

文章编号: 1001-3806(2010)03-0370-03

纳米晶 $ZrO_2-Al_2O_3:Dy^{3+}$ 的制备及发光性质的研究

谭鑫鑫, 吕树臣*, 刘春香

(哈尔滨师范大学 物理与电子工程学院, 哈尔滨 150025)

摘要: 为了研究纳米晶 $ZrO_2-Al_2O_3:Dy^{3+}$ 的晶相变化、发光特性及 $ZrO_2-Al_2O_3$ 与 Dy^{3+} 之间是否有能量传递, 采用化学共沉淀法制备了纳米晶 $ZrO_2-Al_2O_3:Dy^{3+}$ 复合粉体。用 X 射线衍射图对粉体进行表征。随着煅烧温度的增加, 粉末的晶相发生变化。通过对粉体晶相的分析可知, ZrO_2 和 Al_2O_3 在 $1100^\circ C$ 至 $1200^\circ C$ 时固溶, 在 $1300^\circ C$ 时有一小部分固溶。用 $353nm$ 的波长激发基质, 从发射光谱中看到 Dy^{3+} 丰富的发射能级, 其发射光谱的主发射峰在 $483nm$ 和 $583nm$ 处, 以 $483nm$ 为激发波长得到激发光谱。结果表明, 由于激发光谱中包含了来自于对基质的吸收, 基质 $ZrO_2-Al_2O_3$ 和 Dy^{3+} 之间存在能量传递。

关键词: 光谱学; 纳米光学技术; 能量传递; 化学共沉淀法; 复合粉体

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1001-3806.2010.03.024

Preparation and luminescent properties of nanocrystalline $ZrO_2-Al_2O_3:Dy^{3+}$

TAN Xin-xin, LÜ Shu-chen, LIU Chun-xiang

(Department of Physics & Electron Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: In order to study the phase change and luminescence properties of nanocrystalline $ZrO_2-Al_2O_3:Dy^{3+}$ and determine whether energy transfers between $ZrO_2-Al_2O_3$ and Dy^{3+} , the nanocrystalline $ZrO_2-Al_2O_3:Dy^{3+}$ powders were prepared by means of co-precipitation method. The powders were characterized by X-ray diffraction. As the increasing of the sintering temperature, the crystalline phase was changed. The phase of powder was analyzed. The results show ZrO_2 and Al_2O_3 were solution at $1100^\circ C$ to $1200^\circ C$, but ZrO_2 and Al_2O_3 were in a small part of solution at $1300^\circ C$. Emission spectra of Dy^{3+} were observed under the excitation of $353nm$. Dy^{3+} -ion emission energy is rich. The emission spectra of the main emission peak are at $483nm$ and $583nm$. Excitation spectra were obtained by monitoring $483nm$ emission. Because of the excitation spectrum including the absorption from the matrix, the energy transfer between the matrix of $ZrO_2-Al_2O_3$ and Dy^{3+} occurred.

Key words: spectroscopy; nanooptical technology; energy transfer; chemical coprecipitation; composite powder

引言

纳米复合材料的概念最早是由 ROY 和 KOMARN-ENI 在 20 世纪 80 年代提出来的^[1-2]。而纳米复合陶瓷作为一种重要的结构材料, 具有高强度、高硬度、耐高温、抗氧化等一系列优点^[3]。 ZrO_2 具有硬度高、韧性好、耐高温、耐腐蚀、以及离子导电性、优良的催化性能和良好的光学性能等, 还由于纳米材料所具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 而表现出许多优异的性能, 其性能比微米级氧化锆大大改善, 因此得到更加广泛的应用。它可用作结构材料, 来提高陶瓷材料的韧性、强度, 以及改变聚合物

的耐磨性能^[4-6], 室温下纯 ZrO_2 以单斜相存在, 加入某些稳定剂如 Y_2O_3 , CeO_2 , CaO , MgO 等, 可以固溶到 ZrO_2 中, 使其在室温下以亚稳四方相存在。最近的很多研究表明^[7], Al^{3+} 出现在 ZrO_2 的晶格当中, 导致了立方相与四方相的形成, 并提高了硬度。但有学者认为 ZrO_2 和 Al_2O_3 几乎不固溶^[8-9]。作者通过共沉淀法制备的 Dy^{3+} 掺杂纳米晶 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合材料, 对其晶相进行了表征并对当前很少研究的复合粉体发光性质展开了研究。

