

磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物玻璃中 过渡金属离子的顺磁共振研究(I)

Cr^{3+} , Mo^{3+}

干福熹 邓 和 刘慧民

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

1981年5月18日收到

提 要

本文研究了磷酸盐、氟磷酸盐和氟化物玻璃中 Cr^{3+} 的顺磁共振(以下简称 ESR)。从自旋哈密顿出发计算了 Cr^{3+} 的有效 g 因子,指出低场谱线主要起源于两个 Kramers 双重态之间的跃迁。确定了自旋哈密顿参数: $D = 0.15-0.4\text{cm}^{-1}$, $E/D = 0.15-0.3$, 零场分裂为 $0.3-0.8\text{cm}^{-1}$ 。本文还报道了磷酸盐玻璃中 Mo^{3+} 的 ESR。

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。它们与传统的氧化物玻璃如硅酸盐和硼酸盐玻璃相比,人们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 轨道函数有比较宽阔的径向部分,对周围环境(配位场)作用的反应比较敏感,可以作为玻璃结构变化的指示剂。同时,掺过渡金属离子的这几类玻璃还是发展新型激光和发光材料的对象,对这些离子在玻璃中的能级结构需要有仔细的了解。通过 ESR 研究,可以在这些方面获得非常详细的知识。

长期以来,这方面的研究主要局限于一些氧化物玻璃。氟磷玻璃和氟化物玻璃中过渡金属离子的 ESR 研究起步较晚,至今尚未全面开展。因此对它们的研究对于发展新型激光材料来说具有重要的意义。

实验所用三种玻璃的化学成分(分子百分比)为:磷酸盐玻璃—— $\text{P}_2\text{O}_5 58.14, \text{CaO} 8.37, \text{SrO} 8.37, \text{BaO} 16.74, \text{Al}_2\text{O}_3 8.37$; 氟磷酸盐玻璃—— $\text{P}_2\text{O}_5 5.55, \text{NaPO}_3 7.49, \text{MgF}_2 16.45, \text{CaF}_2 16.34, \text{SrF}_2 12.16, \text{BaF}_2 11.63, \text{AlF}_3 30.39$, 外加 $\text{NaPO}_3 3.0$; 氟化物玻璃—— $\text{BeF}_2 30, \text{AlF}_3 25, \text{MgF}_2 20, \text{BaF}_2 10, \text{CaF}_2 15$ 。

实验采用 Hillger & Watts 公司的 ESR-3 型及 JEOL 公司的 JES-FE1X 型 x 波段电子自旋共振波谱仪进行测定。

Cr^{3+} 离子具有 d^3 电子结构, 有较大的八面体择取能 (OSPE)^[1], 在八面体场中, 轨道基态为 ${}^4A_{2g}$; 在低对称分量和自旋-轨道耦合作用下, 自旋器重简并分裂成高低两个 Kramers 双重态, 室温下能观察到 $g \approx 2, 5$ 两个共振信号。

我们在室温下观测了 Cr^{3+} 在这三种玻璃中的 ESR 谱。磷酸盐 (P) 和氟磷酸盐 (FP) 中掺 0.5% (重量) Cr_2O_3 及氟化物 (F) 玻璃中掺 0.5% (重量) CrCl_3 的谱线分别示于图 1 和图 2。从图 2 可以看出, 在氟化物玻璃中高场谱线的强度远大于低场部分。按照 Landry^[2] 的看法, 谱线的低场部分是属于孤立的 Cr^{3+} 离子的贡献, 而高场部分主要来源于交换耦合对的贡献。我们的实验表明, 在氟化物玻璃中, Cr^{3+} 主要呈交换耦合对的形式存在。

