

氧化锆(ZrO_2)的电、光性质与应用

欧阳静, 金 娇, 李晓玉, 周 正, 杨华明

(中南大学资源加工与生物工程学院 无机材料系, 湖南 长沙 410083)



欧阳静

摘 要: 重点分析了 ZrO_2 的电子结构与能带特点、光学吸收、发射谱等, 介绍了第一原理法计算不同晶相 ZrO_2 的能带结构和电子能量状态密度图(DOS)的结果, 在计算能级结构的基础上, 归纳了不同晶相的 ZrO_2 在禁带附近可能的电子跃迁机理及其相应的能量, 说明了无论是高纯 ZrO_2 还是掺杂 ZrO_2 , 在室温下均表现出高的绝缘性能。分析了高温下 ZrO_2 导电能力提高的原因, 高温导电性可应用于氧传感器和燃料电池中的电极隔膜材料。掺杂后的 ZrO_2 晶体的透光性非常好, 且在较高温度的环境中, 如果不发生晶体结构转变或失透等, 则温度对提高晶体的折射率有积极的作用。 ZrO_2 粉末的白色外观是由于粉末的表面可见光的散射以及晶体内部的大量缺陷对光的散射作用。介绍了纯 ZrO_2 材料的发光效应来源于捕获了电子的氧空位形成的新能级与基态能级间的跃迁, 氧空位形成的 F-色心或缔合中心而产生。指出 ZrO_2 可以作为发光离子基质的原因在于作为宽禁带的 ZrO_2 的声子能量较低, 可为发光中心的稳定发光提供刚性场所。

关键词: 能带结构; 高温导电性; 光学谱; 氧空位

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)08-0497-09

Electronic and Optical Properties of ZrO_2 and Its Applications

OUYANG Jing, JIN Jiao, LI Xiaoyu, ZHOU Zheng, YANG Huaming

(Department of Inorganic Materials, School of Minerals Processing & Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: This review analyzed the band structure, optical absorption and emission spectra of ZrO_2 . The DOS and band structures of ZrO_2 with different crystallographic types are introduced based on the first principal calculating to the energy structures. Possible transition mechanisms and energy gaps of electrons near the forbidden band of ZrO_2 with different structures are analyzed based on the DOS calculations. Either pure or doped ZrO_2 has a high insulation performance at room temperature. Conductivity of ZrO_2 at high temperature is analyzed, and the applications in the fields such as oxygen sensor and the fuel cell separator materials are introduced. Doped ZrO_2 crystal is highly light translucency, the high temperature has a positive effect to improve the refractive index of ZrO_2 if the crystal does not occur structural changing or devitrification. The white appearance of ZrO_2 powder is due to the light scattering on the surface and by the intrinsic defects. Luminescence in ZrO_2 is originated from the transitions between ground state and the new energy levels created by oxygen vacancies, which captured electrons to form F-centers and their combined sites. Finally, the authors point out that ZrO_2 can serve as light-emitting ions' matrix because of the low phonon energy and the wide band gap of ZrO_2 , which provides rigid circumstance for the light emission centers.

Key words: electronic band structures; conductivity at high temperature; optical spectrum; oxygen vacancy

收稿日期: 2013-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(51304242)资助项目; 高等学校博士学科点专项科研基金(20130162120011, 20120162110079)资助项目; 湖南省科技计划资助(2013GK3013)项目; 中南大学贵重仪器设备开放共享基金(2013034)

第一作者及通讯作者: 欧阳静, 男, 1980年生, 博士, 讲师,
Email: jingouyang@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.08.07

1 前 言

二氧化锆(ZrO_2)作为典型的结构材料和功能材料, 在国民经济各行业中都有关键的应用。有关 ZrO_2 光学性质和应用是最近 20 年内兴起的研究领域, 以前对于 ZrO_2 的光学性质的研究都局限于其大块单晶的光学吸收和透射谱等。随着纳米材料、薄膜等研究的兴起, 以及第一原理计算, 吸收、荧光发射光谱仪等的大规模应

用,有关 ZrO_2 纳米粉体、纤维、薄膜、多晶体以及(稀土)离子掺杂 ZrO_2 的光学性质越来越受重视,这与 ZrO_2 在光学领域的特点有关,而最近几年来很少有关于 ZrO_2 的电学、光学性质的综述性论文发表。

2 ZrO_2 电学性质与应用

理解 ZrO_2 的电学性能首先要了解它的电子结构与能级结构, Dash L K 等^[1]以第一原理法详细计算了立方(Cubic)、四方(Tetragonal)、单斜(Monoclinic)、金红石型(Rutile)4种晶系的 ZrO_2 能带结构和电子能量状态密度图(DOS),其中四方系 ZrO_2 的价带和导带能级结构图如图1和图2所示,其它3种晶系的能级结构图与之类似,只是立方系的电子状态更少一些,而立方和金红石系的状态更密集,图1中还示出了4种晶系在价带和导带附近的电子DOS图。从图1b中可看出,所有结

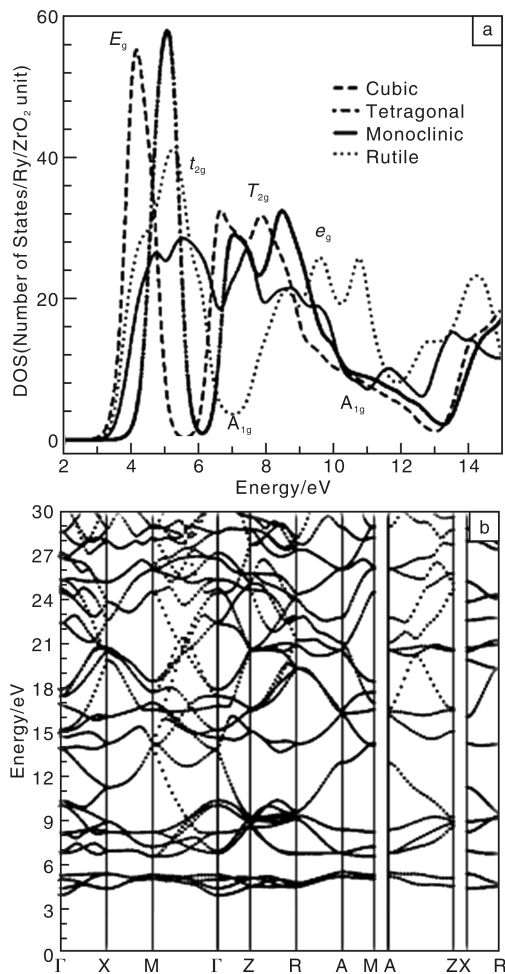


图1 4种晶系的导带的状态密度(DOS)图(a)和理论计算的四方相 ZrO_2 的导带能级图(b)

