[3,4]。后来, 在广泛的固体激光材料的研究上, 它却很少报导。这可能是由于按着选择一般激光材料的观点, 它的受激发射截面不算太高和荧光带太宽的缘故。

最近, 色心激光器、声子终端激光器和 $5d-4f$ 稀土等可调谐固体激光器的成功, 开拓了对可调谐固体激光材料的探索。比较这些激光材料, 发现它们有以下特点: (1) 它们具有宽而强的有效光泵吸收带; (2) 发射和吸收光谱之间较大的 stokes 位移; (3) 具有连续的荧光宽带。通常, 具备这种光谱特性的固体材料, 大都是发光中心与基质晶格振动有较强或中等以上耦合的材料。

我们发现 UO_2^{2+} : 玻璃具备上述特点。本文从实验上研究了它的光谱性质, 并讨论了它产生激光作用的可能性。

二、光谱和能级

研究的样品为钠钙硅酸盐玻璃, 铀以 UO_3 或 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式引入, 在玻璃中呈六价状态, 并以 UO_2^{2+} 基团的形式出现。这一点可由它的吸收和荧光光谱较完整地体现了 UO_2^{2+} 的特征来证明。

在室温, 用 SP-700 分光光度计测定的 UO_2^{2+} : 硅酸盐玻璃的吸收光谱如图 1 左边所示。它由连续分布的吸收带组成, 吸收峰的位置依次在 20430、21800、24000 和 28400 cm^{-1} 。其中, 紫外吸收带有很强的吸收, 20430 cm^{-1} (489.5 nm) 的吸收较弱, 这可能与跃迁的禁戒性质有关。

当以小于 500 nm 的任一波长的光激发样品时, 都能观察到明亮绚丽的黄绿色荧光。图 2 给出的荧光光谱是在室温和 77 K, 于氙灯或钨灯的紫外光 (通过紫外滤光器滤光) 激发。

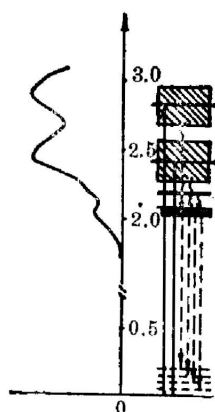


图 1 UO_2^{2+} 在硅酸盐玻璃中的室温吸收光谱和能级图

Fig. 1 Absorption spectrum and energy level of UO_2^{2+} in silicate glass at room temperature

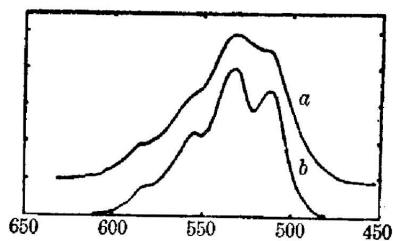


图 2 UO_2^{2+} : 硅酸盐玻璃在室温(a)和 77 K(b)的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescent spectra of UO_2^{2+} in silicate glass (a) at 285 K, (b) at 77 K

下,利用一 m 光栅单色光计和光电探测-记录系统测定。给出的光谱已对系统的光谱灵敏度修正。

整个荧光光谱从 500 nm 伸延到 600 nm 以上,为典型的带状光谱。我们在 510.0, 532.5, 557.0 和 583.8 nm 观测到四个荧光峰,低温下分辨得更清楚。每个荧光峰之间几乎具有相等的间隔 $\sim 825 \text{ cm}^{-1}$ 。位于 510.1 nm 的荧光峰与 489.5 nm 的吸收峰之间几乎也有 $\sim 825 \text{ cm}^{-1}$ 的间隔。这是所有含 UO_2^{2+} 离子的化合物的发光特征。

综合吸收和发射光谱的数据,在图 1 右面给出了 UO_2^{2+} : 硅酸盐玻璃的简单能级图,并指出了荧光跃迁的起止能级(虚线所示)。所有的荧光都起始于同一个位于 20430 cm^{-1} 的激发态,各个荧光峰与到基态的各个振动能级的跃迁相当。这可由在不同的荧光峰波长测定的荧光寿命相同和各个峰的相对强度不随温度改变的事实来证明。

