

强磁场对金属离子掺杂CaTiO₃结构和光学性能的影响*

李强¹⁾²⁾ 杨合^{1)†} 薛向欣¹⁾ 李清伟¹⁾

1) (东北大学材料与冶金学院, 冶金资源循环科学辽宁省重点实验室, 沈阳 110004)

2) (沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

(2014年3月12日收到; 2014年7月8日收到修改稿)

研究了800 °C条件下不同制备磁场强度(最高12 T)对CaTiO₃及其浸渍掺杂样品在结构和光学性能方面的影响. 研究表明: 样品吸光性能随浸渍掺杂的离子浓度的增大而提升, 且发生红移现象; 相同掺杂浓度下, 磁场下制备样品的吸光性能均较非磁场下制备的样品有所提高, 但不同磁场强度下所制备样品的吸光曲线彼此差异不大; 此外, 磁制备纯CaTiO₃晶体粉末的X-射线衍射曲线峰左移, 紫外-可见漫反射光谱吸收截止波长增长, 这表明强磁场可使CaTiO₃晶面间距和晶格常数增大、禁带宽度减小.

关键词: CaTiO₃, 强磁场, 掺杂

PACS: 78.40.-q, 82.65.+r, 75.90.+w

DOI: 10.7498/aps.63.227803

1 引言

钛酸钙CaTiO₃是最典型的钙钛矿ABO₃类半导体化合物, 而ABO₃广泛存在于自然界, 其中起稳定作用的A位多为半径较大的稀土或碱(土)金属离子, 活性位B位多为半径较小的过渡元素. 在满足容度系数的条件下, 很多元素可形成稳定的钙钛矿结构, 并且与A位或B位部分取代, 生成晶体结构基本不变而具有特殊的物理和化学性能的A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO₃多组分复合氧化物^[1]. 钙钛矿化合物一方面结构灵活多样, 具有丰富的光、热、电、磁^[2]等特性和效应, 另一方面安全稳定高效, 价格低廉, 在(光)催化^[3]、陶瓷^[4]、光学仪器^[5,6]及燃料电池^[7]等方面得到了广泛的研究和应用. 在催化领域, 钙钛矿常被作为模型化合物来研究催化性能与固体表面性质之间的关系.

Fu等^[8]的研究表明ABO₃化合物禁带宽度主要与A-O, B-O的电负性差值有关, 对其A或B位

进行适当掺杂, 相当于在能隙中插入了施主能级或受主能级, 从而扩大光吸收范围. 我国钛资源储量居世界首位, 在占我国钛资源90%的攀枝花地区, 约有50%钛资源以CaTiO₃形式残留于高炉渣中而未能充分利用. 对CaTiO₃及其掺杂物从制备^[9]、表征^[10]到第一性原理计算^[11,12]的研究表明, CaTiO₃具有与TiO₂相似的能带结构, 可用于分解水制氢^[13-15].

稳恒强磁场对材料作用的最大潜力和优势在于“不接触加工”, 这是现有其他方法不可替代的. 强磁场的研究多集中于通过强磁场对铁磁性材料或非铁磁性材料如金属^[16,17]、陶瓷^[18]、高分子材料^[19]等相变热力学和动力学条件的改变, 改善或改变材料的微观组织与性能特征, 实现新材料的制备与改性, 或对材料在磁场中所发生的诸如核磁共振^[20]、巨磁电阻^[21]等现象进行理论研究, 而较少有强磁场对弱磁性半导体处理后其结构、光学性能等方面的研究. 因此, 研究强磁场对CaTiO₃及其

* 国家自然科学基金(批准号: 51090384)和辽宁百千万人才工程(批准号: 20139210C4)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yangh@simm.neu.edu.cn

掺杂物的结构与光学性能的影响, 无论是对拓展强磁场材料研究领域, 寻找新型催化材料, 还是解决堆存含钛高炉渣的综合利用都具有重要的理论和现实意义.