Fig. 1 Density of states (DOS) curves in conduction band (CB) of four crystal system (a) and the theoretically calculated band structure of CB in tetragonal ZrO_2 (b)

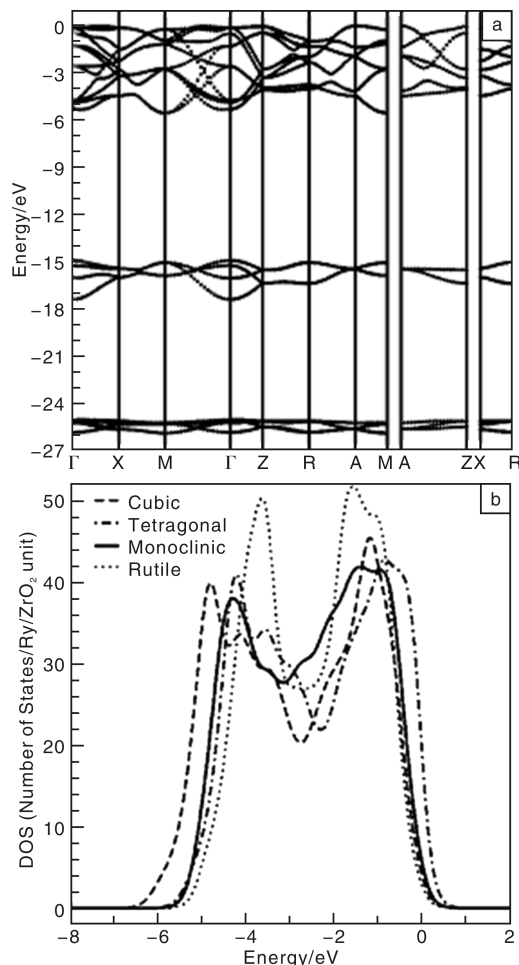


图2 理论计算的四方相 ZrO_2 的价带能级图(a)和4种晶系的价带的状态密度(DOS)图(b)

Fig. 2 The theoretically calculated band structure of valence band (VB) in tetragonal ZrO_2 (a) and the density of states (DOS) curves in VB of four crystal system (b)

构的 ZrO_2 在费米能级附近均出现很宽的禁带,且价带(VB)和导带(CB)间的禁带宽度很大,均大于4 eV,故 ZrO_2 一般属于绝缘体的范畴。导带中,由于配位场的空间对称作用,产生了电子能级的劈裂,出现了 E_g 和 T_{2g} 的新能级。由于 ZrO_2 的禁带宽度很大,在光吸收谱上吸收峰将主要出现在高能量区域,这一区域的带间跃迁区别不太明显, Dash L K 等^[1]在计算能级结构的基础上,还计算了不同晶系的 ZrO_2 在禁带附近可能的电子跃迁机理及其相应的能量,并与前人的结果进行了对比,其结果见表1。French R H 等^[2]则以 OLCAO 方法计算了 Y_2O_3 掺杂 ZrO_2 晶体的能带结构和光学性质,并且其结果与 X 射线光电子能谱(XPS)相结合,从原子轨道理论出发,列出了 YSZ 晶体中可能的能级跃迁方式,其结果见表2。

表 1 不同方法计算的立方、单斜、六方晶系、四方系 ZrO_2 的最小禁带宽度和直接跃迁禁带宽度及其跃迁位置在布里渊区的分布

Table 1 Minimum and direct band gap energy for the cubic, monoclinic, rutile, and tetragonal crystal system of ZrO_2 , and their location in the Brillouin zone

Crystal system	Computational method	Transition source	Least forbidden band width/eV	Direct forbidden band width/eV
Cubic	DFT	$X \rightarrow \Gamma$	3.3	X 3.8
	LDA	$X \rightarrow \Gamma$	3.3	Γ 3.9
	GW	—	5.6	— 3.7
	—	—	—	— 5.8
Monoclinic	DFT	$X \rightarrow B$	3.6	B 3.7
	LDA	$P_{\Gamma-X} \rightarrow \Gamma$	3.1	Γ 4.0
	GW	—	5.4	Γ 3.2
	—	—	—	— 5.5
Experiment value	E_{gap}	—	3.8	5.3
	EELS	—	4.2	—
	Expt.	—	4.5	4.5
	VUV	—	—	5.8 ~ 7.1
	VUV	—	—	5.2, 5.8
Anatase type	DFT	$\Gamma \rightarrow R$	3.6	Γ 3.6
	DFT	$A \rightarrow \Gamma$	4.0	Γ 4.1
Squair (Calculated value)	—	$P_{\Gamma-M} \rightarrow \Gamma$	4.0	—
	—	$P_{\Gamma-X} \rightarrow \Gamma$	4.0	—
	—	$Z \rightarrow \Gamma$	4.0	—
	LDA	$P_{\Gamma-M} \rightarrow \Gamma$	4.1	Γ 4.3
Experiment value	GW	—	6.4	— 6.6
	E_{gap}	—	—	— 5.0

无论是纯 ZrO_2 还是掺杂 ZrO_2 , 它们在室温下均是绝缘体, 电阻率大于 $1\,010\,\Omega \cdot \text{cm}$, 但高温导电性良好, 具有负的电阻温度系数^[3], $1\,000\,^{\circ}\text{C}$ 时电阻率为 $104\,\Omega \cdot \text{cm}$, $1\,700\,^{\circ}\text{C}$ 时只有 $6 \sim 7\,\Omega \cdot \text{cm}$ 。根据第一原理的计算, 在 ZrO_2 的电子结构中, 价带与导带的电子

轨道能级状态是随晶体结构不同而有电子轨道数的不同。由图 1, 2 可知: ZrO_2 的价带为满带, 而导带也填充有一定的电子, 而造成 ZrO_2 的室温绝缘性能主要是由于价带与导带之间的带宽过大所致, 在室温下不可能有导电性能。而在掺杂以后, 可以在禁带中形成新的能级(施主能级或受主能级), 使得禁带宽度减小, 但在室温下仍然没有导电能力, 主要是由于 ZrO_2 在室温下的电子迁移率太低所致。因此, 无论是高纯 ZrO_2 还是掺杂 ZrO_2 , 在室温下均表现出高的绝缘性能。

最近有关 ZrO_2 的电性质的研究主要集中在以第一原理计算模拟不同晶型 ZrO_2 和掺杂对电子结构、能带的影响。如周春根课题组^[4] 计算了 Y 掺杂稳定 ZrO_2 (YSZ) 的能带结构和键性能, 其结果认为 14% 的 Y 元素掺杂可得到完全稳定的立方 ZrO_2 , 掺杂后的晶体键性主要以共价键性质为主, 含有少量离子键的性质, 计算所得 YSZ 的禁带宽度高达 $4.0\,\text{eV}$ 。Liu 等^[5] 则计算了单斜相 ZrO_2 的能带结构和光、键性质等信息, 他们计算的单斜 ZrO_2 的直接带隙为 $4.05\,\text{eV}$, 而其间接带隙为 $3.65\,\text{eV}$, 内部的键性主要为共价键, 计算结果表明单斜 ZrO_2 的延展性或晶格变形能力较强, 且晶体在 $\{100\}$ 晶面族的 3 个方向上有明显不同的光学常数, 表现出光学各向异性。

