

磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物玻璃中离子的光谱研究 I: Cr^{3+} , Mo^{3+}

刘慧民 陈述春 干福熹
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

在三种掺 Cr^{3+} 的玻璃中作了吸收光谱, 荧光光谱和荧光寿命的测定。根据配位场理论对光谱数据作了分析和计算, 理论与实验值相符合。实验还发现从磷酸盐玻璃→氟磷酸盐玻璃→氟化物玻璃的静电参量 B 值依次序上升。反映了中心过渡金属离子与配位体之间化学键的共价性降低, 离子性增加。相应的吸收和荧光峰值位置向短波方向移动。同时荧光强度增加, 荧光寿命延长, 温度猝灭减弱。说明无辐射跃迁几率降低。

本文还对磷酸盐玻璃中 Mo^{3+} 的吸收光谱和荧光光谱作了研究报道。与 Cr^{3+} 相比, Mo^{3+} 的配位场强 D_q 要大得多, Cr^{3+} 的近红外发光是属于 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, 而 Mo^{3+} 则是 ${}^2E \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的发射。

一、引 言

近年来磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物玻璃在光学和激光技术中应用得比较多, 是正处于发展中的三大玻璃系统。与传统的氧化物玻璃如硅酸盐和硼酸盐玻璃相比, 对其结构的了解是很不够的。过渡金属离子由于它的外层 d 轨道函数有比较宽的径向分布, 对周围环境(配位场)的作用比较敏感, 可以作为玻璃结构变化的指示剂。由于掺过渡金属离子的这几类玻璃又是发展新型激光和发光材料的对象, 所以对这些离子在玻璃中的能级结构也需要有详细的了解。用光谱测定方法, 可以研究得到在这些玻璃中过渡离子的配位状况, 能级分裂, 发光性质等诸方面的知识。

Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 具有 d^3 电子结构, 根据配位场理论, 它们有最大的八面体择优能(OSPE), 在无机玻璃中, 一般都倾向于形成高配位数。

Bamford^[1], Bates^[2] 研究过 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 及 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三种玻璃中 Cr^{3+} 的吸收光谱, 指出 Cr^{3+} 都处于八面体中。干福熹^[3] 针对基质玻璃对激活离子的作用, 也系统地研究过 Cr^{3+} 在各种氟化物玻璃和氟磷酸盐玻璃中的吸收光谱, 得到相似的结果。并指出从硼酸盐、硅酸盐、磷酸盐到氟磷酸盐玻璃, 化学键的离子性逐渐加强, 共价性降低, 表现在 Racah 参数 B 值逐渐增加。同时以上各作者都指出, 玻璃基质对激活离子的极化作用不同, 引起共价键成分的变化, 从而配位场强发生变化, 吸收带发生移动。

氧化物玻璃中 Cr^{3+} 的荧光光谱也屡有报道, 但对发光的解释各不相同: Карапетян^[4] 认为近红外发光是属于 Cr^{3+} 的 ${}^2E \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的发射, Sharp^[5] 根据辐射寿命的计算认为是 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的发射。

Mo^{3+} 的光谱, Park^[6,7], Вейнбер^[8] 已在磷酸盐玻璃中作过详细的研究。与 Cr^{3+} 相比, 它有较强的配位场强, 2E 能级比 4T_2 低得多, 红外发光机理与红宝石相似。

但是到目前为止, 氟化物玻璃和氟磷酸盐玻璃中 Cr^{3+} 和 Mo^{3+} 的光谱研究开展得还很少。因此, 研究在不同基质玻璃中 Cr^{3+} 的光谱性质是很有意义的。

二、 Cr^{3+} 的光谱研究

所研究的三种玻璃化学成分是:

磷酸盐玻璃 (P): P_2O_5 58.14, CaO 8.37, SrO 8.37, BaO 16.74, Al_2O_3 8.37;

氟磷酸盐玻璃 (FP): P_2O_5 5.55, NaPO_3 7.49, MgF_2 16.45, CaF_2 16.34, SrF_2 12.16, BaF_2 11.63, AlF_3 30.39, 外加 NaPO_3 3.0;

