

## 多方法制备纳米 $ZrO_2$ 及其光谱特性研究

刘 丽<sup>1</sup>, 江 昕<sup>1</sup>, 梁家和<sup>2</sup>, 李亚栋<sup>2</sup>, 李福利<sup>1</sup>

1. 首都师范大学物理系光学研究所, 北京 100037

2. 清华大学化学系原子分子纳米教育部重点实验室, 北京 100084

**摘 要** 利用水热法、醇热法、溶胶-凝胶法、微波法和超声法分别制备了纳米  $ZrO_2$ 。使用 X 射线(X-ray diffraction)和荧光光谱(PL-Photoluminescence)对样品结构及发光特性进行了表征。不同方法制得稳定的四方相氧化锆纳米微粒, 由 X 射线衍射(XRD)看出产物结晶良好, 且粒径较小。测试样品的光致发光谱(PL), 发现样品在 254 和 412 nm 激发光激发时发光效率较高, 可以观察到明显的红光和蓝光。对采用不同方法制备的样品, 对其性质进行研究和比较。在固体发光特别是半导体发光理论上对氧化锆发光特性给出了一定解释, 最后对纳米材料光学特性理论模型的建立进行了初步探讨。

**主题词** 纳米氧化锆; 光致发光; 吸收和跃迁

**中图分类号:** O433.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)07-1026-04

### 引 言

二氧化锆( $ZrO_2$ )是一种耐高温、耐腐蚀的无机非金属材料。纯二氧化锆为白色, 除大量应用于耐火材料外, 添加有晶型稳定剂的稳定性二氧化锆广泛用于制造压电元件、陶瓷电容器、气敏元件、固体电解质电池、陶瓷内燃机引擎、光学玻璃和二氧化锆纤维及锆催化剂等, 是 21 世纪最具发展前途的功能材料之一<sup>[1]</sup>。利用物理或化学的方法均可以制备出粒径分布均匀、相态稳定的氧化锆纳米微粒。本文报道了多种制备纳米氧化锆(Nano- $ZrO_2$ )的方法以及氧化锆在紫外光照射下的光致发光特性。

在  $ZrO_2$  纳米微粒的制备方法上, 利用纳米材料制备中常用的水热分解法<sup>[2]</sup>、共沉淀法<sup>[3,4]</sup>、高温喷射法<sup>[5]</sup>、强压水解法<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法以及气体前驱反映<sup>[7]</sup>都可以制备出较好的纳米  $ZrO_2$  微粒。我们分别采用了水热法、醇热法、溶胶-凝胶法、微波法和超声法制备了纳米氧化锆微粒, 并对其光谱和发光特性进行了研究。

### 1 实 验

分别采用水热法、醇热法、溶胶-凝胶法、微波法和超声法制备纳米  $ZrO_2$  样品。

#### 1.1 水热分解法

以硝酸锆  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  为原料, 加水配置 0.1 mol

$\cdot L^{-1}$  的水溶液, 放在高压釜中, 180 °C 加热 24 h, 将得到的白色沉淀用蒸馏水和无水乙醇分别洗 3 次后烘干, 得到白色固体。XRD 表征为非晶  $ZrO_2$  (见图 1)。

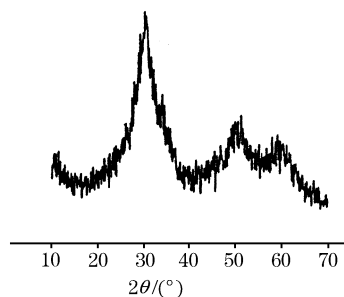


Fig. 1 XRD of nano- $ZrO_2$  powders synthesized by hydro-thermal method

#### 1.2 醇热分解法

以硝酸锆  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  为原料, 加无水乙醇配置 0.1 mol  $\cdot L^{-1}$  的醇溶液, 放入高压釜中, 180 °C 加热 48 h, 将得到的沉淀用蒸馏水和无水乙醇分别洗 3 次后烘干, 得到无色凝胶状固体, 研磨后成浅黄色粉末。XRD 表征为非晶  $ZrO_2$ 。管式炉加热 800 °C 加热 2 h 后, 成为白色粉末。XRD 表征为单斜相和四方相混杂纳米  $ZrO_2$ , 其中单斜相占多数。再经管式炉加热 1170 °C 加热 2 h 后, 仍为白色粉末。XRD 表征为单斜相纳米  $ZrO_2$  (见图 2)。