而在温度高于约 $800\,^{\circ}\text{C}$ 的环境中, ZrO_2 的导电能力大大提高, ZrO_2 的导电能力随温度变化的趋势如图 3 所示。由图 3 可知: ZrO_2 的电导率随温度变化呈直线关系, 即温度越高, ZrO_2 的导电能力越强。在高温下, ZrO_2 的导电能力来源于掺杂离子引入后, 由于电荷补偿的需要和空间构架效应而形成的大量带两个正电荷的氧空位。在室温下, 由于基质 (ZrO_2) 晶格的键能很高

表 2 理论计算和实验测量的 Y_2O_3 掺杂 ZrO_2 中电子轨道跃迁类型和所需能量

Table 2 Orbital transition types and energies in Y_2O_3 doped ZrO_2 determined from experimental measurements and theoretical calculations

Transition type	Transition source	Transition energy/eV					
		Cubic		Squair		Monoclinic	
		Test	Theory	Test	Theory	Test	Theory
E'_1	$O\,2p(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,4d(\text{CB})$	6.5	5.2	6.0	5.2	6.5	5.1
E_1	$O\,2p(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,4d(\text{CB})$	7.9	7.3	8.0	7.8	8.2	8.3
E''_1	$O\,2p(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,4d(\text{CB})$	—	—	—	—	9.8	9.7
E_2	$O\,2p(\text{VB}) \rightarrow \text{Y}(\text{CB})$	16.7	—	16.8	—	—	—
E_3	$O\,2p(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,5s(\text{CB})$ or $O\,2s(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,4d(\text{CB})$	21.1	22.5	21.7	~24	21.8	22
E''_3	$O\,2p(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,5s(\text{CB})$ or $O\,2s(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,4d(\text{CB})$	—	—	—	—	24.5	—
E_4	$O\,2s(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,4d(\text{CB})$ or $\text{Zr}\,4p(\text{VB}) \rightarrow \text{Zr}\,4d(\text{CB})$	33	—	34	—	33.3	—

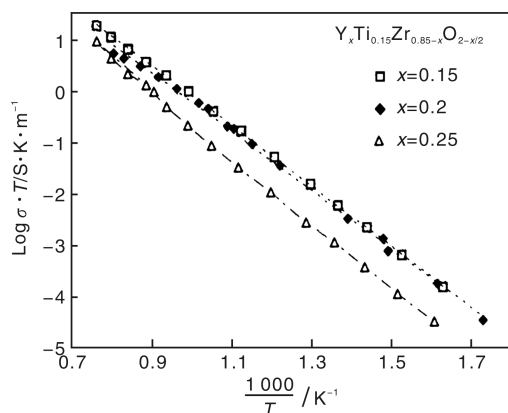


图3 不同成分掺杂 ZrO_2 的电导率随温度变化的关系

Fig. 3 Conductivity vs temperature for different kinds of ZrO_2

($\text{Zr}-\text{O}$ 键键能高达 $760.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 造成对氧空位的束缚很强, 且氧空位的迁移活化能高。故在低温下由于氧空位引起的电荷迁移率非常低。综合前述的 ZrO_2 中的电子能级结构特点, ZrO_2 的禁带宽度很大, 且电子从价带跃迁至导带的几率很低, 即使掺杂形成了多余的能级, 也不足以使电子的迁移率发生质的变化, 故在低温下由于氧空位、掺杂离子以及导带电子的迁移产生的电荷迁移率都非常低。而在高温下, 电子的跃迁几率升高, 但同时回迁的几率也升高, 高温并不能使得材料中的电子能级结构发生本质的差别。故由电子迁移而引起的导电性并不会增强。高温下, 离子的迁移率将升高, 离子的迁移将按易位扩散、空位扩散、环形扩散、间隙扩散、准间隙扩散以及空位扩散等方式进行^[6]。这几种迁移机制中, 除空位扩散外, 其它方式的迁移由于没有电荷迁移本质变化, 即使在电场中的扩散也是非定向的, 且晶格的束缚能仍然很高, 只有热运动涨落很明显的离子, 能够克服晶格的束缚发生定向迁移, 故而掺杂离子的迁移仍然不会产生很明显的电流变化。

上述的扩散迁移机制中, 间隙扩散所需的活化能最大, 空位扩散所需的活化能最小, 且空位与离子间的位置交换(特别是离子与空位带异号电荷时)将产生电荷的实质迁移, 故 ZrO_2 材料在电场中, 高温下将发生氧空位的定向迁移, 其迁移方式主要是带正电的氧空位与附近的氧离子发生易位, 造成空位的定向迁移, 而引起的是带负电荷的氧离子的反向迁移。这一迁移也可发生在材料两端有氧浓度差异的环境中, 在这种情况下, 发生的是高压氧一端产生氧的吸附, 随后发生键合产生氧离子, 由于氧浓度的差异, 高氧浓度的一端发生氧离子向低氧浓度一端的移动, 其移动本质就是氧空位与氧离子的易位扩散迁移。这一迁移在高温下随温度升高而增

强, 随两端氧分压的差值增大而增强, 且变化特点很敏感, 故而在高温下, ZrO_2 的主要导电机理来自于氧空位的定向迁移, 且电导率随温度的升高和氧分压差值的增大而增大。Colomer 等^[7]对 Ti 掺杂 8YSZ 后形成的双成分固溶体的测试发现, 这一材料的导电同样是来源于离子电导, 且在氧分压(P_{O_2})为 $10^{-2} \sim 2.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的环境中的电导率基本平衡, 为 0.01 S/cm , 而在 1000°C 、 10^{-7} Pa 的氧分压下, 电导率增加一倍, 达 0.02 S/cm , 同时在这种材料中, 由于有 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 的变价状态, 电导率机理分析还发现了两者间的电荷转移产生的电子电导。

