

外力条件下TiO₂/Eu³⁺发光性能变化研究

李 渊¹, 高德功¹, 李凡一², 李泽朋²

¹山东岱圣建设有限公司, 山东 泰安

²中国民航大学理学院, 天津

收稿日期: 2024年5月14日; 录用日期: 2024年6月13日; 发布日期: 2024年6月24日

摘 要

研究了外力条件下TiO₂/Eu³⁺的光致发光光谱的变化行为。外力作用下Eu离子跃迁光谱出现红移现象。外力对晶格压缩的同时, Eu离子能级受到调节, 说明外力对晶格能带以及掺杂离子能级存在调制作用。14~16 GPa压力区间, TiO₂/Eu³⁺基质晶格发生由金红石结构到斜锆石结构的相转变, Eu离子光致发光光谱出现明显变化, 各跃迁光谱发光峰强度变弱, 部分发光峰难以分辨。相变前后, TiO₂基质晶格结构的改变导致其晶格内部晶格场发生截然不同的改变, 影响了Eu离子的光致发光行为。

关键词

TiO₂, 发光, 掺杂, 外力

The Study of Luminescence Properties of TiO₂/Eu³⁺ under External Force

Yuan Li¹, Degong Gao¹, Fanyi Li², Zepeng Li²

¹Shandong Daisheng Construction Co., Ltd., Tai'an Shandong

²School of Science, Civil Aviation University of China Institute of Science, Tianjin

Received: May 14th, 2024; accepted: Jun. 13th, 2024; published: Jun. 24th, 2024

Abstract

The variation behavior of photoluminescence spectra of TiO₂/Eu³⁺ under external force conditions was studied. Under external forces, a redshift phenomenon occurs for Eu ion transition. While external forces compress the lattice, the energy levels of Eu ions are regulated, indicating that external forces have a modulation effect on the energy bands of the lattice and the energy levels of doped ions. In the pressure range of 14~16 GPa, the TiO₂/Eu³⁺ matrix lattice undergoes a phase transition from a rutile structure to a baddeleyite structure, and the Eu ion photoluminescence

spectrum shows significant changes. The intensity of each transition spectrum's emission peak weakens, and some emission peaks are difficult to distinguish. Before and after the phase transition, the change in the lattice structure of TiO₂ matrix leads to a completely different crystal field inside its lattice, affecting the photoluminescence behavior of Eu ions.

Keywords

TiO₂, Photoluminescence, Doping, External Force

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二氧化钛是一种化学稳定的无机白色颜料,在光催化、环保和绿色能源领域具有重要的应用 [1] [2] [3]。常压下它具有几种不同的晶格晶体结构,如板钛矿结构、锐钛矿结构以及金红石结构 TiO₂, 几种结构的 TiO₂ 因其各自特定的结构,分别具有不同的性能,如金红石结构具有较高熔点,因此在耐火材料领域也有重要的应用,由于其高熔点特性,具有高温和低温稳定性,其抗氧化、高硬度、相对密度小等性能优良[4] [5] [6]。优异的性能使其在化学工艺领域、材料机械制造、焊接等方面也应用广泛。在光学特性方面,由于 TiO₂ 具有较大的禁带宽度(3.2 eV),对于可见光吸收来说,可以吸收波长较小的紫外光,因此也是突出的化学颜料[7] [8] [9]。但是,对于可见光, TiO₂ 不能进行有效吸收,这限制了它的进一步应用。近年来,基于碳中和与碳达峰等发展要求,材料研究和应用方面关注着力服务工业绿色、可持续发展等。对于带隙较宽的 TiO₂ 掺杂改性,也是一个重要的研究领域,研究者们通过不同的掺杂方式,采用不同的掺杂条件,设计掺杂各类 TiO₂ 掺杂材料,如通过掺杂非金属掺入 TiO₂ 晶格或晶界,形成能级或缺陷能级进而制备光催化材料,利用杂质能级、能带调节等降低光照条件下的光生载流子复合,提高可见光利用率。同时,掺杂离子也会对 TiO₂ 基质晶格的晶体场带来细微影响,如晶格缺陷、电子陷阱等微观特征,在掺杂 TiO₂ 材料的应用过程中,晶体细微结构会导致光生载流子弛豫、能级跃迁、载流子复合等方面的不同行为[10] [11] [12]。