通常认为,双氧铀分子有三种振动形式,一种是 $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ 伸缩振动,相应的波数 $\nu \sim 830 \text{ cm}^{-1}$,第二种伸缩振动是 $\text{O}-\text{U}-\text{O}$,它与 $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ 的振动能量相当,而第三种,实际上是一种弯曲振动,相应的 $\nu \sim 230 \text{ cm}^{-1}$ 。一般说来, UO_2^{2+} 在玻璃中的振动能级应由 UO_2^{2+} 离子上述对称和非对称的振动、配位场的振动及它们的组合模组成。其中, $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ 的伸缩振动可能起更为主要的作用。考虑到玻璃结构的无序性,因而平均振动频率可能与我们测定的荧光峰之间的间隔 $\sim 825 \text{ cm}^{-1}$ 相当,它决定了 UO_2^{2+} 基态各振动能级之间的能量间隔。

三、荧光寿命和跃迁几率及其与浓度和温度的关系

我们以脉冲氙灯和滤光器组合作为激发源,利用示波器或 Box car 取样积分器通过单色光计测定瞬时荧光强度,并从而确定荧光寿命。

对不同荧光波长测定的寿命,在实验误差范围内是相同的,证明荧光起始于同一能级。

室温下对含有不同 UO₂²⁺ 浓度的样品做了荧光寿命 τ_0 的测量, 结果在图 3 中给出。可见, 当 UO₂²⁺ 的重量百分浓度从 0.5 增加到 2.5 时, 室温下的荧光寿命从 275 μ s 缩短到 215 μ s。

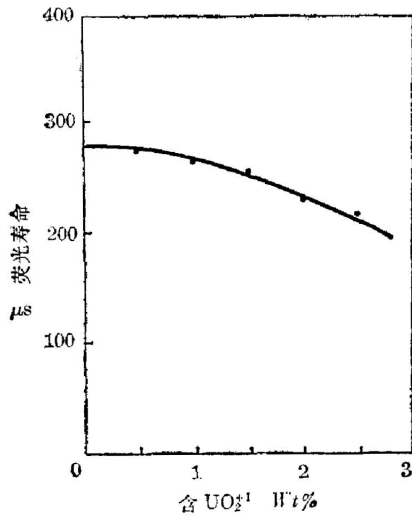


图 3 荧光寿命对玻璃中 UO₂²⁺ 含量的关系
Fig. 3 Fluorescent lifetime for different UO₂²⁺ contents in glasses

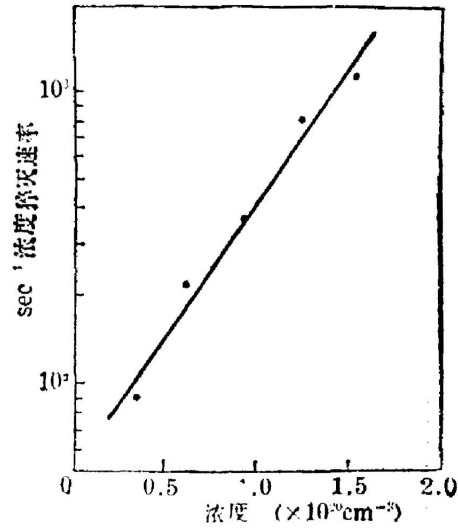


图 4 285 K 浓度猝灭速率 k_c 对 UO₂²⁺ 离子密度 N 的关系
Fig. 4 Relationship between the concentration quench rate and the UO₂²⁺ density in glass at 285K

利用下面的公式:

$$k_c = 1/\tau_c - 1/\tau_{00} \tag{1}$$

计算了室温下的浓度猝灭速率 k_c 。其中 τ_0 为在室温下对于不同浓度样品测定的荧光寿命, τ_{00} 为外推到 0 浓度时的极限寿命。对于我们的样品, 室温下 $\tau_{00} = 282 \mu$ s。 k_c 对浓度 N ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 的关系示于图 4。可见 k_c 对 N 有指数依赖关系。

测定了荧光寿命 τ 随样品温度的变化, 结果如图 5 所示。含 UO₂²⁺ 0.5% (重量百分比) 的样品在室温下 (285 K) 荧光寿命为 275 μ s, 而在液氮温度下为 410 μ s。升高温度, 荧光很快地猝灭, 到 460° K 荧光寿命就已缩短至 75 μ s。