氟化物玻璃 (F): BeF_2 30, AlF_3 25, MgF_2 20, BaF_2 10, CaF_2 15。

吸收光谱用衍射光栅型 UNICAM SP700 分光光度计进行测定, 实验结果以波数(cm^{-1})-透过率表示。荧光光谱测定采用一米光栅单色仪, 仪器的一级光谱色散为 $12 \text{ \AA}/\text{mm}$ 。荧光寿命的测定用光通量模拟法, 将光强度随时间的分布通过光敏器件直接转换成电流-时间的分布, 通过示波法显示出来。实验以脉冲氙灯泵浦染料激光器(中心波长为 5900 \AA , 输出线宽 $< 1 \text{ \AA}$, 脉冲持续时间 $\sim 0.3 \mu\text{s}$)为光源, 检测器用 $\Phi\text{BY}22$ 型光电倍增管, 用 200M 示波器显示。

1. 吸收光谱

磷酸盐和氟磷酸盐玻璃中各掺入 0.5% (重量) Cr_2O_3 的吸收光谱(见图 1)。每一谱线都包含三个吸收峰。短波紫外区的高强度吸收是属于 Cr^{3+} 的电荷迁移带带边。 $\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带是一个三重峰。两种玻璃的吸收谱线有相似的外形。氟磷酸盐玻璃和磷酸盐玻璃相比, 相应的吸收峰都有一位移。

根据吸收光谱不难判别出这两种玻璃中, Cr^{3+} 都处于八面体对称中。自由离子基态 4F 在 O_h 中分裂为最低的轨道单态 ${}^4A_{2g}$ 和两个较高的三重态 ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$ 。在强场耦合图象中, ${}^4A_{2g}$ 属 t_{2g}^3 电子组态, ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$ 是 $t_{2g}^2e_g^1$ 。自由离子 Cr^{3+} 的激发态 4P 在 O_h 中不分裂, 它属于 $t_{2g}^2e_g^2$ 电子组态。

与 d^3 能级图对应, 可以确定每一个吸收峰所对应的跃迁, 见表 1。

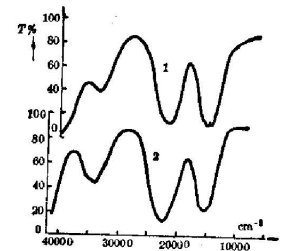


图 1 玻璃中 Cr^{3+} 的吸收光谱
1—磷酸盐玻璃; 2—氟磷酸盐玻璃
Fig. 1 Absorption spectra of Cr^{3+} in glasses
1—phosphate; 2—fluorophosphate

表 1 Cr^{3+} 吸收峰实验值及所对应的跃迁

Table 1 Experimental values of absorption peak position and correspondent transitions of Cr^{3+} :

	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E(G)$
P (cm^{-1})	15100	21900	33400	14500
FP (cm^{-1})	15400	22600	34200	14700

~15000 cm⁻¹ 处的三重峰表明 ²T₁(G), ²E(G), ⁴T_{2g}(F) 三个能级差不多有相同的能量。Tischer^[9]认为中间的峰是属于基态到 ²T₁(G) 的吸收。Bates^[2]则认为这些能级通过自旋-轨道耦合的作用而相互混合。我们通过对光谱数据的拟合, 认为中间最强的吸收峰是属于自旋允许的 ⁴A_{2g}→⁴T_{2g} 跃迁。

从强场耦合图象出发, 根据 Tanabe & Sugano^[10]的能量矩阵可以作出定量的计算:

$$\text{基态 } ^4A_{2g}(F) \text{ 能量} \quad E = -12D_q - 15B; \quad (1)$$

$$\text{场强} \quad \Delta_P = 10D_q = E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}) = 15100 \text{ cm}^{-1}, \quad (2)$$

$$\Delta_{FP} = 10D_q = E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}) = 15400 \text{ cm}^{-1}. \quad (3)$$

