

纳米材料 ZrO_2 的傅里叶变换 红外光声光谱研究*

刘方新¹⁾ 胡克良²⁾ 王寅生³⁾

(中国科学技术大学 ¹⁾基础物理中心, ²⁾结构分析开放研究实验室,
³⁾近代化学系, 合肥 230026)

刘方平

(镇江医学院物理教研室, 镇江 212001)

摘 要 首次报道单斜 ZrO_2 纳米材料在各种微晶粒度下的傅里叶变换红外光声光谱 (FT-IR-PAS), 发现随着粒度的减小, 波数低于 1048 cm^{-1} 的谱线强度减弱, 而波数高于 1048 cm^{-1} 的谱线强度增加, 一些谱线位置有红移, 并观察了压力效应. 对上述量子效应进行初步解释.

关键词 单斜纳米 ZrO_2 材料, 傅里叶变换红外光声光谱 (FT-IR-PAS), 量子尺寸效应.

1 引 言

纳米材料是单个颗粒尺寸为几纳米的人造固体材料, 它具有高浓度的缺陷和占优势的松散的界面. 与传统的晶体和非晶材料相比, 这种新型的超细粉材料在结构和性能上都具有独特之处, 因此越来越引起人们的注意^[1~3].

傅里叶变换红外光声光谱是一种新的测量技术, 它通过外加商用光谱仪, 把光声技术应用到傅里叶变换红外光谱^[4]. 与傅里叶变换红外光谱比较, 它提供了一种直接测量粉末状固体样品的方法. 其优点 1) 不需添加稀释剂 (如 KBr); 2) 光声信号仅仅是样品吸收光能以后产生的, 因此不需要一种 Kuehik-Munk 型的交换来消除稀释剂的影响. 傅里叶变换红外光声吸收谱反映了材料的吸收性质, 吸收与材料中原子排布有关. 因此光声吸收为研究界面的微观机制提供了重要的依据. Rockley 等人^[5]研究了粒度在 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 75\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的矿物、多分散性小球及有机晶体的粒度对傅里叶变换红外光声光谱的影响, 但对纳米材料的傅里叶变换红外光声光谱研究至今尚无报道. 作者曾研究 ZrO_2 纳米材料喇曼光谱的量子尺寸效应^[6]. 本文在上述工作的基础上又观察了 ZrO_2 纳米材料的傅里叶红外光声光谱特性. 为研究纳米材料的量子效应提供了一些信息.

* 国家自然科学基金资助项目.

收稿日期: 1993年7月12日; 收到修改稿日期: 1993年12月9日

2 实 验

将一定比例的 $1 N Zr(NO_3)_4$ 溶液和 $2 N$ 浓硝酸混合, 放置在聚四氟乙稀的高压容器中, 在 $150^\circ C$ 加热 12 hr 后自然冷却至室温, 即制得白色 ZrO_2 纳米级超细粉, 用水和丙酮洗涤后置于干燥器中干燥, 将部分超细粉放入加热炉在 $500^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $900^\circ C$ 和 $1000^\circ C$ 温度下分别加热 20 hr 左右退火后制得不同尺寸的粉料. 将其中一部分试样以 $0.2 GPa$ 的压力压制成 $3 mm$ 厚的块状试样以备.

用 H-800 透射电子显微镜(加速电压 $200 kV$)进行观察. 日本 D/Max-rA 转靶 X 射线衍射仪, 使用 Cu 靶, 单色高强度 Cu-K α 辐射 ($\lambda = 0.15418 nm$), 工作管压和管流分别为 $40 kV$ 和 $100 mA$, 扫描范围(2θ)为 $10^\circ \sim 80^\circ$. 测量用 NICOLT-170-SX 傅里叶变换红外光谱仪, 测量范围: $400 \sim 4000 cm^{-1}$, 光谱分辨率为 $4 cm^{-1}$, 扫描 400 次进行光谱累加, 镜的速度为 $0.088 cm/s$, 调制频率范围为 $70 \sim 704 Hz$, 相当于红外范围 $400 \sim 4000 cm^{-1}$, 干涉图用三角变迹法. 傅里叶变换红外光声光谱测量在上述光谱仪基础上配合吉林大学生产的 JD-1 型光声池. 来自干涉仪的交变红外光束经过铝平面镜聚焦通过氯化钠窗口辐射照到样品池里的样品上, 容积可调的样品池用一直径 $2 mm$ 导管与微音器相连. 微音器产生的信号经前置放大器后输入到光谱仪的主放大器及信号处理系统, 同样经过傅里叶变换, 将干涉图转变为吸收光谱图. 实验中用改变干涉仪的镜的速度来克服在较大波数处的反常降低, 并利用碳黑作为参考标样来修正入射光功率随波长的变换. 最后, 为了消除空气中的 CO_2 的影响, 实验中将样品池不断用干燥的氮气冲洗.

