

未掺杂和掺铬、铪 $ZrO_2-Y_2O_3$ 晶体的光谱性质

刘建成* 胡百柳* 张道标*

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 吉林, 长春, 130022)

摘要——研究了未掺杂及掺铬和铪 $ZrO_2-Y_2O_3$ (88:12 mol%) 晶体室温下的吸收和发光光谱。未掺杂晶体吸收和发光带是由色心引起, ^{60}Co γ 射线辐照前后其电子顺磁共振证实单电荷 $(Y_{Zr}, V_O)'$ 络合在点阵中存在。掺杂晶体的吸收、激发和发光光谱带相应于各自 Cr^{3+} 和 Er^{3+} 离子能级跃迁。使用 $3d^3$ 电子久期方程计算 $3Cr^{3+}$ 在立方场下库仑相互作用参数 B 、 C 和内晶格场参数 D_q 。

关键词——掺杂氧化锆, 吸收光谱, 激发光谱, 发光光谱, 电子顺磁共振。

1. 引 言

氧化钇稳定立方氧化锆单晶 ($ZrO_2-Y_2O_3$ (YSZ)) 具有折射率高、色散强、硬度高和物化性能稳定等特点, 堪称人造宝石之冠。它在高温结构材料、高温和常温光学元件、氧敏元件、激光基质等方面都有应用。尽管目前已大量生产氧化锆单晶, 但对它的吸收、发光、顺磁等方面基础研究工作还比较少。这种晶体的主要特征是用钇来稳定室温立方相, 由于 Y^{3+} 取代了 Zr^{4+} , 产生高浓度的氧空位, 空位以三种络合形式存在于点阵里, 即中性 $(2Y_{Zr}, V_O)^*$ 、单电荷 $(Y_{Zr}, V_O)'$ 和氧空位 V_O , 它们相对浓度可达 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。作为电子捕获位, 这些缺陷导致 YSZ 的光学特性。本工作在原有基础上测量了 γ 射线辐照前后 YSZ、YSZ:Cr 和 YSZ:Er 的吸收、激发和发光光谱, 分析了 Cr^{3+} 和 Er^{3+} 离子的电子结构及吸收和发光光谱的能级, 讨论了未掺杂 YSZ 发射光谱并与文献[1]、[2]进行了比较, 为证实 YSZ 的缺陷结构进行了电子顺磁共振 ESR 测量。

2. 实 验

ZrO_2 有三种变体, 在 $2300 \sim 2750^\circ\text{C}$ 时为立方晶型 ($Fm\ 3\ m$), $2300 \sim 1100^\circ\text{C}$ 时为四方晶型 ($P_4/m\ mm_0$), 低于 1100°C 时单斜晶型 (P_2_1/a), 生长成的高温型晶体在冷却到室温的过程中经过二次相变, 产生体积变化, 结构应力增大, 并导致晶体破裂。要在室温下保持高

本文 1989 年 5 月 30 日收到, 修改稿 1989 年 10 月 6 日收到。

* 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 200050。

温相必须在 ZrO_2 中加入稳定剂, 常用的稳定剂有 Y_2O_3 、 CaO 和 MgO 等. 本文采用的 ZrO_2 - Y_2O_3 (88:12 mol%)、掺 1 wt% Cr_2O_3 和掺 ~ 0.5 wt.% Er_2O_3 单晶样品是用通常的冷坩埚壳熔法生长的. 得到的无色 YSZ、墨绿色 YSZ:Cr 和淡红色 YSZ:Er 三种透明立方氧化锆晶体; 经切片、抛光后用于光谱测试. 为了研究晶体的辐照变化以及辐照对晶体点缺陷的影响, 使用剂量为 2×10^7 rad 的 ^{60}Co γ 射线照射晶体. 吸收光谱用美国 UV-5270 型分光光度计测量, 其波长范围是 300~800 nm 和 800~2500 nm. 激发和发光光谱用日本 HITACHI 65-60 荧光光谱仪测量, 用 150 W Xe 灯激发. 掺 Er^{3+} 晶体 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁荧光光谱用上海光机所光谱仪测量、Xe 灯激发、 $CuSO_4$ 滤波, 按不同波长范围分别用光电倍增管或 PbS 探测器接收. 电子顺磁共振实验用日本 JEOL JES-FE3AX ESR 光谱仪在 X 波段进行, 得到 γ 辐照前后 YSZ 晶体粉末的 ESR 图谱. 实验条件为: 频率 9.433 GHz, 功率 2 mW, 磁场范围 0.3500 ± 0.2500 T, 扫描时间 8 min, 调节幅度 100 kHz $\times 0.0005$ T, 放大倍数 5×10^3 , 响应时间 0.3 min.