⁴T₁(⁴P, ⁴F) 能量矩阵为:

$$\begin{matrix} Z_2^2 e^1 & \begin{bmatrix} -2D_q - 3B & 6B \\ 6B & 8D_q - 12B \end{bmatrix} \\ Z_2^1 e^2 & \end{matrix} \quad (4)$$

将 (1)、(2)、(3) 式代入 (4), 得到理论值 (见表 2)。

表 2 玻璃中 Cr³⁺ 的参数 D_q、B 及吸收峰值位置理论值

Table 2 Theoretical values of D_q, B and absorption peak position of Cr³⁺ in glasses

	$\Delta = 10D_q (\text{cm}^{-1})$	$B (\text{cm}^{-1})$	Δ/B	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ (cm ⁻¹)	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ (cm ⁻¹)
P	15100	667	22.64	21600	33700
FP	15400	706	21.81	22200	34590

由表 1 与表 2 可以看出, 理论值与实验数据吻合得很好, 由此说明以上对 Cr³⁺ 离子吸收峰的确定及格位对称性的判断是正确的。

计算结果还表明, 氟磷酸盐玻璃中, Cr³⁺ 的静电参量 B 值大于磷酸盐玻璃, 说明在氟磷酸盐玻璃中, 中心离子与配位体之间, 化学键的离子性成分高于后者, 但 Δ/B 值 (即能级图上的位置) 还是磷酸盐玻璃较大。

2. 荧光光谱

玻璃中 Cr³⁺ 都呈现较宽的荧光带, 荧光强度与温度的关系十分密切。

实验是在低温 (液氮温度下) 到室温之间进行的。不同温度下, 三种玻璃中掺入 0.5% (重量) Cr₂O₃ 或 CrCl₃ 的荧光光谱示于图 2(a)、(b)、(c)。其中氟化物玻璃中, 因 CrCl₃ 溶解度较低, 故 Cr³⁺ 的含量远低于其他两种玻璃。

图 2(a)~2(c) 表明, Cr³⁺ 的荧光强度随温度降低而增加。在磷酸盐玻璃中, 80K 时荧光强度接近于达到最大值。氟磷酸盐玻璃中, 在 124K 时已达最大值。说明磷酸盐玻璃的温度猝灭比氟磷酸盐玻璃为强。

荧光峰值位置在温度变化时无明显的变动。但在不同的玻璃中, 荧光峰值分别为磷酸盐玻璃 11290 cm⁻¹、氟磷酸盐玻璃 11520 cm⁻¹ 和氟化物玻璃 11680 cm⁻¹, 说明其峰值有一位移。而其荧光带宽都在 2500~3000 cm⁻¹ 内。此外, 磷酸盐玻璃与氟磷酸盐玻璃相比, 后者的荧光强度相对地要比前者高得多。

