

ESR 研究 ZrO_2 纳米晶的点缺陷 *

侯碧辉 王大志^① 梁任又^② 杨炳忻^③ 施朝淑 江毅

(中国科学技术大学物理系; ① 材料科学系; ② 结构研究开放实验室;

③ 近代物理系, 合肥 230026)

关键词 纳米材料、 ZrO_2 、点缺陷、电子自旋共振

电子自旋共振(ESR)是研究晶体中点缺陷和化合物中离子价态的实验方法之一. ESR 实验研究发现 ZrO_2 纳米晶中的点缺陷与材料制备的方法和工艺密切相关. 通常情况下 ZrO_2 多晶和微晶是白色的, Zr^{4+} 和 O^{2-} 都是非磁性离子, 自旋量子数 s 均为零, 因而没有 ESR 信号. 但用柠檬酸盐爆炸分解方法制备的纳米晶(粒径为 9.2nm)是深灰色的, 并测到了色心的 ESR 信号^[1], 这是由于爆炸分解法制备的纳米晶是在极短促的瞬间生成的, 晶粒中有许多色心点缺陷. 本文报道原本没有 ESR 信号的 ZrO_2 纳米晶, 用 γ 射线辐照或激光照射, 使晶粒中的非磁性点缺陷变成顺磁中心, 测出它们的 ESR 谱进行分析, 确认 ZrO_2 纳米晶中存在的几种点缺陷的类型.

研究采用的样品是用两种方法制备的. 一种是添加 Y_2O_3 作为稳定剂用喷雾法制得非晶 ZrO_2 粉末, 再经 400℃ 以上不同温度热处理得到粒径不同的纳米 ZrO_2 粉^[2]. 由样品的 X 射线衍射峰宽计算出晶粒尺寸分别为 8, 9, 11 和 26nm. 以下简称 YSZ(Yttria stabilized zirconia) 1—4 号样品, 样品的结构和形貌研究工作已发表^[2]. 另一种方法是不加 Y_2O_3 用化学沉淀法制备的纯 ZrO_2 纳米晶, 简称 PZ (Pure zirconia) 样品, 由 X 衍射峰宽求出的粒径为 5nm, 结构形貌及随热处理温度升高粒径增大等详细研究另文详述.

ESR 实验是用德国 Bruker ER-200D-ERC 型 ESR 谱仪, 测室温下的一次微分共振谱线. 微波频率为 9.7229GHz. 样品质量 30mg. 以上两种样品(共 5 个)均未测到 ESR 谱. 然后用 Co^{60} 放射源的 γ 射线对 5 个样品进行辐照, 强度为 50.8Gy/min, 照射 5min. 另外, 用全波段 Ar 离子激光照射 YSZ 1 号和 PZ 两个样品. 再分别测这些样品的 ESR 谱, 除 PZ+ 激光的样品仍无 ESR 信号外, 其余 6 个样品均测到了 ESR 信号. 实验中用 ESR 标准样品 DPPH(其朗德因子 $g=2.0037\pm0.0002$) 对上述 ZrO_2 样品的 ESR 信号的 g 值进行数值标定, 其结果列在表 1 中. 4 个 YSZ+ γ 的样品产生的 ESR 信号的共振磁场 H_r 和共振峰线宽 ΔH_{pp} 分别都是相同的, 只是 ESR 信号的强度(峰高)随粒径增大而减小, 见图 1, 因此 4 个 YSZ+ γ 的 ESR 信号代表的是同一种顺磁中心(下称信号 1), 而信号的强弱反映了这类点缺陷在晶粒中的多少. 对 YSZ+ γ 的 1 号样品还做了时间衰减 ESR 测试, γ 辐照后第二天信号减小为当天的一半, 第六

1994-01-13 收稿, 1994-03-18 收修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

天减小为 $1/3$, 第二十天完全消失. PSZ+激光的样品也只有一个 ESR 峰(下称信号 2), 但共振场 H_r 比 PSZ+ γ 的高, 因而求出的 g 值比 PSZ+ γ 的小, 见表 1. PZ+ γ 的样品有两个 ESR 峰(下称信号 3a 和 3b), 见图 1. 上述三种 ESR 信号的线宽 ΔH_{pp} 也列在表 1 中.

表 1 γ 射线和激光在 ZrO_2 纳米晶中激发的 ESR 信号的参数

信号	样品	g	$\Delta H_{pp}(mT)$
1	YSZ+ γ	2.0049	1.2
2	YSZ+激光	1.9978	0.4
3	PZ+ γ	a: 1.9997	1.2
		b: 1.9708	2.3

YSZ 和 PZ 样品原先均无 ESR 信号, 经 γ 射线和激光激发后才出现上述 ESR 信号, 它们代表了 ZrO_2 纳米晶中不同的顺磁中心. 从表 1 来看, 信号的线宽 ΔH_{pp} 虽然不同, 但都比较窄, 均小于 $2.5mT$, 因此可以基本上断定三种 ESR 信号都是由晶粒中分散的点缺陷形成的顺磁中心产生的.