2 样品制备

纯 CaTiO_3 样品的制备: 根据泰曼温度理论计算得 CaTiO_3 固相合成所需温度为 1450°C 左右. 按摩尔比 $n(\text{CaCO}_3) : n(\text{TiO}_2) = 1 : 1$ 配料, 加无水乙醇研磨混合均匀后压入钢模, 在 5 MPa 下制成直径 3 cm , 厚度 0.5 cm 的圆型片, 装入刚玉坩埚, 置于马弗炉中, 以升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 至一定温度后保温 2 h , 随炉冷至室温后获得 CaTiO_3 固体块, 经研磨、筛分、球磨制得纯 CaTiO_3 粉末.

掺杂 CaTiO_3 样品的制备: 取浓度为 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过渡金属 M 硝酸盐 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 无水乙醇溶液与 CaTiO_3 粉末充分搅拌、阴干后放入刚玉坩埚, 升温至 800°C , 保温 2 h 以获得浸渍掺杂 CaTiO_3 样品.

磁场下掺杂 CaTiO_3 样品的制备: 将阴干的含硝酸盐的 CaTiO_3 粉末置于真空强磁场热处理炉 (东北大学 EPM 实验室提供, 最高磁场 12 T , 最高温度 1200°C) 中, 先以 $0.27\text{ T}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率加磁场至一定强度后, 再从室温逐渐升温至 800°C , 保温 2 h 后随处理炉降至室温后再撤磁场, 获得磁场下制备的 CaTiO_3 掺杂样品.

3 实验结果与分析

3.1 X-射线衍射 (XRD) 分析

外界条件的变化会对 CaTiO_3 晶体结构的相变产生影响 [22], 这也一直是 CaTiO_3 研究领域的争论话题 [23]. 图 1 是不同温度下获得产物的 XRD 图. 随着温度的升高, 生成物在 33.2° , 47.6° , 59° 附近的特征衍射峰逐渐增强, 而 TiO_2 和 CaO 的衍射峰则逐渐减小直至消失, 说明温度对制备 CaTiO_3 有很大影响. 当温度低于 1200°C , 图谱中有明显的原料衍射峰, 而当温度在 1400°C 以上时, 已基本不存在 TiO_2 和 CaO 的衍射峰, 产物主要特征衍射峰与 CaTiO_3 的标准谱图 (01-082-0228) 最为接近, 标准谱图 01-082-0228 为斜方晶系 [9,24], $a = 5.3785$,