3. 荧光寿命

从液氮到室温, 在不同温度下, 对磷酸盐和氟磷酸盐玻璃中 Cr³⁺ 的荧光寿命作了测定,

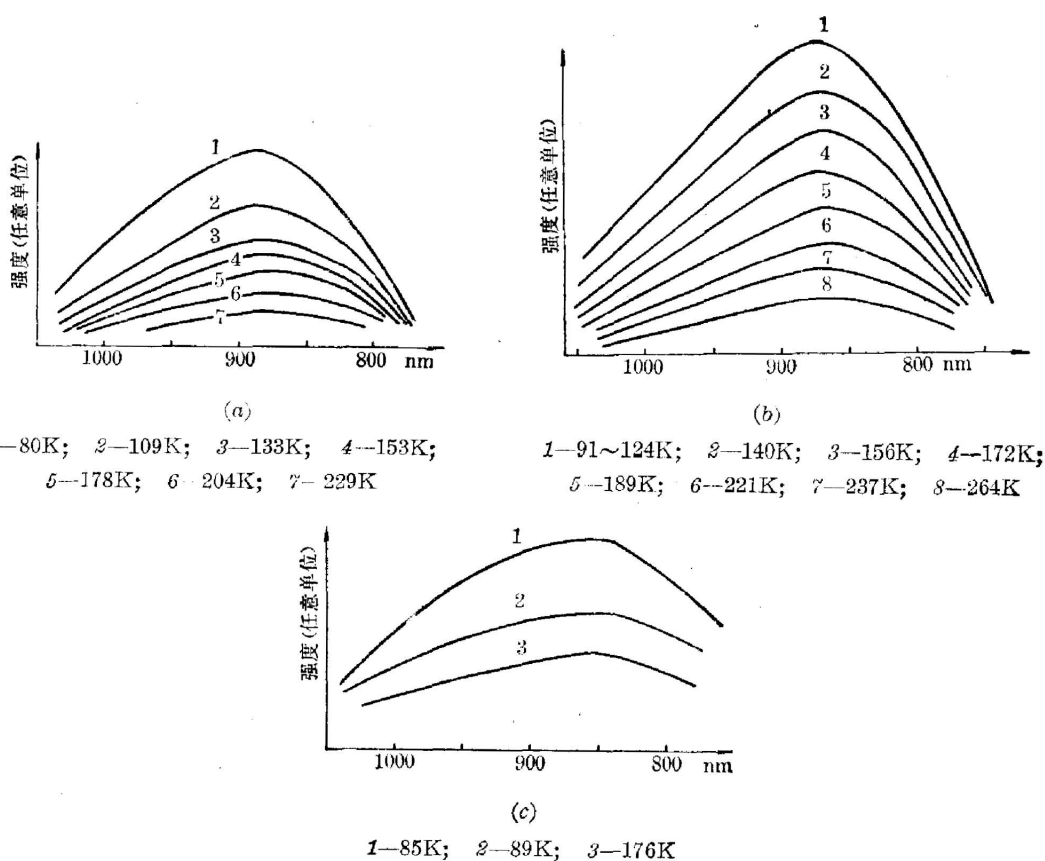


图 2 不同温度下, Cr^{3+} 在(a)磷酸盐玻璃; (b)氟磷酸盐玻璃; (c)氟化物玻璃中的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of Cr^{3+} at different temperatures in (a) phosphate glass; (b) fluorophosphate glass; (c) fluoride glass

如图 3 所示。可以看到氟磷酸盐玻璃中荧光寿命比磷酸盐玻璃约长一倍。在低温 80K 时, 氟磷酸盐玻璃荧光寿命为 $46 \mu\text{s}$, 低于 157K, 荧光寿命只有 $\pm 3 \mu\text{s}$ 的波动范围, 基本上保持不变。磷酸盐玻璃在 80K 时为 $22 \mu\text{s}$, 随温度升高荧光寿命缓缓减少。这两种玻璃在寿命-温度关系上的差别是与荧光强度的温度关系相一致的(图 2(a)、(b)及图 3), 说明磷酸盐玻璃中温度猝灭比氟磷酸盐玻璃强。

根据以上光谱实验结果, 可以对玻璃中 Cr^{3+} 的发光机理作出有益的讨论。从吸收光谱知道, Cr^{3+} 基态为 ${}^4A_{2g}$ 。激发态 ${}^2E(G)$, ${}^4T_{2g}$ 都有相近的能级高度。假如发光是属于 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的发射, 由于 ${}^4T_{2g}$ 能级与 D_q 关系密切, 在能级-配位场强图上有较大的斜率。因晶格热振动和格位的不均匀性, 将使荧光谱带严重加宽。而且 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的跃迁是自旋允许的, 应有较短的荧光寿命。此外, 在强场图象中, ${}^4T_{2g}$ 属 $t_{2g}^3 e_g^1$ 电子组态, 核间坐标大于属于 t_{2g}^3 电子组态的基态 ${}^4A_{2g}$ (因 e 电子的核间坐标比