3 结果与讨论

透射电子显微镜照片显示, $1^\# \sim 5^\#$ 样品颗粒尺寸比较均匀, 平均尺寸如表 1 所列. X 射线衍射图显示出纳米级 ZrO_2 小颗粒为单斜结构, 并严重宽化. 从图中测出一些峰的半宽度, 利用 Scherrer 方程^[7]求出晶粒大小, 当晶粒小于 $80 nm$ 时, 其结果与电镜结果基本吻合如表 1 所列, 详细讨论参见文献[6]. 作为比较, 图 1 分别给出多晶 ZrO_2 粉傅里叶变换红外光谱

Table 1 Average particle size
of various samples

Sample No.	Heating		average size (nm)	
	$^\circ C$	hr	TEM	XRD
1	0	0	5	4.1
2	500	23	15	12.7
3	700	20	25	23.2
4	900	20	80	75.4
5	1100	20.5	150	

和傅里叶变换红外光声光谱. 图 1(a)为引自文献[8]的傅里叶变换红外光谱, 其中★为矿物油峰, 图 1(b)为本实验的傅里叶变换红外光谱. 图 1(c)则为傅里叶变换红外光声光谱. 比较三者可见傅里叶变换红外光声光谱比傅里叶变换红外光谱

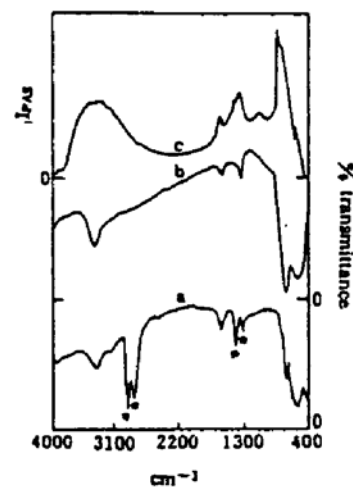


Fig. 1 (a) FT-IR spectra, cited from reference [8], (b) FT-IR spectra, (c) FT-IR-PAS spectra of rough polycrystal ZrO_2 powder, respectively

灵敏度高. 另外, 图 1(a)中 1370 cm^{-1} 处应有一个 ZrO_2 峰, 可能和矿物油峰相重叠. 图 2 为经过不同温度加温得到的各种粒度的 ZrO_2 纳米粉的傅里叶变换红外光声光谱图. 由图可见, 傅里叶变换红外光声光谱对粒度的大小是十分敏感的. 首先, 随着样品微粒尺寸的减小, 波数大于 1048 cm^{-1} 的各谱线强度增大, 谱线变锐, 特别是粒度达到 5 nm 时, 上述现象尤为突出. 其次, 随着样品微粒尺寸的减小, 波数小于 1045 cm^{-1} 的谱线 760 cm^{-1} 峰强度减小, 谱线变宽, 而 550 cm^{-1} 峰则逐渐消失. 特别是粒度达到 5 nm 时, 上述现象尤为突出. 谱线强度的变化反映了跃迁几率随粒度的变化, 具体原因尚待理论分析. 由图还可看到, 随着样品微粒尺寸的减小, 波数为 3347 cm^{-1} 的谱线明显红移, 其原因尚不清楚. 由图 2 还可看到, 频率为 1048 cm^{-1} 的谱线基本上不随样品的微粒尺寸的减小而变化, 值得指出的是, 与系列纳米 ZrO_2 的喇曼峰^[6]比较, 只有当微粒尺寸达到 5 nm 量级时, 喇曼谱在 1048 cm^{-1} 处出现一个峰, 这与本文有所对应. 众所周知, 对晶体(多晶)材料来说, 晶体的空间对称性(群)决定了晶体基本振动模式, 由于这些振动模式与辐射场的两种交换能量方式决定了两种光谱——红外和喇曼光谱. 这两种光谱有严格的选择定则(与晶体对称有关), 作者认为 1048 cm^{-1} 峰可能为红外活性而喇曼非活性, 随着样品粒度的减小, 晶体的对称性逐渐破坏, 于是喇曼光谱中观察到了原来是红外活性而喇曼非活性的 1048 cm^{-1} 模, 这一红外活性模是不受晶粒尺寸影响的. 图 3 为 80 nm 的 ZrO_2 纳米粉经 0.2 GPa 加压前后的傅里叶变换红外光声吸收峰图. 可以看到经加压后各峰强度普遍下降, 而出现了许多锯齿形小峰, 其原因可能是由于纳米粉体经加压后致密度增加, 缺陷增多, 出现了许多缺陷峰.