$$b = 5.4419, c = 7.640, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

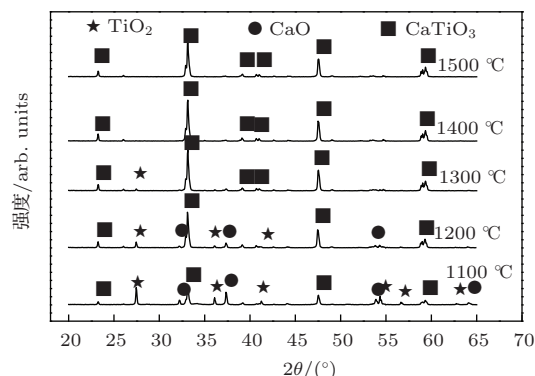


图 1 不同烧结温度下产物的 XRD 图谱

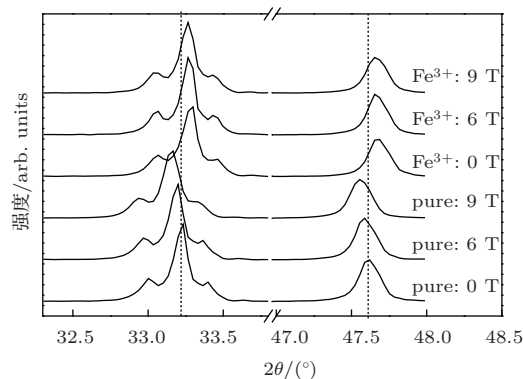


图 2 磁场下制备样品的 XRD (局部) 图谱

取上述 1500°C 2 h 条件下获得的 CaTiO_3 , 经破碎、研磨得到纯 CaTiO_3 粉末, 进一步处理, 获得磁制备掺杂样品. 经 800°C 下 0 T , 6 T , 9 T 强磁场制备的纯 CaTiO_3 粉末的峰形变化不大, 但峰的位置发生了变化. 磁场下制备后, CaTiO_3 三强峰位置均有减小 (左移). 图 2 为磁制备纯 CaTiO_3 粉末样品 33.2° 附近最强峰 (112 晶面) 和 47.6° 附近次强峰 (220 晶面) 的局部放大比较图 (59° 附近 312 晶面衍射峰未显示). XRD 峰的位置 ($2\theta_{hkl}$)、晶面间距指数 d_{hkl} 、晶面指标 (hkl) 和晶格参数 (abc) 关系式为

$$\frac{\lambda}{2 \sin \theta} = d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \quad (1)$$

虽然 1500°C 2 h 实验条件制得的 CaTiO_3 样品三强峰较数据库中最接近的 01-082-0228 标准样品的 XRD 曲线三强峰均稍有向大角度方向偏移 (右移), 但磁场制备的 CaTiO_3 样品三强衍射峰却均较非磁场制备样品向低角度偏移 (左移), 且磁场越强左移越显著. 通过 (1) 式计算磁场下制备的纯

CaTiO₃ 晶体参数变化, 见表 1. XRD 峰左移, 对应晶面间距 d 增大, 考虑到样品与标准样品及磁场制备样品晶体参数 (例 0 T 和 9 T 时, 晶面 d_{112} 变化 $(2.6989 - 2.69369)/2.69369 \approx 0.2\%$) 和晶格常数 a 的变化 $(5.4413 - 5.4383)/5.4383 \approx 0.055\%$) 均非常小, 可认为 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 仍成立, 晶胞体积仍为 abc . 强磁场制备纯 CaTiO₃ 样品晶面间距变大, 晶胞体积变大, 所有晶格常数均随磁场强度的增大而增大.

非磁场制备的掺杂样品的 XRD 曲线与纯 CaTiO₃ 的 XRD 曲线相比并未出现其他额外的峰, 原因可能是掺杂离子取代了部分与其离子半径接近的 Ti⁴⁺ 离子 (离子半径 Fe³⁺ = 0.64, Mn²⁺ = 0.60, Cr³⁺ = 0.63, Ti⁴⁺ = 0.68, Ca²⁺ = 0.99), 否则若掺杂离子取代与其半径相差较大的 Ca²⁺ 离子将不可避免地出现因晶格大畸变而产生的其他额外峰. 此外, 还发现掺杂后最强峰 (112 晶面) 发生向高角度偏移的现象, 且掺杂离子浓度越大, 右移越严重 [13]. 原因是半径较小的掺杂离子取代 Ti⁴⁺ 后导致晶胞体积变小, 晶面间距变小所致. 但对同一掺杂浓度的磁场制备样品, 虽磁场强度不等, 但其 XRD 最强峰却未出现左移变化, 如图 2. 摩尔浓度为 0.5% 的 Fe³⁺ 离子掺杂样品, XRD 最强峰较纯 CaTiO₃ 出现右移, 但对应的磁场制备的掺杂样品最强衍射峰未左移. 其原因可能是在 800 °C 下, 纯 CaTiO₃ 表面出现微小熔化层 (见扫描电子显微

镜 (SEM) 分析中, 图 3(a) 与 (d) 形貌变化比较), 在外磁场作用下, 微小熔化层内离子彼此间相对位置发生变化, 降温过程中磁场维持不变, 重新凝固后离子间相对位置未能完全恢复, 出现磁制备纯 CaTiO₃ 样品 XRD 曲线三强峰左移; 浸渍硝酸盐粉末样品在温度未到达 800 °C 之前已在表面生成熔点更高的新物质, 800 °C 时表面未出现微小熔化层, 离子仍受到较强的晶格间作用力, 离子彼此间无相对位置的变化, 导致不同磁场强度下制备的掺杂样品 XRD 峰无偏移.