德国学者 Guo X 在一篇综述中指出^[8], ZrO_2 的导电性质与电子导电的性质不同, 以离子导电的 ZrO_2 材料在一个合适的空位浓度条件下, 才能达到最大的离子电导率, 而高于最佳空位浓度的基础上再增加空位就将导致离子电导率的降低。因此, ZrO_2 在高温下的电导率不可能无限制的提高。如纳米结构 ZrO_2 的离子电导下降主要是因为内部界面的影响太大, 导致离子迁移降低而引起。由于在稳定化的 ZrO_2 中的空间电荷层为 2.5 nm 左右, 则只有当纳米颗粒的尺寸小于 5 nm 时才会出现直接的量子尺寸效应引起的电子迁移, 很显然这种情况很难大规模实现。而以取向生长为代表的 ZrO_2 的电导率则出现了大幅的提升, 如在 MgO 表面生长的 ZrO_2 薄膜的电导率大幅升高, 但其原因不明, 且由于 MgO 与 ZrO_2 的晶格失配率太大, 其可行性尚有可疑之处。而在钛酸锶-YSZ-钛酸锶形成的异质结中的电导率提升则被认为是电子导电而形成。利用 ZrO_2 的这一独特的氧离子迁移电导特点, 可以将 ZrO_2 应用于以下两个方面。

氧传感器 主要应用于高温环境中 ($600 \sim 1100^\circ\text{C}$) 的氧气浓度的检测, 其原理即利用了 ZrO_2 在高温下的电导率随氧分压有非常敏感变化的特点, 主要应用于钢水中氧含量的检测。氧传感器的一侧充有固定氧浓度的气体, 并涂有 Pt 电极, 另一侧直接接触所需检测的环境, 由于两侧有较大的氧分压差, 高浓度侧(空气)的氧分子被吸附在 Pt 电极上与电子结合形成氧离子 O^{2-} , 使该电极带正电, O^{2-} 离子通过陶瓷中的氧空位迁移到低氧浓度侧的 Pt 电极上放出电子, 转化成氧分子, 使该电极带负电。氧离子在高浓度端的吸附、电离、成键并发生易位迁移, 从而产生固定的电势差, 根据能斯特方程计算电势差的大小即可检测氧分压的大小。

燃料电池中的电极隔膜材料 燃料电池是新兴的清洁能源和有可能替代石化能源的一种能量发生单元。其

本质是利用氢离子与氧离子发生反应产生水的过程中发生的电荷转移而产生能量。在这一过程中,不能使氢气与氧气直接接触燃烧,而要将氢和氧先转变成离子,再发生离子间的化合。这其中两大关键的因素就是如何将作为氢源的氢气、甲烷等转化成氢离子,这需要一定的催化剂。另一个关键因素就是如何将产生的氢离子(H^+ ,即质子)和氧离子充分利用起来而不使其在电离的同时发生重新化合,这就需要高效的离子导体和质子导体将产生的 H^+ 和 O^{2-} 快速转移至相互的对侧进行化合,产生稳定的电流。这种高效的离子和质子导体即可利用掺杂 ZrO_2 陶瓷薄片。这种 ZrO_2 陶瓷薄片之所以能使质子和 O^{2-} 转移,主要原因是:电离放出一个最外层电子的氢原子成为质子后,其半径很小(约 0.01 pm),这样小的质子足以在 ZrO_2 内部进行迁移,其迁移机理一般被认为是遵循“旋转-跳跃机理”,即吸收到陶瓷内部的质子与氧离子之间形成微弱的 $\text{O}-\text{H}$ 键,在外加电场的作用下, $\text{O}-\text{H}$ 键断裂,质子旋转的同时顺电场方向前进,同时还将与邻近的氧离子形成新的微弱的 $\text{O}-\text{H}$ 键,质子以这种方式不断的结合、跳跃,最终大量的质子迁移,在电场方向上形成电流。以上的质子导电过程需在高温的氢气气氛中形成。Anselmi-Tamburini U等^[9]以交流阻抗谱法测量了以 Y_2O_3 掺杂完全稳定后的立方 ZrO_2 陶瓷的质子电导率,发现陶瓷的块体电导率约为 $4.8 \times 10^{-6}\text{ S/m}$,而相同的陶瓷片在饱和水蒸汽环境中处理 400 h 后,其体积电导率为 10^{-4} S/m 级,再在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 10 min 后,其电导率下降到 $1.4 \times 10^{-5}\text{ S/m}$ 。

但是,需要指出的是,虽然 ZrO_2 是具有质子导电特点的材料,但其高温下的质子迁移率远小于氧离子在其内部的迁移率。因此在SOFC中,使用 ZrO_2 主要是利用其在高温下的氧离子迁移电导能力。 ZrO_2 的氧离子电导来源于内部掺杂而形成的大量氧空位,这些氧空位将以上述空位扩散机制的方式不断与邻近的氧离子进行换位迁移,使得在表面电离后形成的带负电氧离子沿电场反方向定向迁移,而氧空位则顺电场方向不断迁移,在高温下,这种迁移的速度较快,从而可形成较强的氧离子迁移能力,达到 10^{-1} S/m 数量级。Ramamoorthy R等^[10]应用交流阻抗谱方法测量的掺杂 3.5% Y_2O_3 后的 ZrO_2 晶界电导率在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时可达 $8 \times 10^{-3}\text{ S/m}$,而相应的晶粒内部电导率可达 $4 \times 10^{-1}\text{ S/m}$ 。

3 ZrO_2 的光学性质与应用

3.1 ZrO_2 的吸收光谱

早在1982年,Wood D L等人^[11]就详细测试了

Y_2O_3 掺杂 ZrO_2 晶体的光学性能,如图4所示,从图4来看, $400\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的波长范围内, ZrO_2 的吸收光谱上基本没有任何吸收,说明掺杂后的 ZrO_2 晶体的透光性能非常好;在紫外光区有强烈的吸收,说明 ZrO_2 的紫外线吸收能力同样出色。而在 $200\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的波长范围内,晶体的折射率基本是随波长增大而减小的,但在 $200\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 范围内下降非常明显,波长更大的范围下降较慢。在 501 nm 处的折射率为 2.17835 ,而在 1002 nm 处其折射率下降到 2.12476 。这与Savoini B等