荧光寿命随着温度的急骤变化, 也表明了发光中心的较强的振动耦合特性。这种荧光的温度猝灭, 主要由无辐射跃迁几率随着温度迅速增加所致。按照一般强振动耦合发光中心的荧光热猝灭理论, 可以认为当温度 $T=0$ 时, 无辐射跃迁几率 $W_n(0) \rightarrow 0$, 于是我们由 $\tau-T$ 曲线外推, 求出极限零温度寿命, $\tau_0 = 432 \mu$ s, 这个寿命主要由辐射跃迁几率决定, 从而可以求出当 $T=0$ 时的辐射跃迁几率: $A_{r=0} = 1/\tau_0 = 2315 \text{ sec}^{-1}$ 。

又由激发态中振动能级的热平衡分布, 可以导出有效辐射跃迁几率与温度的关系:

$$A_{ef}(T) = A_0^r \frac{1 - e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \tag{2}$$

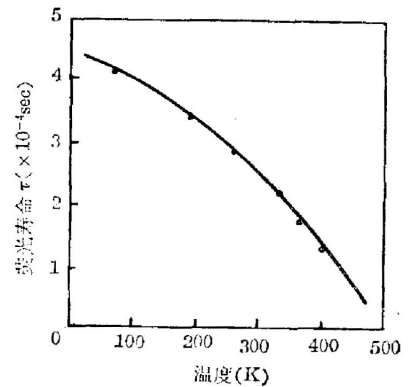


图 5 对含 UO₂²⁺ 重量百分浓度为 0.5% 的样品测定的寿命 τ 对温度下的关系

Fig. 5 Fluorescent lifetime τ as a function of temperature

其中, $h\nu$ 为振动能级的能量。对于较高的振动能级, j 数较大时, $e^{-j h\nu/kT} \ll 1$, 于是公式 (2) 近似为:

$$A_{rj}^r(T) \simeq A_0^r(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \quad (3)$$

而无辐射跃迁几率为

$$W_n(T) = 1/\tau(T) - A_0^r(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \quad (4)$$

这样, 对不同温度的量子效率可表达为:

$$\eta(T) = A_{rj}^r(T) / [A_{rj}^r(T) + W_n(T)]. \quad (5)$$

由公式 (4) 和 (5) 及测定的实验数据确定的 $W_n(T)$ 和 $\eta(T)$ 分别示于图 6 和图 7。

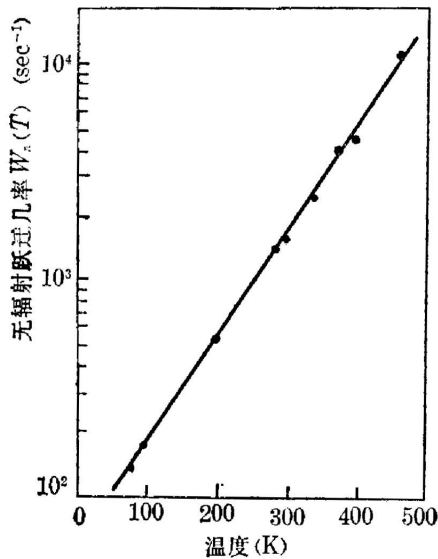


图 6 $\ln W_n(T)$ 对温度的关系

Fig. 6 $\ln W_n(T)$ is plotted as a function of temperature

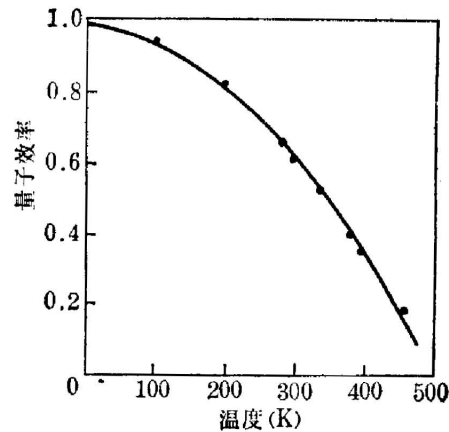


图 7 量子效率 $\eta(T)$ 对温度的关系

Fig. 7 Radiative quantum efficiency η vs. temperature

为了比较激光增益特性, 通过下式由辐射跃迁几率确定受激发射截面:

$$\sigma_p(T) = \lambda^4 \cdot A_{rj}^r(T) / 8 \pi n^2 c \cdot [\Delta\lambda_e(T)], \quad (6)$$