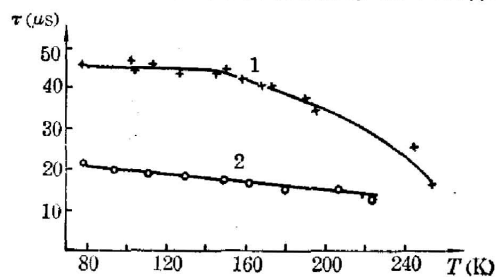


图 3 玻璃中激活离子 Cr^{3+} 的荧光寿命与温度关系曲线

1-氟磷酸盐玻璃; 2-磷酸盐玻璃

Fig 3 Temperature dependence of fluorescence lifetime on activated Cr^{3+} ions in glasses

1-fluorophosphate; 2-phosphate

t 电子大)。根据势能曲线图可以立即判断, ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的发射相对于 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 的吸收应有较大的 Stokes 位移。从我们的实验数据来看, 荧光宽度为 $2500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, 寿命 $< 50 \mu\text{s}$, Stokes 位移 $\sim 3900 \text{ cm}^{-1}$, 这说明 Cr³⁺ 的近红外发光是 ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的发射。

相反, Карапетян^[4] 认为这是 ${}^2E \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的发射, 我们认为假如 Cr³⁺ 有较高的配位场强(比如红宝石中), 则 2E 能级比 ${}^4T_{2g}$ 低得多, 自旋禁戒的 ${}^2E \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁才有可能。而且 2E 能级与 D_q 无关(忽略非对角元, 就一级近似而言), 因此荧光宽度较窄, 寿命较长。同时 2E 与 ${}^4A_{2g}$ 同属 t_{2g}^3 电子组态, 核间坐标相同, 两能级间的发射与吸收应有相同的位置, 例如红宝石的 R 线。

从实验结果还可看到, 在三种玻璃中, 随着配位体氧原子被氟取代, 配位场强变化不大。中心离子与配位体之间键的离子性加强, 静电参量 B 值增加, 吸收和荧光峰值位置发生移动。键的共价性越强, 中心离子与配位体的原子轨道愈加有效地组成分子轨道, $d-p$ 的混合也愈强, 它导致跃迁几率的上升。跃迁几率是辐射和无辐射跃迁几率的总和。以往的研究结果^[11] 证明, 随着玻璃基质的变化, 基质对激活中心的无辐射跃迁几率的影响比辐射跃迁几率大得多。从我们的实验结果看到, 随着从磷酸盐玻璃到氟磷酸盐玻璃, 荧光强度增加, 荧光寿命上升, 温度猝灭减弱。说明磷酸盐玻璃的无辐射跃迁几率大于氟磷酸盐玻璃。它导致部分激发态能量转移到基质, 变成玻璃网络的热振动而耗散, 大大降低了发光量子效率和发光强度。

三、Mo³⁺ 的光谱研究

Mo³⁺ 属于 $4d^3$ 离子, 自由离子 Mo³⁺ 在晶场中的 Stark 分裂同 Cr³⁺ 一样。可预期它最少有两个自旋允许的吸收带。 $4d$ 离子与配位体之间的共价作用比 $3d$ 离子强得多。因此 Mo³⁺ 的配位场强也远大于 $3d^3$ 的 Cr³⁺ 离子。它的自旋允许吸收 ${}^4T_1(P)$ 将出现在紫外区。对 $4d$ 离子共价作用的考虑是困难的, 因为用完善的分子轨道理论处理, 目前还不可能。经验上, 共价作用的强弱是根据 Racah 参数对自由离子偏离的大小来加以判断的, 而对 Mo³⁺ 离子来说, Racah 参数的精确值却无法得到, 我们只是仿照对 $3d$ 离子的处理, 从计算值来加以判断和比较。

