

Mg²⁺离子掺杂增强TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺纳米晶上 转换发光性能

季禾茗¹,徐明光¹,张海燕¹,李小龙²,钱艳楠^{1*}

(1. 广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006; 2. 云南农业大学 机电工程学院,云南 昆明 650201)



摘要:染料敏化太阳能电池因其大规模生产、低成本、环保和潜在的灵活性而受到广泛的研究兴趣,作为光阳极的TiO₂半导体纳米材料在吸收有机染料分子方面起着关键作用。然而,有机染料(如N3和N719)只能吸收可见太阳光,这限制了太阳能电池的光谱响应范围,降低了电池的光电效率。为了解决这一问题,利用稀土离子上转换技术将近红外光转换为可以被有机染料吸收的可见光。采用水热法制备金属Mg²⁺离子掺杂TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺纳米晶,对Mg²⁺离子掺杂增强TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺纳米晶上转换发光性能及机理进行了研究。研究结果表明:Mg²⁺离子的掺杂不改变TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺锐钛矿晶体结构,其形貌仍保持薄片状;Mg²⁺离子通过修饰Tm³⁺离子周围局部环境,增强了上转换蓝光和红光发光强度,从而扩大了太阳光谱响应对近红外波段的吸收和利用。功率曲线和上转换布局机制研究结果表明,上转换蓝光通过双光子布局,而Mg²⁺离子掺杂则使上转换红光由双光子转变为单光子布局。

关键词:稀土离子掺杂二氧化钛;金属离子;荧光性能

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

引文格式:季禾茗,徐明光,张海燕,等. Mg²⁺离子掺杂增强TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺纳米晶上转换发光性能[J]. 材料研究与应用, 2021,15(5):535-539.

Ji Heming, XU Mingguang, ZHANG Haiyan, et al. Enhancing the up-conversion luminescence properties of TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺ compositions by Mg²⁺ ion doping[J]. Materials Research and Application, 2021,15(5):535-539.

为解决全球日益严峻的能源和环境问题,开发和利用太阳能已成为各国政治、经济领域中的焦点。早在1972年Fujishima和Honda发现可以通过在二氧化钛(TiO₂)电极上分解水产生氢气以来,光催化过程形成的人工光合作用被认为是解决当前的环境和能源问题的希望^[1-2]。由于TiO₂具有低成本、环境友好及导带价带电位合适、光催化活性高、化学稳定性好、易于制备等优点,成为研究热点之一。众所周知,太阳辐射到地球表面的光谱中紫外光约占3%,

可见光约占44%,红外光约占53%。TiO₂由于带隙较宽(锐钛矿相的带隙为3.2 eV),无法吸收和利用近红外光,这大大的限制了实际应用范围。因此,利用稀土离子上转换技术,将近红外光转换为能量更高的紫外光或可见光,这将突破TiO₂无法吸收和利用近红外光的瓶颈。

上转换材料的发光过程可以将两个或多个低能光子转变为一个高能光子。在众多镧系离子(Ln³⁺ ion)中,Tm³⁺-Yb³⁺共掺杂体系是将近红外光转换为

收稿日期:2021-04-02

作者简介:季禾茗(1993-),男,浙江义乌人,博士研究生,研究方向为钙钛矿太阳能电池,E-mail: 349104218@qq.com

通讯作者:钱艳楠(1982-),女,广东广州人,副教授,研究方向为上转换材料及钙钛矿材料,E-mail: qianyanhit@126.com

蓝光的有效模式,这是因为 Yb^{3+} 离子在近红外光附近有较大的吸收截面,并可以将吸收的能量转移到 Tm^{3+} 离子^[3]. 目前,针对于 $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ 的研究已经开展,如J. Nadolna等人^[4]采用水热法制备了纳米结构 $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}/\text{Li}^+$,研究结果表明 Tm^{3+} 和 Li^+ 离子共掺杂有利于增强苯酚发光, $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ 的激发能使苯酚光降解. A. Zaleskade等人^[5]采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 光催化剂,实验表明 $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 在可见光($\lambda > 450 \text{ nm}$)下,成功降解了水溶液中的苯酚.