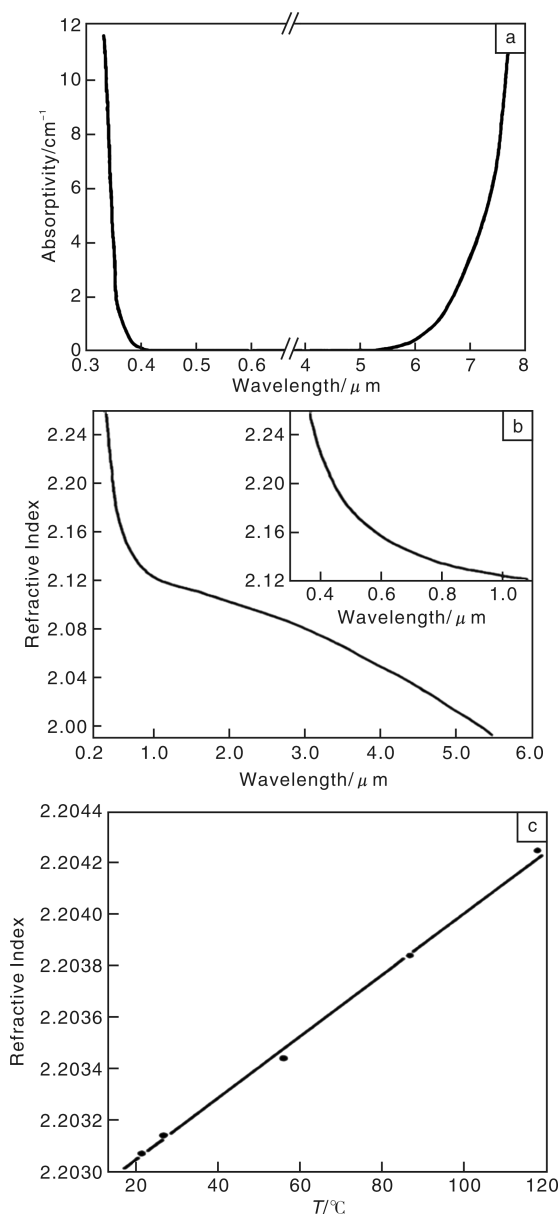


图4 ZrO_2 晶体的光吸收谱(a),折射率随波长的变化曲线(b),折射率随温度的变化趋势(c)

Fig. 4 Optical absorption spectrum of ZrO_2 crystal (a), the refractive index vs wavelength (b), and the refractive index vs temperature (c)

人^[12]在 1997 年测量的 Pr^{3+} 离子掺杂的 ZrO_2 单晶体在 500 nm 处的折射率为 2.17 基本相同。从图 4c 中可知, YSZ 单晶体的折射率是随温度的升高而直线上升的, 也就是说, 在较高温度的环境中, 如果不发生晶体结构转变或失透等, 则温度对提高晶体的折射率具有积极作用。

ZrO_2 粉体的吸收光谱较相应晶体有所差别, 表现在可见光区也存在一定的吸收, 这主要来源于粉体的表面对可见光的散射以及晶体内部的大量缺陷(氧空位、晶界、晶格失配、畸变、电荷中心等)对光的散射作用, 造成 ZrO_2 粉体的白色而不是透明外观的现象。而且由于粉体与晶体的状态不同, 大多数情况下, ZrO_2 的粉体在 400 ~ 500 nm 波长内还有另一个稍弱的吸收峰, 主要来源于靠近 Zr^{4+} 的氧离子空穴捕获的电子对光子的吸收^[13]。

3.2 ZrO_2 的发光性能

ZrO_2 本身即具有发光的性能, 近年已有大量文献报道了 ZrO_2 粉体、薄膜、纳米晶、纳米线、介孔材料在紫外光照射下的发光性能^[14-27]。所有的报道均显示了在 240 ~ 330 nm 的波长激发后, 上述各种 ZrO_2 材料在 385 nm 和 445 nm 位置有 1 个或 2 个甚至更多的呈蓝紫色的光致发光峰, 各种材料的发光位置相似, 只是随制备方法或掺杂杂质不同有少量的偏移。对于这 2 个发光峰的来源解释主要有以下两个方面: 最初认为是由于 ZrO_2 中存在少量的 Ti^{4+} , 因为 Ti, Zr, Hf 同属于第 IV 副族元素, 一般含 Zr 矿物中均含有一定的 Ti, Hf 元素, 且分离提纯时可能并不完全, 造成 ZrO_2 中含少量的 Ti^{4+} , 蓝绿色发光可能来源于 Ti 3d→O 2p 电子能级间的跃迁。随着现代分离技术的提高, 发现上述解释并不成立。现在广为接受的一个解释是结构缺陷模型, 即发光是来源于捕获了电子的氧空位形成的新能级与基态能级间的跃迁。前已述及, 氧空位是由于在不等价掺杂形成固溶体时为保持电中性而形成的点缺陷。这种缺陷带 2 个正电荷, 它可以吸引电子来平衡局部电荷, 这种吸收了电子的负离子空位即是 F-色心, 色心上被捕获的电子也具有分离的允许能级, 这些允许能级也相当于在可见光谱区域的光子能级。当 F-色心捕获的电子被紫外光激发后, 处于激发态, 这种激发态是不稳定的, 需要回到原来的基态, 即要发生从激发态回迁到基态的能级间跃迁, 跃迁过程可能先经过一定的能量驰豫再回迁, 并放出两个能级间的能量差的光子(有的时候并不放出光子而直接发热), 这种放出的光子即为 ZrO_2 的蓝紫色发光。由于氧空位带 2 个正电荷, F-色心上最多可以捕获两个负电子, 而且两个相邻的 F-色心还可以

形成缔合中心(F-F), 此时缔合中心将带 4 个正电荷, 如果中心捕获 3 个负电子, 则整个区域仍然只带 1 个正电荷。Wang Z 等人^[28]把纯 ZrO_2 中的 2 个发光带归属于 2 个不同的发光中心中的电子跃迁: 位于 385 nm 附近的紫外-紫色发光带归属于带单一正电荷的 F-色心中的电子能级跃迁, 而位于 445 nm 的发光带归属于两个 F-色心的缔合中心捕获 3 个负电子后呈单一正电荷的中心的电子能级跃迁。

根据上述的归属, Cao H 等^[15]以多孔阳极氧化铝为模板制备的 ZrO_2 纳米线的 PL 发光谱上只出现了在 385 nm 处的发光峰, 即在这一材料中, 单一的 F-色心的发光基本不出现或被淬灭。日本的 Ito T 等^[29]以分子束外延分别生长了 $\text{ZrO}_{1.77}$ 、 $\text{ZrO}_{2.13}$ 和 $\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.68}$ 的薄膜, 发现氧空位的多少对 ZrO_2 基薄膜的发光性能有较大影响, 不论氧空位的浓度有多少, 在 445 nm 处的发光峰一直存在, 且位置不变。而在氧空位很多的 $\text{ZrO}_{1.77}$ 中, 在 385 nm 的发光峰较强; 在氧过量的 $\text{ZrO}_{2.13}$ 中, 紫外光发光峰非常小; 而在 $\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.68}$ 薄膜中, 紫外光发光峰基本消失。经过热处理后, 两种发光峰的位置基本没有变化, 但是 $\text{ZrO}_{1.77}$ 中的蓝色发光峰基本消失, 而 $\text{ZrO}_{2.13}$ 的紫外发光峰增强, 甚至比蓝色发光峰强度更高, 但 $\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.68}$ 薄膜的紫外发光峰仍然不明显。说明 385 nm 处的发光与氧空位浓度直接相关, 但 Y 的加入使得 385 nm 的发光峰被淬灭。385 nm 的发光峰的激发谱图(PLE)说明其最佳激发波长为 230 nm 左右, 而 445 nm 发光的最佳激发波长为 243 nm 左右。但是 Lai L 等^[17]通过同步辐射方法测量的四方 ZrO_2 薄膜的发光峰最大波长处于 390 nm, 而大约在 420 nm 处有一个小的肩峰。同时发现 390 nm 的激发谱上有 2 个主要的峰, 分别位于 164 nm 和 242 nm 处。而单斜 ZrO_2 薄膜的发光峰最大波长处于 475 nm, 其相应激发谱峰值位于 235 nm。而四方+单斜相的 ZrO_2 薄膜的发光性质与四方相相似, 只是激发峰的相对强度有变化。Emeline A 等^[13]研究了 ZrO_2 纳米粉体和 ZrO_2 胶体浆的 PL 和 PLE 谱, 发现两者之间相差并不大, 但粒径对发光强度有一定影响。