3. 未掺杂 YSZ 晶体

图 1 是空气中生长并经 γ 辐照的未掺杂 ZrO_2 - Y_2O_3 (88:12) 晶体的室温吸收光谱. 空气

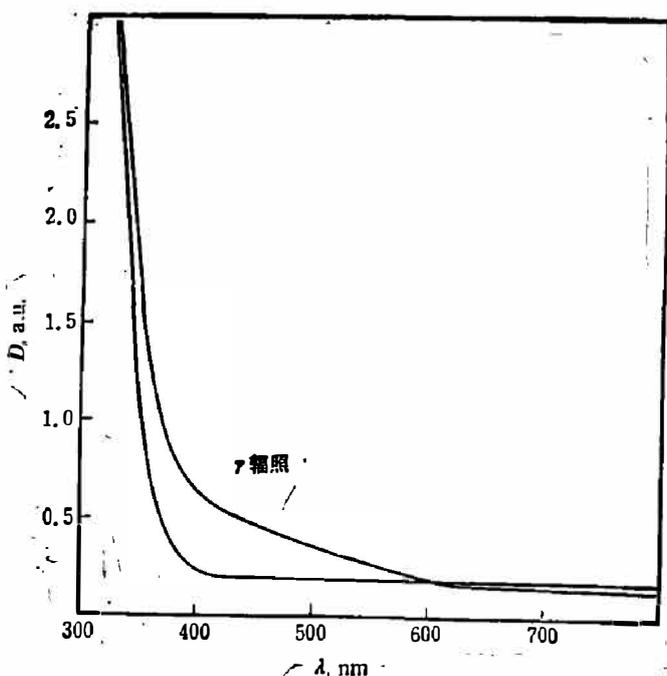


图 1 空气中生长并经 γ 辐照后的 YSZ 晶体 ($d=2.4$ mm) 的吸收光谱^[6]

Fig. 1 Absorption spectra of the YSZ single crystal with $d=2.4$ mm γ -irradiated grown in air.

中生长的未掺杂 YSZ 晶体在可见光波段没有吸收, 小于 325 nm 时完全吸收, 即仅有一个约 325 nm 的非结构吸收边. 晶体经 γ 辐照后, 由无色变成淡茶色, 在 700~325 nm 范围 nm 都有吸收, 并随波长减小而增加, 小于 325 nm 完全吸收. 图 2 左边为 250 nm 激发的 YSZ 发光光谱, 在 400~600 nm 范围内有宽的发光带, 由 480 nm 和 570 nm 两个发光峰组成. 该宽发射带与 Kunz^[2] 等人用 308 nm 激光得到的最大值在 568 nm、半宽为 0.49 eV 的宽发射带相似. 但他们没有观察到任何结构, 是非结构发射带. Shoab 指出^[3] YSZ 单晶的 3 个热释发光峰 A、B、C 的光谱组成主要都归为 568 nm, 其中 B、C 峰观察到另一个锐峰 488 nm, A 峰还有 420 nm 和 512 nm 宽带. A 峰对应中性络合 $(2 Y_{Zr}, V_o)^*$, 两个 Y^{3+} 取代两个 Zr^{4+} , 为达到电荷平衡, 必须有一个氧空位; B 峰对应于单电荷络合 $(Y_{Zr}, V_o)'$; C 峰对应氧空位, 我们测得的 480 和 570 nm 两个发光峰可能和热释光峰 B、C 的发射峰 488 和 568 nm 对应. 总之, 这些吸收和发光特征是由 YSZ 中氧空位的电子跃迁造成的.

