

# 离子交换法制备 $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶及其发光特性 \*

莎 仁 王 喜 贵

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院内蒙古自治区功能材料与化学重点实验室, 呼和浩特 010022)

李 霞

(内蒙古科技大学稀土学院, 包头 014010)

**摘要** 以强碱性阴离子交换树脂为沉淀剂, 采用离子交换法制备了  $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  纳米晶。通过 XRD, TEM, HRTEM 和 EDS 等对晶体的结构、形貌及化学成分进行了表征, 利用 3D 荧光光谱、激发光谱和发射光谱研究了  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{ZrO}_2$  纳米晶中的发光性质。结果表明, 焙烧温度在 800 ℃以下所得的  $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  纳米晶主要为四方结构, 晶粒尺寸约为 5—20 nm, 随着焙烧温度的升高, 样品的晶结构发生了细微变化, 从 900 ℃开始出现了少量单斜晶。由  $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  的 3D 荧光光谱确定了其最佳监测波长和发射波长, 在 394 nm 波长光的激发下观察到纳米  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{Eu}^{3+}$  的 590 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) 和 606 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) 特征发射谱。随着相结构细微的变化, 发射光谱的形状及强度均发生变化, 说明  $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  纳米晶的发光性质对其结构非常敏感。

**关键词**  $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  纳米晶, 离子交换法, 发光性质

中图法分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2010)02-0179-05

## $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ NANOCRYSTAL FABRICATION AND ITS LUMINESCENCE PROPERTIES BY ION EXCHANGE METHOD

SHA Ren, WANG Xigui

Inner Mongolia Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022

LI Xia

College of Rare Earth, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010

Correspondent: SHA Ren, associate professor, Tel: (0471)4392444, E-mail: sr@imnu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.20161001) and Natural Science Foundation of Inner Mongolia (No.200711020213)

Manuscript received 2009-02-25, in revised form 2009-10-19

**ABSTRACT**  $\text{Eu}^{3+}$  doped luminescent nano-materials have become a research focus due to their outstanding physical and chemical properties in light-emitting, magnetism, thermology, catalysis and chemical activity etc.. Furthermore, the relationship between crystal structure and energy levels transition of these nano-materials can be easily obtained by measuring the spectra of doped  $\text{Eu}^{3+}$ . Among luminescence nano-materials,  $\text{ZrO}_2$  nano-crystal as a potential one has been attracted great attention in its higher refractive, good optical transparency and relatively low phonon energy. By now certain materials doped RE ion in the matrix  $\text{ZrO}_2$  for  $\text{ZrO}_2 : \text{Er}^{3+}-\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{ZrO}_2 : \text{Pr}^{3+}$  and  $\text{ZrO}_2 : (\text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+})$  etc., and mesoporous  $\text{ZrO}_2$  nano-crystals doped  $\text{Eu}^{3+}$  by hydrothermal way have been reported. In present study, the  $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  nano-crystal was prepared with high purity and uniform composition by ion exchange method using strong  $\text{OH}^-$  as a precipitant. Its composition, morphology and structure were characterized by XRD, TEM, HRTEM and EDS. The experimental results show that it has a tetragonal crystal structure and its average grain size is 5—20 nm after calcined at 800 ℃. It is found that the microstructure of  $\text{ZrO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  changes slightly with the increase of calcining temperature till a small amount of monoclinic phase forms after calcined at higher than 900 ℃. The luminescent

\* 国家自然科学基金项目 20161001 和内蒙古自治区自然科学基金项目 200711020213 资助

收到初稿日期: 2009-02-25, 收到修改稿日期: 2009-10-19

作者简介: 莎 仁, 女, 蒙古族, 1963 年生, 副教授

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2009.00118

properties of Eu<sup>3+</sup> in the ZrO<sub>2</sub> nano-crystal were measured by 3D emission and excitation spectra. The characteristic emission bands of 590 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>) and 606 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>) of Eu<sup>3+</sup> were observed at an excitation spectrum of  $\lambda_{\text{ex}}=394$  nm. The luminescent properties of ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> are very sensitive to its microstructure change since slight changes in the ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> microstructure cause the changes in the shape and intensity of its emission spectra.