3.2 SEM 分析

将 1500 °C 2 h 条件下获得的 CaTiO₃ 固体破碎后选择粒径 0.5 cm 左右、断面平整的薄片, 加工获得磁制备 CaTiO₃ 固体薄片样品, 该组固体薄片样品 SEM 如图 3 所示. 磁场方向垂直断面向上.

1500 °C 制得的未经过任何处理的 CaTiO₃ 平整断面显示其有一定数量粒径约 10 μm、界线明显的小颗粒结晶堆砌而成, 堆砌体间存在众多大小不一的孔洞, 如图 4(a) 所示. 将 CaTiO₃ 薄片置于强磁场中, 800 °C 2 h 磁制备样品的 SEM 照片显示, 随着磁场的增加, 小颗粒数量明显减少, 而大块团聚体的体积进一步增大, 小颗粒彼此边缘间的界限开始变得模糊, 且磁场越强, 团聚越明显. 这表明 800 °C 时, CaTiO₃ 样品表面出现微熔, 磁场越强越能促进微熔表面团聚, 导致比表面积减小.

表 1 磁场制备 CaTiO₃ 粉末样品晶体参数比较

样品	$2\theta_{112}/(^{\circ})$	$2\theta_{220}/(^{\circ})$	$2\theta_{312}/(^{\circ})$	$d_{112}/\text{Å}$	$d_{220}/\text{Å}$	$d_{312}/\text{Å}$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$abc/\text{Å}^2$
01-082-0228	33.115	47.498	59.377	2.70305	1.91270	1.55528	5.3785	5.4419	7.6400	223.61714
0 T	33.233	47.621	58.973	2.69369	1.90804	1.56496	5.4383	5.3561	7.6057	221.53943
6 T	33.200	47.588	58.940	2.69629	1.90928	1.56575	5.4398	5.3616	7.6155	222.11391
9 T	33.167	47.555	58.907	2.69890	1.91053	1.56655	5.4413	5.3671	7.6252	222.68635

3.3 紫外-可见光谱 (UV-vis) 分析

高效宽谱的光学吸收性能是保证光催化活性的必要条件. 将固体的紫外-可见漫反射光谱经 $K - M$ 函数转换为吸收系数 $F(R_{\infty})$, 在吸收带边附近, 通过对 $[F(R_{\infty})h\nu] = K(h\nu - E_g)^n$ 做图求截距, 可确定材料禁带宽度 E_g . CaTiO₃ 为直接跃迁半导体 [13,24], $n = 1/2$. 电子吸收能量超过禁带

的光子后由价带跃迁至导带. 图 4 是在 800 °C 条件下不同磁场强度制备纯 CaTiO₃ 样品的光吸收谱. CaTiO₃ 吸收带边在 340 nm 左右 (345 nm 光子能量为 3.6 eV), 对短波长有明显吸收, 在可见光区域几乎无吸收, 说明可见光的光子能量不足以提供电子从价带跃迁到导带所需能量; 强磁场制备 CaTiO₃ 样品光吸收谱曲线在 350—450 nm 范围内的吸收性能稍有增大, 吸收带边产生红移, 且 9 T

