

# 退火温度对 $ZrO_2$ 纳米材料中 $Eu^{3+}$ 离子发光的影响<sup>\*</sup>

刘晃清 王玲玲<sup>†</sup> 邹炳锁

(湖南大学应用物理系,长沙 410082)

(2006 年 4 月 9 日收到,2006 年 6 月 3 日收到修改稿)

研究了退火温度对  $ZrO_2$  纳米材料中  $Eu^{3+}$  离子发光性质的影响. 材料的结构、晶粒尺寸和形状以及晶格的排列分别由 XRD, TEM 表征. 结果表明:用共沉淀法制备的  $ZrO_2$  纳米材料具有不随退火温度变化、稳定的四方结构,材料的晶粒尺寸随退火温度的提高而增大,晶格的排列由无序逐渐变为有序;发射光谱表明其主要发射在 595 nm 和 604 nm 处,在 394 nm 的紫外光辐照下得到了不同样品的 604 nm 荧光发射强度的变化不同. 这种现象与样品中  $O^{2-}$  离子含量和样品表面的表面缺陷有关;另外,电荷迁移带随退火温度的变化而变化.

关键词:退火温度,  $ZrO_2$  纳米材料,  $Eu^{3+}$  离子, 发光

PACC: 7855, 8120

## 1. 引言

由于具有高硬度、高折射率、好的化学稳定性和良好的光学特性,二氧化锆被认为是一种很好的光学材料<sup>[1]</sup>,因而被广泛应用于干扰仪滤波器和高功率镜面涂层<sup>[2]</sup>. 平均尺寸小于 100 nm 的二氧化锆纳米材料不同于常规材料. 二氧化锆有较低的声子能量,作为发光材料它可以保证发光中心有着较高的量子效率<sup>[3]</sup>,因而二氧化锆也是一种很有潜力的发光介质材料. 人们对二氧化锆掺稀土的纳米材料的发光性质进行过一些研究,如对掺  $Sm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  的二氧化锆的发光性质的研究<sup>[4,5]</sup>. 由于能级间的跃迁特征和晶体结构有着明显的依赖关系,为了研究这种关系,人们通常选择偶数电子且能级结构简单的稀土离子. 如  $4f^6$  组态的  $Eu^{3+}$  是一个理想的离子,它通常被作为探测离子,通过它的荧光光谱结构来探测被取代离子周围的对称性,所以又叫做荧光探针离子,其原理是利用不同对称性的荧光结构不同来鉴别其格位情况. 基于这种原因, $Eu^{3+}$  离子掺杂的发光材料已经引起了人们的广泛关注,在近年来,有关  $Eu^{3+}$  离子掺杂的纳米发光材料(如氧

化物纳米材料)已经成为人们研究的热点<sup>[6-12]</sup>. 本文使用共沉淀法制备掺杂  $Eu^{3+}$  ( $Eu^{3+}$  浓度为 1mol%) 的 5 种样品(退火温度分别为 400, 600, 800, 1000 和 1200 $^{\circ}C$ ,所得到的样品分别记为 1, 2, 3, 4 和 5). 我们得到  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  发射峰在 604 nm. 另外,在紫外辐照下不同  $Eu^{3+}$  掺杂的二氧化锆纳米材料出现了不同的荧光变化现象.

## 2. 实验过程

按照确定的摩尔百分比称取  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  和  $Eu_2O_3$ ,把  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  溶于去离子水中调成溶液  $S_1$ . 将  $Eu_2O_3$  溶于盐酸得到  $EuCl_3$  溶液  $S_2$ ,把溶液  $S_2$  缓慢地滴入到溶液  $S_1$  中,用恒温磁力搅拌器不停地搅拌,使  $Eu^{3+}$  均匀地分散到溶液  $S_1$  中. 缓慢地往混合液中滴入浓氨水,调节 pH 值,使之成为 9,并用恒温磁力搅拌器搅拌,溶液中出现絮状沉淀. 沉淀经无水乙醇 3 次洗涤和过滤,用超声波发生器振荡 10 分钟使大的颗粒粉碎、小颗粒分散均匀;在 110 $^{\circ}C$  的真空干燥箱中干燥 10 h,然后放入温度为 400, 600, 800, 1000 和 1200 $^{\circ}C$  的炉中分别恒温 2 h 即得样品. 所得到的样品分别记为 1, 2, 3, 4 和 5. 样品制备

<sup>\*</sup> 高等学校博士点学科专项基金(批准号 20050532013)和湖南省自然科学基金(批准号 04JJ20007)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wangling@sina.com, lhq468@sohu.com

中  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为分析纯,  $Eu_2O_3$  为 99.95%.