**KEY WORDS** ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystal, ion exchange method, luminescence property

RE 离子掺杂的第 II—VI 族半导体纳米材料在光、磁、热及催化活性等方面具有优异的物化性能<sup>[1,2]</sup>。具有 4f<sup>6</sup> 组态的 Eu<sup>3+</sup> 易受周围环境的影响, 通过 Eu<sup>3+</sup> 的荧光光谱结构可以探测能级间的跃迁和晶体结构之间的依赖关系, 一直以来, Eu<sup>3+</sup> 掺杂的发光材料都是人们研究的热点<sup>[3-7]</sup>。ZrO<sub>2</sub> 具有高的折射率、良好的光学透明性和化学稳定性, 广泛应用在陶瓷、传感器, 及耐高温、耐腐蚀涂层材料等方面<sup>[8,9]</sup>, ZrO<sub>2</sub> 具有较低的声子能量, 作为发光材料, 它可以保证发光中心具有较高的量子效率, 成为一种很有潜力的发光介质材料。以 ZrO<sub>2</sub> 为基质的掺 RE 离子的纳米发光材料已有报道, 例如, 俞莹和周百斌<sup>[10]</sup>用化学共沉淀法制备了掺入 Er<sup>3+</sup>-Y<sup>3+</sup> 的 ZrO<sub>2</sub> 纳米晶, 并研究了室温转换的发射现象; 刘金霞等<sup>[11]</sup>制备了纳米晶 ZrO<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup> 和 ZrO<sub>2</sub>:(Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>); 杨秀健等<sup>[12]</sup>利用水热法制备了 Eu<sup>3+</sup> 加载于纳米介孔 ZrO<sub>2</sub> 晶体; 刘晃清等<sup>[13]</sup>制备了纳米 ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, 并研究了退火温度对 ZrO<sub>2</sub> 纳米材料中 Eu<sup>3+</sup> 发光的影响。尽管这些制备方法能够获得所需要的纳米微粒, 但要获得纯度高、成分均匀、无硬团聚的掺 RE 离子的纳米发光微粒, 还需改善工艺条件或寻求最佳的制备方法。本文报道了以强碱性阴离子交换树脂中的 OH<sup>-</sup> 为沉淀剂, 利用离子交换法制备了纯度非常高的 ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶发光材料, 并研究了其结构与发光性质。

## 1 实验方法

### 1.1 ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶的制备

实验用试剂为 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (A.R), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (纯度 99.99%) 和强碱性阴离子交换树脂。将适量 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用稍过量的 HNO<sub>3</sub> 溶解后, 加热去除多余的 HNO<sub>3</sub>, 加入去离子水配成 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液。称取一定量 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶于水中, 按 Eu<sup>3+</sup> 掺杂量分别为 ZrO<sub>2</sub> 的 0.5%, 1.0%, 2.0%, 4.0%, 6.0%, 8.0%, 10% 和 12% (摩尔分数) 等不同配比加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液, 滴入几滴稀氨水后, 每隔一段时间分批加入 4 g 强碱性阴离子交换树脂, 随着树脂中 OH<sup>-</sup> 逐渐与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 交换而进入溶液, 溶液中的阳离子与交换下来的 OH<sup>-</sup> 发生反应, 生成相应的氢氧化物溶胶。当反应达到一定时间后快速分离树脂和溶胶, 并将溶胶陈化后过滤, 用水和无水乙醇洗涤后, 于 80 °C 的烘箱中干燥得到前驱物。将前驱物粉碎, 分别于 600, 700, 800, 900 和 1000 °C 下焙烧 2 h 后制备出白色粉末状 ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 样品。