到目前为止,通过共掺杂碱土金属离子(Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+})^[6]来增强上转换荧光是当前的研究热点之一. H. Zhang^[7]指出,在 $\text{Bi}_{3.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{6.24}:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉中加入 Mg^{2+} 离子后,上转换蓝光及红光分别增强了7倍和23倍. V. K. Rai^[8]指出,在980 nm激光激发下 Mg^{2+} 离子掺杂缩小了 $\text{CaMoO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉晶格尺寸,并增强了上转换绿色和红色荧光. U. Kumar等人^[9]的研究结果表明, Mg^{2+} 在 TiO_2 中的掺杂靠近(101)晶面上光生电子的位置,极大地提高了 TiO_2 光催化还原 CO_2 的活性.

通过金属 Mg^{2+} 离子对 $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 进行掺杂,利用PL光谱发现, Mg^{2+} 离子的掺入不仅不改变 Tm^{3+} 基本发射峰位置,而且还能显著增强蓝光和红光的发光强度.

1 实验部分

1.1 Mg^{2+} 掺杂 $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 的合成

首先采用水热法制备 $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$. 取5 mL的钛酸异丙酯(TTIP),缓慢滴入0.6 mL氢氟酸(HF)中并搅拌均匀,从而得到混合物. 然后将按摩尔比 $r(\text{Yb}):r(\text{Tm})=2:0.3$ 的五水硝酸镱($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和五水硝酸铥($\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)及摩尔分数分别为0%和0.3%的 Mg^{2+} 离子加入上述混合物中,再均匀搅拌,在200 °C下恒温24 h,离心收集反应产物. 最后分别用无水乙醇和去离子水洗涤3次,随后在60 °C下干燥12 h,将干燥后的样品研磨成粉. 将掺杂摩尔分数为0%和0.3%的 Mg^{2+} 离子的 $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶,分别记作Mg-0和Mg-0.3.

1.2 性能测试

采用德国布鲁克AXS公司生产的D8-Advance型X射线衍射仪来表征材料的结构,其管电压为40 kV、管电流为40 mA,波长 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ 的 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,其扫描范围为 $10\sim 90^\circ$ 、扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 、扫描步长为 0.01° . 采用日立公司SU8010型扫描电子显微镜测试样品表面形貌,其扫描电压5~15 kV、工作距离8~15 mm. 采用北京卓立汉光仪器有限公司FV-CFR-A-1707型多功能光学平台,测试样品的上/下转换荧光性能,其激发波长为980 nm,测试过程均在室温下进行.

2 结果与分析

2.1 Mg^{2+} 离子掺杂 $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的性能研究

图1为金属 Mg^{2+} 离子掺杂 $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的XRD图. 从图1可见: $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ 纳米晶的衍射峰位置与纯 TiO_2 的标准卡片#21-1272相一致,说明所有样品均为锐钛矿型二氧化钛;在 2θ 分别为 $25.2, 36.9, 37.8, 38.6, 48.8, 53.9, 55.1, 62.7, 68.8, 0.4$ 和 75.2° 处出现的衍射峰,对应于锐钛矿型晶面(101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220)和(215);杂相 YbF_3 (PDF#49-1805)衍射峰的出现,推测是由于 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与HF发生反应所产生的.

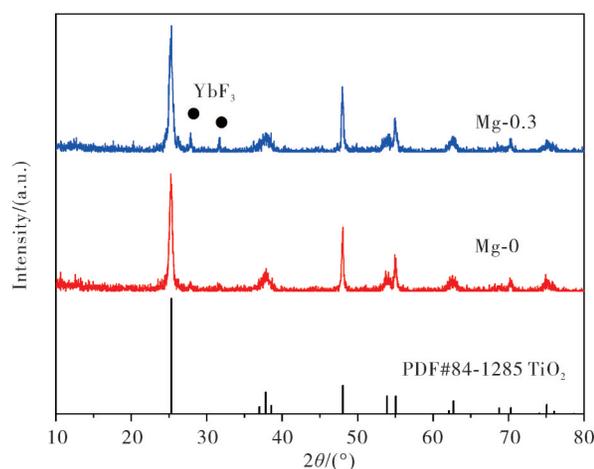


图1 $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ 纳米晶的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ nanocrystals

图 2 为 Mg-0 和 Mg-0.3 纳米晶的形貌图. 从图 2 可见: TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ 纳米晶均为薄片状, 分散性较好; 对比 Mg-0 纳米晶, Mg²⁺ 离子掺杂对 TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺ 形貌无明显影响.