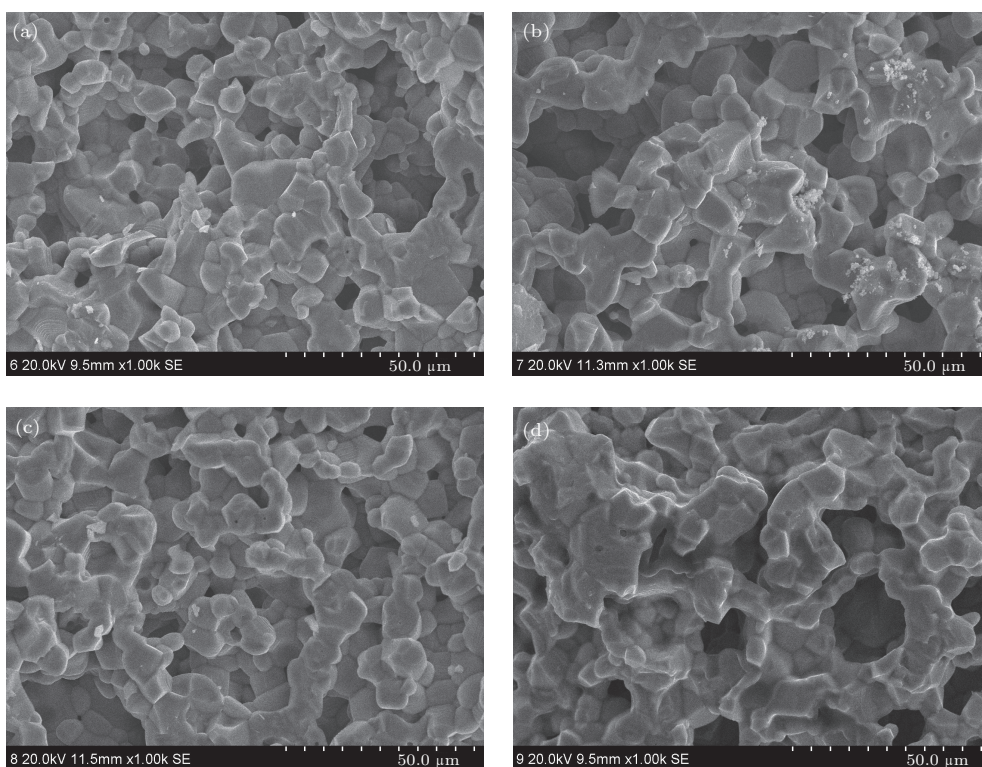


图3 CaTiO₃ 薄片SEM图 (a) 未处理; (b) 800 °C, 0 T, 2 h; (c) 800 °C, 6 T, 2 h; (d) 800 °C, 12 T, 2 h

