

稀土离子掺杂纳米 TiO₂ 的太赫兹光谱研究

冯修军¹, 黄婉霞^{1*}, 施奇武¹, 张玉波¹, 罗 轶¹, 张雅鑫²

1. 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064

2. 电子科技大学物理电子学院太赫兹研究中心, 四川 成都 610054

摘要 对 sol-gel 法制备的不同稀土元素 (Ce, Nd, Sm) 掺杂的纳米 TiO₂ 粒子进行研究。X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析结果表明, 稀土离子均以间隙的形式均匀分布在纳米 TiO₂ 晶格内。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 显示, 掺杂 TiO₂ 较纯 TiO₂ 具有更强的红外活性; 在 0.2~1.70 THz 波段, TiO₂ 的折射率随着频率的增加而减小, 并呈现反常色散现象; Ce 掺杂引起新的特征吸收, 分别为 1.35 和 1.58 THz, 且造成太赫兹吸收谱的吸收边发生红移, Nd 和 Sm 掺杂则造成吸收边蓝移。在 0.2~1.7 THz 范围内, Sm 掺杂引起的介电损耗角正切值 ($\tan\delta_e$) 最小, 其平均值为 0.05。

关键词 太赫兹时域光谱技术; 稀土掺杂纳米 TiO₂; 吸收系数; 介电损耗

中图分类号: O434.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2624-05

引言

太赫兹 (Terahertz, THz) 波段是指频率从 0.1~10 THz (波长为 30 μm ~3 mm), 介于毫米波与红外光之间的电磁波谱区域。前期由于缺乏有效的太赫兹产生方法和检测手段, 太赫兹波科学技术的发展受到极大的限制, 其应用潜能未能发挥出来^[1]。随着超快激光技术、化合物半导体技术和量子阱技术的发展为太赫兹脉冲的产生提供了可靠稳定的激发光源, 太赫兹波段的各种技术得到了迅猛发展^[2]。由于大多数半导体纳米结构中的子带宽度, 以及凝聚体系中的声子、等离子激元等集体激发的特征能量与太赫兹电磁辐射的光子能量大小相当^[3]。因此, 太赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 已成为荧光光谱、拉曼光谱和傅里叶红外光谱等技术的互补技术, 应用于纳米半导体材料在太赫兹波段的特性分析^[4]。

近年来, 以 TiO₂ 纳米材料为代表的半导体材料以其低成本、光稳定性、化学惰性等特点而被用作光催化剂。但由于 TiO₂ 的带隙较宽, 一定程度上限制了其光催化活性。稀土元素由于具有独特的未成对 4f 电子结构, 因而它们的原子和离子具有特殊的电磁性能, 将其掺杂在 TiO₂ 中可引入新的活性位置提高光催化活性。同时, 稀土离子掺杂能够改变 TiO₂ 的能级结构, 从而引起其光电性质的重大改变^[5,6]。目前多采用荧光光谱 (PL)、紫外-可见漫反射谱 (UV-Vis

DRS) 来研究稀土掺杂纳米 TiO₂ 的谱学特性^[6-8], 但其在远红外 THz 波段的光谱系统研究还未见报道。本文利用 THz-TDS 技术对不同稀土元素 (Ce, Nd, Sm) 掺杂纳米 TiO₂ 进行了时域光谱对比研究, 得到了它们在 0.2~1.70 THz 波段的吸收谱、介电特性和色散特性, 为进一步研究不同稀土掺杂纳米 TiO₂ 在该频率区间内的谱学特性提供借鉴。

1 实验部分

1.1 样品制备

本实验采用 sol-gel 法制备稀土掺杂纳米 TiO₂, 具体过程按照文献 [8] 中的方法进行。所有样品与高密度聚乙烯 (polythene) 粉末均按照 1:4 的比例均匀混合, 经充分研磨均匀后, 通过 0.63 MN 半自动压力成型机在 150 °C 下预热 30 min, 以排出样品中的气泡, 然后在 15 MPa 的压力下压成圆盘形薄片。薄片尺寸为直径 12 mm, 厚度约 0.9 mm。试片两平面保持平行, 以减少测量时的多重反射。并按照同样的方法制备相同尺寸的纯聚乙烯薄片作为参考片。