#### 1.3 溶胶-凝胶法

以氧化锆  $ZrO_2 \cdot 8H_2O$ 、硝酸钇  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  和草

收稿日期: 2004-02-25, 修订日期: 2004-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(10174048)资助项目

作者简介: 刘 丽, 女, 1978 年生, 首都师范大学物理系在读硕士研究生

酸  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  为原料, 配制  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{ZrOCl}_2$  溶液, 在室温下边搅拌边将  $\text{ZrOCl}_2$  溶液加入到  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液中, 得到无色透明溶胶。在室温下静置 6 h 后成为凝胶。40 °C 恒温干燥至干凝胶。分别在 500, 600, 800 °C 下加热 1 h, 得到白色  $\text{ZrO}_2$  粉末。XRD 表征为四方相和单斜相纳米  $\text{ZrO}_2$  (见图 3)。

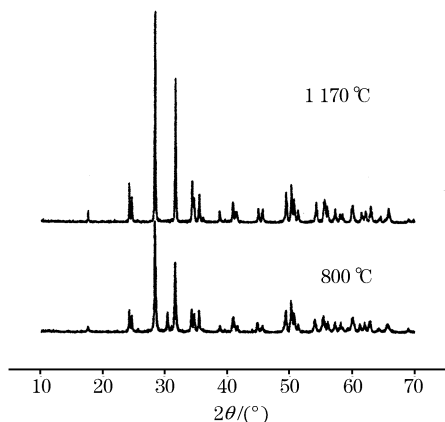


Fig. 2 XRD of nano- $\text{ZrO}_2$  powders synthesized by alcohol-thermal method

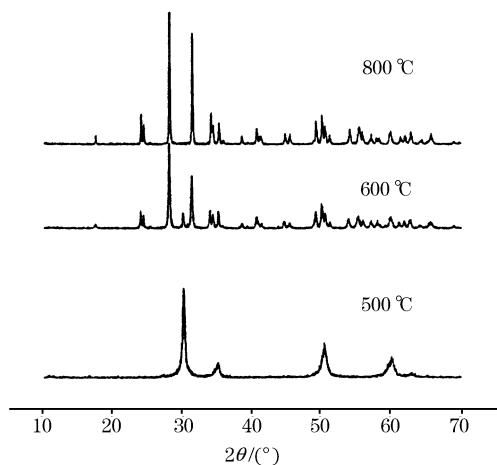


Fig. 3 XRD of nano- $\text{ZrO}_2$  powders synthesized by sol-gel method

#### 1.4 微波法

将 30 wt% 的 PVA (表面活性剂),  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  以及  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  置于功率 650 W 的微波炉中。(微波产生周期控制为 30 s: 10 s 开, 20 s 关, 持续时间为 6 min), 反应完毕后, 产物自然冷却至室温, 将沉淀分别用蒸馏水和乙醇洗涤后在空气中冷却 2 h。所得产物经 XRD 表征为四方相  $\text{ZrO}_2$  晶体 (见图 4)。

#### 1.5 超声法

使用 30 wt% PVA,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1:1), 搅拌均匀后放置在 200 mL 的烧杯中, 室温下置于  $13 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  的高强度超声发生器中。(超声辐射周期为 4 s: 2 s 发射, 2 s 空闲, 持续 30 min), 超声发生器总功率 380 W。超声发射探头 (直径 6 mm) 直接浸没在反应溶

液中, 将得到的白色产物用蒸馏水和乙醇分别冲洗 3 次, 在空气中冷却 2 h。XRD 表征为四方相的  $\text{ZrO}_2$  纳米微粒 (见图 5)。