对于多孔 ZrO_2 的发光性质也有相关的报道, 其中的发光中心归属也不外乎是 F-色心以及由色心缔合中心产生的发光。有趣的是, Chen H 等^[30]将他们制备的介孔 ZrO_2 位于 367.3 nm 附近的发光峰归属于样品中大量的表面 Zr-O-P 基团的光致发光, 作者课题组由于实验结果的差异, 对相关结果进行了仔细分析并充分认证, 认为 Chen 的归属可能并不适合于所有情况, 通过光谱对比和分峰拟合, 并分析 PL 谱的归属, 以位形坐

标图解释了多孔 ZrO_2 的发光性质机理, 如图 5 所示^[31]。在多孔 ZrO_2 中有大量的氧空位, 且这些氧空位处于各自分立的状态, 只有少量的相互结合形成了缔合中心, 这些 F-色心捕获 1 个负电子, 但仍带 1 个正电荷, 这其中的电子处于图 5 中的氧空位能级中, 且位于较高的分立能量位置, 因此发生辐射弛豫时产生的荧光能量稍高, 主要为蓝紫色光。在含 P 或其它杂质的多孔 ZrO_2 中虽然仍有大量的氧空位, 但其中的氧空位由于焙烧等处理导致的结构坍塌、颗粒粘结以及界面移动等原因相互聚合形成了缔合中心, 且再捕获 1 个电子形成了 $(\text{F}-\text{F})^+$ 发光峰, 由于缔合中心的正电荷较多, 对电子的束缚能较单一氧空位中心的高, 导致这一类电子的能量位置位于图 5 中的氧空位能级中较低的位置, 发生辐射弛豫时产生能量稍低的绿色主发光峰。

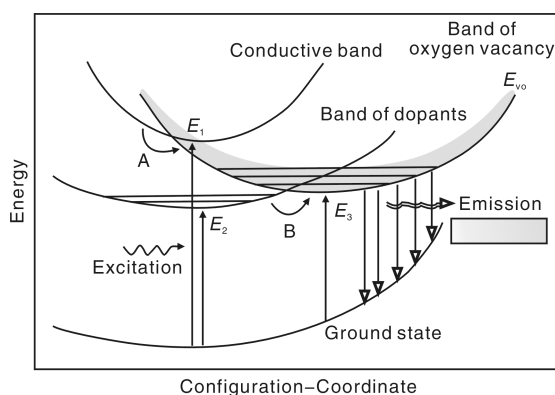


图 5 ZrO_2 及掺杂 ZrO_2 中的发光主要来源于氧空位形成的宽能级对电子的简并作用^[31]

Fig. 5 Photoluminescence from (doped) ZrO_2 should be originated from the electron merging of energy band constructed by oxygen vacancies

3.3 ZrO_2 作为发光离子基质

ZrO_2 的晶格振动的声子能量较低, 刘晃清等^[32]测得的声子能量小于 640 cm^{-1} , 而 Zhao X 等^[33]以从头计算的方法详细分析了不同晶型的声子能量数据, 立方结构的声子能量为 258 cm^{-1} , 四方晶相的声子能量不高于 437 cm^{-1} , 而单斜晶型的声子能量更高。与一般的氧化物相比, ZrO_2 声子能量更高, 说明其有作为发光基质的潜力。有人已利用 ZrO_2 的高折射率和可见光区的高透光性制备以 ZrO_2 为基质的发光材料, 其中最主要的是以 Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} 等稀土离子作为发光中心, 将其掺入到 ZrO_2 晶格中或晶格的间隙位置中^[34-37]。利用稀土离子的本征电子跃迁, 在一定的激发光源(一般是汞蒸气在电场下发出的紫外光, 其 99% 以上的能量集中在 $\lambda = 254 \text{ nm}$ 处紫外光)的照射

下, 稀土离子发生本征电子跃迁至激发态, 这一激发态在回到基态的过程中需要放出能量相应于激发态至基态的能量差的光子, 从而获得稳定波长的发光。在这一过程中, 发光中心的作用是作为光源的来源, 是关键因素之一, 而作为容纳发光中心的基质的性质也非常重要。

作为发光材料的基质, 一般要求是宽禁带的半导体或绝缘体; 不能与发光中心竞争吸收激发光子; 对发光中心有较强的分立作用, 即不能让发光中心有偏析、缔合等现象出现; 内部不能有很多缺陷, 否则会对发光有淬灭作用; 基质的电子能级结构尽量不与发光中心的能级发生交叉, 这样就不会出现发光颜色的转变和不稳定。作为宽禁带的 ZrO_2 的声子能量较低, 可为发光中心的稳定发光提供较好的场所^[34, 38]。除内部缺陷随制备方法有较大变化、在紫外光区有较强吸收外, 其它条件是基本符合以上要求的, 其中缺陷可采用制备成薄膜、热处理等方法消除影响, 故有人也以 ZrO_2 为基质制备了多种发光材料, 主要是光致发光材料^[39-42]。如 Hipolito M G 等^[43]制备了以 Tb^{3+} 为发光中心的 ZrO_2 基发光材料薄膜, 检测了产物的 PL 和阴极发光 (Cathodoluminescence, CL) 性质, 发现在 250 nm 的激发光源下可获得强烈的绿色 PL 荧光, 而在 $4 \sim 12 \text{ kV}$ 的加速电压下, 发射出的电子轰击所制备的薄膜也有明显的绿色 CL 荧光出现。Nakajima H 等^[35]制备的 Tb^{3+} 掺杂 YSZ 基粉体材料中, 在 376 nm 和 381 nm 光源的激发下却只有 ZrO_2 的本征发射峰, 即并没有属于 Tb^{3+} 的绿光出现, 说明在这一条件下获得的材料的发光中心的荧光被淬灭, 但文中并没有分析出现这一现象的原因。Assefa Z 等^[34]制备了以 Sm^{3+} 为发光中心的 ZrO_2 薄膜, 发现在 330 nm 的光源激发下, 薄膜样品在 77 K 和室温下均出现了 Sm^{3+} 离子的特征发光峰, 但是还在 505 nm 处有一半峰宽达 60 nm 的发光峰, 这一峰主要是来源于 ZrO_2 中的氧空位捕获的电子的跃迁产生的荧光。Bucella S 等人^[44]以 ZrO_2 为基质组装了 Eu^{3+} - 邻二氮杂菲配合物, 检测产物在 488 nm 的激发光源下可获得强烈的红光发光。 Er^{3+} 和 Dy^{3+} 离子是常见的上转换发光材料的中心离子。其他文献也报道了 Eu^{3+} 离子掺杂 ZrO_2 晶体、粉体、纳米晶中的红色荧光发光性质^[36-37]。Savoini B 等^[45]报道了 Er^{3+} 离子掺杂的 YSZ 单晶, 如果在近红外的 780 nm 和 801 nm (相应于 Er^{3+} 的 $4\text{I}9/2$ 能级与基态间的能量差) 的激发下, 可出现明显的绿色和红色上转换荧光发射, 究其来源是由于 Er^{3+} 离子的上转换效应促成了其 $4\text{S}3/2 \rightarrow 4\text{I}15/2$ 跃迁的绿光发射和 $4\text{F}9/2 \rightarrow 4\text{I}15/2$ 跃迁的