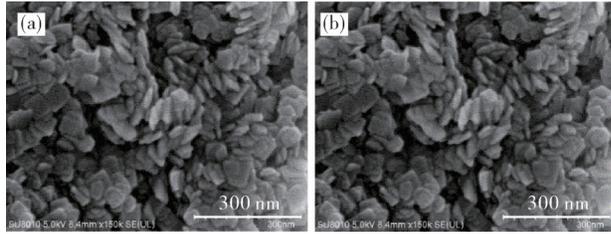


图 2 TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ 纳米晶的 SEM 图
(a)Mg-0;(b)Mg-0.3

Fig. 2 SEM images of TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ nanocrystals.

图 3 为在 980 nm 激光激发下 TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ 纳米晶的上转换荧光光谱图. 从图 3 可见, 476 nm 处的上转换蓝光来自于 Tm³⁺ 离子的 ¹G₄→³H₆ 跃迁^[10], 而在 647 和 698 nm 处的上转换红光分别来自于 Tm³⁺ 离子 ¹G₄→³F₄ 和 ³F₃→³H₆ 跃迁^[10], 表明金属 Mg²⁺ 离子的掺入不仅不改变 Tm³⁺ 基本发射峰位置, 而且还可以显著增强蓝光和红光的发光强度. 这是由于金属 Mg²⁺ 离子能有效修饰 Tm³⁺ 离子周围的晶格场或改变晶格场的对称性, 从而有效地增强

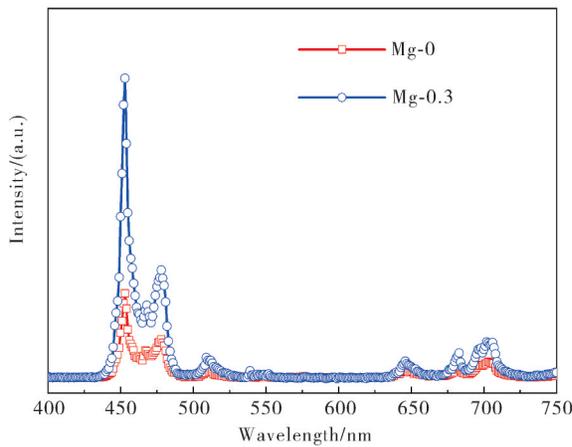


图 3 TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ 纳米晶在 980 nm 激发下的 UC 发射光谱

Fig. 3 The UC emissions spectra of TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ nanocrystals under 980 nm excitation

上转换发光强度.

2.2 Mg²⁺ 离子掺杂 TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺ 纳米晶上转换发光机理

为了进一步研究 TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ 纳米晶的上转换发光机理, 测试了 Mg-0 和 Mg-0.3 纳米晶的上转换荧光强度与功率的依赖关系, 即 $I_f \propto P^n$ ^[11], 其中 I_f 为荧光强度、 P 为泵浦激光的能量、 n 是产生上转换荧光所需光子过程数目. 图 4 为 980 nm 激光激发下通过计算模拟得到的上转换蓝光和红光的功率曲线图. 从图 4 可见: Mg-0 和 Mg-0.3 纳米晶上转换蓝光功率曲线斜率分别为 2.09 和 2.34, 说明蓝光上转换过程均为双光子过程; 而 Mg-0 和 Mg-0.3 的上转换红光的功率曲线斜率分别为 1.19 和 1.52, 表明 Mg-0 和 Mg-0.3 上转换红光分别为单光子和双光子布局过程.