### 3. 结果与讨论

用辐射源为  $CuK\alpha$  的 X 射线衍射仪 D5000 (Semens) 测量纳米材料的晶体结构,样品的 XRD 图如图 1 所示. 从图 1 观察到:尽管退火温度不同,但所制备的 5 种样品的结构一样,均为稳定的四方相结构. 根据  $28^\circ$ — $35^\circ$  范围内衍射角所对应的衍射峰 (101) 的半高全宽与谢乐公式,得到样品的平均晶粒尺寸分别为 14, 18, 21, 24 和 44 nm, 即随退火温度的提高,样品的晶粒尺寸逐渐增大,这个结果与 TEM 所测量的结果一致. 为此,我们只标出样品 2 的 TEM 图,从图 2(a) 中得到:样品的颗粒为球状. 图 2(b) 为样品 2 的 HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy) 图 (由带有能谱仪 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 的 JEM3010 测量得到).

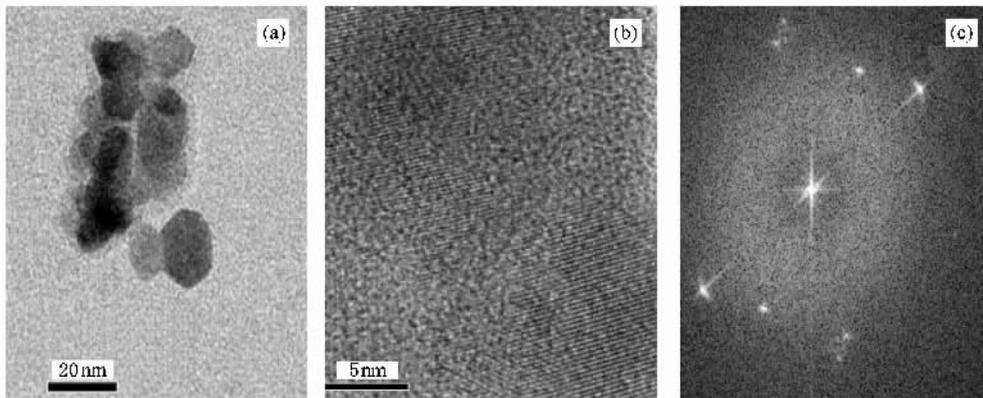


图 2 样品 2 的 TEM, HRTEM 和 FFT 图

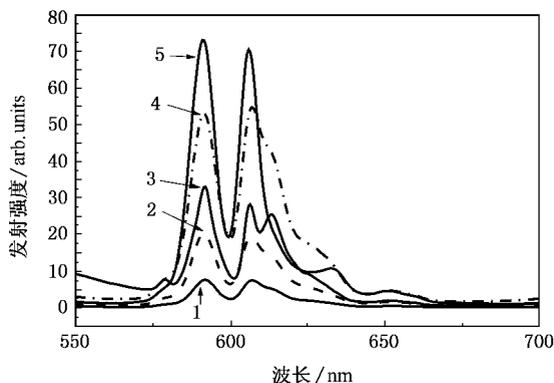


图 3 样品的发射光谱,其中激发波长为 394 nm

图 2(b) 表明:样品的结构比较完整,且排列有序. 此外,样品 2 的 HRTEM 的傅里叶变换图 (FFT) (图 2(c)) 所示,表明:样品出现了一定程度的结晶.