压力手段可以通过施加应力方式,对材料进行晶格调节,或引起结构相变,或影响晶格畸变,或调节掺杂局域微环境等,对材料结构和性能进行调制。压力下 TiO₂ 的性能研究有较多报道,如王等人研究了压力下 TiO₂ 纳米线晶粒和晶界性质及其电学输运行为,分析了压力下电输运机制及晶粒晶界影响行为;王等人研究了金红石相 TiO₂ 的晶界电学性能,发现晶界空间电荷势来源于静电相互作用和弹性相互作用 [13] [14]。同时,也可以通过掺杂特征发光离子,利用发光离子对晶格的敏感特性,研究力调制晶格作用下的光谱变化,进而分析材料相变、晶格调制对杂质能级、能级跃迁等的影响行为[15]。离子掺杂 TiO₂ 的光学特性有较多研究,甚至压力环境调制的结构相变研究也有涉及。如 Zhao 等人研究了压力下 Eu 离子掺杂的 TiO₂ 纳米晶光学性能,发现随外部压力的升高发光光强降低,同时观察到发射峰的红移;他们将发光峰强度的变化归因于点位对称性和 Eu-O 键的共价性变化[16]。Zeng 等人研究了 Eu 离子掺杂 TiO₂ 金红石结构 90 nm 纳米晶压力下光致发光光谱行为,他们发现 Eu 离子 ⁵D₀ → ⁷F₂ 跃迁随压力升高强度降低到零,且卸压后金红石结构没有恢复[17]。由于不同制备方法获得的材料结晶度和缺陷度不同,进一步研究晶格调制的离子掺杂 TiO₂ 发光光谱仍然具有重要价值,考虑到材料制备、化学工业等领域更多采用

湿化学方法制备稀土掺杂 TiO_2 材料, 对直接固相反应方法制备得到的稀土掺杂 TiO_2 材料的发光特性研究有待完善[18] [19]。本文, 研究了外力条件下 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ 的光致发光光谱的变化行为, 发现外力可对晶格能带进行调制以及调控掺杂离子能级。 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ 基质晶格发生由金红石结构到斜锆石结构的相转变的压力区间, $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ 的 Eu^{3+} 离子光致发光光谱出现明显变化, 相变前后, TiO_2 基质晶格结构的改变导致其晶格内部晶体场发生截然不同的改变, 影响了 Eu^{3+} 离子的光致发光行为。

2. 实验与结果讨论

本实验中所用样品 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ 的 Eu^{3+} 离子掺杂为 1%, 制备时采用高温固相反应法, 通过原料充分混合, 压片后在箱式炉中以 900°C 进行处理 5 小时制备得到的。所用原料为 TiO_2 , Eu_2O_3 , 纯度为高级纯。通过 X 射线粉末衍射(XRD)对样品进行表征已知 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ 样品为常压下常见的金红石结构($\lambda = 0.5146 \text{ nm}$, 扫描速率为 $0.05^\circ/\text{s}$, 2θ 扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$), 如图 1 所示, 相应金红石结构衍射峰标注如图。

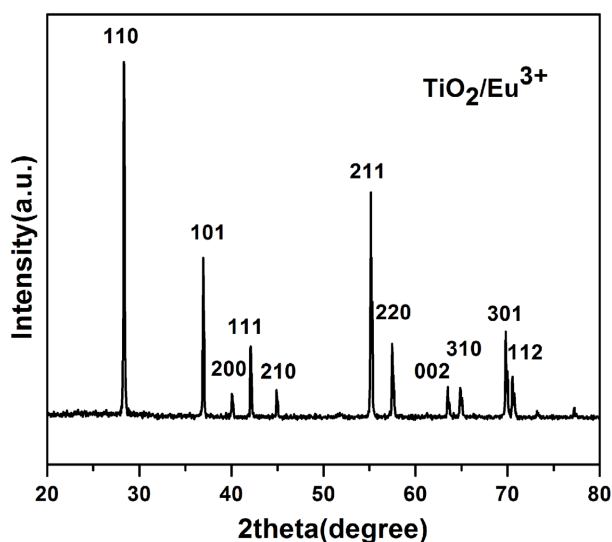


Figure 1. The X-ray diffraction pattern of used $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ sample in rutile structure

图 1. 所用 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ 样品的金红石结构 X 射线衍射 XRD 图谱