为了证实 YSZ 的缺陷结构,以频率为 9.435 GHz 的微波辐射对 γ 辐照前后的 YSZ 晶体粉末进行了电子顺磁共振 ESR 实验 (参见图 3, 4), 晶体粉末样品的 ESR 信号是不同取向单晶信号的叠加. 对辐照前的 YSZ 样品, 观察到 $g=1.997$ 、共振磁场为 0.3375 T 的峰. 这与卤化物中的 F 心很相似, 一般卤化物 F 心的 g 值为 1.987~2.0029, 线宽为 5 mT. 辐照后的 YSZ 样品的 ESR 信号明显增强, 其分辨率也提高, 出现 g 值为 2.003(0.3364 T)、1.967(0.3426 T) 和 1.948(0.3459 T) 3 个峰. 辐照前后 YSZ 的电子顺磁共振信号可用单电荷 (Y_{Zr}, V_O)' 缺陷来解释. γ 射线辐照后, 这类缺陷增加, 所以 ESR 信号加强. 另外, $g \approx 2.175$ (0.3100 T) 和 $g = 4.213$ (0.1600 T) 两个峰可能是 YSZ 的过渡金属杂质 (如 Fe^{3+}) 产生的, 由于这些峰与 YSZ 缺陷无关, 我们没有深入研究. Thorp 等^[3] 曾研究了 YSZ 和通电流着黑 YSZ 单晶的电子顺磁共振. 通电前后的 YSZ 单晶均有 $g_{\parallel}=2.003$ 、 $g_{\perp}=1.880$ (对于 [111] 对称轴) 的 ESR 信号, 这是由于着黑晶体和未着黑晶体均有自由自旋. 这与我们结果较一致, 都证实单电荷 (Y_{Zr}, V_O)' 缺陷存在.

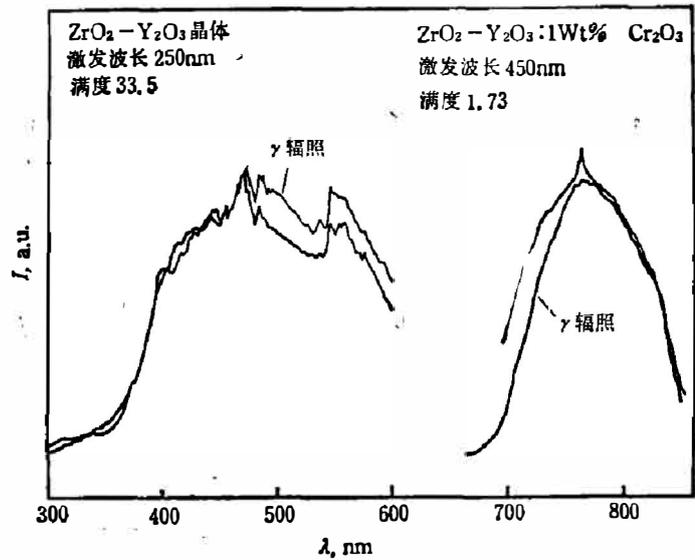


图 2 空气中生长和 γ 辐照后 YSZ 和 YSZ:Cr 晶体室温发光光谱

Fig. 2 Photoluminescence spectra of YSZ and YSZ:Cr grown in air and γ -irradiated at RT.

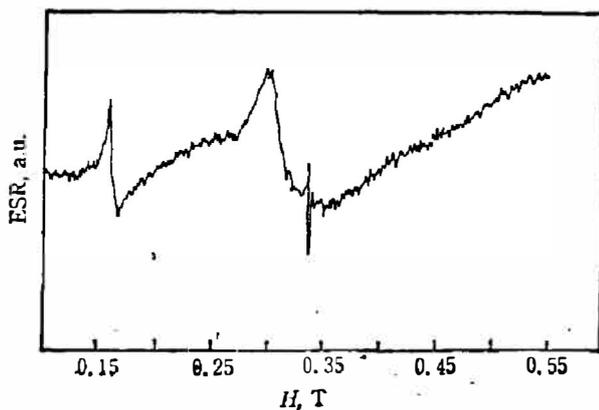


图 3 $ZrO_2-Y_2O_3$ (88:12) 晶体粉末在室温和 9.435 GHz 下的 ESR 谱

Fig. 3 ESR spectrum arising from $ZrO_2-Y_2O_3$ (88:12) crystal powder at RT and 9.435 GHz.