1 实验

1.1 样品的制备

纳米晶 $ZrO_2-Al_2O_3:Dy^{3+}$ 样品采用化学共沉淀法制备。实验原料为 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $NH_3 \cdot H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Dy_2O_3 , PEG400。首先, 按不同掺杂浓度称取一定质量的 Dy_2O_3 溶于浓盐酸中生成 $DyCl_3$,

作者简介: 谭鑫鑫(1984-), 女, 硕士研究生, 现主要从事纳米光学材料研究。

* 通讯联系人。E-mail: lushuchen63@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-04-20; 收到修改稿日期: 2009-05-20

加热析出并配成水溶液。将该溶液滴入 0.25mol/L 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中并搅拌,其 $x(\text{ZrO}_2):x(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1:1$,同时加入适量聚乙二醇(PEG400)作为分散剂。将稀释后的氨水以 $3\text{mL}/\text{min} \sim 5\text{mL}/\text{min}$ 的速率滴加至混合溶液中,沉淀过程在一定的恒温下进行并不断搅拌。当 pH 值为 $9 \sim 9.5$ 时停止加入氨水,将得到的沉淀溶液进行抽滤。经 5 次水洗后在真空干燥箱中烘干后研磨成粉末,而后在硅钼的高温炉中分别在 1100°C , 1200°C , 1300°C 3 个温度下进行煅烧 1h 得到所需样品。

1.2 测试条件

样品的晶体结构由日本理学 Rigaku-D/max-r B 型 X 射线衍射仪(X 射线采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418\text{nm}$)。样品的光致发光光谱及其激发谱在室温下用日立 FL4500 型荧光分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构

图 1 为 Dy^{3+} 离子数分数为 0.02 时,样品的煅烧温度分别为 1100°C , 1200°C , 1300°C 时的 X 射线衍射图,经分析得出,在 1100°C 时,出现 ZrO_2 的四方相,且观察不到 Al_2O_3 的晶相的出现,当温度继续升高时, ZrO_2 晶相逐渐由四方相向单斜相转化。

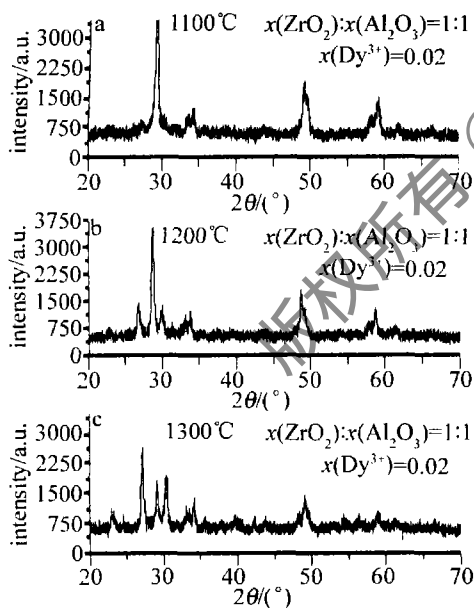


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ (0.02) prepared at different sintering temperature

当温度升高到 1300°C 时,其氧化锆的单斜相与氧化铝的晶相同时共存。尽管一般认为 Al^{3+} 溶于锆的晶格的机率非常的低^[10]。但是在图 1a 中没有发现氧化铝的晶相,由此可推测在 1100°C 时, ZrO_2 与 Al_2O_3 固溶, Al^{3+} 能够进入锆的晶格,在一定温度形

成 ZrO_2 以立方相或四方相存在的亚稳态固溶体。对氧化锆起着稳定的作用。这与 HONG 和 BALMWE 等人的报道相一致^[11-12]。在图 1c 中 1300°C 时却发现了 Al_2O_3 的晶相,且仍有 ZrO_2 的小部分四方相。由此又得到 Al^{3+} 此时不再占有 Zr^{4+} 的格位,所以会看到 Al_2O_3 的部分晶相,这时认为 ZrO_2 和 Al_2O_3 只有一部分固溶。 ZrO_2 是受 Al_2O_3 的约束而稳定的。这是因为 Al_2O_3 的热膨胀系数小于 ZrO_2 , 而弹性模量大于 ZrO_2 在冷却过程中均弥散在 ZrO_2 周围的 Al_2O_3 粉体对 ZrO_2 产生压应力,使 t-m 相变受抑制,进而使 t- ZrO_2 保留下来。一小部分从其中析出。图 1b 为 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 样品在 1200°C 时晶相由四方相向单斜相转变的衍射图,同参考文献[13]相比,提高了 ZrO_2 的相变温度。利用 X 射线衍射图,由 Debye-Scherrer 方程: $D = k\lambda/(\beta\cos\theta)$, 其中 k 为 Scherrer 常数, $k = 1$, $\lambda = 0.154\text{nm}$, β 为衍射峰的半峰全宽(单位为 rad), θ 为布喇格衍射角度, D 为晶粒的平均半径。可以计算出纳米晶 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 样品经 1100°C , 1200°C , 1300°C 煅烧后的晶粒尺寸为 15.8nm , 17.8nm 和 20.5nm 。