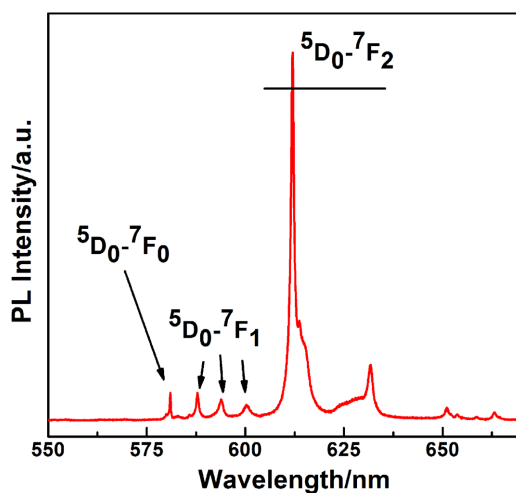


Figure 2. The characterization of $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ sample under ambient condition by PL

图 2. 常压下 $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ 样品光致发光光谱表征

TiO₂ 掺杂 Eu 离子后, 掺杂 Eu 离子的能级受基质晶格晶体场调制作用, 其能级跃迁对应的发光现象将反映 TiO₂ 晶格的晶体场变化情形。在对 TiO₂/Eu³⁺ 进行外力下光致发光光谱实验前, 对样品开展了常压条件下 Eu 离子的光致发光光谱测试。图 2 所示为采集得到的 TiO₂/Eu³⁺ 常压下的光致发光光谱, 激发光源为 532 nm 激光。Eu 离子光致发光光谱中主要发光峰包括 ⁵D₀~⁷F₀, ⁵D₀~⁷F₁ 以及 ⁵D₀~⁷F₂ 跃迁对应发光峰等, ⁵D₀~⁷F₂ 及 ⁵D₀~⁷F₁ 跃迁的变化信息对应晶格晶体环境变化, 其他能级跃迁如 ⁵D₀~⁷F₃ 及 ⁵D₀~⁷F₄ 则不涉及该晶格信息。从图中可以看出 Eu 离子能级跃迁中 ⁵D₀~⁷F₂ 的 612 nm 位置为强度最大峰, 这与 Eu 离子发光峰特征一致。

TiO₂ 属氧多面体基化合物, 对其施加外力下可诱使其出现丰富的微结构变化行为, 压力下 TiO₂ 微观氧多面体单元的单体行为以及排布形式的变化决定了整体晶格的压力行为变化。由于晶格自身微观原子排布特点, 在压力下 TiO₂ 基质晶格未发生结构相变时也可能会出现原子排布或氧多面体的细微变化, 常常伴随微结构变化行为出现。这些微结构的变化均影响或导致 TiO₂ 材料性能如发光性能出现明显变化, 进而影响其实际应用。

Eu 离子掺杂的 TiO₂/Eu³⁺ 的发光变化研究是利用金刚石对顶砧装置, 在自主搭建的应力环境光谱采集系统上完成的。实验中, 在封垫 T301 钢片中预钻 400 μm 的孔作为样品池, 样品池封装样品时同时放入红宝石微球, 利用红宝石 R₁ 线在压力下发生的移动来进行压力标定, 样品池滴入 4:1 体积比的甲醇和乙醇混合溶液为传压介质。实验中采用 532 nm 激光作为激发线。压力下采集发光光谱时利用 20 倍长焦镜头进行聚焦, QEPro (OceanInsight) 光谱仪记录光谱数据, 光谱分辨率为 1 nm。

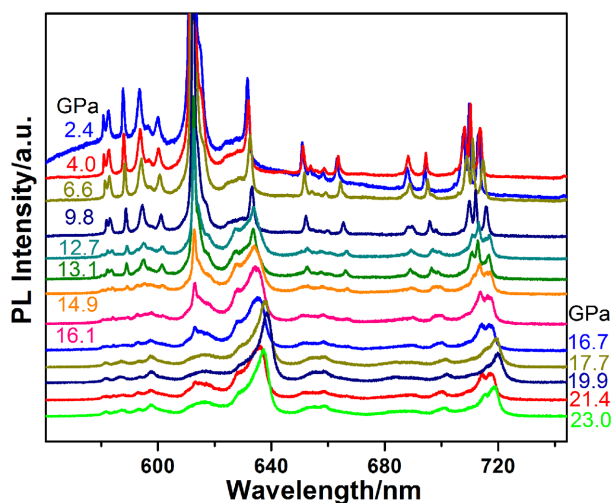


Figure 3. The spectra of PL for TiO₂/Eu³⁺ sample under different pressure
图 3. TiO₂/Eu³⁺ 的 PL 谱随压力增加变化图