### 1.2 ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米晶的表征

采用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, CuK<sub>α</sub>) 对产物的物相组成进行表征, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 10°—80°, 扫描速率 3°/min; 利用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察样品的形貌和微观组织, 加速电压为 200 kV, 使用双频台调整样品取向。制样时, 先将样品研细, 分散在无水乙醇中超声处理, 将所得悬浊液滴在 Cu 网上, 干燥后放到样品台上, 抽真空中观察, 同时利用能谱 (EDS) 测量样品化学成分; 用 F-4500 型荧光光谱仪测试样品的发光性能。3D 荧光光谱的测试条件如下: 150 W 的 Xe 灯为激发源, 扫描速率  $3 \times 10^4$  nm/min, 激发和发射光谱范围均在 200—800 nm 之间, 入射和出射狭缝为 5.0 nm, 光电倍增管电压 400 V。激发光谱和发射光谱的测试条件如下: 同样的激发光源和光电倍增管电压, 入射和出射狭缝为 2.5 nm, 扫描速率  $1.2 \times 10^3$  nm/min, 激发和发射光谱范围根据需要确定, 所有测量均在室温下进行。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为纯 ZrO<sub>2</sub> 及 Eu<sup>3+</sup> 掺杂量 (摩尔分数) 为 6% 时 ZrO<sub>2</sub> 样品在不同焙烧温度下的 XRD 谱。由图可见, 经 600 和 800 °C 焙烧 (图中谱线 b 和 c) 后, ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 样品的衍射峰均以四方相结构的特征峰 30.10°(101)<sub>t</sub>, 34.05°(200)<sub>t</sub>, 35.26°(011)<sub>t</sub>, 50.05°(211)<sub>t</sub>, 50.85°(002)<sub>t</sub>, 59.35°(101)<sub>t</sub> 占优势, 说明样品

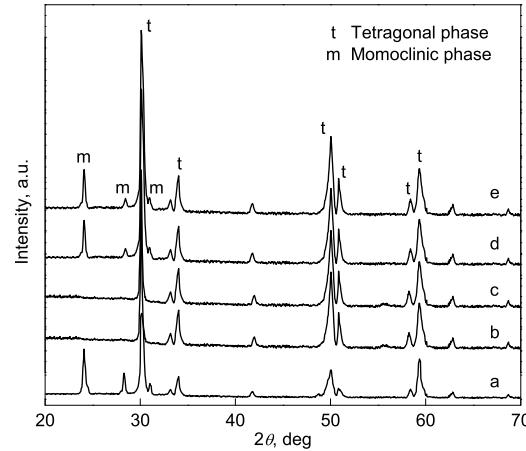


图 1 在不同焙烧温度下纯 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>:6%Eu<sup>3+</sup> 纳米晶的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns for pure ZrO<sub>2</sub> after calcined at 800 °C (a) and ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystal after calcined at 600 °C (b), 800 °C (c), 900 °C (d) and 1000 °C (e)

以四方相的形式存在, 与国际标准衍射卡 JCPDS 17-0923 基本吻合; 而经 900 和 1000 °C 焙烧后(图中谱线 d 和 e)  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  样品除上述四方相衍射峰外, 在 24.10° (110)<sub>m</sub>, 28.40° (111)<sub>m</sub> 及 31.00° (111)<sub>m</sub> 出现了单斜相衍射峰, 说明此时样品结构以四方相为主, 并出现了少量单斜相, 且 1000 °C 焙烧后单斜相衍射峰有所增强。由图中显示, 纯  $\text{ZrO}_2$  在 800 °C 焙烧(图 1a)时, 除四方相外, 还出现了单斜相衍射峰, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{ZrO}_2$  基质的四方晶相起到稳定作用, 这与文献 [14] 所得结论一致。

## 2.2 TEM 分析

图 2a 为经 600 °C 焙烧后  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的 TEM 像。可见, 纳米晶颗粒均匀分散, 呈方型颗粒, 尺寸为 5—20 nm。图 2b 为  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  样品的 HRTEM 像和相应的 Fourier 变换图。可见, 晶格排列整齐, 测得的晶格间距约为 0.295 nm, 这与  $\text{ZrO}_2$  标准卡片(JCP)中 [101] 生长方向的晶格间距一致, 说明晶粒沿着