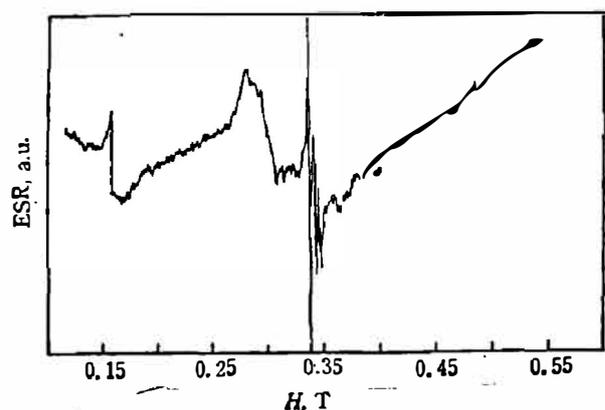


图 4 γ 辐射后 $ZrO_2-Y_2O_3$ (88:12) 晶体粉末在室温和 9.433 GHz 下的 ESR 谱

Fig. 4 ESR spectrum arising from $ZrO_2-Y_2O_3$ (88:12) crystal powder after γ -irradiation at RT and 9.433 GHz.

4. YSZ:Cr 晶体

图 5 为掺杂 (1 wt. % Cr₂O₃) YSZ:Cr 晶体室温下吸收光谱, 由图可知除了未掺杂的 YSZ 吸收边外, 还有 Cr³⁺ 离子特性跃迁带. 这一跃迁带由两个宽带组成: 一个是 400~500 nm 的有一个大吸收峰, 峰值在 450 nm; 另一个宽带吸收是峰值在 643 和 660 nm 的两个宽带叠加.

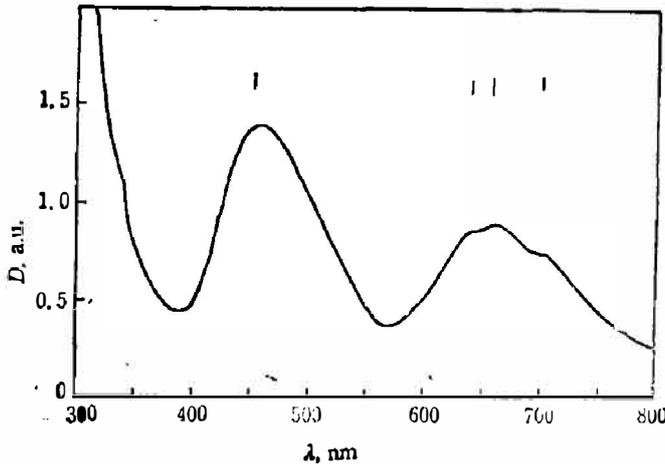


图 5 空气中生长 YSZ:Cr 晶体 ($d=2.4$ mm) 的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of the YSZ:Cr single crystal with $d=2.4$ mm grown in air^[6].