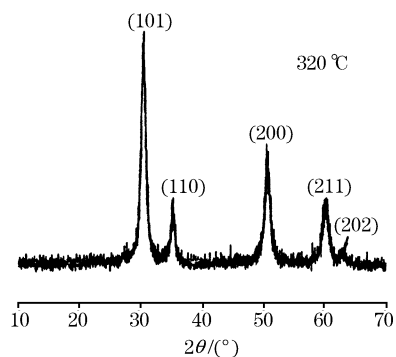


Fig. 4 XRD of nano- $\text{ZrO}_2$  powders synthesized by microwave-irradiation

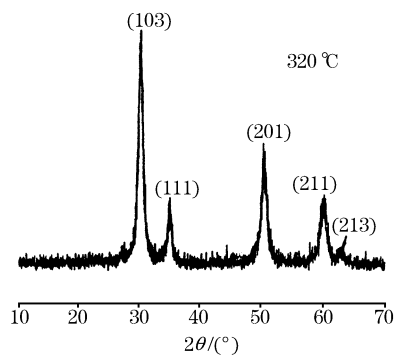


Fig. 5 XRD of nano- $\text{ZrO}_2$  powders synthesized by sonochemical method

#### 1.6 纳米 $\text{ZrO}_2$ 荧光光谱

据文献记载, 非晶样品的晶化仅仅使发射强度降低而没有引起峰位置及半高宽的明显改变, 这意味着晶化后发光中心类型保持不变, 而中心的浓度发生改变<sup>[8]</sup>。因此我们研究  $\text{ZrO}_2$  的光致发光谱用的是退火前的样品。本实验测量的是纯  $\text{ZrO}_2$  的光致发光谱, 不牵涉到掺杂的情况。这里以超声法制备的样品为例进行讨论, 使用 Perkin-Elmer LS-50B 荧光光谱仪对纳米  $\text{ZrO}_2$  激发, 得到光致发光谱 (见图 6), 激发波长分别为 254 和 412 nm。

使用 Bruker D8-advance X-ray diffractometer (X 射线衍射仪)  $\text{CuK}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) 进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA,  $2\theta$  角扫描范围从  $10^\circ$  到  $70^\circ$ , 步长为  $0.02^\circ$ 。PL 荧光光谱使用 Perkin-Elmer LS-50B 荧光光谱仪, 在室温下测量荧光光谱。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 不同方法制备的纳米 $\text{ZrO}_2$ XRD 光谱分析

从图 1~图 5 可以看出, 不同方法制备的  $\text{ZrO}_2$  样品, 在未经退火处理前都基本处于非晶态, 在经过不同温度加热退火处理后, 样品逐渐晶化。以溶胶-凝胶法制备的样品为例, 在经过 500 °C 加热 1 h 后, XRD 表征为四方相氧化锆晶

体; 600 °C 加热 1 h, 晶体逐渐由四方相转变为单斜相, XRD 表征为四方相和单斜晶混杂状态, 其中四方相占优势; 800 °C 加热 1 h, 单斜相继续增多, 四方相优势减弱。其他方法制备的氧化锆样品, 也有相似的性质。我们得到结论: 500 °C 为四方相氧化锆向单斜相转变的临界温度。