1.2 样品的结构和性能表征

采用 X 射线衍射 (X'Pert, 荷兰 Philips 公司) 分析样品晶体结构; 采用 X 射线光电子能谱 (Xsam800, 英国 Kratos 公司) 研究掺杂稀土离子在 TiO₂ 晶格内的化学态; 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Tensor27, 德国 Bruker 公司) 进行基团等

收稿日期: 2011-01-21, 修订日期: 2011-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61072036), 国家“973”重大基础研究项目 (2007CB310401) 资助

作者简介: 冯修军, 1985 年生, 四川大学材料科学与工程学院硕士研究生 e-mail: fengxiujun10329@163.com

* 通讯联系人 e-mail: huangwanxia@126.com

结构的定性分析。

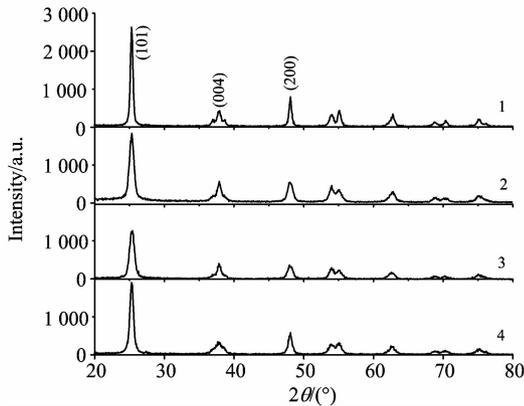


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of lanthanide-doped nano-TiO₂

1: TiO₂; 2: Sm-TiO₂; 3: Nd-TiO₂; 4: Ce-TiO₂

图 1 为纯 TiO₂ 和不同稀土掺杂纳米 TiO₂ (1.5%, 掺杂原子百分比) 的 XRD 谱图。由图 1 可见, 各样品均为单一的锐钛矿相结构。掺杂样品的 XRD 衍射谱中均未出现 RE (RE = Sm, Nd, Ce) 的氧化物特征峰, 同时掺杂样品的衍射峰峰位与纯的 TiO₂ 纳米粒子的基本一致, 这表明稀土离子没有直接取代 TiO₂ 晶格中的 Ti⁴⁺ [7], 而是以间隙的形式均匀分布在纳米 TiO₂ 晶格内 [9], 这是由于稀土离子的半径比 Ti⁴⁺ 的大得多造成的。利用 Scherrer 公式 $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ 计算平均晶粒尺寸, 结果显示纯 TiO₂ 的粒径为 13 nm, 而所有掺杂样品的晶粒尺寸均小于纯 TiO₂, 粒径在 7.5 nm 左右, 说明稀土掺杂有效地抑制了 TiO₂ 晶粒的长大。

Table 1 XPS elemental analysis of lanthanide-doped nano-TiO₂

Sample	Binding energy/eV				
	Ce(4d _{3/2})	Nd(4d)	Sm(4d)	Ti(2p _{3/2})	O(1s)
Ce-TiO ₂	112.0	—	—	458.7	530.2
Nd-TiO ₂	—	121.5	—	458.8	530.2
Sm-TiO ₂	—	—	131.5	460.4	531.9

图 2 为掺杂样品的 XPS 图谱。表 1 是掺杂 1.5% RE (RE=Ce, Nd, Sm) 的纳米 TiO₂ 粒子的 Ce, Nd, Sm, Ti 和 O 五种元素不同化学态的 XPS 数据。分析表明, 掺杂样品中的 Ce 是以 +4 价存在, Nd 和 Sm 均是以 +3 价存在。从 Ti (2p) 的 XPS 谱图中可以看出, 各样品测得的 Ti (2p) 全部由两峰组成, 峰形均呈现出比较标准的对称性, 分别对应于 Ti (2p_{3/2}) 和 Ti (2p_{1/2}) 的电子结合能。随着 Ce, Nd, Sm 的掺入, Ti (2p_{3/2}) 和 Ti (2p_{1/2}) 峰值依次增加, 这是由于原子的内层电子结合能随着与它相结合的原子电负性的增加而增大。同时, Ti (2p_{3/2}) 和 Ti (2p_{1/2}) 两峰的电子结合能之差均变大, 由纯 TiO₂ 两峰的电子结合能之差 5.8 eV [6], 分别变为 5.9, 5.9 和 6.0 eV。O (1s) 的电子结合能也随着 Ce, Nd, Sm 的掺入而变大, 这是因为 RE 的电负性比 O 小, 当稀土元素掺入 TiO₂ 晶格中后, 电子可能从 RE 转移到 Ti, 使 Ti 周围的电子云密度发生变化, 导致 Ti (2p) 两峰的电子结合能之差与