立方氧化锆为面心立方 CaF₂ 结构, Zr⁴⁺ 离子占据 Ca²⁺ 位置, O²⁻ 离子占据 F⁻ 位置, 晶体中 Zr⁴⁺、O²⁻ 被固定在 8/4 配位上. 掺杂 Cr³⁺ 离子半径是 0.063 nm, 电负性是 1.6; 而 Zr⁴⁺ 离子半径是 0.079 nm, 电负性是 1.5. 因此, 认为 Cr³⁺ 置换了 Zr⁴⁺, 处于 O²⁻ 的立方场静电环境. Cr³⁺ 的外层电子排布是 3d³, 自由离子的基态谱项是 ⁴F. 在立方场作用下, 各谱项发生分裂, 基态 ⁴F 项分裂出 ⁴A₂、⁴T₂、⁴T₁, 二重态 ²G 分裂产生 ²E、²T₁、²T₂ 项. 根据吸收光谱, 拟定 643 nm 吸收带是基态 ⁴A₂ 到 ⁴T₂ 的跃迁, 450 nm 是 ⁴A₂ 到 ⁴T₁ 跃迁. ⁴A₂ 到 ²E 跃迁被假定为 700 nm 小峰. 由 3d³ 电子在立方场下能量久期方程^[4] 计算内晶格场参数 D_q 和库仑相互作用参数 B 、 C . 表 1 列出 Cr³⁺ 离子在 YSZ 中的电子能级, 其中 $\Delta=10 D_q$.

表 1 YSZ:Cr 中 Cr³⁺ 能级

Table 1 The energy levels of Cr³⁺ in YSZ:Cr

谱项	峰值 (nm)		E/B	$B, C, D_q(\text{cm}^{-1}), \Delta/B$
	$\lambda(\text{nm})$	$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$		
² E	700	14286	20.9	$B=684$
² T ₁	660	15151	22.1	$C=3078$
⁴ T ₂	643	15552	22.7	$D_q=1555$
⁴ T ₁	450	22222	32.5	$\Delta/B=22.7$

参照 YSZ:Cr 吸收光谱, 用 450 nm 激发得到 700~830 nm 宽带发光谱, 但发光强度较未掺 YSZ 的 400~600 nm 发光弱的多. 测得前者相对强度的满度为 1.73, 后者满度为 33.5. 700~830 nm 宽带是 ⁴T₂ → ⁴A₂ 发射, 该宽带中有 761 nm 的小尖锐峰, 但经 γ 射线辐照后, 观察不到这一小峰 (参看图 2 右边).

5. YSZ:Er 晶体

掺杂 YSZ 晶体的吸收和发光可用色心及掺杂材料间的能级跃迁来解释. 图 6 为

YSZ:Er 在室温下 300~800 nm 和 800~2500 nm 范围的吸收光谱。接近 325 nm 部分已被全部吸收,在 325~400 nm 有一宽的吸收带,带中有一个尖锐的吸收峰,该峰对应于氧空位吸收尾和 Er^{3+} 离子 LS 项的跃迁。其它的吸收峰均为 Er^{3+} 离子 LS 项跃迁。通过其它化合物(如 $YAlO_3:Er$ 晶体)中 Er^{3+} 光谱及 Er^{3+} 离子 4f 能级机制指定这些谱线,可看到这些线的半宽比较大。由发光谱测得 545 nm 发光峰,通过监测 545 nm 发光,测量 YSZ:Er 的激发光谱,得到的谱线与吸收谱一致(参见表 2),这些谱线是 Er^{3+} 离子基态与相应能级之间的跃迁。

激发谱中的 376 nm ($^4G_{11/2}$) 和 516 nm ($^2H_{11/2}$) 是强发射;可作为光致发光的激发波

表 2 YSZ:Er 中的 Er^{3+} 室温吸收和激发谱线

Table 2 Room temperature absorption and excitation lines of Er^{3+} in YSZ.

级能	吸 收 线		激 发 线	
	波 长 (nm)	能级位置 (cm^{-1})	波 长 (nm)	能级位置 (cm^{-1})
$^2G_{7/2}$	358	27932	357	28011
			360	27777
			363	27548
$^4G_{11/2}$	373	26809	375	26666
$^2G_{9/2}$	404	24752	406	24630
$^4F_{3/2}$	437	22883	441	22675
$^4F_{5/2}$	446	22421	450	22222
$^4F_{7/2}$	484	20661	488	20491
$^2H_{11/2}$	514	19455	516	19379
			523	19120
$^4S_{3/2}$	540	18518		
$^4F_{9/2}$	644	15527		
			651	15360
$^4I_{11/2}$	942	10615		
$^4I_{13/2}$	1434	6975		
			1486	6729
			1516	6596
			1556	6426

表 3 Xe 灯中不同波长激发 YSZ:Er 中 Er^{3+} 的发光线

Table 3 Luminescence lines of Er^{3+} in YSZ:Er under Xe lamp excitation with different wavelengths.