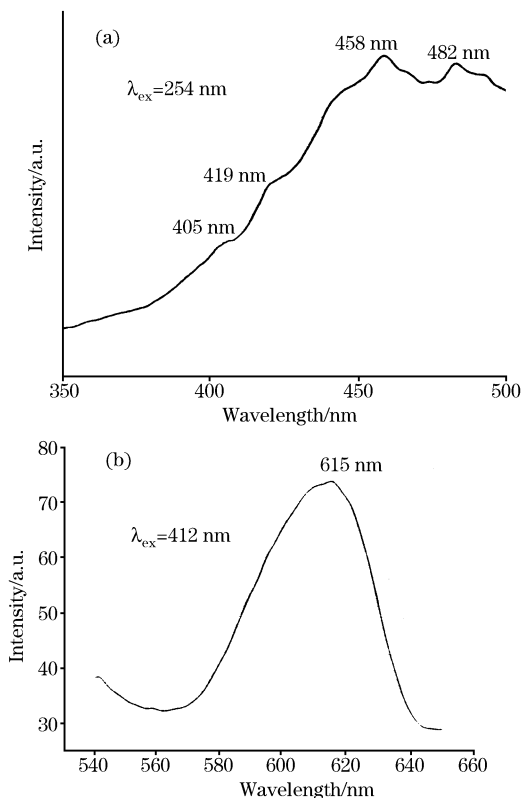


Fig. 6 PL of nano-ZrO<sub>2</sub> powders

## 2.2 纳米 ZrO<sub>2</sub> 荧光光谱分析

从图 6 可以看出, 谱线为连续的而非分立谱线。当用 254 nm 紫外光激发时, 发射峰较宽, 光谱图中有 4 个发射峰, 分别对应 405, 419, 458 和 482 nm 处, 其中 405, 419 nm 峰较弱且不明显, 458, 482 nm 的发射峰则较为明显。理论上氧化锆材料在经过 254 nm 的紫外激发后, 价带中电子吸收能量跃迁至导带, 在导带边缘附近处于不稳定的状态, 经过一定的弛豫时间, 发生导带至价带的直接跃迁, 辐射光子而发光。根据斯托克斯 (Stokes) 定律, 发射光子的能量小于激发光子能量。458, 482 nm 的发射峰较强, 对应的跃迁过程为带-带直接跃迁过程。另外, 由于 ZrO<sub>2</sub> 纳米微粒中庞大体积分数的界面存在大量不同类型的悬键和不饱和键, 它们在禁带中可能会形成一些新的发光带。而常规态 ZrO<sub>2</sub> 材料中悬键和不饱和键出现概率小, 浓度低得多, 很难观察到由缺陷能级引起的发光现象。因此, 可以推测 405 和 419 nm 对应的较弱的发射峰产生原因可能是分布在禁带边缘附近的缺陷能级造成的发光跃迁, 这些跃迁概率较小, 因此在谱线中也不明显, 但正是这些缺陷能级的发光跃迁直接造成了发射峰的宽化。

当用 412 nm 的激发光激发时, 光谱图中发射曲线只

对应一个发射峰, 峰值较强, 峰宽较窄, 发光效率较高。对应发射峰在 615 nm 处, 发射光子能量较小, 为可见光的红光部分。这一跃迁过程可能是由于处于禁带中的激子复合而产生的发光跃迁过程。由于激子能级与价带顶的宽度小于禁带宽度, 所以跃迁发射的光子能量也较小。纳米半导体材料界面中的空穴浓度比常规态材料高得多。同时由于组成纳米材料的颗粒尺寸小, 电子运动的平均自由程短, 空穴束缚电子而形成激子的概率高于常规态半导体材料, 导致纳米材料含有激子的浓度较高。在纳米材料中激子复合发光较常规态材料容易观察到。

## 3 纳米氧化锆发光模型的讨论

纳米 ZrO<sub>2</sub> 的发光机制一直是有争议的问题。普遍接受的观点是由表面缺陷能级和氧空位引起<sup>[9]</sup>。当使用能量超过材料禁带宽度的光子激发材料时, 由于激发能量大于价带电子跃迁至导带所需的能量, 有可能将电子激发到较高的能级, 根据斯托克斯定律, 处于高能级的电子会向较稳定的低能级跃迁, 这会导致几种可能跃迁过程的发生: 一种是高能级电子直接跃迁至价带与空穴复合发光; 另一种情况是处于较高能级的电子先跃迁至亚稳态的导带底, 再由导带底向价带跃迁与空穴复合发光; 第三种情况是由于纳米材料的庞大体积分数的界面存在大量不同类型的悬键和不饱和键, 它们在禁带中可能会形成一些附加的缺陷能级, 价带上电子吸收激发光子能量在向导带跃迁过程中, 被缺陷能级俘获, 电子从缺陷能级向价带跃迁而发光。