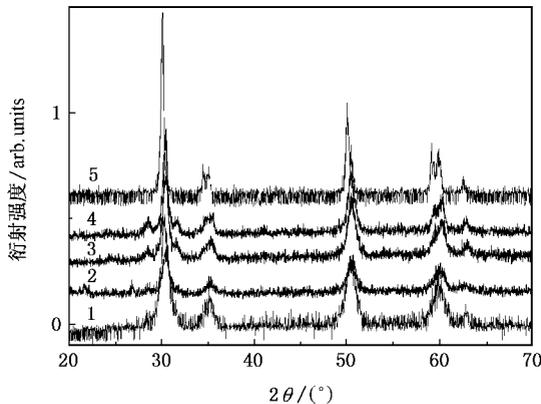


图 1 样品的 XRD 图

析仪测量得到,所有光谱实验均在室温下进行. 在 394 nm 光的激发下,得到了样品的发射光谱,发射光谱图如图 3 所示,从图我们得到:各样品的发射均为一定程度的宽带峰,强的发射峰位于 604 nm 和 595 nm 处,它们对应  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  和  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  跃迁发射,两者相对发射强度的比值  $I$  随退火温度的升高对不同的样品有所不同,它们分别是 1.04, 0.95, 1.05, 0.85 和 0.96. 众所周知,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  为电偶极跃迁,它对周围晶场很敏感. 当  $Eu^{3+}$  所处的对称位置降低和其共价性提高时,这个跃迁概率提高.  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  为磁偶极跃迁,它受周围晶场的影响很小. 因而,比值  $I$  常称为非对称比,根据这个比值的变化,能得到基质中  $Eu^{3+}$  所处的局域环境的对称性的

样品的发射光谱和激发光谱由 F-2500 荧光分

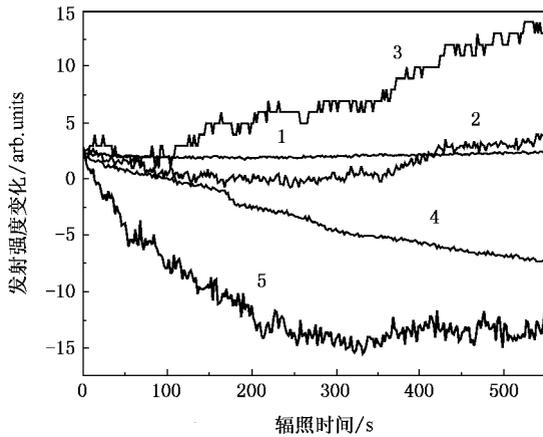


图4 样品的 604 nm 发射强度变化与紫外光照射时间的关系 (紫外光波长为 394 nm, 连续辐照时间为 550 s)

变化. 从上面的比值看到, 退火温度对不同样品中  $\text{Eu}^{3+}$  所处的局域环境的对称性的改变有了一定程度的影响. 此外, 对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发射在 612 nm 处有些样品中有发射峰, 如在样品 1, 2 和 4 中为肩峰, 在样品 3 中为锐线峰. Chen 等人认为: 两个发射峰的出现是由于不同位置的发光中心处于不同的晶场中所引起的<sup>[11]</sup>. Bruno 认为, 这个发射与纳米材料的表面态有关<sup>[13, 14]</sup>. Chen 及其合作者在实验中也观察到  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发射的两个发射<sup>[15]</sup>, 他认为 604 nm 的发射峰与材料的晶相有关, 当晶相为四方相时, 发射峰位于 604 nm 处, 当晶相为立方相时, 其发射峰位于 612 nm 处, 这个解释与我们实验所得的结果一致. 但这个解释不能解决  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发射相对强度变化的问题. 从  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  和  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  跃迁发射的两者发射强度的相对比值我们可得到 604 nm 的发射强度与退火温度的有关. 也就是说, 退火温度决定 604 nm 的相对发射强度, 因为退火温度变化, 材料的结构会发生相应的变化. 因此,  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁(604 nm) 相对发射强度变化可能与材料的无序结构有关<sup>[16]</sup>, 因为随着退火温度的提高, 纳米材料的结构逐渐由无序变为有序, 材料的晶化度增加,  $\text{Eu}^{3+}$  所处周围的晶场改变, 因而  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度和发光效率变化, 这个解释与我们实验所得到的 HRTEM 一致.