O (1s) 的电子结合能均变大, 这也表明 RE 已经进入到 TiO₂ 晶格内。

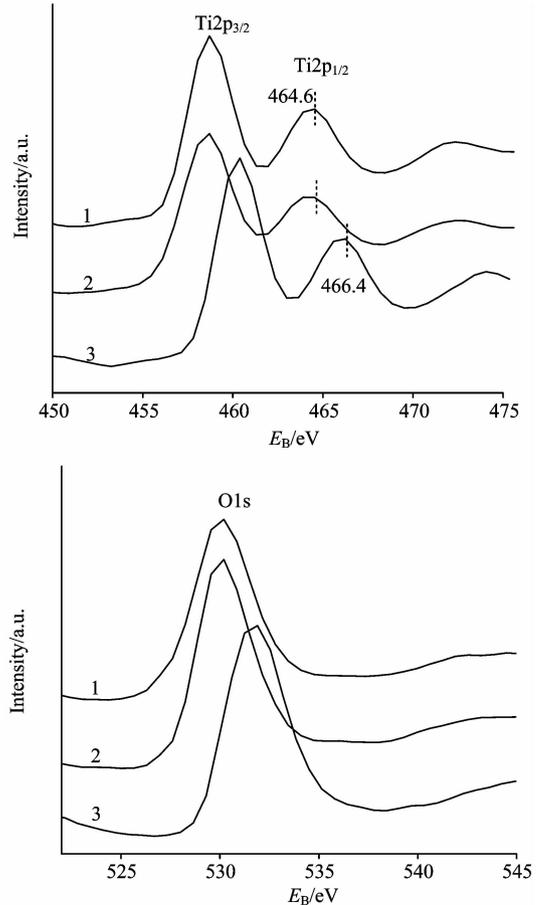


Fig. 2 XPS spectra of lanthanide-doped nano-TiO₂

1: Ce-TiO₂; 2: Nd-TiO₂; 3: Sm-TiO₂

图 3 为纯 TiO₂ 和不同稀土掺杂纳米 TiO₂ 的中红外 (400 ~ 4 000 cm⁻¹) 吸收谱。图 3 中波数为 3 440.8 和 1 633.6 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 -OH 的伸缩振动及弯曲振动峰; 在 2 340.6 cm⁻¹ 处出现了 O=C=O 反对称伸缩振动吸收峰; 在 400 ~ 700 cm⁻¹ 的吸收归功于 Ti—O 的伸缩及 Ti—O—Ti 的对称伸缩振动。由图 3 可以看出, 四种样品的吸收峰位为

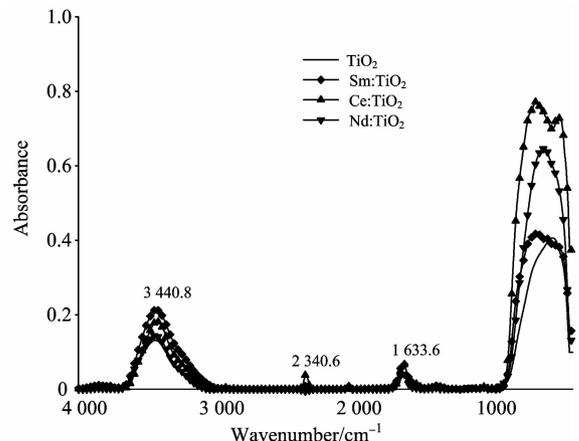


Fig. 3 FTIR spectra of lanthanide-doped nano-TiO₂

相同或近似值,而在指纹区($900\sim 400\text{ cm}^{-1}$)峰强差别明显,掺杂样品较纯 TiO_2 有更强的吸收峰,表现出更强的红外活性。