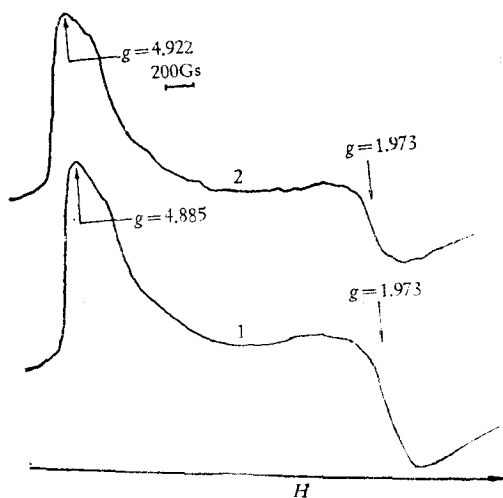


图 1 磷酸盐和氟磷酸盐玻璃中掺入 0.5% (重量) Cr_2O_3 的 ESR 谱
1——磷酸盐玻璃;
2——氟磷酸盐玻璃。

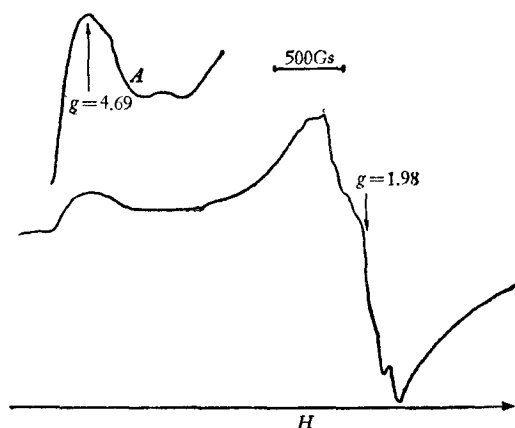


图 2 氟化物玻璃中 Cr^{3+} 的 ESR 谱
A 为放大的低场部分

实验所观察到的有效 g 值为: 磷酸盐玻璃—— $g_{\text{eff}}^{\text{P}} = 4.92, 1.97$; 氟磷酸盐玻璃—— $g_{\text{eff}}^{\text{FP}} = 4.89, 1.97$; 氟化物玻璃—— $g_{\text{eff}}^{\text{F}} = 4.69, 1.98$ 。

实验谱线一般可用自旋哈密顿量

$$\hat{\mathcal{H}}_s = g_0 \mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}} + D \left[\hat{S}_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (1)$$

来描述, 其中

$$g_0 = g_e - \frac{8\alpha\lambda}{\Delta}, \quad (2)$$

g_e 是自由电子的 g 因子, λ 是自旋-轨道耦合常数, Δ 是基态到激发态的距离, α 作为一个纯系数引入 ($\alpha \leq 1$), 它的大小表征了化学键的离子性。

由于玻璃态物质结构的远程无序, 顺磁中心所处格位不完全等同, 相对外磁场有各种可能的取向, 自旋哈密顿参数一般来说不是一个恒值, 有一定的分布区域, 实验所得到的是一个各种共振迭加的比较宽的包络线。

Landry^[2], Абдрашитова^[3], Худолеев^[4] 等研究了氧化物玻璃中 Cr^{3+} 的 ESR, 他们都从(1)式自旋哈密顿出发, 假定 D 或 $E \gg g\beta H$, 这时(1)式可写成两项之和

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^0 + \hat{\mathcal{H}}',$$

其中

$$\hat{\mathcal{H}}^0 = D[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (3)$$

微扰项

$$\hat{\mathcal{H}}' = g_0\beta H \cdot \hat{S}. \quad (4)$$

由此, Landry 计算了每一个 Kramers 双重态之间跃迁的有效 g 值, 得到 g_{eff} 从 0 到 $3g_e$ 的非常宽的分布, 但不足以解释实验谱线. 对参数 D 的估计也缺乏适当的考虑. Худолеев 采用不同波段, 通过变换频率来估计零场分裂参数 D 值的大小, 结果表明 D 或 E 是与 $h\nu$ 同数量级的, 因此(3), (4)式的选取甚不合理. 与他们的工作不同, 我们将取消 D, E 与 $h\nu$ 相对大小的限制条件, 并完全从自旋哈密顿出发来计算有效 g 因子及零场分裂的大小.

我们用(1)式来描述低场谱线. 为便于计算, 采用了如下坐标变换: 以顺磁体系的主轴方向为 z 轴, 以 $|S, M_z\rangle$ 为基矢, 当外磁场 H 分别平行于 z, x, y 时, (1)式化为

$$H//z \quad \hat{\mathcal{H}}_z = \left[g_0\beta H_z \hat{S}_z + D\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}DS(S+1) \right] + \frac{1}{2}E(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2). \quad (5)$$

$$H//x \quad \hat{\mathcal{H}}_x = \left[g_0\beta H_x \hat{S}_x + E\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}DS(S+1) + \frac{1}{4}(D-E)(\hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+) \right] + \frac{1}{4}(D+E)(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2). \quad (6)$$

$$H//y \quad \hat{\mathcal{H}}_y = \left[g_0\beta H_y \hat{S}_y - E\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}DS(S+1) + \frac{1}{4}(D+E)(\hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_-\hat{S}_+) \right] + \frac{1}{4}(D-E)(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2). \quad (7)$$