图 4 为紫外光 (UV, 394 nm) 辐照下 604 nm 发射强度变化与辐照时间关系的光谱图, 辐照时间为 550 s. 从图中可知: 对于样品 1 和 2, 发射强度几乎不变; 对样品 3, 发射强度增加; 但对样品 4 和 5, 发射强度减弱. 我们在过去的研究中曾得到过类似的

现象<sup>[17]</sup>. 显然, 这种紫外辐照下的荧光发射强度变化的现象与材料的表面态有关. 通常情况下, 纳米材料的表面缺陷会引起发光量子效率降低, 这是由于表面缺陷增加了发光离子的无辐射跃迁概率. 纳米材料的表面原子通常是不稳定的, 很容易在紫外光的辐照下出现重新排列, 引起光谱的变化. 这种行为常引起电荷迁移带的变化. 从样品的 HRTEM 图中, 我们发现在样品的表面存在许多的缺陷, 这些缺陷增加了材料表面结构的无序程度, 降低了  $\text{Eu}^{3+}$  所处环境的对称性. 这与图 3 所示的结果一致. 我们从样品的 EDS 图(没有标出)观察到: 样品 1 和 2 中含有一定量的  $\text{Cl}^-$  离子, 其摩尔浓度分别约为 4% 和 2%, 而其他 3 种样品中没有  $\text{Cl}^-$  离子存在. 同时, 随退火温度的升高, 样品中的  $\text{O}^{2-}$  离子浓度从样品 1 的 48 mol% 到样品 3 的 57 mol% 逐渐增加, 而后随退火温度的提高,  $\text{O}^{2-}$  离子浓度从样品 3 的 57 mol% 降低至样品 5 的 43 mol%. 因此, 我们认为, 本文所制备的纳米材料的表面态可能来自于  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{O}^{2-}$  离子. 样品 1, 2 中的  $\text{Cl}^-$  离子对  $\text{Eu}^{3+}$  的发光起着淬灭的作用, 且  $\text{Cl}^-$  离子的浓度越大, 发光强度越弱, 发光效率越低. 另外, EDS 结果表明, 样品 5 表面的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量大大高于其他样品表面的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量, 因而样品表面  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的浓度大大高于其内部的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  浓度, 这样样品中发光中心分布的不均匀会引起材料发光效率的降低.

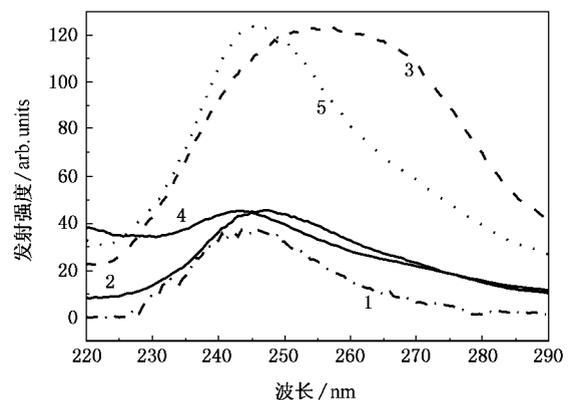


图5 样品的激发光谱图, 监测波长为 604 nm

图 5 为 604 nm 监测下和样品的激发光谱图, 监测范围为 220 nm—290 nm. 从图中我们能观察到, 随着退火温度的升高, 其电荷迁移带 (CTB) 位置发生变化, 它们的位置分别在 244, 245, 256, 243.5 和 243 nm 处, 即随退火温度的升高, CTB 先红移后蓝移. 此外, 我们从 CTB 中得到, 样品 3 的电荷迁移带

能量最低,其他几个样品的 CTB 能量相差很小. 这个结果表明,CTB 也与样品的表面缺陷有关. 众所周知,对  $Eu^{3+}$  而言,电荷迁移带存在于  $Eu^{3+}$  的激发光谱中,它对  $Eu^{3+}$  的发光贡献在于激发,而且这种贡献还同时取决于实验中所用到的激发波长. 电荷迁移带的位置与基质有关<sup>[18]</sup>,不同的基质,电荷迁移带的位置会有所不同. 电荷迁移带也与包围  $O^{2-}$  离子的电子的稳定性有关. 在晶格中,一个  $O^{2-}$  离子往往被几个阳离子所包围而处于较稳定的状态. 因此,对纳米材料而言,当晶粒尺寸减小时,比表面积增大,其无序程度增加, $O^{2-}$  离子的稳定性大大降低. 只需少部分的能量便能使  $O^{2-}$  离子脱离周围电子的束缚. 因而,随  $O^{2-}$  离子浓度的增加,电荷迁移带向低能即向长波长方向移动,反之,随  $O^{2-}$  离子浓度的降低,电荷迁移带向高能即短波长方向移动. 这与我们的实验结果一致.