2.2 室温特征发射

图 2 是 Dy^{3+} 的离子数分数为 0.02 的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

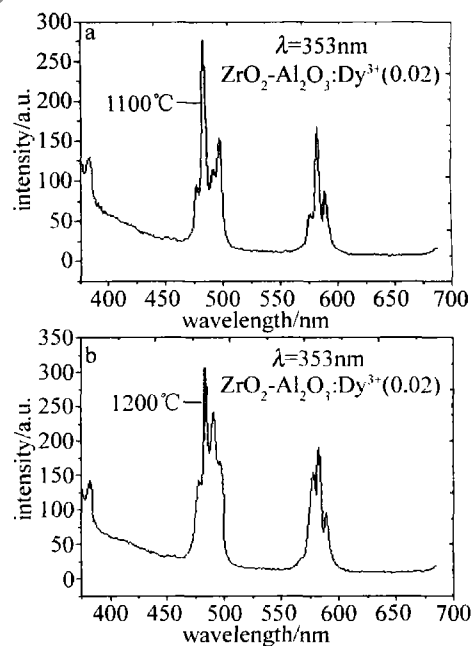


Fig. 2 Emission spectra of Dy^{3+} for $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ (0.02) prepared at 1100°C and 1200°C

复合粉体的发射光谱。图 2a 和图 2b 样品的煅烧温度分别为 1100°C 和 1200°C 。两者均用 353nm 的波长激发。为便于分析只研究 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ 固溶时的发光特征。在图 2a 中看到 Dy^{3+} 有很强的特征发射, 1100°C 样品的主发射峰位于 483nm , 583nm , 较弱的发

射峰位于 497nm, 589nm。477nm, 492nm, 577nm 表现出较弱的肩峰, 而样品的煅烧温度在 1200℃ 时, 其主发射峰位于 483nm, 583nm, 较弱的发射峰位于 491nm, 577nm。477nm, 496nm 表现出肩峰。

比较图 2a、图 2b 会发现, 主发射峰在 484nm, 583nm 处峰的强度有少许增强, 但在 1100℃ 时较弱的 497nm 处的峰在 1200℃ 时几乎消失, 而 477nm, 492nm, 577nm 处的较弱的肩峰却大大增强, 在不同温度下样品的发射谱的差别是由于样品的晶相不同造成的。由前面的 XRD 知道, 样品 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ (0.02) 经 1100℃ 煅烧后, Dy^{3+} 处在四方相的配位场中, 经 1200℃ 煅烧的样品后 Dy^{3+} 主要处在四方相中, 但有少数的 Dy^{3+} 处在单斜相配位场中。正是由于配位场对称性的不同引起了 Dy^{3+} 特征发射的变化。对于经 1100℃ 煅烧的样品由于基质表现为四方相, 所有的稀土离子都占据四方相格位, 因而 484nm 的发射最强, 而 492nm 的发射极其微弱。对于 1200℃ 煅烧的样品基质以四方相为主并出现了部分单斜相, 也就是说部分的稀土离子占据了单斜相格位, 所以 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ (0.02) 1200℃ 煅烧样品中 483nm 的发射仍最强, 但与 1100℃ 相比 492nm 的发射变得明显。

图 3 是样品 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ (0.02) 经 1200℃ 煅烧后, 监测 483nm 发射峰得到的激发谱。从图 3 中可

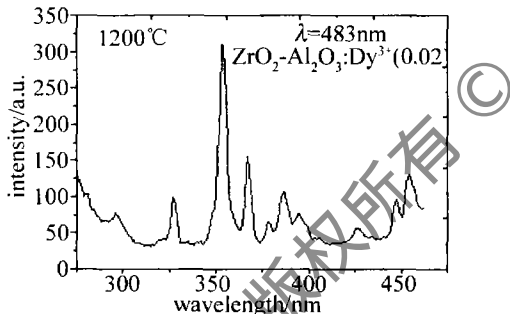


Fig. 3 Emission spectra of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ (0.02) sintered at 1200℃ for monitoring 483nm