将(5), (6), (7)三式在 $|\pm 3/2\rangle, |\pm 1/3\rangle$ 中对角化, 得到如下矩阵表象:

$$\begin{bmatrix} \frac{3}{2}g_0\beta H + D & \sqrt{3}E \\ \sqrt{3}E & -\left(\frac{1}{2}g_0\beta H + D\right) \\ & \frac{1}{2}g_0\beta H - D & \sqrt{3}E \\ \sqrt{3}E & & -\frac{3}{2}g_0\beta H + D \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} \frac{3}{2}g_0\beta H - \frac{D}{2} + \frac{3}{2}E & \frac{\sqrt{3}}{2}(D+E) \\ \frac{\sqrt{3}}{2}(D+E) & -\frac{1}{2}g_0\beta H + \frac{D}{2} - \frac{3}{2}E \\ & \frac{1}{2}g_0\beta H + \frac{D}{2} - \frac{3}{2}E & \frac{\sqrt{3}}{2}(D+E) \\ \frac{\sqrt{3}}{2}(D+E) & & -\frac{3}{2}g_0\beta H - \frac{D}{2} + \frac{3}{2}E \end{bmatrix} \text{和}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{3}{2} g_0 \beta H - \frac{D}{2} - \frac{3}{2} E & \frac{\sqrt{3}}{2} (D - E) \\ \frac{\sqrt{3}}{2} (D - E) & -\frac{1}{2} g_0 \beta H + \frac{D}{2} + \frac{3}{2} E \\ & \frac{1}{2} g_0 \beta H + \frac{D}{2} + \frac{3}{2} E & \frac{\sqrt{3}}{2} (D - E) \\ & \frac{\sqrt{3}}{2} (D - E) & -\frac{3}{2} g_0 \beta H - \frac{D}{2} - \frac{3}{2} E \end{bmatrix}. \quad (8)$$

(8)式表明在零场时, Cr^{3+} 的 $4A_2g$ 以间距为 $2\sqrt{D^2 + 3E^2}$ 分成高低两个 Kramers 双重态.

令 $\xi = E/D$, 则每一个双重态内跃迁的有效 g 值为

$$g_{\text{eff}}^z = 2g_0 \sqrt{(1 + \mu)^2 + 3\xi^2 \mu^2}, \quad 2g_0 \sqrt{(1 - \mu)^2 + 3\xi^2 \mu^2}. \quad (9)$$

$$g_{\text{eff}}^x = 2g_0 \sqrt{\left(1 + \frac{1 - 3\xi}{2} \mu\right)^2 + 3\left(\frac{1 + \xi}{2} \mu\right)^2},$$

$$2g_0 \sqrt{\left(1 - \frac{1 - 3\xi}{2} \mu\right)^2 + 3\left(\frac{1 + \xi}{2} \mu\right)^2}. \quad (10)$$

$$g_{\text{eff}}^y = 2g_0 \sqrt{\left(1 + \frac{1 + 3\xi}{2} \mu\right)^2 + 3\left(\frac{1 - \xi}{2} \mu\right)^2},$$

$$2g_0 \sqrt{\left(1 - \frac{1 + 3\xi}{2} \mu\right)^2 + 3\left(\frac{1 - \xi}{2} \mu\right)^2}. \quad (11)$$

其中 $\mu = \frac{D}{g_0 \beta H}$. 从光谱数据^[5]可计算出 $g_0 = 1.961-1.968$, 因此 $g_0 \beta H$ 可当作常数处理.

根据 Wickman^[6], 只须考虑 $0 \leq \xi \leq 1/3$. 由实验谱线的 $g_{\text{eff}} = 4.0-5.0$ 代入(9)–(11)三式可以看到, 只有在 $\mu \rightarrow 0$ 时, 上述三式才能与实验相符. 但这与 Худолеев 的结果不符.

我们进一步考察了两个双重态之间的跃迁, 由(8)式可看到, 不同的 $|M_s\rangle$ 态之间波函数是混合的. 因此双重态相互间的跃迁是可能的. 跃迁所对应的有效 g 因子为

$$H//z \quad g_{\text{eff}}^z = g_0 [1 + \sqrt{(1 + \mu)^2 + 3\xi^2 \mu^2} - \sqrt{(1 - \mu)^2 + 3\xi^2 \mu^2}]. \quad (12)$$

$$H//x \quad g_{\text{eff}}^x = g_0 \left[1 + \sqrt{\left(1 + \frac{1 - 3\xi}{2} \mu\right)^2 + 3\left(\frac{1 + \xi}{2} \mu\right)^2} \right. \\ \left. - \sqrt{\left(1 - \frac{1 - 3\xi}{2} \mu\right)^2 + 3\left(\frac{1 + \xi}{2} \mu\right)^2} \right]. \quad (13)$$

根据实验结果, 通过计算可得到 $D = 0.15-0.4 \text{ cm}^{-1}$, $\xi = 0.15-0.3$, 零场分裂 $2\sqrt{D^2 + 3E^2} = 0.3-0.8 \text{ cm}^{-1}$. 这个结论与 Худолеев 等采用 X 波段和 O 波段实验所得到的结果是一致的. 因此可以认为 Cr^{3+} 离子低场谱线主要起源于两个双重态之间的跃迁.

