

无机晶体中 Zr^{4+} 电荷迁移能与基质平均能隙关系

孙 强 师进生*

(青岛农业大学化学与药学院, 青岛 266109)

关键词: 电荷迁移能; 化学键; 能隙

中图分类号: O433.4; O641.13

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1873-04

Relation between Zr^{4+} Charge Transfer Energy and Average Energy Gap of Host in Inorganic Compounds

SUN Qiang SHI Jin-Sheng*

(Institute of Chemistry and Pharmacy, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109)

Abstract: The average energy gap E_g of the chemical bond is calculated in 11 zirconium compounds based on the dielectric theory of chemical bond for complex structure crystals. The correlation between E_g and charge transfer energy E_{CT} of $\text{O}^{2-}\text{-Zr}^{4+}$ is established and discussed. The results show that the CT energy increases linearly with increasing of the average energy gap E_g . The linear empirical formula is obtained. The calculated results is in good agreement with the experimental values, the maximal error is 0.081 eV, and the relative deviation is only 1.25%. The trend of charge transfer energy in different host is well illustrated in this work and a new approach for assigning and predicting the position of charge transfer band is established.

Key words: charge transfer energy; chemical bond; energy gap; Zr

电荷迁移跃迁是指电子在配体的低能轨道受激发进入金属离子的高能轨道发生的跃迁^[1]。其光谱位置较高,一般位于真空紫外(VUV)区域,可以有效地吸收 200 nm 左右的激发能量,因此,对真空紫外发光材料起着非常重要的作用^[2]。由于在 PDP(Plasma Display Panel, 等离子显示器)和 X 射线发光粉上的重要应用,近年来以锆类化合物为基质掺杂稀土离子发光粉的 VUV 光谱特性引起了人们浓厚的研究兴趣^[3-10]。而 $\text{O}^{2-}\text{-Zr}^{4+}$ 的电荷迁移带是这类发光粉真空紫外光谱的一部分,但在不同的基质中, $\text{O}^{2-}\text{-Zr}^{4+}$ 的电荷迁移带(CTB)位置变化较大。一方面这给科学指认谱图带来了困难;另一方面也为选择合适的基质,有效利用 VUV 能量,提高材料的发光效率带

来了不便。

对于稀土离子的 CTB 人们已进行了大量的定性定量的理论研究工作^[11-21]。Dorenbos^[15]收集整理了三价稀土离子的电荷迁移能 E_{CT} 的数据,研究了不同稀土离子在同一种基质中的电荷迁移能,给出了一个同价带和导带相关的三参数模型。只要知道了 Eu^{3+} 在基质中的 E_{CT} ,应用该模型就可以预测出其它稀土离子在该基质中的 E_{CT} 。Li 等^[18,21]应用复杂晶体化学键介电理论研究了 Eu^{3+} , Yb^{3+} 和 Sm^{3+} 的 E_{CT} 同基质微观化学键参数的关系。研究结果表明,这三种稀土离子的 E_{CT} 同基质微观化学键参数综合得到的环境因子呈指数关系, E_{CT} 随着基质环境因子增加而减小,并给出了相应的经验公式。文献^[19]从能隙的角度

收稿日期:2009-05-11。收修改稿日期:2009-08-24。

*通讯联系人。E-mail: jsshiqn@yahoo.cn

第一作者: 孙 强, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 发光材料。

研究发现, Eu^{3+} 的电荷迁移能同基质平均能隙呈线性关系, 能量随基质平均能隙的增加而增加。上述作者的研究成果很好地解释了镧系离子的电荷迁移能同基质的关系, 但处于 VUV 高能光谱范围内 O^{2-} - Zr^{4+} 的电荷迁移能同基质关系的研究并未见文献报道。显然, 如果找出二者之间的定量关系, 不仅可以准确地进行谱图的指认, 同时也为选取合适的基质制备高效的发光粉提供了强有力的理论工具。本文从基质晶体的微观参数出发, 对 O^{2-} - Zr^{4+} 的电荷迁移能与基质的关系进行了研究, 为高能光谱同基质关系的定量研究提供了一种有效的理论方法。

1 理论方法

复杂晶体化学键介电理论是在 Phillips^[22] 和 Van Vechten^[23] 的介电理论及 Levine^[24] 的键电荷模型基础上, 为了解决复杂晶体的化学键问题, 由张思远^[25] 建立的。应用这一理论, 首先要将复杂晶体分子式分解为二元键子式, 如复杂晶体 $\text{A}_a\text{B}_b\text{D}_d\text{G}_g$ (晶体分子式), 其键子式可以通过下式求得:

$$\frac{N_{(B-A)}a}{N_{CA}}A \frac{N_{(A-B)}b}{N_{CB}}B \quad (1)$$

其中, A、B、D 和 G 表示不同元素或同一元素的不同对称性格位, a 、 b 、 d 和 g 表示相应元素的个数, N_{CA} 、 N_{CB} 分别代表 A、B 离子的配位数, $N_{(B-A)}$ 表示 A 离子配体中 B 离子的个数。晶体分子式可以写成上述键子式的加和形式, 并称这种等式关系为键子式方程, 它反映了晶体总的性质和各键性质之间的关系。