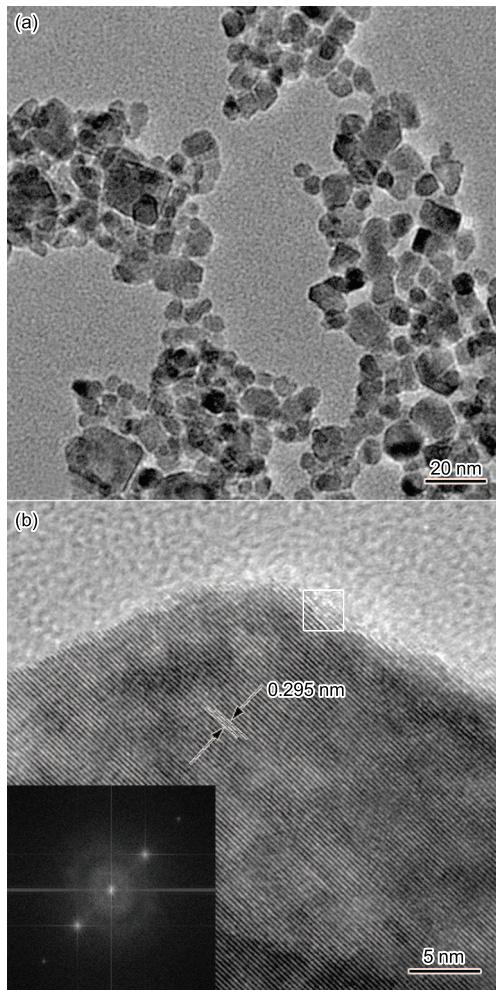


图 2  $\text{ZrO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的 TEM 及 HRTEM 像

**Fig.2** TEM (a) and HRTEM (b) images of  $\text{ZrO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$  nanocrystal after calcined at 600 °C (the insert in Fig.2b is the Fourier transformation of the area surrounded by the square in Fig.2b)

$\text{ZrO}_2$  的 [101] 晶面生长, 与 Fourier 变换及 XRD 衍射结果相吻合。

由 EDS 分析(图 3)可以看出, 样品的主要成分是 Zr 和 O 元素, 其次为 Eu 元素(图中 C 和 Cu 分别来自于测试中的 C 膜和 Cu 网)。由此可进一步证明: 以离子交换法制备的样品为纯度非常高的掺  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{ZrO}_2$  纳米晶。

## 2.3 发光性质分析

图 4 为经 700 °C 焙烧后  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$  纳米晶的 3D 荧光光谱(*x* 轴为发射光谱波长变化范围, *y* 轴为激发光谱波长变化范围, *z* 轴为荧光强度)。由图中标出的密度很强的荧光区对应于 *x* 轴的 590 和 606 nm 处, 分别为  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  能级跃迁, 且这两处密度基本相同, 说明在纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的最佳监测波长为 590 或 606 nm; 荧光区同时对应于 *y* 轴的 247 和 394 nm, 据此可推断在  $\text{ZrO}_2$  基质中, 要得到  $\text{Eu}^{3+}$  的最佳发射光谱, 可以在 247 或 394 nm 波长光激发下测定。根据 3D 荧光光谱分别测定经 700 °C 焙烧后的  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的激发和发射光谱, 如图 5 所示。在 247 nm 处出现的激发带是由于  $\text{Eu} \rightarrow \text{O}$  之间的电荷迁移作用, 电子从  $\text{O}^{2-}$  的 2p 轨道转移到  $\text{Eu}^{3+}$  的 4f 轨道产生了一个激发带, 它的能量取决于  $\text{O}^{2-}$  的电势场。此外, 由  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 跃迁的锐线峰构成, 其最强峰位于 394 nm 处, 对应于  $\text{Eu}^{3+}$