γ 光子的能量为 $1.33MeV$ 和 $1.17MeV$, 而 Ar 离子激光的三个纵模的波长分别为 $4579\text{\AA}$, $4880\text{\AA}$ 和 $5145\text{\AA}$, 仅相当于 $3.96 \sim 4.15keV$, 比 γ 光子的能量小近三个量级. 信号 1 和信号 3 代表着在高能光子轰击下才出现的顺磁中心; 而信号 2 是一种可见光就能激发的顺磁中心. 信号 1 和信号 3 的不同应归因于样品, 也就是说信号 1 很可能与 Y_2O_3 有关, 其次信号 1 的 g 值大于自由电子的 g_e 值 2.0023 , 应是空穴型的顺磁中心, 而非磁性 Y^{3+} 和 Zr^{4+} 再进一步失去电子几乎是不可能的. 因此信号 1 很可能是 Y^{3+} 替代 Zr^{4+} 造成 Y^{3+} 周围的 O^{2-} , 由于区域电荷不平衡, 而使其中一个 O^{2-} 离子容易被高能 γ 光子打掉一个电子, 形成 O^- 离子, 其电子组态 $2P^5$ 大于半满, 相当于 O^{2-} 俘获一个空穴, 因而 O^- 是空穴型的顺磁中心^[3]. 从图 1 YSZ+ γ 4 个样品的信号随粒径的变化来分析, Y^{3+} 可能主要是替代了晶粒表面的 Zr^{4+} , 因而 O^- 离子主要在晶粒表面, 因为定性地讲同样质量的样品, 晶粒越小样品中晶粒数目越多, 总的表面积越大, 产生 O^- 的可能性大, ESR 信号越强. 另外, 如上所述 ESR 信号最强的 YSZ+ γ 样品, 其信号随时间衰减并在 20 天完全消失, 这表明了 O^- 离子是不稳定的, 在自然条件下会自行恢复成 O^{2-} 离子.

信号 2 的 g 值小于 g_e , 是电子型的顺磁中心, 而且是由能量比 γ 光子低的可见光激发的, 考虑到纳米材料的特性, ZrO_2 纳米晶中有许多 O^{2-} 空位, 这类点缺陷是非磁性, 因而原本样品没有 ESR 信号, 但 O^{2-} 空位是电子陷阱, 如它俘获一个电子, 就形成一个有顺磁性的 F 心——负离子空位俘获一个电子^[4], 它与信号 3 中的 a 峰的 g 值很接近. 这种 F 心可能是在晶粒表面.

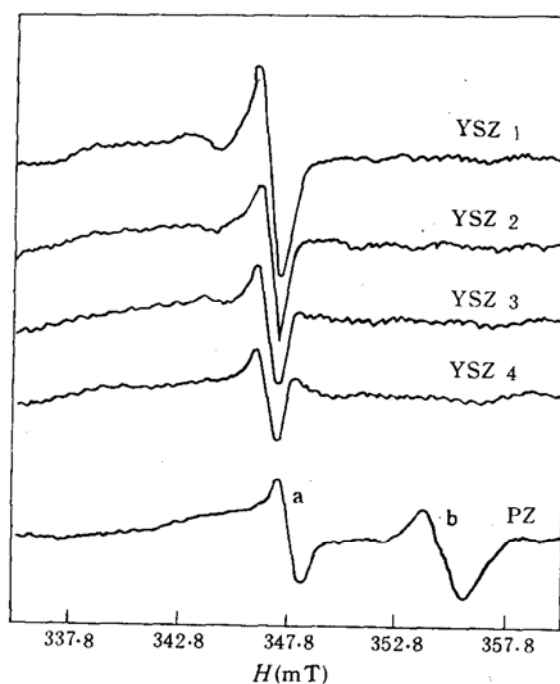


图 1 ZrO_2 纳米晶受 γ 射线辐照后产生的 ESR 信号
图中 a, b 为信号 3

信号 3 是 γ 光子在纯 ZrO_2 纳米晶中激发的顺磁中心。由于没有掺稳定剂 Y_2O_3 , PZ 中的 O^{2-} 空位比 YSZ 中要多, 在 γ 光子轰击下, 界面中的电子不仅能进入晶粒表面的 O^{2-} 空位, 出现信号 3a 峰, 而且还进入晶粒内部的 O^{2-} 空位, 在稍高些磁场下出现 g 值较小的信号 3b 峰。b 峰的 g 值较 a 峰的与 g_e 的差更大些, 表明受到的晶场更强。就是说 PZ+ γ 的两个 ESR 信号分别代表了晶粒表面和内部的 F 心。激光光子能量不够强, 甚至不足以使 PZ 晶粒表面的 O^{2-} 空位俘获电子, 故 PZ+ 激光的样品无 ESR 信号。

从以上 ESR 研究可以看出, ZrO_2 纳米晶中的点缺陷的情况是比较复杂的, 有的点缺陷本身是顺磁中心, 可以直接测到 ESR 谱^[1], 而更多的情况下点缺陷本身是非磁性的, 但可以采取一定的处理, 如 γ 辐照, 激光照射等方法, 使点缺陷俘获电子或空穴, 而成为顺磁中心。ESR 研究发现用 Y_2O_3 做稳定剂的 ZrO_2 纳米晶, Y^{3+} 主要残留在晶粒表面, 被 γ 光子轰击会产生不稳定的 O^- ; ZrO_2 纳米晶粒表面的 F 心 g 值约为 1.999, 在晶粒内部的 F 心 g 值约为 1.971。由于电荷补偿的要求, 在单晶和微晶中 γ 光子辐照产生的 ESR 信号都是电子型和空穴型的同时出现^[4], 而纳米晶中只出现二者之一的, 这表明纳米材料中无序界面结构在电荷平衡中发挥了重要作用, 既能容纳晶粒结构中多余的电子, 又能向晶粒提供电子, 从 ESR 谱上看似乎电荷不平衡, 但从整个纳米材料样品来考虑电荷是平衡的。

致谢 本工作的 YSZ 样品是中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林先生提供的, 在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] 许勤论、侯碧辉、张裕恒, 科学通报, 1993, 38(6): 500.
- [2] 施剑林、林祖纘、阮美玲等, 硅酸盐学报, 1993, 21(3): 221.
- [3] Van Hooff, J. C., *J. Catal.*, 1968, 11: 277.
- [4] 侯碧辉、王志中等, 分析测试通报, 1992, 11(6): 14.