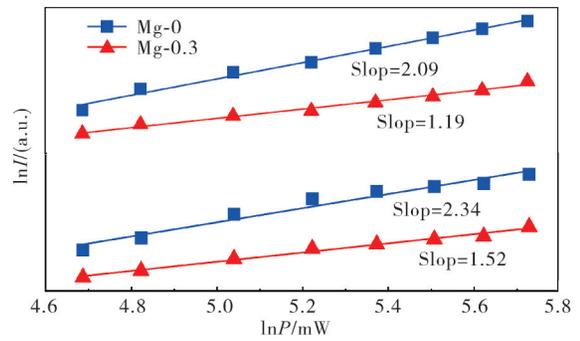


图 4 TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ 纳米晶在 980 nm 激发下的功率曲线

Fig. 4 The Pump powder dependence of TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ nanocrystals under 980 nm excitation.

图 5 为 Tm³⁺ 和 Yb³⁺ 离子的能级分布图及在 980 nm 激光激发下的上转换机理图. 由于波长 980 nm 激发光与 Tm³⁺ 离子的任意能级跃迁的能量都不匹配, 而与 Yb³⁺ 离子唯一的 ²F_{7/2}→²F_{5/2} 能级跃迁能量相匹配. 因此, Yb³⁺ 离子作为敏化剂, Tm³⁺ 离子作为激活剂. 从图 5 可见: 波长 980 nm 激光, 将处于基态能级 ²F_{7/2} 的 Yb³⁺ 离子激发至激发态 ²F_{5/2}; 通过两个 Yb³⁺ 离子的合作敏化能量传递过程 (Cooperative Sensitized Energy Transition, CSET), 将 Tm³⁺ 离子由 ³H₆ 能级直接激发到 ¹G₄ 能级; Tm³⁺ 离

子 1G_4 能级的辐射跃迁过程 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 中,分别在476 nm及647 nm处产生蓝光和红光; Tm^{3+} 离子的 $^3F_{2,3}$ 能级通过 1G_4 能级的无辐射跃迁布局,再辐射至 3H_6 基态并在698 nm处产生红光.

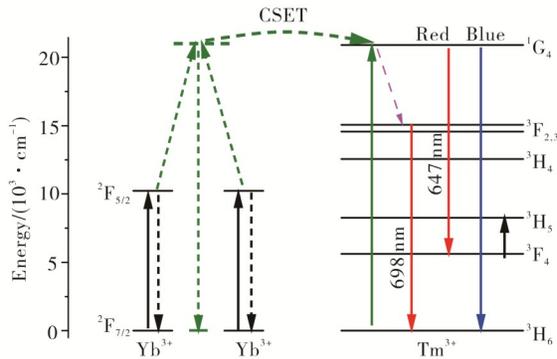


图5 $TiO_2:Yb^{3+}/Tm^{3+}/Mg^{2+}$ 纳米晶能级分布图

Fig.5 The UC mechanism of $TiO_2:Yb^{3+}/Tm^{3+}/Mg^{2+}$ nanocrystals

3 结论

综上所述,采用水热法制备了 $TiO_2:Yb^{3+}/Tm^{3+}/Mg^{2+}$ 纳米薄片, Mg^{2+} 离子掺杂促使 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和 $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 与HF发生反应产生杂相 YbF_3 .通过上转换光学性能研究, Mg^{2+} 离子通过有效修饰 Tm^{3+} 离子的晶格场或改变晶格场的对称性,提高了上转换蓝光和红光,为今后碱金属辅助提高上转换发光性能提供了借鉴意义.上转换功率曲线测试结果表明, $Mg-0$ 和 $Mg-0.3$ 纳米薄片上转换蓝光和均为双光子合作敏化能量传递过程,而红光则分别为单光子和双光子布局.

参考文献:

[1] SHAN A, ZHENG J, LIU J, et al. Preparation and synergistic catalytic performance of Ag/TiO_2 composite photocatalysts modified by acetic acid chem [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(8): 1450-1457.
[2] ZHOU S, WANG J. Carbon-doped oxygen-deficient

TiO_2 fibers synthesized without adding external carbon sources and their photocatalytic activity [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42: 1-8.

