

微量钛掺杂的纳米二氧化锆相变过程中的光学性质

丛妍^{*1} 李斌² 刘东平¹ 于乃森¹ 杨杞¹ 牛金海¹

(¹ 大连民族学院理学院, 大连 116600)

(² 中科院长春光学精密机械与物理研究所激发态重点实验室, 长春 130033)

摘要: 微量钛掺杂的纳米氧化锆由于纳米“小尺寸效应”的影响, 在材料中产生了过量的氧空位缺陷, 这些氧空位缺陷使得氧化锆在室温下呈现出高温的四方相。这种晶相的变化对氧化锆的光学性质产生了很大的影响。在氧化锆从四方相向单斜相的转变过程中, 位于 470 nm 位置的 Ti 发光中心的宽带发光以及相同位置的余辉发光得到了增强。

关键词: 氧化锆; 相变; 发光; 钛

中图分类号: O614.41¹; O614.41²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)12-2233-04

Influence of Phase Transition on Photoluminescence Properties of Trace Ti Doped Nano-zirconia

CONG Yan^{*1} LI Bin² LIU Dong-Ping¹ YU Nai-Sen¹ YANG Qi¹ NIU Jin-Hai¹

(¹School of Science, Dalian Nationalities University, Dalian, Liaoning 116600)

(²Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033)

Abstract: Trace Ti doped nano-zirconia was prepared via the one-pot reaction, and its phase transition and luminescence properties were characterized. It is believed that generation of excess oxygen vacancies within the trace Ti doped ZrO₂ nanocrystalline is primarily responsible for the room temperature tetragonal phase stabilization below a critical size. Luminescent properties of ZrO₂ are greatly affected by the oxygen vacancies in the phase transition process, leading to the enhancement of the 470 nm phosphorescence and the identical color long afterglow.

Key words: zirconia; phase transition; luminescence; titanium

氧化锆相变是近 20 多年来材料研究领域的一个重要研究内容, 虽然前人已经做了大量的工作, 但是关于氧化锆相变, 尤其是低温相变的机理还没有统一的认识。在常压下, 随着温度的变化, 氧化锆以三种晶相形式存在, 即单斜相(室温~1 175 °C)、四方相(1 175~2 370 °C)、立方相(2 370 °C~熔点 2 750 °C)。除此之外, 在低压下, 氧化锆还存在另外两种多晶型, 正交晶-I, 正交晶-II^[1]。在低温下(尤其是在室

温)把高温相的氧化锆(四方相和立方相)稳定在低温相(单斜相), 以及相的变化的机理的研究在过去的几十年中一直是讨论的热点。部分或者全部稳定的氧化锆四方相和立方相在陶瓷材料、催化材料、氧气传感器及高温燃料电池等方面具有广阔的应用前景^[2-3]。但是关于氧化锆的光学性质, 尤其是在不同晶相中的光学性质的研究目前却几乎没有报道。

传统的高温相的氧化锆的获得有以下几种方

收稿日期: 2010-07-27。收修改稿日期: 2010-09-26。

国家自然科学基金(No.20803007, 10875025), 中央高校基本科研业务费专项资金(No.OC10030109), 辽宁省教育厅高校科研计划(No.2009B049)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: congyan@dlnu.edu.cn

第一作者: 丛妍, 女, 31 岁, 讲师; 研究方向: 发光材料与纳米材料。

法;在高温下煅烧,在低氧压下煅烧,以及在氧化锆的基质中掺杂 Y^{3+} , Gd^{3+} , Ca^{2+} 等离子。所有这些方法的目的是为了增加氧空位缺陷的数量,氧空位的存在和变化影响着氧化锆相结构的稳定性和低温相变的过程。本工作通过制备微量钛掺杂的氧化锆纳米材料来增加材料中的氧空位缺陷,在低温下获得了高温相的氧化锆,并且通过纳米颗粒的尺寸变化来改变材料中的氧空位数量,使氧化锆产生了从四方相向单斜相的相变。讨论了微量钛掺杂在二氧化锆的光学性质中所起的作用,以及在相变过程中的氧化锆的光致发光和长余辉发光性质的变化。

1 实验部分

1.1 样品的合成

用一步反应法制备出聚合锆氧环乙烷(简称 PZO)前驱体,制备方法同文献^[4]。把 PZO 前驱体溶于丙酮中,然后在溶液中加入钛酸四丁酯(钛的含量为锆的 0.05mol%)。把溶液在 80 °C 下干燥,直到溶液全部蒸干,然后得到了 Ti 掺杂的 PZO。把产物装入刚玉坩埚内,分别在 700、900、1000 和 1100 °C 下在空气中灼烧 3 h,产物为白色粉末。