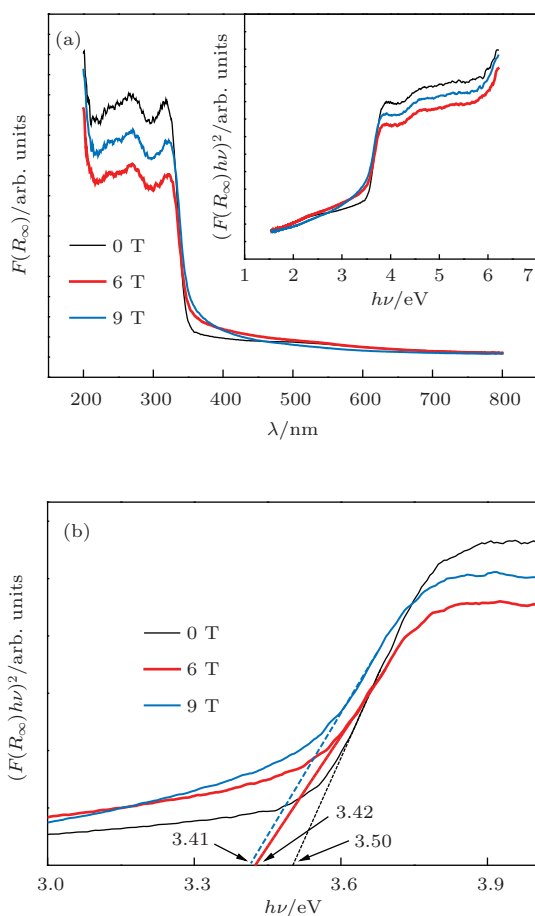


图4 (网刊彩色) 磁场制备的CaTiO₃ 光吸收谱 (a) 全局图谱; (b) 局部放大估算带隙宽度

制备样品稍强于6 T 样品. 图4(b)为(a)图右上一部分横坐标在3.6 eV附近的局部放大图, 通过求截距获得禁带宽度值: 非磁场制备CaTiO₃ 样品的禁带宽度约为3.50 eV, 而磁场制备CaTiO₃ 带隙宽度稍稍变窄, 且磁场越强带隙越窄, 禁带宽度由非磁场制备样品的3.50 eV, 逐步减小为3.42 eV (6 T 磁场制备)和3.41 eV (9 T 磁场制备). 文献[24]中的禁带宽度与本文实验测量值3.50 eV 完全一致.

通过浸渍法掺杂的阳离子其电子会在禁带间费米能级(Fermi level)附近引入杂质能级, 杂质能级的出现除可提高吸光性能和改变电子跃迁方式外, 还会影响价带与导带能量的高低. 图5为Cr³⁺ 离子掺杂浓度、磁场强度对样品影响的UV-vis 光吸收谱, 随着掺入Cr³⁺ 离子浓度增大, 样品吸收光谱较纯CaTiO₃ 发生明显的吸收带红移, 同时在接近400 nm 波长处出现强吸收峰, 对可见光吸收性能增强; 掺杂浓度较高时, 如5% 掺杂样品, 在600 nm 波长附近对可见光的吸收性能增强, 这归功于Cr³⁺ 中d-d 电子转移. 磁场制备Cr³⁺ 掺杂浓度1% 的样品光吸收谱 $F(R_{\infty})$ 曲线在400 nm 附近基本重合, 且均较非磁场制备样品有所提高, 如图5(b) 所示.