- [3] CHEN M, YAN M, LI M. Facile one-pot synthesis of hydrophilic $NaYF_4:Yb,Er@NaYF_4:Yb$ active-core/active-shell nanoparticles with enhanced upconversion luminescence [J]. Materials Letters, 2014, 114(1): 80-83.
[4] MAZIERSKI P, CAICEDO P A, GRZYB T, et al. Experimental and computational study of Tm-doped TiO_2 : The effect of Li^+ on vis-response photocatalysis and luminescence [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 252:138-151.
[5] RESZCZYŃSKA J, GRZYB T, SOBCZAK J W, et al. Visible light activity of rare earth metal doped (Er^{3+} , Yb^{3+} or Er^{3+}/Yb^{3+}) titania photocatalysts [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 163: 40-49.
[6] HUANG X, HUANG K, CHEN L, et al. Effect of Li^+/Mg^{2+} co-doping and optical temperature sensing behavior in $Y_2Ti_2O_7:Er^{3+}/Yb^{3+}$ upconverting phosphors [J]. Optical Materials, 2020, 107:110114.
[7] SUN Z, LIU G, FU Z, et al. A novel upconversion luminescent material: Li^+ -or Mg^{2+} -codoped $Bi_{3.84}W_{0.16}O_{6.24}:Tm^{3+},Yb^{3+}$ phosphors and their temperature sensing properties [J]. Dyes & Pigments, 2018, 151(4): 287-295.
[8] DEY R, KUMARI A, SONI A K, et al. $CaMoO_4:Ho^{3+}-Yb^{3+}-Mg^{2+}$ upconverting phosphor for application in lighting devices and optical temperature sensing [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 210(4): 581-588.
[9] OLOWOYO J O, KUMAR M, SINGHAL N, et al. Engineering and modeling the effect of Mg doping in TiO_2 for enhanced photocatalytic reduction of CO_2 to fuels [J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 14(8): 3686-3694.
[10] HUANG Q, YU H, ZHANG X, et al. Upconversion performance enhancement of $NaYF_4:Yb/Tm$ by codoping Hf^{4+} as energy migrator [J]. Acta Chimica Sinica, 2016, 74(2): 191-198.
[11] QIAN Y, WANG R, XING L, et al. Effect of Zn^{2+} Ions on upconversion emission of Er^{3+} in $Zn/Er:LiNbO_3$ crystal [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2012, 28(2): 295-298.

Enhancing the up-conversion luminescence properties of TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺ compositions by Mg²⁺ ion doping

Ji Heming¹, XU Mingguang¹, ZHANG Haiyan¹, LI Xiaolong², QIAN Yannan^{1*}

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have received extensive research interest due to their mass production, low cost, environmentally friendly and potential flexibility. TiO₂ semiconductor nanomaterials used as photoanodes play a key role in absorbing organic dye molecules. However, organic dyes, such as N3 and N719, can only absorb visible sunlight, which limits the spectral response range of solar cells and reduces the photoelectric conversion efficiency. To solve this problem, rare-earth ions upconversion technology is used to convert near-infrared light into visible light that can be absorbed by organic dyes. In this work, TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals doped with Mg²⁺ ions were synthesized by hydrothermal method, and the optical characteristics and upconversion mechanism of TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺/Mg²⁺ were studied. The experimental results show that doping Mg²⁺ ions remained the crystal structure of anatase TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺ with the similar morphology of thin sheet. By modifying the local environment around Tm³⁺ ion, Mg²⁺ ions enhanced the intensities of blue and red luminescence, leading to an increased absorption and utilization of solar spectral response. Power curve and upconversion mechanism indicated that blue upconversion emission was populated by a two-photon process, while the red upconversion one was populated by one-photon process due to doping Mg²⁺ ions.

Key words: TiO₂:Yb³⁺/Tm³⁺; metal ion; fluorescence