1.2 样品的表征

样品的 X 射线衍射(XRD)图在日本 Rigaku D/max-IIIB 衍射仪上测量,测试电压为 40 kV,电流为 20 mA,扫描步宽为 $0.02^\circ(2\theta)$,采用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射线($\lambda=0.15406$ nm)作为辐射源(弯晶石墨单色器滤波并作 $K\alpha_2$ 剥离处理)。采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌和尺寸。以氙灯作为激发源,用 F-4500 荧光光谱仪测量样品的室温激发和发射光谱。余辉发射光谱以及余辉强度衰减曲线在同一台 Hitachi F-4500 荧光光谱仪上测得。利用 YAG:Nd 四倍频(266 nm)激光激发,测量样品的荧光动力学过程。

1 结果与讨论

1.1 结构表征

图 1 给出了前驱体在不同的烧结温度下得到的纳米 ZrO_2 样品的 XRD 衍射图,产物为纯相的 ZrO_2 , 0.05mol% 掺杂的钛对 ZrO_2 结构不产生明显畸变。从图中可以看到,在 700 °C 下烧结的样品中,主要是单斜晶相的衍射峰 $28.40^\circ(\bar{1}11)_m$, $31.40^\circ(111)_m$ 和 $35^\circ(200)_m$,但是在样品中也出现了较弱的四方相的衍射峰 $(011)_t$ 和 $(112)_t$ 。这表明在 700 °C 下烧结的

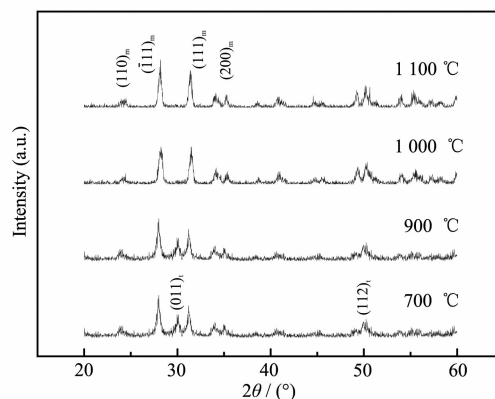


图 1 Ti 掺杂的 ZrO_2 在不同的烧结温度下的样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for ZrO_2 :Ti at different annealing temperatures

样品中同时包含有单斜相和四方相。当样品的烧结温度升高到 900 °C 时,样品的衍射峰曲线与 700 °C 时基本相同,只是在 $(011)_t$ 和 $(112)_t$ 位置的四方相衍射峰强度有所减弱。说明样品此时的主要的晶相为单斜晶相,或者说样品正由四方相向单斜相转变。当烧结温度升高到 1000 °C 时,四方相完全消失,样品表现为纯相的单斜晶相。此时,氧化锆由四方晶相完全转变成单斜晶相。随着烧结温度的升高(1100 °C),单斜晶相的晶格更加完善。(在更低的烧结温度下,可得到纯的四方相。但是在过低的温度下烧结的样品的发光太弱,不利于监测和讨论。因此,我们的讨论从 700 °C 下烧结的四方相和单斜相混合的样品开始。)

图 2 展示了不同温度下烧结的样品的 SEM。从图中可以看出,样品在 700 °C 下烧结得到的样品的颗粒尺寸为 30 nm 左右,随着烧结温度的升高,当温度达到 900 °C 时,颗粒尺寸增加到 50~60 nm,温度继续升高到 1100 °C 时,颗粒尺寸达到 100 nm。所制备的 ZrO_2 纳米颗粒为球形,尺寸分布较集中。

ZrO_2 四方相的体材料可以通过在高温下烧结,在低氧压下烧结,或者是加入其他三价金属元素来增加氧空位的方法稳定在低温。在纳米 ZrO_2 材料中,由于纳米材料的大的比表面积,大概有 50% 的原子处于颗粒的表面^[9]。在这种小尺寸效应的影响下,大量的金属-氧键变弱,使得格位上的氧产生解吸附作用,从而产生了大量的氧空位。在一定尺寸下的纳米材料中(约 30 nm),四方晶相在常温下的稳定就是由于这种“小尺寸效应”产生大量过剩的氧空位所导致的。