1.3 太赫兹实验装置

THz 时域光谱是采用电子科技大学太赫兹研究中心的透射型太赫兹时域光谱系统测量的,它由美国光谱物理公司的 Mai Tai 飞秒激光器和美国 Zomega 公司研制的太赫兹时域光谱分析系统 Z-2 组成。飞秒激光器产生的光脉冲中心波长为 800 nm , 脉冲宽度 90 fs , 重复频率为 80 MHz 。本研究通过分析傅里叶振幅谱可以得出有效范围是 $0.2\sim 1.70\text{ THz}$ 。

2 结果与讨论

本文数据利用 Matlab™ 处理,具体方法参见文献[10]。数据处理系统中进行了插值和补零处理,消除了回波的干扰,使谱图的外观更加平滑。

从图 4(a)中的吸收谱可以看出,所有样品的吸收光谱基线均呈现上升趋势,这可能是由光散射或样品无结构的宽吸收所致。Ce 掺杂 TiO_2 在 $0.2\sim 1.7\text{ THz}$ 存在两个明显的吸收峰,频率分别为 1.35 和 1.58 THz ,这主要归功于 Ce 掺杂引起的杂质态作为陷阱捕获光生电子^[11],提高了载流子的

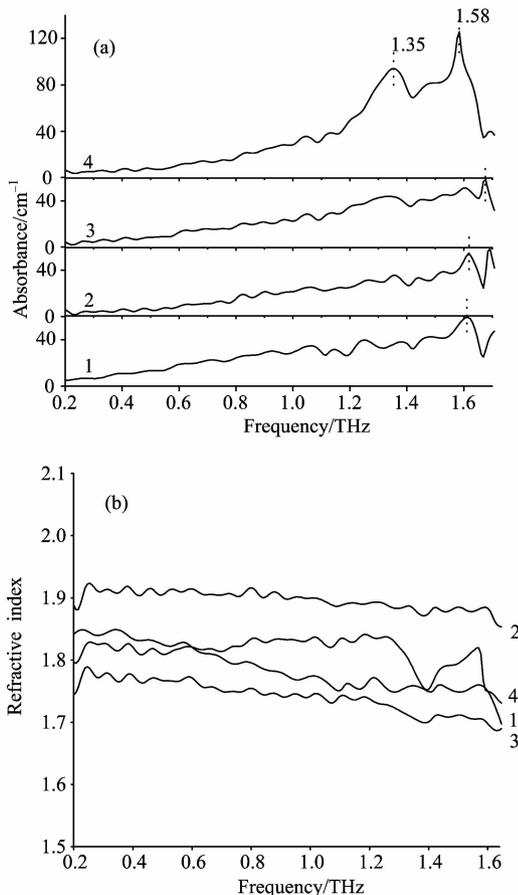


Fig. 4 Absorption coefficients (a) and refractive indexes (b) of lanthanide-doped nano- TiO_2

1: TiO_2 ; 2: Sm-TiO_2 ; 3: Nd-TiO_2 ; 4: Ce-TiO_2

产生效率,同时产生的 Ti—O—Ce 键合作用,均会造成对太赫兹波的吸收。除 Ce 以外, Nd 和 Sm 掺杂 TiO_2 都表现出与纯 TiO_2 相似的 THz 吸收特性,但都向短波方向(高频方向)有不同程度地移动。在 $1.5\sim 1.7\text{ THz}$ 范围内的太赫兹吸收边存在一些差别,纯 TiO_2 的吸收边为 1.61 THz , Nd 和 Sm 掺杂 TiO_2 吸收边分别蓝移至 1.62 和 1.67 THz 处,这与纳米材料普遍具有的“蓝移”现象是一致的。Ce 掺杂 TiO_2 在太赫兹光区的吸收边没有“蓝移”,而是向低频方向发生移动,即“红移”,这可能是由于 Ce 掺入到 TiO_2 晶格中后, CeO_2 与 TiO_2 相比介电常数较小(CeO_2 介电常数为 26, 锐钛型 TiO_2 介电常数为 48),产生明显的介电限域效应所致。