以看出, Dy^{3+} 的激发峰很丰富, 其中较强的有 327nm, 353nm, 367nm, 386nm, 426nm, 447nm, 454nm 分别对应于 ${}^6\text{H}_{15/2}$ 到 ${}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{M}_{21/2}$, ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。当用 353nm 直接激发 Dy^{3+} 能级 (${}^6\text{P}_{7/2}$) 时, 得到图 2b 所示的两组发射, 其中 477nm, 483nm, 491nm, 497nm 属于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁, 而 583nm, 577nm 的发射属于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 的跃迁。激发光谱中包含了来自于对基质的吸收, 这就说明了基质 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Dy^{3+} 之间存在能量传递。

3 结论

利用共沉淀法制备的纳米晶 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ (0.02) 复合粉体。通过对粉体晶相的研究得出 ZrO_2 和 Al_2O_3 之间在 1100℃ 至 1200℃ 时固溶, 在 1300℃ 时有一小部分固溶。说明 Al^{3+} 能够进入 ZrO_2 的晶格当中, 从而起到稳定 ZrO_2 四方相的作用。 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Dy}^{3+}$ (0.02) 复合粉体在 1200℃ 时发生由四方相向单斜相的转变, 从而提高了 ZrO_2 的相变温度, 稳定了四方相的 ZrO_2 。用 354nm 激发基质得到发射光谱, 在监测 483nm 的发射峰得到激发光谱, 通过分析得到, 激发光谱中包含了来自于对基质的吸收, 所以, 说明了基质 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Dy^{3+} 之间存在能量传递。

参考文献

- [1] ROY R, ROY R A, ROY D M. Alternative perspectives on "quasi-crystallinity": non-uniformity and nanocomposites[J]. *Materials Letters*, 1986, 4(8/9): 323-328.
- [2] KOMAMENI S. Nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1992, 17(2): 1219-1230.
- [3] WANG Ch, ZENG X Y. Experimental study about 3-D laser carving of Al_2O_3 ceramic[J]. *Laser Technology*, 2007, 31(1): 18-21 (in Chinese).
- [4] KAYA C. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y-TZP/Al}_2\text{O}_3$ functionally graded composites of tubular shape from nan-sols using double-step electrophoretic deposition[J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2003, 23(10): 1655-1660.
- [5] LI F Y, LIU W P. Method of preparation and prospect in application of nano-powder[J]. *China Powder Science and Technology*, 2000, 6(5): 29-32 (in Chinese).
- [6] GU L X, CHENG Q T, SHI J S. Nanometer Al_2O_3 — a new kind of chemical material with wide prospect[J]. *New Chemical Materials*, 2000, 28(11): 20-219 (in Chinese).
- [7] DING Q L, YANG X L, ZHANG X H, et al. Investigation of up-conversion luminescent properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(7): 773-777.
- [8] KIKKAWA S, KIJIMA A, HIROTAL K, et al. Crystal structure of zirconia prepared with alumina by coprecipitation[J]. *J Amer Ceram Soc*, 2002, 85(3): 721-723.
- [9] RAO P C, IWASA M K, WU J Q, et al. Effect of Al_2O_3 addition on ZrO_2 phase composition in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system[J]. *Ceramic International*, 2004, 30(6): 923-926.
- [10] GAO L, LIU Q, HONG J S. Phase transformation in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system[J]. *J Mater Sci*, 1998, 33(6): 1399-1403.
- [11] HONG J S, de la TORRE S D, MIYAMOTO K, et al. Crystallization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ solid solution powders prepared by coprecipitation[J]. *Materials Letters*, 1998, 37(1): 6-9.
- [12] BALMER M L, LANGE F F, LEVI C G. Metastable phase selection and partitioning for $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-0.5x}$ materials synthesized with liquid precursors[J]. *J Amer Ceram Soc*, 1994, 77(8): 2069-2075.
- [13] ZHOU W, LU S C. Photoluminescent properties and energy transfer processes of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{:Dy}^{3+}$ [J]. *Chinese Journal Luminescence*, 2008, 29(1): 177-178 (in Chinese).