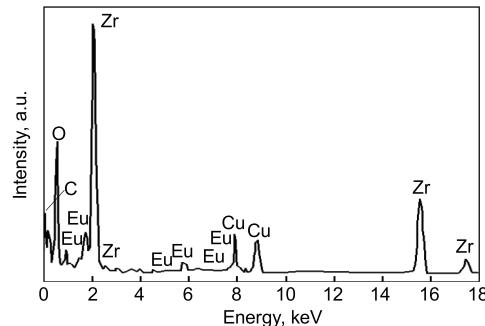


图 3  $\text{ZrO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的 EDS 分析  
Fig.3 EDS analysis of  $\text{ZrO}_2:4\%\text{Eu}^{3+}$  nanocrystal

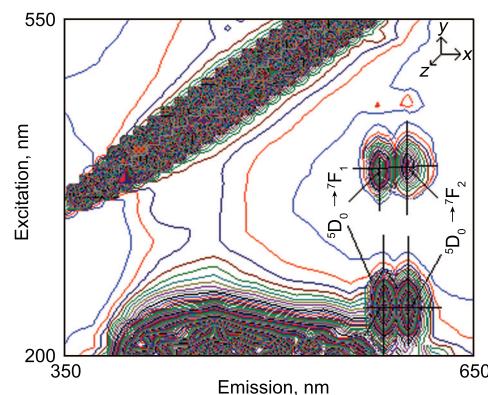


图 4  $\text{ZrO}_2:6\%\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的 3D 荧光光谱

**Fig.4** 3D fluorescence spectra of spheric  $\text{ZrO}_2:6\%\text{Eu}^{3+}$  nanocrystal after calcined at 700 °C

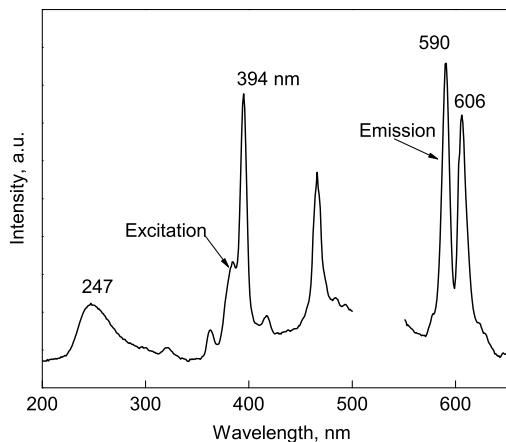
图 5  $\text{ZrO}_2:6\%\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的激发和发射光谱

Fig.5 Excitation and emission spectra of  $\text{ZrO}_2:6\%\text{Eu}^{3+}$  nanocrystal after calcined at  $700\text{ }^\circ\text{C}$

的  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  电子跃迁, 说明样品, 在波长为  $394\text{ nm}$  光的激发下, 在  $590$  和  $606\text{ nm}$  处均可观察到显著的发射带. 由此可见, 激发和发射光谱与 3D 荧光光谱所得结论非常吻合.

图 6 显示在不同温度下制备的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量为  $6.0\%$  的  $\text{ZrO}_2$  纳米晶发射光谱. 可以很清楚地看到: 各样品的发射均出现了相应的宽带峰,  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发射带的强度在  $600$ — $800\text{ }^\circ\text{C}$  之间随着温度升高而增强. 在  $\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱中,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  的跃迁主要是磁性允许的(磁偶极跃迁), 而  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  是只在没有反演中心的低对称条件下才出现的高灵敏度强制性的电偶极跃迁. 因此, 强度比例  $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$  可作为衡量  $\text{Eu}^{3+}$  对称性高低的有效参数, 强度比例值越大, 其对称性越高. 由图可见, 焙烧温度越高, 掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  的位点对称性越高. 通过对 XRD 的研究得到,  $600$ — $800\text{ }^\circ\text{C}$  时随着温度的升高, 四方相的衍射峰占优势, 即对称性随加热温度升高而加强, 这是导致  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧处理的样品的  $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$  强度比例最大的原因. 当然, 随温度升高, 羟基的消失也是发射强度随温度上升而增强的原因. 当焙烧温度为  $900$  和  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发射带的强度下降, 且  $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$  的比值随之降低, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  所占据的位点对称性有所降低, 这与 XRD 谱显示的从  $900\text{ }^\circ\text{C}$  开始有单斜相出现的结果(图 1d)一致. 此外, 在  $900$  和  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁发生谱线劈裂, 在  $612\text{ nm}$  处又出现了发射峰, Chen 等<sup>[15]</sup> 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, Chen 等<sup>[16]</sup> 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, 认为  $606\text{ nm}$  的发射峰与材料的相结构有关, 四方相的发射峰位于  $606\text{ nm}$  处, 单斜相的发射峰位于  $612\text{ nm}$  处, 这个