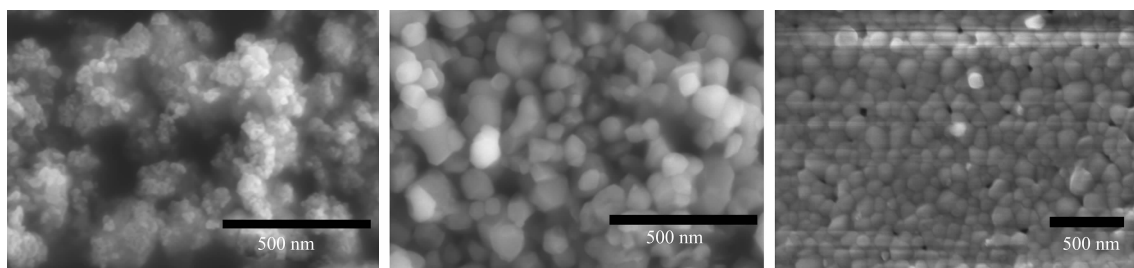


图 2 分别在(a)700 °C,(b) 900 °C和(c)1100 °C温度下烧结的样品的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of the $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ nanocrystals sintered at (a)700 °C, (b) 900 °C and (c) 1100 °C

2.2 光学性质表征

ZrO_2 的发光性质一直少有报道,对于它的发光机理一直不是很清楚^[6-9]。Harrison 等^[7]最先认为 ZrO_2 的发光中心是一个 Zr^{4+} 处于 6 个氧所包围的一种不对称的结构。这种“自激发原理”后来被人们所否定,并且普遍认为 ZrO_2 的发光由于基质中存在缺陷或者是杂质^[8-9]。我们研究组通过对 Ti 掺杂的 ZrO_2 的磷光发光和热释发光性质的研究认为,微量的 TiO_2 (0.05 mol%) 在 ZrO_2 基质中的掺杂对 ZrO_2 的光致发光性质起着至关重要的作用。 TiO_2 在 ZrO_2 基质中是以 3 价和 4 价混合的状态存在的, ZrO_2 的荧光发光和余辉发光是源于被氧空位捕获的电子与 Ti^{3+} 发光中心所捕获的空穴的符合所产生的^[6]。而氧空位作为 F 色心和电子的捕获中心,在 ZrO_2 发光过程中也起着非常重要的作用。

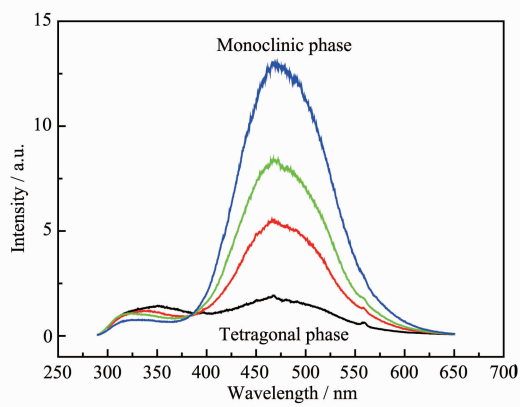
因此,在纳米 ZrO_2 的相变的过程中,由于纳米材料的“小尺寸效应”而产生的,对晶相的形成起着决定性因素的氧空位缺陷也对 ZrO_2 的光学性质产生了很大的影响。图 3 给出了不同的烧结温度下获得的由四方晶相变化到单斜晶相的 Ti 掺杂的 ZrO_2 纳米晶(同 XRD 图中 4 个样品)中光致发光性质的

变化。如图所示,Ti 掺杂的 ZrO_2 在 280 nm 激发下的发光光谱是由 350 和 470 nm 2 个宽带构成的。位于 350 nm 的发射峰是源于氧空位的补偿作用^[10]。紫外光激发在 ZrO_2 基质中产生了电子和空穴对,电子被氧空位所捕获形成了 F 心,然后 F 心和电子复合产生激发态的发光中心。这些激发态的发光中心跃迁回基态发出波长为 350 nm 的发光。另一方面,电子从价带激发到导带,然后被氧空位所捕获以后,由于在室温下的热扰动作用使这些被捕获的电子跃迁回 Ti^{3+} 发光中心,然后在发光中心与空穴相复合,产生了 470 nm 的长余辉发光^[6]。随着 ZrO_2 由四方相转变为单斜相,位于 350 nm 位置的宽带的发光强度逐渐降低,而位于 470 nm 位置宽带的发光强度却反之逐渐升高。当烧结温度升高,纳米氧化锆从四方相向单斜相转变,基质中的氧空位逐渐减少,源于氧空位的补偿作用产生的 350 nm 的基质的发光就逐渐的降低了。另一方面,缺陷可以猝灭发光或是由紫外激发产生的捕获电子或空穴。因此,氧空位缺陷的降低使得 470 nm 位置的杂质 Ti^{3+} 发光中心的发光大大增强了。位于 470 nm 位置的 Ti^{3+} 发光中心的发光是具有余辉性质的长余辉发光^[6]。长余辉材料的储能大小是与材料中的缺陷(储能陷阱)的数量多少有直接关系的,纳米 ZrO_2 中氧空位缺陷的增加也使得余辉发光与体材料相比有所增强了。