从图 4(b)中的折射率谱可以看出,各样品在 $0.2\sim 1.70\text{ THz}$ 波段的折射率有显著差异。纯 TiO_2 的折射率曲线随着频率的增加而下降,呈反常色散现象,其平均折射率为 1.78,这表明锐钛型 TiO_2 在该波段具有一定程度地选择吸收特征^[12]。Ce, Nd, Sm 掺杂 TiO_2 的折射率取值变化均匀,其平均折射率分别为 1.81, 1.74 和 1.90。四种样品的折射率曲线都在吸收峰的位置出现反常色散,这符合 Kramers-Kronig 关系。折射率主要受样品结构、样品密度以及极性基团的影响。因此,样品的不同结构,不同分子排列方式和不同晶格参数,导致样品密度不同,从而表现为折射率上的差异。

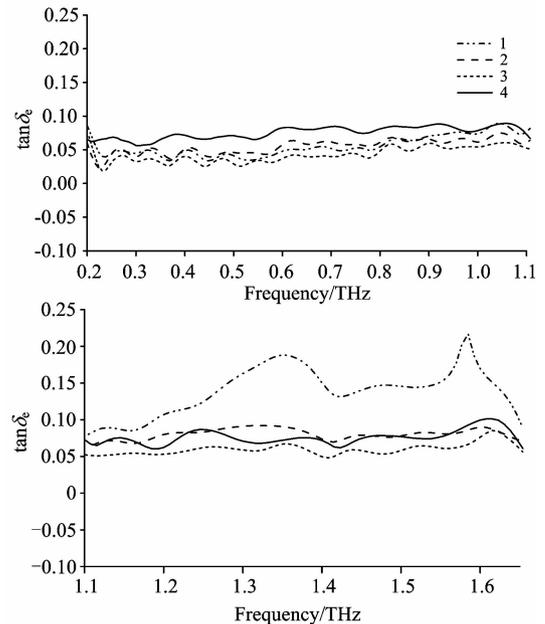


Fig. 5 Dielectric losses of lanthanide-doped nano- TiO_2

1: Ce-TiO_2 ; 2: Nd-TiO_2 ; 3: Sm-TiO_2 ; 4: TiO_2

为了更好的表示太赫兹波在样品表面的反射、在样品内部的吸收以及在传输过程中的损耗现象,利用介电损耗因子公式($\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$),可以计算介电损耗角正切值。各样品的介电损耗角正切值如图 5 所示。为便于对比研究,将 $0.2\sim 1.7\text{ THz}$ 频段拆分成 $0.2\sim 1.1\text{ THz}$ 及 $1.1\sim 1.7\text{ THz}$ 两个频段。由图 5 可以看出,在 $0.2\sim 1.7\text{ THz}$ 范围内,各样品的介电损耗角正切值 $\tan\delta_e$ 均大于 10^{-2} , 可视为有损介

质^[13], Sm 掺杂 TiO₂ 的介电损耗角正切值最小, 其平均值为 0.05。这是由于 Ti—O—Sm 键合作用减少了掺 Sm 样品表面氧空位和缺陷的浓度。Sm 掺杂引起 $\tan\delta_e$ 明显减小, 这一结果与有关 Sm³⁺ 掺杂报道的结论吻合^[14]。在 0.2~1.1 THz 范围内, 纯 TiO₂ 的介电损耗最大, 这可能与 TiO₂ 的表面氧空位和缺陷的浓度有关。在 1.1~1.7 THz 范围内 Ce 掺杂 TiO₂ 引起的介电损耗最大, 这是由于 Ce 掺杂 TiO₂ 引起的特征吸收以及掺杂后样品表面存在大量的氧空位^[15], 从而表现为对 THz 波的能量损耗。

3 结 论

利用太赫兹时域光谱技术对比研究了纳米 TiO₂ 和 Ce,

Nd, Sm 稀土掺杂纳米 TiO₂ 在 0.2~1.7 THz 的光学特性, 通过计算它们的吸收系数, 折射率及介电损耗, 发现 Ce 掺杂 TiO₂ 引起新的特征吸收, 并在 1.1~1.7 THz 范围内产生最大的介电损耗; 在 0.2~1.7 THz 范围内, Sm 掺杂 TiO₂ 产生的介电损耗最小; 在 1.5~1.7 THz 范围内, Ce 掺杂引起太赫兹波吸收边的红移, 而 Nd 和 Sm 掺杂则造成吸收边的蓝移。实验结果所得的谱学规律为研究 TiO₂ 纳米材料的 THz 谱学特性提供了有价值的信息。