从(2)式我们知道, α 值的大小描述了中心离子与配位体间键的离子性强弱. 实验结果表明, 低场谱线的 g_{eff} 值有: $g_{\text{eff}}^p > g_{\text{eff}}^{\text{Fp}} > g_{\text{eff}}^{\text{F}}$. 而 g_{eff} 的大小与 g_0 成正比. 因此从磷

玻璃到氟化物玻璃, α 增加, 它表明化学键的共价性减弱, 离子性增强. 这与光谱数据中 Racah 参数的变化相一致^[5].

关于高场 $g_{\text{eff}} \sim 2$ 的共振主要是属于交换耦合对的贡献, Landry 已作详细的研究, 与实验符合得很好, 这里不再赘述.

玻璃中 Mo^{3+} 离子的获得比较困难, 我们只是在磷酸盐玻璃中, 在还原条件下熔炼而得到 Mo^{3+} , 掺入 0.1% 和 0.5% (重量) MoO_3 的 ESR 谱示于图 3. 含 0.1% MoO_3 的谱线没观察到 Mo^{5+} 的信号, 有效 g 值为 $g_{\text{eff}} = 4.82, 2.00$. 含 0.5% MoO_3 的谱线除了 $g_{\text{eff}} = 4.7$ 的信号是属于 Mo^{3+} 外, 在 $g_{\text{eff}} \sim 2$ 附近, 有非常强的 Mo^{5+} 信号. 说明在玻璃熔炼过程中, Mo^{3+} 与 Mo^{5+} 的比 $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$ 处于平衡状态, 欲增加 Mo^{3+} 浓度, 必须提高 Mo^{5+} 含量. 在液氮温度下 Mo^{3+} 的信号强度增加很多, 而 g 值保持不变.

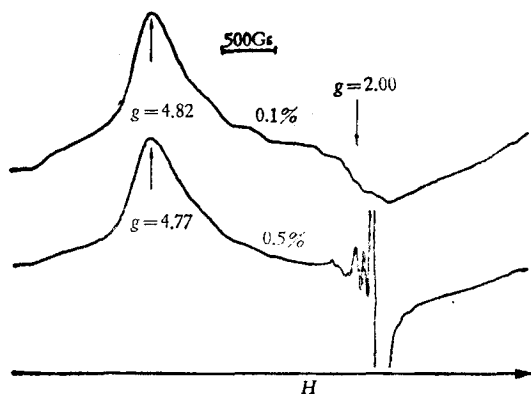


图3 磷酸盐玻璃中掺 Mo^{3+} 的 ESR 谱
[MoO_3 浓度为 0.1% 与 0.5% (重量)]

Mo^{3+} 与 Cr^{3+} 有相同的 d 电子结构, 它们的 ESR 谱也有相似的外形, 但是要估计或计算 Mo^{3+} 的自旋哈密顿参数是困难的, 因为 Mo^{3+} 有较强的自旋-轨道耦合相互作用 (约 272cm^{-1}), 在八面体场下, 它的自旋四重简并态 ${}^4A_{2g}$ 有较大的零场分裂, 激发态的混入十分强烈, 以至我们无法写出它的近似本征矢. 但根据实验结果, 我们可以推测出它的 ESR 信号可能是起源于每一个 Kramers 双重态中的跃迁.

参 考 文 献

- [1] J. Wong and C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*, N. Y. Marcel Dekker, 1976, p. 225.
- [2] R. J. Landry, J. T. Fournier and C. G. Young, *J. Chem. Phys.*, **46**(1967), 1285.
- [3] Э. И. Абдрашитова, Р. Я. Ходаковская, Н. И. Харьковская, *Неорг. матер.*, **8**(1972), 2228.
- [4] А. Г. Худолев, Г. О. Карапетян, Д. М. Юдин, *жур. прикл. спект.*, **12**(1970), 551.
- [5] 千福熹, *硅酸盐学报*, **6**(1-2) (1978), 41.
- [6] H. H. Wickman, M. P. Klein and D. A. Skirlex, *J. Chem. Phys.*, **42**(1965), 2113.

PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY ON TRANSITION METAL IONS IN PHOSPHATE, FLUOROPHOSPHATE AND FLUORIDE GLASSES(I)

Cr^{3+} , Mo^{3+}

GAN FU-XI DENG HE LIU HUI-MING

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

ABSTRACT

The ESR of Cr^{3+} in phosphate, fluorophosphate and fluoride glasses has been studied. The effective g factors of Cr^{3+} have been calculated with the Spin-Hamiltonian. It is pointed out that the low-field spectra resulted mainly from transition between two Kramers doublets. Hamiltonian parameters have been determined: $D=0.15-0.4 \text{ cm}^{-1}$, $E/D=0.15-0.3$; zero-field splitting: $0.3-0.8 \text{ cm}^{-1}$. In this paper, the ESR of Mo^{3+} ion in phosphate glass is also reported.