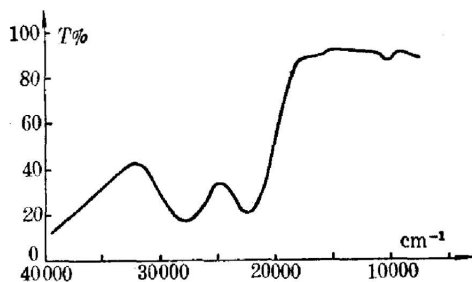


图4 磷酸盐玻璃中 Mo³⁺ 的吸收光谱
Fig. 4 Absorption spectrum of Mo³⁺ in phosphate glass

磷酸盐玻璃中掺入 0.5% (重量) MoO₃, 在还原条件下进行熔炼, 所得样品的吸收光谱示于图 4。根据 Park^[6,7,12], Рейнберт^[8,13] 对磷酸盐玻璃中 Mo 的价态研究, 可以从它的吸收光谱判断出我们的样品中 Mo 主要以 Mo³⁺ 形式存在。在 ESR 实验中我们已检测出 Mo⁵⁺ 离子的存在, 但因为含量较低, 在光谱中并未出现 Mo⁵⁺ 的吸收峰。

图 4 的光谱可以解释为 Mo³⁺ 处于八面体中, 各个吸收峰可分别确定为: ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_1(P)$ 的吸收将位于紫外区, 它被强电荷迁移带所掩盖。

取 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ 的吸收峰值为 $10D_q$, 得到配位场强 $\Delta = 10D_q = 22400 \text{ cm}^{-1}$ 。根据 (1)

${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E(G), {}^2T_1(G)$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_2(G)$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$
10200 cm^{-1}	15800 cm^{-1}	22400 cm^{-1}	27900 cm^{-1}

式的 d^3 离子 4T_1 项能量矩阵可计算出 $B = 500 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta/B = 44.8$, $E({}^4T_1(F) - {}^4A_{2g}) = 27910 \text{ cm}^{-1}$, 与实验值相符。从能级图上还可预期 ${}^2T_2(G)$, ${}^2T_1(G)$ 分别在 17000 cm^{-1} 和 10500 cm^{-1} , 也与实验值相近。

将磷酸盐玻璃中 Mo^{3+} 与 Cr^{3+} 的配位场强位置标于 Tanabe & Sugano 能级图中可得到图 5。图 5 说明, 自旋与基态 ${}^4A_{2g}$ 不同的 2E , 2T_1 能级对 Mo^{3+} 离子来说比自旋与 ${}^4A_{2g}$ 相同的 ${}^4T_{2g}(F)$ 态低得多, 因此我们可推测 Mo^{3+} 的荧光将与晶体中 Cr^{3+} 的 R -线荧光有相同的机理。预期将有较窄的荧光带产生在 $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ 附近。实验证实了我们的推测, 图 6 是磷酸盐玻璃中, 不同温度下 Mo^{3+} 的荧光光谱。荧光峰值在 $1.024 \mu (9766 \text{ cm}^{-1})$, 半宽度 $\sim 700 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$, 它属于自旋禁戒的 2E (或 ${}^2T_1(G) \rightarrow {}^4A_{2g}$ 的发射, 并与吸收光谱中相应的吸收波长相近。荧光强度与温度变化的关系也很密切。在 92K 时, 荧光强度尚未达到极大值, 随着温度继续下降, 荧光强度还有增加的趋势。

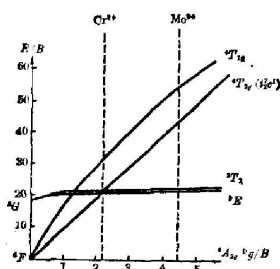


图 5 磷酸盐玻璃中, Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 的场强与能级

Fig. 5 Ligand field strength and energy level splitting of Cr^{3+} and Mo^{3+} in phosphate glass

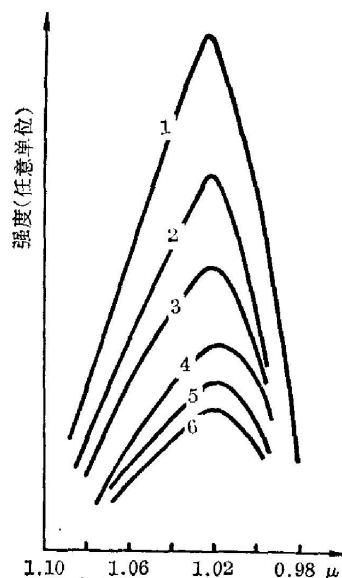


图 6 不同温度下, 磷酸盐玻璃中 Mo^{3+} 的荧光光谱 [$\text{MoO}_3:0.5\%$ (重量)]