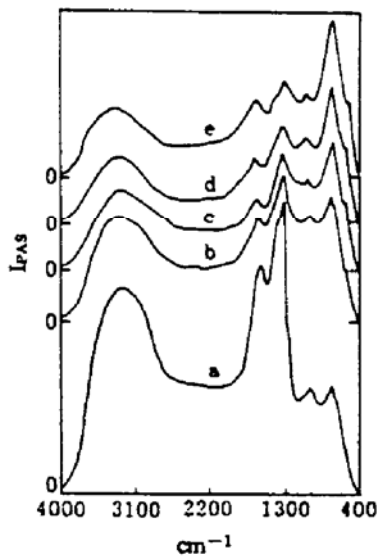


Fig. 2 FT-IR-PAS spectra of nanometer ZrO_2 powder with different particle size. (a) 5 nm , (b) 15 nm , (c) 80 nm , (d) 150 nm , (e) rough polycrystal powder ($>1\text{ }\mu\text{m}$)

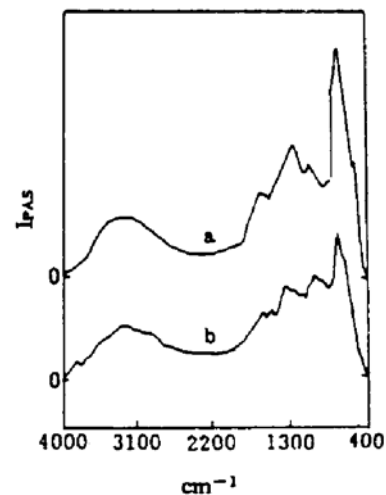


Fig. 3 FT-IR-PAS spectra of 80 nm ZrO_2 (a) unpressed, and (b) pressed respectively

参 考 文 献

- [1] H. Gleiter, On the structure of grain boundaries in metals. *Mat. Sci. & Eng.*, 1982, **52**(2): 91~131
- [2] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein *et al.*, Nanocrystalline materials—an approach to a novel solid structure with gas-like disorder. *Phys. Lett. (A)*, 1984, **102A**(8): 365~371
- [3] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr *et al.*, X-ray diffraction studies of nanometer-sized crystalline materials. *Phys.*

Rev. (B), 1987, **35**(17): 9085~9090

- [4] J. A. Graham, W. M. Grim, W. G. Fateley, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Vol. 4, New York: Academic Press Inc., 1985: 346~350
- [5] N. L. Rockley, M. K. Woodard, M. G. Rockley, The effect of particle size on FT-IR-PAS spectra. *Appl. Spectrosc.*, 1984, **38**(3): 329~334
- [6] 刘方新, 吴佑实, 左健等, 标识纳米材料的喇曼新谱线的观察与研究. *光学学报*, 1992, **12**(10): 946~949
- [7] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd, New York, 1974: 390~410
- [8] The Matheson Co., Inc., Cincinnati, Ohio, *Inorganics IR Grating Spectra*, Vol. 1, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, PA, U. S. A., 1965, Y 253 K

Research on FT-IR-PAS Spectra of Nanocrystal ZrO_2

Liu Fangxin¹⁾ Hu Keliang²⁾ Wang Yinsheng³⁾

(¹⁾Center for Fundamental Physics, ²⁾Structure Research Laboratory, ³⁾Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Liu Fangping

(Division of Physics, Zhengjiang Medical College, Zhengjiang 212001)

(Received 12 July 1993; revised 9 December 1993)

Abstract It is reported for the first time that Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (FT-IR-PAS) spectra of nanocrystalline monoclinic ZrO_2 with different particle size. The results show that absorption intensities of peaks below 1048 cm^{-1} decrease, while those above 1048 cm^{-1} increase. The position of some peaks have red shift as decrease of particle size. Primary explanation is made for these quantum effects. The pressure effect is also observed.

Key words nanocrystalline monoclinic ZrO_2 , Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy, quantum size effect.