## 4. 结 论

本文研究了退火温度对  $ZrO_2$  纳米材料中  $Eu^{3+}$  离子发光性质的影响. XRD,TEM 表征的结果表明:用共沉淀法制备的  $ZrO_2$  纳米材料具有不随退火温度变化、稳定的四方结构,材料的晶粒尺寸随退火温度的提高而增大,晶格的排列由无序逐渐变为有序. 发射光谱表明各样品的主要发射在 595 nm 和 604 nm 处. 用 394 nm 的紫外光辐照相同的时间,不同样品的 604 nm 荧光发射强度的变化不同,两个样品的几乎不变,一个样品的增强,另两个样品的降低. 这种现象与样品的表面缺陷有关,即与样品中的  $O^{2-}$  离子含量有关. 另外,电荷迁移带随退火温度的变化而变化,这种行为也与材料的表面缺陷有关.

- [ 1 ] Harrison D E , Mclamed N T , Subbarao E C 1962 *J. Electrochem. Soc.* **110** 23
- [ 2 ] Thomas I M 1994 *Proc. SPIE* **2288** 50
- [ 3 ] Urlacher C , Dumas J , Serughetti J , Mugnier J , Munoz M 1997 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** 999
- [ 4 ] Reisfeld R , Zelner M 2000 *J. Alloys Compd.* **300**( 19 ) 147
- [ 5 ] Pereyra-Perea E , Estrada M R , Garcia M 1998 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **31** L7
- [ 6 ] Hahn H 1993 *Nanostruct. Mater.* **2** 251
- [ 7 ] WebeM J R 1986 *Laser Spectroscopy of Solids.* **49** 189
- [ 8 ] Yan M F 1991 *Ceramics and Glasses* **4** 270
- [ 9 ] Winnubst A J A , Theunissen G S A M , Burggraaf A J 1989 *Euro-Ceramics* ( London ,U.K ) **1** 393
- [ 10 ] Groot Zevert W F , Winnubst A J , Burggraaf A J , Verweij H 1990

*J. Mater. Sci.* **25** 3449

- [ 11 ] Chen W , Joly A G , Kowalchuk C M , Malm J , Huang Y , Bovin J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7034
- [ 12 ] Zhang C G , Chen W D , Bian L F 2005 *Chin. Phys.* **14** 2141
- [ 13 ] Bruno M 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 650
- [ 14 ] Capobianco J A , Vetrone F , Boyer J C , Speghini A , Bettinelli M 2002 *Optical Materials.* **19** 259
- [ 15 ] Chen L M , Liu Y N , Li Y D 2004 *J. Alloys and Compounds.* **381** 266
- [ 16 ] Hergen E , Brian T 1996 *Chem. Phys. Lett.* **251** 74
- [ 17 ] Liu H Q , Wang L L , Qin W P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 282 ( in Chinese )[ 刘晃清、王玲玲、秦伟平 2004 物理学报 **53** 282 ]
- [ 18 ] Su Q 1987 *Inorg. Mater.* **2** 1

# Effect of annealing temperature on luminescence of nanocrystal $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ \*

Liu Huang-Qing Wang Ling-Ling<sup>†</sup> Zou Bing-Suo  
( *Department of Applied Physics , Hunan University , Changsha 410082 , China* )  
( Received 9 April 2006 ; revised manuscript received 3 June 2006 )

## Abstract

Effect of annealing temperature on luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions was studied in nanocrystal zirconia prepared by co-precipitation. The results reveal that the crystal phase and shape of the samples the tetragonal crystal phase is stable and the content of  $\text{O}^{2-}$  ions change with annealing temperature increasing. The emission spectra show strong emission at 595 nm and 604 nm. Under UV ( 394 nm ) irradiation the 604 nm emission intensity change from sample to sample. It is related with the difference in surface defects in the surface of the nanocrystalline samples doped with different  $\text{Eu}^{3+}$  ion concentrations. In addition , the annealing temperature affects the charge transfer of the samples. The result reveals the change of CTB is also relative to the surface defects of the samples.

**Keywords** : annealing temperature , nanocrystal zirconia ,  $\text{Eu}^{3+}$  ions , luminescence

**PACC** : 7855 , 8120

\* Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China ( Grant No. 20050532013 ) and the Natural Science Foundation of Hunan Province , China ( Grant No. 04JJ20007 ).

<sup>†</sup> E-mail : wanglling@sina.com , lhq468@sohu.com