红光发射。Hsieh W C 等^[46]还观察到了 Er^{3+} 离子掺杂的 ZrO_2 在 90 °C 和 210 °C 下的热发光, 并认为这与所获材料中的氧空位和杂质 Ti^{4+} 离子有关。特别是 Gao 等在使用 ZrS_3 为原料焙烧后获得的含有痕量 Sm^{3+} 的单斜和四方 ZrO_2 纳米带中, 发现了位于 785 nm 的属于 Sm^{3+} 离子的发光峰, 他们认为如此少量的稀土离子仍能出现发光峰与 ZrO_2 基质的本征特性有关。

4 结 语

在电学性能方面, ZrO_2 的本征性质决定了其不可能在低于 500 °C 的温度下提供导电能力。因此在提高其导电浓度、超薄化与提高抗浸透能力等方向, 这一方面的技术研究和开发还有较大的空间。 ZrO_2 为基材料的电导率提升还可以通过材料结构的设计(薄膜、异质结)和尺寸的减小来实现, 而前者可能是较有实用价值的技术。

ZrO_2 的光学性质、结构与制备工艺有必然的联系, 对其光学性质的研究仍是一个具有挑战的课题, 在以下方面有较大研究空间: ①新型 ZrO_2 基发光材料的研制与发光机理分析; ②以 ZrO_2 基质进行敏化有关稀土离子, 并提供刚性的 ZrO_2 晶格还有待研究; ③如何减少以氧空位为代表的缺陷对 ZrO_2 基发光材料的光淬灭、消除晶格在形态转变过程中产生的体积松散和晶格失配对发光性能的影响是另一个重大的课题。

参考文献 References

- [1] Dash L K, Vast N, Baranek P, *et al.* Electronic Structure and Electron Energy-Loss Spectroscopy of ZrO_2 Zirconia [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70: 245 116.
- [2] French R H, Glass S J, Ohuchi F S, *et al.* Experimental and Theoretical Determination of the Electronic Structure and Optical Properties of Three Phases of ZrO_2 [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49 (8): 5 133 – 5 142.
- [3] Baidu Encyclopedia, Zirconia. [EB/OL]. (2013 – 08 – 29) [2013 – 09 – 26]. <http://baike.baidu.com/view/595299.htm>.
- [4] Jin L, Yu Q H, Rauf A, *et al.* Elastic, Electronic and Thermal Properties of YSZ from First Principles [J]. *Solid State Sci*, 2012, 14(1): 106 – 110.
- [5] Liu Q J, Liu Z T, Feng L P. Elasticity, Electronic Structure, Chemical Bonding and Optical Properties of Monoclinic ZrO_2 from First-Principles [J]. *Physica B-Condensed Matter*, 2011, 406 (3): 345 – 350.
- [6] Song Xiaolan (宋晓岚), Huang Xuehui (黄学辉). *Inorganic Materials Science Base* (无机材料科学基础) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [7] Colomer M T, Maczka M. Mixed Conductivity, Structural and Microstructural Characterization of Titania-Doped Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystalline/Titania-Doped Yttria Stabilized Zirconia Composite Anode Matrices [J]. *J Solid State Chem*, 2011, 184(2): 365 – 372.
- [8] Guo X. Can We Achieve Significantly Higher Ionic Conductivity in Nanostructured Zirconia? [J]. *Scripta Mater*, 2011, 65(2): 96 – 101.
- [9] Anselmi-Tamburini U, Maglia F, Chiodelli G, *et al.* Enhanced Low-Temperature Protonic Conductivity in Fully Dense Nanometric Cubic Zirconia [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89 (16): 163 116 – 163 116 – 3.
- [10] Ramamoorthy R, Sundararaman D, Ramasamy S. Ionic Conductivity Studies of Ultrafine-Grained Yttria Stabilized Zirconia Polymorphs [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 123(1 – 4): 271 – 278.
- [11] Wood D L, Nassau K. Refractive Index of Cubic Zirconia Stabilized with Yttria [J]. *Appl Opt*, 1982, 21 (16): 2 978 – 2 981.
- [12] Savoini B, Santiuste J E M, Gonzalez R. Optical Characterization of Pr^{3+} -Doped Yttria-Stabilized Zirconia Single Crystals [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56(10): 5 856 – 5 865.
- [13] Emeline A, Kataeva G V, Litke A S, *et al.* Spectroscopic and Photoluminescence Studies of a Wide Band Gap Insulating Material: Powdered and Colloidal ZrO_2 Sols [J]. *Langmuir*, 1998, 14: 5 011 – 5 022.
- [14] Liang J, Deng Z, Jiang X, *et al.* Photoluminescence of Tetragonal ZrO_2 Nanoparticles Synthesized by Microwave Irradiation [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41: 3 602 – 3 604.
- [15] Cao H, Qiu X, Luo B, *et al.* Synthesis and Room-Temperature Ultraviolet Photoluminescence Properties of Zirconia Nanowires [J]. *Adv Funct Mater*, 2004, 3(14): 243 – 246.
- [16] Petrik N G, Taylor D P, Orlando T M. Laser-Stimulated Luminescence of Yttria-Stabilized Cubic Zirconia Crystals [J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(9): 6 770 – 6 776.
- [17] Lai L J, Lu H C, Chen H K, *et al.* Photoluminescence of Zirconia Films with VUV Excitation [J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2005, 144 – 147: 865 – 868.
- [18] Lin C, Zhang C, Lin J. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO_2 Powders Prepared via the Pechini-Type Sol-Gel Process [J]. *J Phys Chem C*, 2007(111): 3 300 – 3 307.
- [19] Balakrishnan G, Thanigaiarul K, Sudhakar P, *et al.* Microstructural and Optical Properties of Nanocrystalline Undoped Zirconia Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition [J]. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, 2013, 110(2): 427 – 432.
- [20] Korkmaz S, Pat S, Ekem N, *et al.* Thermal Treatment Effect on the Optical Properties of ZrO_2 Thin Films Deposited by Thermionic Vacuum Arc [J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 1 930 – 1 933.