当激发光子能量小于材料禁带宽度时, 价带上的电子虽被激发, 但不足以进入导带成为自由电子, 仍然和空穴在库仑场作用下相互作用, 形成激子。激子是电子和空穴的束缚体, 它是成电中性的, 在自由运动时, 不形成电流。激子中的电子和空穴复合可释放出多余能量。这就是激子发光。图 7 是以上几种可能的发光过程的示意图。

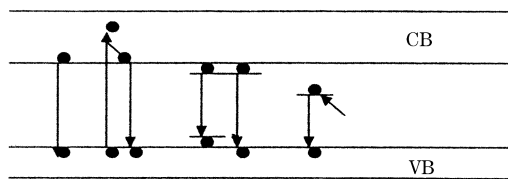


Fig. 7 Nano-ZrO<sub>2</sub> emission nanocrystals' luminescence procedures

## 4 初步结论

本文对纳米氧化锆材料的荧光光谱特性进行了研究, 表明其发光过程与激发光能量密切相关。激发光能量的大小直接影响不同的发光跃迁过程: 其中有导带-价带间的跃迁、带间边缘的分布缺陷能级至价带的跃迁、禁带中激子能级电子与空穴的复合跃迁等。此外, 由于纳米材料不同于宏观材料的特性, 也会导致发射光谱的宽化和峰值移动等现象的产生。

## 参 考 文 献

- [1] SUN Ya-guang, et al(孙亚光, 等). Chemical Newmodel Material(化工新型材料), 2000, 28(4): 28.
- [2] Kato E, Nagai A, Hirano M, Kobayashi Y. J. Mater. Sci., 1997, 32(7): 1989.
- [3] Antonino Gulino, Salvatore La Delfa, Ignazio Fragala, Russell G Egdell. Chem. Mater., 1996, 8: 1287.
- [4] LIU Huang-qing, QIN Wei-ping, ZHANG Ji-sen(刘晃清, 秦伟平, 张继森). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 19.
- [5] Murugave P, Kalaiselvam M, Raju A R, Rao C N R. J. Mater. Chem., 1997, 7(8): 1433.
- [6] Hu M Z, Harris M T, Byers C H. J. Colloid Interface Sci., 1998, 198: 87.
- [7] Ana E Bohe, Julio Andrade-Gamboa, Daniel M Pasquevich, Alfredo J Tolley, Jorge L Pelegrina. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(4): 755.
- [8] QI Ze-ming, WANG Zheng, LI Fu-li, LIU Bo, SHI Chao-shu(戚泽明, 王 正, 李福利, 刘 波, 施朝淑). Chinese J. of Luminescence (发光学报). 2002, 23(3): 301.
- [9] Wu X C, Wang R Y, Zou B S, Wang L, Liu S M, Xu J R. J. Mater. Res., 1998, 13: 64.

## Photoluminescence of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Several Methods

LIU Li<sup>1</sup>, JIANG Xin<sup>1</sup>, LIANG Jia-he<sup>2</sup>, LI Ya-dong<sup>2</sup>, LI Fu-li<sup>1</sup>

1. Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** Five methods for the preparation of stabilized ZrO<sub>2</sub> nano-powders have been used. They are hydro-thermal method, alcohol-thermal method, sol-gel method, microwave-irradiation, and sonochemical method. XRD (X-ray diffraction) and PL spectra (Photoluminescence spectra) have been utilized to characterize these samples. Stable tetragonal nanometre ZrO<sub>2</sub> powders have been synthesized by these methods. From the XRD pattern, it is clear that the ZrO<sub>2</sub> samples we obtained are crystal and distributed well. The PL pattern shows that the nano-ZrO<sub>2</sub> powders can emit clear red and blue light when they are excited by the ultraviolet. The emphasis of this thesis is to discuss the ZrO<sub>2</sub> emission nanocrystals' luminescent procedures.

**Keywords** Nano-sized ZrO<sub>2</sub>; Photoluminescence; Photoexcitation

(Received Feb. 25, 2004; accepted Jul. 10, 2004)