$\lambda_{exc}(nm)$	376		516		
$\hbar\nu_{exc}(cm^{-1})$	26595		19379		
跃迁	$\lambda_{lum}(nm)$	$\hbar\nu_{lum}(cm^{-1})$	跃迁	$\lambda_{lum}(nm)$	$\hbar\nu_{lum}(cm^{-1})$
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	544	18382	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	652	15337
$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	559	17889		675	14814
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	518	19305			
	525	19047			

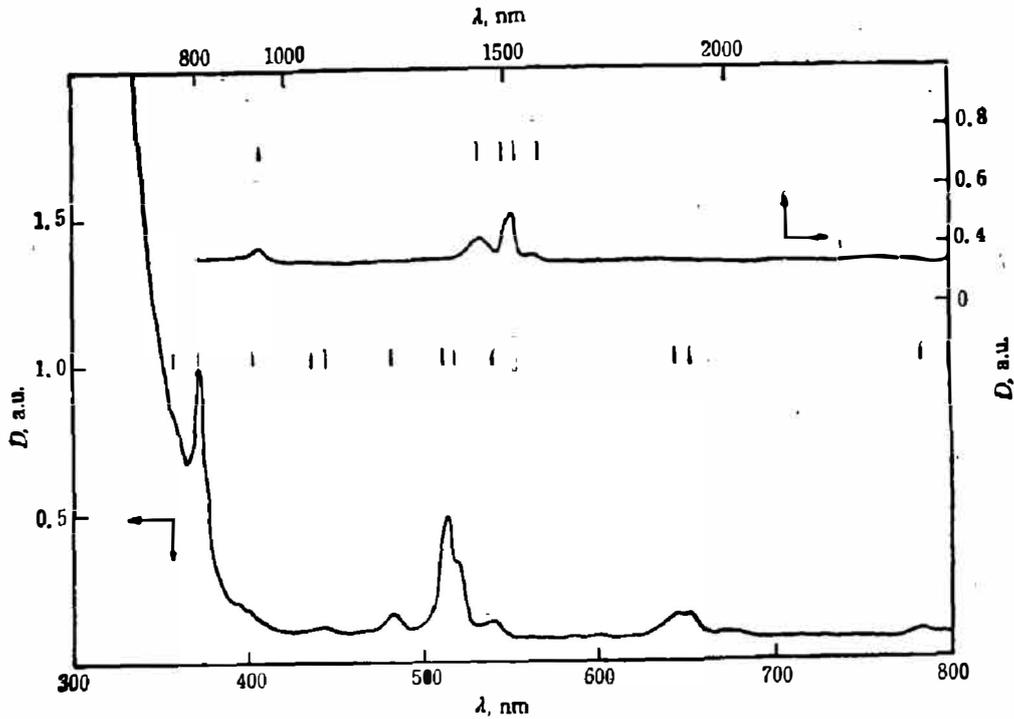


图 6 空气中生长 YSZ:Er 晶体的吸收光谱

Fig. 6 Absorption spectra of the YSZ:Er crystal grown in air.

长. 用 375 nm 和 516 nm 激发只能得到 Er^{3+} 离子发光, 因 376 nm 已在色心吸收 (325 nm) 的长波边, 不可能为色心发光. 图 7 为 YSZ:Er 晶体室温下的激发和发光光谱. 用 376 nm 激发得到 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (544 nm) 和 $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (559 nm) 的强发光峰, 满度为 518. 用 516 nm 激发得到 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (518 nm, 525 nm) 弱发光峰, 其满度仅为 2.27, 它的发光峰为 652 nm 和 675 nm. 另外, 还有 780~840 nm 的小发光峰, 图 7 中曲线 4 是放大的小峰, 满度仅为 0.134. 表 3 列出用不同波长氙灯激发 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ~0.5 wt.%