- [21] Joy K, Maneeshya L V, Thomas J K, *et al.* Effect of Sol Concentration on the Structural, Morphological, Optical and Photoluminescence Properties of Zirconia Thin Films[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(7): 2 683 – 2 688.
- [22] Goharshadi E K, Hadadian M. Effect of Calcination Temperature on Structural, Vibrational, Optical, and Rheological Properties of Zirconia Nanoparticles[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(3): 1 771 – 1 777.
- [23] Berlin I J, Anitha V S, Thomas P V, *et al.* Influence of Oxygen Atmosphere on the Photoluminescence Properties of Sol-Gel Derived ZrO_2 Thin Films[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, 64(2): 289 – 296.
- [24] Andrieux M, Ribot P, Gasqueres C, *et al.* Effect of the Oxygen Partial Pressure on the Toughness of Tetragonal Zirconia Thin Films for Optical Applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 263: 284 – 290.
- [25] Lakshmi J S, Berlin I J, Daniel G P, *et al.* Effect of Calcination Atmosphere on Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating Method[J]. *Physica B-Condensed Matter*, 2011, 406(15 – 16): 3 050 – 3 055.
- [26] Kumar M, Reddy G B. Effect of Sol-Age on the Surface and Optical Properties of Sol-Gel Derived Mesoporous Zirconia Thin Films[J]. *AIP Adv*, 2011, 1(2): 15 – 22.
- [27] Berlin I J, Lakshmi J S, Lekshmy S S, *et al.* Effect of Sol Temperature on the Structure, Morphology, Optical and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline Zirconia Thin Films[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2011, 58(3): 669 – 676.
- [28] Wang Z, Yang B, Fu Z, *et al.* UV-Blue Photoluminescence from ZrO_2 Nanopowders Prepared via Glycine Nitrate Process[J]. *Appl Phys A*, 2005, 81(4): 691 – 694.
- [29] Ito T, Maeda M, Nakamura K. Similarities in Photoluminescence in Hafnia and Zirconia Induced by Ultraviolet Photons[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97: 054 104.
- [30] Chen H R, Shi J L, Yan Y, *et al.* Violet-Blue Photoluminescent Properties of Mesoporous Zirconia Modified with Phosphoric Acid[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(15): 2 761 – 2 763.
- [31] Ouyang Jing(欧阳静), Song Xingling(宋幸玲), Lin Mingyue(林明跃), *et al.* 氧空位对多孔氧化锆光学性质的影响[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*(物理化学学报), 2011, 27(12): 2 900 – 2 906.
- [32] Liu Huangqing(刘晃清), Qin Guanshi(秦冠仕), Lin Haiyan(林海燕), *et al.* 二氧化锆纳米材料中三价铈离子的上转换发光[J]. *Chinese Journal of Rare Earths*(中国稀土学报), 2002, 20(S1): 266 – 269.
- [33] Zhao X, Vanderbilt D. Phonons and Lattice Dielectric Properties of Zirconia[J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(7): 075 105.
- [34] Assefa Z, Haire R G, Raison P E. Photoluminescence and Raman Studies of Sm^{3+} and Nd^{3+} Ions in Zirconia Matrices: Example of Energy Transfer and Host-Guest Interactions[J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2004, 60: 89 – 95.
- [35] Nakajima H, Mori T. Correlation between Y_2O_3 Concentration and Photoluminescence Excitation Spectra of Tb^{3+} Impurity in Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 [J]. *J Appl Phys*, 2005, 97: 023 503.
- [36] Ghosh P, Priolkar K R, Patra A. Understanding the Local Structures of Eu and Zr in Eu_2O_3 Doped and Coated ZrO_2 Nanocrystals by EXAFS Study[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(2): 571 – 578.
- [37] Ghosh P, Patra A. Role of Surface Coating in $\text{ZrO}_2/\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystals[J]. *Langmuir*, 2006, 22(14): 6 321 – 6 327.
- [38] Reisfeld R, Zelner M, Patra A. Fluorescence Study of Zirconia Films Doped by Eu, Tb and Sm and Their Comparison with Silica Films[J]. *J Alloys Compd*, 2000, 300 – 301: 147 – 151.
- [39] Zhao Z Y, Wang Y H. The Synthesis and Afterglow Luminescence Properties of a Novel Red Afterglow Phosphor: ZrO_2 : Sm^{3+} , Sn^{4+} [J]. *J Lumin*, 2012, 132(11): 2 842 – 2 846.
- [40] Soares M R N, Nico C, Oliveira D, *et al.* Red Light from ZrO_2 : Eu^{3+} Nanostructures[J]. *Mater Sci Eng B-Adv Funct Solid-State Mater*, 2012, 177(10): 712 – 716.
- [41] Gao Q X, Wang X F, Tao Y R, *et al.* Photoluminescence Properties of Zirconia Nanobelts with Trace Sm^{3+} Ions[J]. *Sci Adv Mater*, 2012, 4(2): 327 – 331.
- [42] Tang H, Liu Y S, Luo W Q, *et al.* Optical Spectroscopy of Eu^{3+} Ions in Tetragonal ZrO_2 Nanocrystals[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11(11): 9 445 – 9 450.
- [43] Hipolito M G, Martl Nez R, Fregoso O A, *et al.* Cathodoluminescent and Photoluminescent Properties of Terbium Doped ZrO_2 Films Prepared by Pneumatic Spray Pyrolysis Technique[J]. *J Lumin*, 2001, 93: 9 – 15.
- [44] Bucella S, Riello P, Scremin B F, *et al.* Synthesis and Luminescence Properties of ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ Composites Incorporating Eu(III)-Phenanthroline Complex Prepared by a Catalyst-Free Sol-Gel Process[J]. *Opt Mater*, 2004, 27: 249 – 255.
- [45] Savoini B, Caceres D, Vergara I, *et al.* Radiation Damage in Neutron-Irradiated Yttria-Stabilized-Zirconia Single Crystals[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 277(2 – 3): 199 – 203.
- [46] Hsieh W C, Su C S. UV Induced Thermoluminescence in ZrO_2 Doped by Er_2O_3 [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1994, 27(8): 1 763 – 1 768.