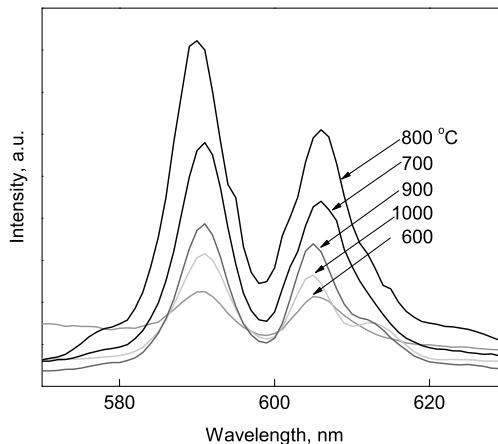
图 6 不同焙烧温度下的  $\text{ZrO}_2:6\%\text{Eu}^{3+}$  纳米晶发射光谱

Fig.6 Emission spectra of  $\text{ZrO}_2:6\%\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals at different calcining temperatures

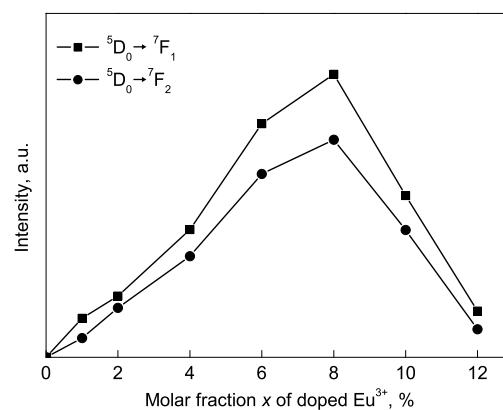
图 7  $\text{ZrO}_2:xE\text{u}^{3+}$  的各种纳米晶中  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁强度随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量  $x$  值的变化

Fig.7 Dependence of luminescence intensity of  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  and  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  on  $\text{Eu}^{3+}$  doped molar fraction  $x$  for  $\text{ZrO}_2:xE\text{u}^{3+}$  nanocrystal (excitation wavelength  $\lambda_{\text{ex}}=394\text{ nm}$ )

解释与本实验结果一致, 说明  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶的发光性质对其结构非常敏感, 且  $\text{ZrO}_2$  纳米晶的四方相有利于  $\text{Eu}^{3+}$  发光.

图 7 示出了  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后  $\text{ZrO}_2:xE\text{u}^{3+}$  ( $x=0.5\%, 1.0\%, 2.0\%, 4.0\%, 6.0\%, 8.0\%, 10\%$  和  $12\%$ ) 时纳米晶的发射光谱  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁强度的变化(激发光波长为  $394\text{ nm}$ ). 从图可以看出,  $\text{ZrO}_2:xE\text{u}^{3+}$  纳米晶在  $x=8.0\%$  时呈现最大发光强度, 如此大的猝灭浓度值的成因可能是, 在  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶粒中, 发光中心的能量共振传递受边界影响局限于单个纳米晶内. 因此, 与掺杂的体块材料相比, 由掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  纳米材料的猝灭浓度呈升高的现象可推断: 尺寸小且均匀的晶粒会进一步提高猝灭浓度.