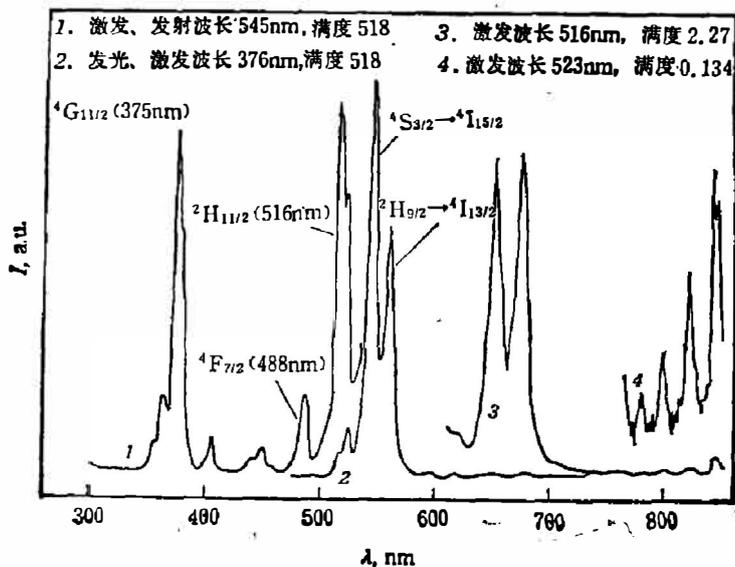


图 7 YSZ:Er 晶体室温下的激发和发光光谱

Fig. 7 Room temperature excitation and luminescence spectra of YSZ:Er crystal.

Er 的 Er^{3+} 离子发光线。

国外曾研究过掺 Nd 的 XSZ 晶体的离子光谱和受激发射特性, 晶体长度为 24~32mm, 直径为 3~6 mm, 在椭圆腔内用 X_e 灯泵浦得到 $\lambda_{SE}=1.0609 \mu m$ 受激发射, 其激发阈值为 7~20 J^[5]。本工作测得 YSZ:Er 晶体室温下 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的荧光光谱, 该跃迁的荧光谱线由 1535、1577 和 1588 nm 峰组成。

参 考 文 献

- [1] Shoaib K. A. et al., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **40** (1977), 605.
- [2] Kunz M. et al., *Journal of Luminescence*, **37** (1987), 123~131.
- [3] Thorp J. S. et al., *Journal of Materials Science*, **7** (1972), 729~734.
- [4] Tanabe Y. and Sugano. S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9** (1954), 753.
- [5] Aleksandrov V. I. et al., *Dokl. AN. SSSR*, **199** (1971); **1282**, 211 (1973), 567.
- [6] 刘建成、张道标, *无机材料学报*, **2** (1987), 4: 297.

SPECTRAL PROPERTIES OF $ZrO_2-Y_2O_3$ CRYSTALS UNDOPED AND DOPED WITH CHROMIUM AND ERBIUM

LIU JIANCHENG*, HU BAILIU*, ZHANG DAOBIAO*

(Open Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied
Chemistry, Academia Sinica, 130022, Changchun, Jilin, China)

ABSTRACT

The absorption and luminescence spectra at room temperature of $ZrO_2-Y_2O_3$ (88:12 mole%) (YSZ) crystals undoped and doped with chromium and erbium are investigated. Absorption and luminescence bands of undoped YSZ crystals are due to color centers. Electron spin resonance of YSZ before and after irradiation by ^{60}Co γ -ray confirms the existence of single-charged $(Y_{Zr}, V_O)'$ in lattice. The absorption, excitation and luminescence spectral bands of the doped YSZ correspond to the well-known transitions of the Cr^{3+} and Er^{3+} ions, respectively. The parameters of Coulomb interaction B and C and the parameter of the internal crystal field, D_q , for Cr^{3+} under cubic field are calculated using the secular equation of $3d^3$ electrons.

* Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, 200050, Shanghai, China.