References

- [1] LIU Sheng-gang(刘盛纲). China Basic Science(中国基础科学), 2006, 8(1): 7.
- [2] ZHANG Cun-lin(张存林). Terahertz Sensing and Imaging(太赫兹感测与成像). Beijing: National Defense Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2008.
- [3] XU Jing-zhou, ZHANG Xi-cheng(许景周, 张希成). Terahertz Science Technology and Applications(太赫兹科学技术和应用). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 2007.
- [4] Bradley Ferguson, Zhang X C. Physics(物理), 2003, 32(5): 286.
- [5] Li J Y, Lu N, Quan X, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47: 3804.
- [6] ZHANG Xiao-ru, LIN Yan-hong, ZHANG Jian-fu, et al(张晓茹, 林艳红, 张健夫, 等). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报), 2010, 26(10): 2733.
- [7] JING Li-qiang, SUN Xiao-jun, CAI Wei-min, et al(井立强, 孙晓军, 蔡伟民, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2003, 61(8): 1241.
- [8] HOU Ting-hong, MAO Jian, YANG Ling, et al(侯廷红, 毛 健, 杨 玲, 等). Journal of Sichuan University(Engineer Science Edition) (四川大学学报·工程科学版), 2006, 38(5): 117.
- [9] Shah S I, Li W, Huang C P, et al. Proc. Natl. Acad. Sci., 2002, 99(2): 6482.
- [10] FENG Xiu-jun, HUANG Wan-xia, LUO Yi, et al(冯修军, 黄婉霞, 罗 轶, 等). Chinese Journal of Sensors and Actuators(传感技术学报), 2010, 23(4): 453.
- [11] Gyeong Bok Jung, Yoon Myung, Yong Jae Cho, et al. J. Phys. Chem. C, 2010, 114: 11258.
- [12] ZHAO Jian-lin(赵建林). Optics(光学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2006.
- [13] HUANG Yu-bin, QIAN Jue-shi, ZHANG Jian-ye(黄煜镔, 钱觉时, 张建业). Materials Science and Technology(材料科学与工艺), 2010, 18(5): 675.
- [14] SONG Gui-lin, YANG Hai-gang, WANG Xin, et al(宋桂林, 杨海刚, 王 昕, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2010, 38(12): 2262.
- [15] Natile M M, Glisenti A. Chem. Mater., 2003, 15: 2505.

Terahertz Spectroscopic Investigation of Lanthanide-Doped Nano-TiO₂

FENG Xiu-jun¹, HUANG Wan-xia^{1*}, SHI Qi-wu¹, ZHANG Yu-bo¹, LUO Yi¹, ZHANG Ya-xin²

1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China

2. Terahertz Research Center, School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

Abstract Lanthanide-doped nano-TiO₂ samples with different Ti/Ln (Ln = Ce, Nd, and Sm) were synthesized by sol-gel method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The results indicate that Ce, Nd, and Sm ions were uniformly dispersed into the TiO₂; and the infrared activities of lanthanide-doped nano-TiO₂ were much stronger than undoped nano-TiO₂, the refractive index of anatase TiO₂ declines with frequency increasing in the frequency range of 0.2~1.70 THz at room temperature, and it exhibits anomalous dispersion. Unique characteristic absorption peaks at 1.35 and 1.58 THz were observed from Ce-doped nano-TiO₂. Compared with undoped nano-TiO₂, the absorption edges of Ce-doped nano-TiO₂ were red-shifted remarkably and those of Nd and Sm ions doped nano-TiO₂ were blue-shifted. Sm-doped nano-TiO₂ has induced the least dielectric losses in the frequency range of 0.2~1.7 THz, and the average value is 0.05.

Keywords Terahertz time-domain spectroscopy; Lanthanide-doped nano-TiO₂; Absorbance; Dielectric losses

(Received Jan. 21, 2011; accepted May 20, 2011)

* Corresponding author