Fig. 6 Fluorescence spectra of Mo^{3+} in phosphate glass at different temperatures ($\text{MoO}_3:0.5\text{wt}\%$)
1—92K; 2—110K; 3—126K; 4—173K; 5—217K; 6—249K

由于 $4d$ 离子共价键的因素, 如上所述, 它使无辐射跃迁几率增加, 荧光强度降低。就我们的实验而言, 发现 Mo^{3+} 的荧光强度比 Cr^{3+} 弱。对于自旋禁戒的辐射, 估计有较长的荧光寿命, 约毫秒级^[6]。

参 考 文 献

- [1] C. R. Bamford; *Phys. Chem. Glass*, 1962, **3**, No. 6(Dec), 189.
[2] T. Bates; *Modern Aspects of the Vitreous States* (Edit. J. D. Mackenzie; Butterworths, London, 1962), **2**, Chap. 5.

- [3] 干福熹;《硅酸盐学报》, 1978, **6**, No. 1~2(Feb), 41.
 [4] Г. О. Карапетян и др.; *Оптика и Спектр.*, 1965, **19**, №. 6(Июн), 951.
 [5] E. J. Sharp, J. E. Miller; *Phys. Lett.*, 1969, **30A**, No. 3(Oct), 142.
 [6] S. Park, S. Gomolka *et al.*; *J. Non-cryst. Solids*, 1976, **20**, No. 1(Jan), 1.
 [7] S. Park, A. I. Watson; *Phys. Chem. Glass*, 1969, **10**, No. 1(Feb), 37.
 [8] Т. И. Вейнберг и др.; *Жур. Физ. Хим.*, 1962, **36**, №. 2(Фев), 282.
 [9] R. E. Tischer; *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, No. 9(May), 4291.
 [10] Y. Tanabe, S. Sugano; *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, No. 5(Sep-Oct), 753.
 [11] 干福熹;《科学通报》, 1979, **24**, No. 2(Jun), 59.
 [12] A. I. Watson, S. Parke; *Brit. J. Appl. Phys.*, 1966, **17**, No. 7(Jul), 963.
 [13] Т. И. Вейнберг и др.; *Жур. Прикл. Хим.*, 1967, **40**, №. 12(Дек), 2960.

Study on optical spectra of ions in phosphate, fluorophosphate and fluoride glasses I: Cr³⁺, Mo³⁺

LIU HUIMIN CHEN SHUCHUN AND GAN FUXI

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

(Received 8 October 1981)

Abstract

Absorption, fluorescence spectra and lifetime measurements of Cr³⁺ in the three kinds of glass bases have been performed, and the analysis and calculation of the spectral data based on the ligand field theory have been carried out. The results are consistent with the experiments. Moreover, it is found that in order of phosphate → fluorophosphate → fluoride glasses the ionic contribution of the chemical bond between the central activated ions and ligands increases gradually with the increase of Racah *B* parameters. Corresponding peak positions of absorption spectra and fluorescence spectra shift to shorter wavelength. Meanwhile, the experiments also show that the increase of fluorescence intensity and lifetime and the weakening of temperature quenching effect of glasses from phosphate to fluorophosphate can be considered as the decrease of non-radiation probability.

In this paper, absorption and fluorescence spectra of Mo³⁺ in phosphate glass have also been studied. The ligand field strength *D_q* of Mo³⁺ is larger in comparison with that of Cr³⁺. The near infrared emission is correlated with ⁴T_{2g} → ⁴A_{2g} for Cr³⁺, and ²E_g → ⁴A_{2g} for Mo³⁺.