若已知晶体的键子式和离子呈现的化合价, 每个离子的有效电荷可通过下式求得:

$$(Z_A^\mu)^* = Z_A^\mu q_A \quad (2)$$

Z_A^μ 是 A 离子的价电子数, q_A 是 A 离子的一个价电子的有效电荷。 μ 键上的有效价电子数、有效价电子密度和键体积分别为:

$$(n_e^\mu)^* = (Z_A^\mu)^* / N_{CA}^\mu + (Z_B^\mu)^* / N_{CB}^\mu \quad (3)$$

$$(N_e^\mu)^* = (n_e^\mu)^* / v_b^\mu \quad (4)$$

$$v_b^\mu = (d^\mu)^3 / \sum_v (d^\mu)^3 N_b^\nu \quad (5)$$

其中 d^μ 为键长, N_b^ν 是 ν 类化学键的键密度, 可由晶体的结构数据求得。对于多键的复杂晶体, 总的电极化率 χ 可表示为:

$$\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \sum_\mu F^\mu \chi^\mu = \sum_\mu N_b^\mu \chi_b^\mu \quad (6)$$

其中, ε 是晶体总的介电常数, 可通过晶体的折射率 n 得到, $\varepsilon = n^2$, χ^μ 为晶体中 μ 类键总的电极化率, F^μ 是 μ 类键的比例系数, χ_b^ν 是一个单一 μ 键的电极化率, N_b^μ 是 μ 键的键密度。根据 PV 理论^[22,23], 任一键的电极化率 χ^μ 可表示为下面关系:

$$\chi^\mu = \varepsilon^\mu - 1 = \frac{(\hbar \Omega_p^\mu)^2}{4\pi (E_g^\mu)^2} \quad (7)$$

式中, ε^μ 是 μ 键的介电常数, Ω_p^μ 是等离子频率, E_g^μ 是成键轨道和反键轨道的能量间隙。可分成同极能隙 E_h^μ 和异极能隙 C^μ 两部分:

$$(E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2 \quad (8)$$

$$\text{其中 } E_h^\mu = 39.74 / (d^\mu)^{2.48} \quad (9)$$

$$C^\mu = 14.4b^\mu \exp(-k_s^\mu r_0^\mu) [(Z_A^\mu)^* - \beta(Z_B^\mu)^*] / r_0^\mu \quad (10)$$

式中, b^μ 是校正因子, $r_0^\mu = d^\mu / 2$, β 是键子式中 A 和 B 原子比率, $\exp(-k_s^\mu r_0^\mu)$ 为 Thomas-Fermi 屏蔽因子, 且

$$k_s^\mu = \left(\frac{4k_F^\mu}{\pi a_B} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$k_F^\mu = [3\pi^2 (N_e^\mu)^*]^{1/3} \quad (12)$$

其中 a_B 为 Bohr 半径。

如果晶体的结构和折射率 n 知道, 能量间隙 E_g^μ 就可通过上述方程求出。然后考虑能带的权重, 平均能隙可以表示为:

$$\bar{E}_g = \frac{\sum_\nu (N^\nu \times E_g^\nu)}{\sum_\nu N^\nu} \quad (13)$$

这里以 CaZrO_3 为例。在 CaZrO_3 详细的原子坐标参数^[26] 的基础上, 我们可以计算出 Ca-O(1)、Ca-O(2)、Zr-O(1) 和 Zr-O(2) 的键长及 Ca、Zr、O(1) 和 O(2) 离子的配位数, 配位数分别为 6、6、4 和 4。按照上面的方法, CaZrO_3 的键子式方程可以表示为:

$$\text{CaZrO}_3 = \text{CaZrO(1)O(2)}_2 =$$

$$\text{Ca}_{1/3}\text{O(1)}_{1/2} + \text{Ca}_{2/3}\text{O(2)} + \text{Zr}_{1/3}\text{O(1)}_{1/2} + \text{Zr}_{2/3}\text{O(2)}$$

其中, Ca 和 Zr 的电荷等于它们的价电荷, 分别为 2+ 和 4+。因此, 根据键子式电荷平衡关系可以得出每一个阴离子的电荷, Ca-O(1) 键中 O(1) 离子的电荷为 1.333, Zr-O(1) 键中 O(1) 离子的电荷为 2.667, Ca-