### 3 结论

(1) 以强碱性阴离子交换树脂中的  $\text{OH}^-$  为沉淀剂,

利用离子交换法制备了纯度非常高的  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  纳米晶发光材料。

(2) XRD 结果证明, 在 800 ℃以下焙烧所得样品为四方相, 在 900 ℃以上出现了少量单斜相,  $\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{ZrO}_2$  基质的四方相起到稳定作用。

(3) TEM 及 HRTEM 结果显示, 样品粒子为直径 5—20 nm 方型颗粒, 分布均匀, 晶粒沿  $\text{ZrO}_2$  的 (101) 晶面生长。

(4) 在 394 nm 波长光的激发下观察到纳米  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{Eu}^{3+}$  的 590 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) 和 606 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) 特征发射谱, 在 600—800 ℃焙烧后, 其强度随着温度升高而增强, 由于出现了少量单斜相, 900 ℃以上  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射谱强度下降, 同时  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发生谱线劈裂, 出现了 606 和 612 nm 发射谱, 说明四方相结构  $\text{ZrO}_2$  有利于  $\text{Eu}^{3+}$  发光。

## 参考文献

- [1] Song H W, Chen B J, Peng H S. *Appl Phys Lett*, 2002; 8: 1776
- [2] Park J K, Park S M, Kim C H. *J Mater Sci Lett*, 2001; 20: 2231
- [3] Guo Y F, Ma W M, Wen L, Shen S F, Liu J, Wang H D, Yin K. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1149  
(郭易芬, 马伟民, 文雷, 沈世妃, 刘晶, 王华栋, 伊凯. 金属学报, 2008; 44: 1149)
- [4] Sha R, Wang X G, Wu H Y, Li X. *Chin J Inorg Chem*, 2008; 24: 981
- [5] Li P L, Yang Z P, Wang Z J, Xiong Z J, Guo Q L. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008; 24: 179  
(李盼来, 杨志平, 王志军, 熊志军, 郭庆林. 物理化学学报, 2008; 24: 179)
- [6] Liu G X, Su R X, Wang J X, Dong X T. *Chem J Chin Univ*, 2008; 29: 461  
(刘桂霞, 苏瑞相, 王进贤, 董相廷. 高等学校化学学报, 2008; 29: 461)
- [7] Fu S L, Yin T, Ding Q, Zhao W R. *Acta Phys Sin*, 2006; 55: 4940  
(符史流, 尹涛, 丁球, 赵韦人. 物理学报, 2006; 55: 4940)
- [8] Jiang S, Schulze W A, Stangle G C. *J Mater Res*, 1997; 12: 2374
- [9] Lu G, Miura N, Yamazoe N. *J Mater Chem*, 1997; 7: 1445
- [10] Yu Y, Zhou B B. *Acta Phys Sin*, 2006; 55: 4332  
(俞莹, 周百斌. 物理学报, 2006; 55: 4332)
- [11] Liu J X, Lü S C, Li X M. *Spectrosc Spectral Anal*, 2006; 26: 593  
(刘金霞, 吕树臣, 李秀明. 光谱学与光谱分析, 2006; 26: 593)
- [12] Yang X J, Chen Y H, Shi C S. *J Chin Rare Earth Soc*, 2002; 20: 531  
(杨秀健, 陈永虎, 施朝淑. 中国稀土学报, 2002; 20: 531)
- [13] Liu H Q, Wang L L, Zou B S. *Acta Phys Sin*, 2007; 56: 556  
(刘晃清, 王玲玲, 邹炳锁. 物理学报, 2007; 56: 556)
- [14] Li X M, Lü S C, Liu J X. *Chin J Lumin*, 2005; 26: 220  
(李秀明, 吕树臣, 刘金霞. 发光学报, 2005; 26: 220)
- [15] Chen W, Joly A G, Kowalchuk C M, Malm J, Huang Y. *J Phys Chem*, 2002; 106B: 7034
- [16] Chen L M, Liu Y N, Li Y D. *J Alloys Compd*, 2004; 381: 266