由于 TiO₂ 晶格在压力下原子间距离变短, 晶格受到压缩, Eu 离子所处基质晶格环境发生改变, 其跃迁光谱也应该出现相应改变。正如图 3 所示, 可以观察到在基质晶格的压致收缩下, Eu 离子的光致发光光谱各发光峰峰位往波长变长的方向移动, 说明 Eu 离子各能级间距离变窄。这是由于压力下基质晶格收到压缩, 同时基质晶格各能级受到压缩, 因此导致 Eu 离子能级同时压缩导致的, 因此属于压力导致的跃迁光谱红移。这说明了压力对晶格能带的调制作用以及基质晶格能带调制下的掺杂离子能级调控。

随着压力的进一步升高, 发现 TiO₂/Eu³⁺ 的 Eu 离子光致发光光谱在 14~16 GPa 左右出现明显变化, 体现为各跃迁光谱发光峰强度变弱, 部分发光峰变得难以分辨, 如 Eu 离子 ⁵D₀~⁷F₁ 发光峰几乎难以分辨, ⁵D₀~⁷F₂ 发光峰的最强峰本属于其跃迁光谱结构中最强发光峰, 其强度在当前压力区间强度非常弱, 其他

发光峰出现相同的情形。由于 Eu 离子处于 TiO₂ 晶格的晶体场中, 其跃迁光谱受基质晶格改变的决定作用, 因此目前观察到的 Eu 离子跃迁光谱的明显改变应该对应于 TiO₂ 基质晶格的明显变化, 这对应于 TiO₂/Eu³⁺ 基质晶格在该压力区间(14~16 GPa)发生了由金红石结构到斜锆石结构的结构相变。[20]相变前后, 基质晶格结构的改变导致其晶格内部晶体场发生截然不同的改变, 因此影响了 Eu 离子的光致发光行为。鉴于 Eu 离子光谱受晶体场环境变化非常敏感, 因此 Eu 离子光致发光光谱被用作光谱探针, 可以用来探测晶格内部晶体整体或局部微环境的改变。14~16 GPa 左右结构相变过程中, 必然存在局部微结构的细微改变, 这些局部微结构的细微改变通常反映在探针离子的探测光谱上, 因此深入研究 Eu 离子的更多、丰富的光谱变化信息将是十分必要的。同时对这类信息的研究将有助于深入研究基质晶格在压致结构转变过程中的结构转变趋向及精细过程。

图 3 观察到的基质晶格斜锆石结构存在的压力区间的 Eu 离子跃迁光谱可知, 斜锆石结构 TiO₂ 晶体场并不适合 Eu 离子的光致发光光谱跃迁。该问题还没有较多文献报道, 需要进一步深入研究 TiO₂ 的压致斜锆石结构的具体晶格行为, 能带结构以及 Eu 离子掺杂后基质晶格与掺杂离子间相互作用机制。当前, 基于 Eu 离子光谱的探测作用, 对于晶体场环境敏感型掺杂离子来说, TiO₂ 斜锆石结构可能不适于作为基质晶格来利用, 这也为今后的材料的掺杂利用和设计提供了参考和指导。

3. 结论

研究了外力条件下 TiO₂/Eu³⁺ 的光致发光光谱的变化行为, 压力下 Eu 离子跃迁光谱特征结构不改变, 出现红移现象。这是由于外力对晶格的压缩作用, 同时 Eu 离子能级受到压缩导致的, 说明外力具有对晶格能带的调制作用以及在基质晶格能带调制下的掺杂离子能级调控行为。在 TiO₂/Eu³⁺ 基质晶格发生由金红石结构到斜锆石结构的相转变的压力区间, TiO₂/Eu³⁺ 的 Eu 离子光致发光光谱出现明显变化, 体现为各跃迁光谱发光峰强度变弱, 部分发光峰难以分辨。相变前后, TiO₂ 基质晶格结构的改变导致其晶格内部晶体场发生截然不同的改变, 影响了 Eu 离子的光致发光行为。