$\text{O}(2)$ 键中 $\text{O}(2)$ 离子的电荷为 1.333, $\text{Zr-O}(2)$ 键中 $\text{O}(2)$ 离子的电荷为 2.667, 将已知的 CaZrO_3 折射率 $n=2.2$ 代入方程(6), 则, $\text{Zr-O}(1)$ 键与 $\text{Zr-O}(2)$ 键的能量间隙 E_g^v 就可以通过上述方程求出, 分别为 15.807 6 和 15.828 7。因此, 就可以得到 CaZrO_3 的平均能隙 $\bar{E}_g$:

$$\bar{E}_g = \frac{15.8076 \times 2 + 15.8287 \times 4}{2+4} = 15.8217$$

2 结果与讨论

应用复杂晶体化学键介电理论, 我们计算了 11 种锆类化合物的微观化学键参数与平均能隙, 结果列于表 1。

对不同晶体中的 Zr^{4+} 的电荷迁移能 E_{CT} 同基质

平均能隙 $\bar{E}_g$ 作图(图 1), 可以发现二者呈很好的线性关系:

$$E_{\text{CT}} = 5.755 + 0.05 \times \bar{E}_g \quad (14)$$

并且, E_{CT} 随着基质 $\bar{E}_g$ 的增大而增大。应用方程(14)我们得出了 Zr^{4+} 电荷迁移能的计算值 $E_{\text{CT,cal}}$, 结果列在表 1 中。将实验值同计算值对比, 发现最大的偏差来自 $m\text{-ZrO}_2$, 计算值较实验值小 0.081 eV, 偏差率仅为 1.25%。通常 Eu^{3+} 的电荷迁移能实验误差可达 0.2 eV^[17], 而 Zr^{4+} 的电荷迁移能处于能量更高的范围, 实验误差会更大; 表 1 最后一列为计算值同实验数据的偏差率, 可以看到多数化合物的偏差率在 1% 以内。因此可以认为计算值同实验值是十分吻合的, 也反映出从微观参数的角度考察电荷迁移能同基质的关系是十分有效的。

表 1 平均能隙与化合物中电荷迁移能的实验数据和计算值

Table 1 Average energy gap and charge transfer energies data in compounds from experimental and calculated results

Crystals	n	$\bar{E}_g$ / eV	$E_{\text{CT,exp}}$ / eV	$E_{\text{CT,cal}}$ / eV	$\Delta_{\text{error}}/\%$
BaZrO_3	2.20	14.2890	6.391 ^a	6.469	-1.22
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2.30*	13.5018	6.358 ^a	6.430	-1.13
$m\text{-ZrO}_2$	2.19	13.2780	6.500 ^b	6.419	1.25
CaZrO_3	2.20	15.8217	6.526 ^a	6.546	-0.31
$\text{BaZr(BO}_3)_2$	1.78*	18.2249	6.630 ^c	6.666	-0.54
$\text{LiZr}_3(\text{PO}_4)_3$	1.58*	18.7329	6.738 ^d	6.692	0.68
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	1.61*	18.4080	6.738 ^d	6.675	0.93
$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$	1.65	18.8938	6.775 ^d	6.700	1.11
$\text{Ca}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	1.74	21.5454	6.775 ^e	6.832	-0.84
$\text{SrZrSi}_2\text{O}_7$	1.73*	21.3175	6.888 ^e	6.821	0.97
$\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$	1.63	32.9096	7.380 ^e	7.400	-0.27

n : the index of refraction; *: estimated values. $\Delta_{\text{error}} = (E_{\text{CT,exp}} - E_{\text{CT,cal}}) / E_{\text{CT,exp}}$; ^a Obtained from ref. [5]; ^b Obtained from ref. [27]; ^c Obtained from ref. [6]; ^d Obtained from ref. [4]; ^e Obtained from ref. [7].

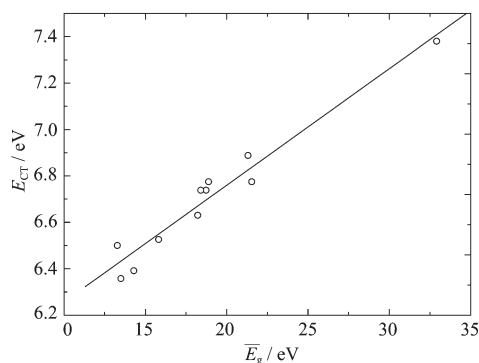


图 1 电荷迁移能同平均能隙的关系

Fig. 1 Relation between the CT energy E_{CT} and the average energy gap $\bar{E}_g$