如图 4 展示的 ZrO_2 纳米材料与体材料的余辉衰减光谱。长余辉材料的光子储存能力与储能陷阱密度紧密相关,由于高的表体比,纳米颗粒比体材料的表面有更高的缺陷密度,这些缺陷可能作为储能陷阱,同时捕获紫外灯激发产生的电子,提高了余辉发射强度。长余辉的衰减曲线可以用下面的双曲线得到很好的拟合,这表明长余辉发光的载流子符合过程属于二次机制^[11]。

$$I(t) = I_0 / (1 + \gamma t)^n,$$

$I(t)$ 、 I_0 分别是 t 时刻和初始时刻的长余辉发光

图 3 纳米 $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ 在相变过程中的发射光谱Fig.3 Emission spectra for nano- $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ in the phase transition process

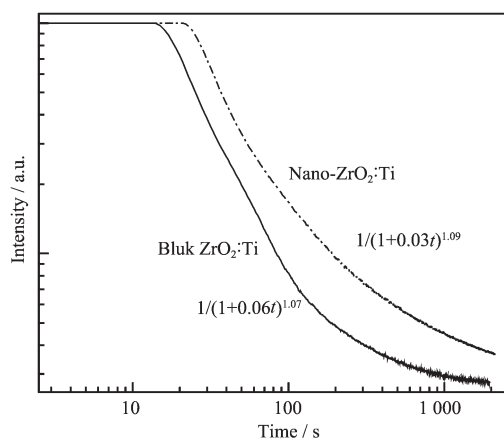


图 4 纳米 $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ 材料与体材料的余辉衰减光谱

Fig.4 Afterglow-intensity decay curves of the nano- and bulk $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$

强度, γ 是平均衰减速率, n 是数值介于 0.5~2 的常数。通过拟合得到的纳米颗粒和体材料的平均衰减速率分别为 0.03 和 0.06 s^{-1} 。平均衰减速率与基质中的储能陷阱的总数目成反比, $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ 纳米颗粒中的相对低的平均衰减速率说明了纳米颗粒比体材料具有更多的储能陷阱。

3 结 论

采用简洁的一步反应湿化学方法合成了微量的钛掺杂的纳米氧化锆。结果表明, TiO_2 在 ZrO_2 基质的光致发光以及长余辉发光中起着至关重要的作用, 并且其掺杂浓度在很小的剂量 (0.05 mol%) 时达到了最高猝灭浓度。在纳米级的微量 TiO_2 掺杂的

ZrO_2 中, 由于纳米“小尺寸效应”而在材料中产生了过量的氧空位缺陷, 这些氧空位缺陷使得氧化锆在室温下呈现出高温的四方相, 并且随着 ZrO_2 样品的颗粒尺寸的增大, 样品逐渐转变为单斜晶相。这种晶相的变化对钛掺杂的氧化锆的光学性质产生了很大的影响, 使得氧化锆位于 470 nm 位置的蓝光宽带发光增强, 并且增强了相同波长的余辉发光。

参考文献:

- [1] Kisi E, Howard C. *Key Eng. Mater.*, **1998**, **153-154**:1-36
- [2] Ohta K, Yamada K, Shimizu K, et al. *Solid State Ionics*, **1982**, **3-4**:443-446
- [3] Fork D, Fenner D, Connell G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, **75**:1137-1139
- [4] Abe Y, Tomioko H, Gunji T, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1994**, **13**:960-965
- [5] Uehara M, Barbara B, Dieny B, et al. *Phys. Lett. A*, **1986**, **114**:23-26
- [6] Cong Y, Li B, Lei B, et al. *J. Lumin.*, **2007**, **126**:822-826
- [7] Harrison D, Melamed N, Subbarao F, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1963**, **110**:23-28
- [8] Sarver J. *J. Electrochem. Soc.*, **1966**, **113**:124
- [9] Pifferi A, Taroni P, Torricelli A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**:348-350
- [10] Petrik N, Taylor D, Orlando T, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**, **85**:6770-6776
- [11] Shionoya S, Yen W. *Phosphors Handbook* (Boca Raton, FL: CRC **1999**):91