参考文献

- [1] Wang, Y., He, Y.M., Lai, Q.H., *et al.* (2014) Review of the Progress in Preparing Nano TiO₂: An Important Environmental Engineering Materials. *Journal of Environmental Sciences*, **26**, 2139-2177.
- [2] 李志军, 王红英. 纳米二氧化钛的性质及应用进展[J]. 广州化工, 2006, 34(1): 23-25.
- [3] Khitab, A., Ahmad, S., Munir, M.J., *et al.* (2018) Synthesis and Applications of Nano Titania Particles: A Review. *Reviews on Advanced Materials Science*, **53**, 90-105. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0007>
- [4] 唐爱东, 任爱萍. 二氧化钛催化剂晶型调控技术的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2010, 16(3): 69-73.
- [5] 赵斌, 林琳, 陈超, 等. 焙烧处理下二氧化钛/钛酸盐纳米材料晶型和形貌的变化规律研究[J]. 化学学报, 2013, 71(1): 93-101.
- [6] 李钟模. 中国金红石研究简况[J]. 化工矿物与加工, 2000, 29(10): 33.
- [7] Phongamwong, T., Chareonpanich, M. and Limtrakul, J. (2015) Role of Chlorophyll in Spirulina on Photocatalytic Activity of CO₂ Reduction under Visible Light over Modified N-Doped TiO₂ Photocatalysts. *Applied Catalysis B*, **168**, 114-124.
- [8] 周建伟, 魏正妍, 孙妙, 等. 硼掺杂二氧化钛提高光催化性能[J]. 新乡学院学报, 2019, 36(3): 11-16, 21.
- [9] Kuo, C.Y., Jheng, H.K. and Syu, S.E. (2019) Effect of Non-Metal Doping on the Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide on the Photodegradation of Aqueous Bisphenol A. *Environmental Technology*, **42**, 1603-1611. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1674930>
- [10] 朱佳欣, 熊裕华, 郭锐. 二氧化钛光催化剂改性研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(3): 23-27, 54.
- [11] 姬文慧, 毛晓宁, 王志鸽, 等. 纳米二氧化钛光催化剂的制备及其表面改性的研究进展[J]. 河南化工, 2020, 37(9): 5-8.
- [12] 曹广秀, 曹广莲, 陈淑敏, 等. 碳掺杂 TiO₂ 可见光光催化剂的制备及可见光光催化性能[J]. 商丘师范学院学报,

- 2012, 28(9): 63-67.
- [13] 王月, 邵渤海, 陈双龙, 王春杰, 高春晓. 高压下 TiO₂ 纳米线晶粒和晶界性质及电输运行为[J]. 物理学报, 2022, 71(9): 246-253.
- [14] 王春杰, 王月, 高春晓. 高压下金红石相 TiO₂ 的晶界电学性质[J]. 物理学报, 2019, 68(20): 240-245.
- [15] Li, Z.P., Wang, J.H., Hou, Y.Y., Bai, X., Song, H.W., Zhou, Q.J., Wei, T., Li, Y. and Liu, B.B. (2015) Analysis of the Upconversion Photoluminescence Spectra as a Probe of Local Microstructure in Y₂O₃/Eu³⁺ Nanotubes under High Pressure. *RSC Advances*, **5**, 3130-3134.
- [16] Zhao, Z., Zeng, Q.G., Zhang, Z.M. and Ding, Z.J. (2007) Optical Properties of Eu³⁺ Doped TiO₂ Nanocrystalline under High Pressure. *Journal of Luminescence*, **122**, 862-865.
- [17] Zeng, Q.G., Ding, Z.J., Lei, B.F., Sheng, Y.Q. and Zhang, Z.M (2012) Photoluminescence and Raman Spectroscopy Studies of Eu³⁺ Doped Rutile TiO₂ Nanocrystals at High Pressures. *High Pressure Research*, **32**, 412-418.
- [18] Li, Q.J., Zhang, J.W., Liu, B.B., Li, M., Yu, S.D., Wang, L., Li, Z.P., Liu, D.D., Hou, Y.Y., Zou, Y.G., Zou, B., Cui, T. and Zou, G.T. (2008) Synthesis and Electrochemical Properties of TiO₂-B@C core-Shell Nanoribbons. *Crystal Growth & Design*, **8**, 1812-1814.
- [19] Li, Q.J., Zhang, J.W., Liu, B.B., Li, M., Liu, R., Li, X.L., Ma, H.L., Yu, S.D., Wang, L., Zou, Y.G., Li, Z.P., Zou, B., Cui, T. and Zou, G.T. (2008) Synthesis of High Dense Nanocavities Inside TiO₂-B Nanoribbons and Its Enhanced Electrochemical Lithium Storage Properties. *Inorganic Chemistry*, **47**, 9870-9873.
- [20] Xiao, W.S., Zhang, H., Tan, D.Y., Weng, K.N., Li, Y.C., Luo, C.J. and Xie, H.S. (2007) Raman Characterization of Rutile Phase Transitions under High-Pressure and High-Temperature. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **27**, 1340-1343.