Kaneyoshi^[7]对一些含 Zr 化合物的 VUV 激发发

光特性进行了研究, 激发谱在 130~190 nm 范围内显示出一些相互重叠的谱带, 作者认为 Zr^{4+} 电荷迁移带应该位于 170~190 nm 的低能量范围, 这与我们的计算值是相一致的。可以说方程(14)为准确的指认含 Zr^{4+} 化合物的 VUV 谱图提供了很好的理论依据。另外, Li 等^[19]对 Eu^{3+} 电荷迁移带的研究同样发现 E_{CT} 随着基质 $\bar{E}_g$ 的增大而增大, 关系式为:

$$E_{\text{CT}} = 2.524 + 0.171 \times \bar{E}_g \quad (15)$$

对比方程(14)和(15)可以发现, 二者的斜率并不相同, 显然 Eu^{3+} 电荷迁移能的变化对基质更为敏感; 也就是说不同的离子对基质的敏感程度是不一样的, 这说明电荷迁移能除了受基质的平均能隙的影响外, 还同离子本身的性质有关。如果能够找出决定离

子对基质敏感程度的相关因素, 有助于我们更深刻的理解电荷迁移能同基质的关系; 同时对材料的开发与设计也有很大的指导意义。这方面的研究工作还有待于进一步的开展。

3 结 论

利用复杂晶体化学键介电理论计算了 Zr-O 键的化学键参数及平均能隙 E_g 。发现 Zr^{4+} 的电荷迁移能同基质平均能隙呈线性关系, 电荷迁移能随基质平均能隙的增大而增大, 得到了 $O^{2-}-Zr^{4+}$ 电荷迁移能的定量计算关系式。计算结果同实验数据非常吻合, 发现最大的偏差来自 $m-ZrO_2$, 计算值较实验值小 0.081 eV, 偏差率仅为 1.25%。现在, 对于任何晶体, 只要其晶体结构和折射率已知, 应用该定量关系式就可以预测和指认 Zr^{4+} 电荷迁移带的位置。

参考文献:

- [1] Hoefdraad H E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1975**, **37**(9):1917~1921
- [2] ZHANG Zhong-Yi(张忠义), ZHANG Yun-Hong(张毓宏), LI Xiao-Li(李晓丽), et al. *Chinese Rare Earths (Xitu)*, **2007**, **28**(2):65~69
- [3] Zhang Z J, Yuan J L, Chen H H, et al. *Solid State Sciences*, **2009**, **11**(2):549~555
- [4] Zhang Z J, Chen H H, Yang X X, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, **41**(10):105503
- [5] He L, Wang Y H, Gao H. *J. Lumin.*, **2007**, **126**(1):182~186
- [6] Tian L, Yu B Y, Pyun C H, et al. *Solid State Commun.*, **2004**, **129**(1):43~46
- [7] Kaneyoshi M. *J. Lumin.*, **2006**, **121**(1):102~128
- [8] Kaneyoshi M, Nakazawa E. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**(6):H80~H83
- [9] Miao C R, Torardi C C. *J. Solid State Chem.*, **2000**, **155**(1):229~232
- [10] SHEN Fang(沈 芳), HE Da-Wei(何大伟), LIU Hong-Li(刘红利), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpufenxi)*, **2006**, **26**(7):1195~1198
- [11] Jørgensen C K. *Mol. Phys.*, **1962**, **5**(3):271~277
- [12] Nugent L J, Baybarz R D, Burnett J L. *J. Phys. Chem.*, **1969**, **73**(4):1177~1178
- [13] Blasse G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, **33**(12):4356~4357
- [14] Nakazawa E. *J. Lumin.*, **2002**, **100**(1~4):89~96
- [15] Dorenbos P. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, **15**(49):8417~8434
- [16] Dorenbos P. *J. Lumin.*, **2005**, **111**(1):89~104
- [17] Dorenbos P. *J. Lumin.*, **2008**, **128**(4):578~582
- [18] Li L, Zhang S Y. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(43):21438~21443
- [19] Li L, Zhou S H, Zhang S Y. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(7):3205~3210
- [20] Li L, Zhou S H, Zhang S Y. *Solid State Sciences*, **2008**, **10**(9):1173~1178
- [21] Li L, Zhou S H, Zhang S Y. *J. Lumin.*, **2009**, **129**(3):187~191
- [22] Phillips J C. *Rev. Mod. Phys.*, **1970**, **42**(3):317~356
- [23] Van Vechten J A. *Phys. Rev.*, **1969**, **182**(3):891~905
- [24] Levine B F. *Phys. Rev. B*, **1973**, **7**(6):2591~2600
- [25] ZHANG Si-Yuan(张思远). *Chinese J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **1991**, **4**(2):109~115
- [26] Koopmanns H J A, van de Velde G M H, Gellings P J. *Acta Cryst. C*, **1983**, **39**(10):1323~1325
- [27] French R H, Glass S J, Ohuchit F S, et al. *Phys. Rev. B*, **1994**, **49**(8):5133~5142