定义: $\Delta\lambda_e(T) = \int_{\lambda_{10}} I(\lambda, T) d\lambda / I_p$ 为有效带宽, 其中, $I(\lambda, T)$ 为在温度 T 和波长 λ 的发光强度。积分在整个荧光波长上进行。对荧光峰波长 $\lambda = 532.5 \text{ nm}$, 计算得到的受激发射截面 $\sigma(77 \text{ K}) = 2.5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 和 $\sigma(285 \text{ K}) = 2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 。这个值与通过吸收和荧光光谱确定的截面值在实验误差范围内一致。这个截面值与某些可调谐声子终端激光材料的受激发射截面具有同样的量级。对于更直接的增益系数, 还有待于实验进一步测定。

四、结 论

(1) UO_2^{2+} 激活玻璃在 20000 cm^{-1} 以上直至 35000 cm^{-1} 具有很强的宽吸收带, 它们都是荧光的有效激发带, 对于单灯泵浦的激光器来讲, 这是有利的条件;

(2) UO_2^{2+} 玻璃的发射光谱相对于吸收光谱有很大的 Stokes 位移, 荧光终止在较高的振动能级上(825, 1650, 2475 和 3300 cm^{-1}), 在很大的波长范围内, 实际上为理想的四能级系统;

(3) 室温下, 荧光光谱为光滑的宽带, 这有利于波长调谐;

(4) 荧光寿命适度, $\tau(77 \text{ K}) = 410 \mu\text{s}$ 和 $\tau(285 \text{ K}) = 275 \mu\text{s}$, 有利于光泵贮能;

(5) 室温下尚有足够高的辐射量子效率, $\eta(285^\circ \text{K}) = 0.65$, 因而荧光很强, 峰波长的受激发射截面: $\sigma(285 \text{ K}) = 2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$, 与某些声子终端激光材料(如 $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Ni}:\text{MgF}$ 等)的受激发射截面量级相同。

综合这些条件, 初步看来 UO_2^{2+} 玻璃有希望产生激光作用。特别是可以广泛地改变和调整玻璃基质, 在改善光谱和激光特性上, 还可以做大量的工作。

由于样品尺寸有限, 对于材料的光学均匀性和在激光波长上的各种损耗, 没有做精确的测量。特别是, 在荧光波长上的净增益或在强光泵浦下激光波长上某种动态吸收(如激发态吸收, 瞬时色心吸收等)的直接测量, 看来可能是判断各种 UO_2^{2+} 玻璃最终能否产生激光作用的关键, 我们正准备做这一工作。

感谢胡和方、毛涵芬等同志对熔炼玻璃样品所付出的劳动和陈丽娜同志在测定吸收光谱上给予的协助。

参 考 文 献

- [1] L. L. Hall, G. H. Deike; *J. O. S. A.*, 1957, **47** No. 8 (Aug), 1092.
- [2] M. K. Slattooy; *J. O. S. A.*, 1929, **19**, No. 2 (Feb), 175.
- [3] H. W. Gandy, R. J. Ginther *et al.*; *Appl. Phys. Letters.*, 1964, **4**, No. 11 (Jun), 188.
- [4] J. C. Joshi, B. C. Joshi, *et al.*; *J. Nan-Cryst. Solids.*, 1977, **24**, No. 3 (Dec), 361.

Spectral properties and lasing possibility of UO_2^{2+} in silicate glasses

CHEN SHUCHEN DAI FENGMEL AND GAN FUXI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

(Received 30 May 1983)

Abstract

The spectral properties of UO_2^{2+} silicate glasses are investigated experimentally. The absorption spectra, fluorescent spectra, fluorescent lifetime τ , stimulated emission section σ and radiative quantum efficiency η of UO_2^{2+} silicate glasses are measured. The dependence of radiative and nonradiative transition probability on the temperature is discussed, and the curve of concentration quench and temperature quench is given. The results indicate that glass is a good host for UO_2^{2+} . The lasing of UO_2^{2+} dope in glass is prospective.