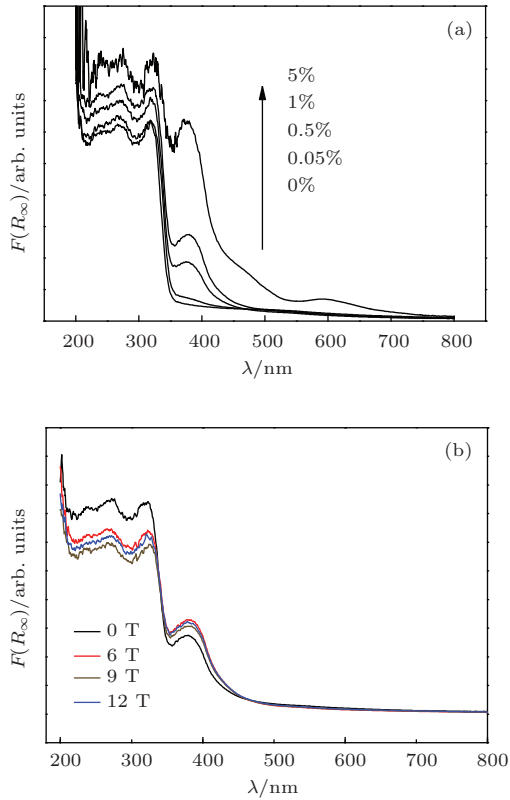


图5 (网刊彩色) Cr^{3+} 掺杂的 CaTiO_3 样品的光吸收谱 (a) 非磁场制备的样品; (b) 磁场制备掺杂浓度 1% 的样品

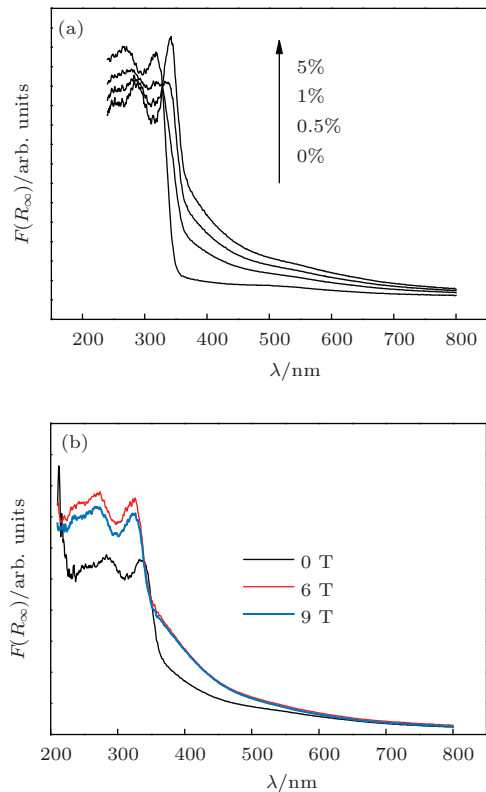


图6 (网刊彩色) Mn^{2+} 掺杂的 CaTiO_3 样品的光吸收谱 (a) 非磁场制备的样品; (b) 磁场制备掺杂浓度 1% 的样品

样品吸收光谱在可见光范围内随掺杂 Mn^{2+}

浓度的增加而变大, 见图 6(a), 但谱线整体平滑并未出现明显的吸收峰. 磁场制备掺杂 Mn^{2+} 浓度为 1% 的样品彼此间吸收光谱曲线变化也不大, 但在整个扫描波长范围内光吸收性能均大于同浓度非磁场制备样品, 见图 6(b), 尤其在 400 nm 附近磁场制备样品吸光性能增加明显. 掺杂 Fe^{3+} 与掺杂 Mn^{2+} 较为相似, 见图 7, 吸收光谱随掺杂 Fe^{3+} 浓度的增加而变大, 且谱线整体平滑. 磁场制备掺杂 Fe^{3+} 浓度 0.5% 的样品与非磁场制备样品在短波区域内 ($< 350 \text{ nm}$) 和较长波长区域内 ($> 600 \text{ nm}$) 光吸收曲线基本重合, 但在较大的可见光区域内 (350—600 nm) 光吸收性能均较非磁场制备样品增强.

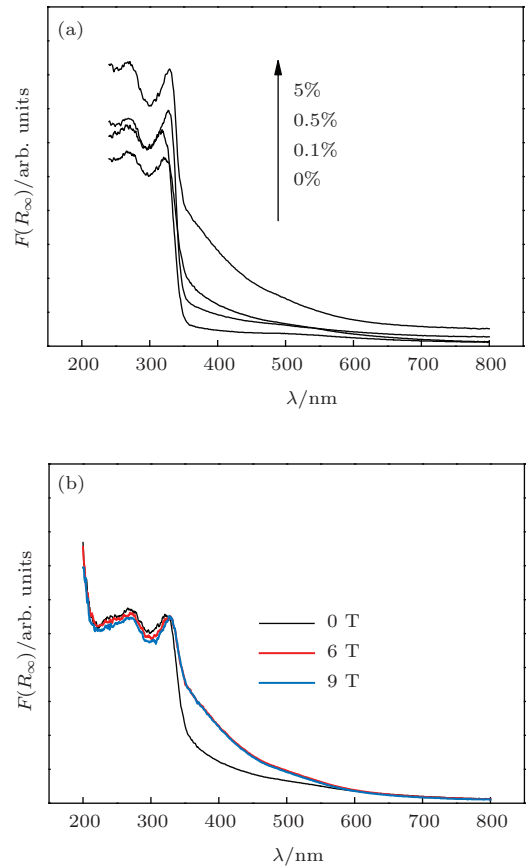


图7 (网刊彩色) Fe^{3+} 掺杂的 CaTiO_3 样品的光吸收谱 (a) 非磁场制备的样品; (b) 磁场制备掺杂浓度 0.5% 的样品

4 结 论

高温固相合成的 CaTiO_3 晶体为直接跃迁半导体, 禁带宽度为 3.50 eV. 强磁场制备纯 CaTiO_3 样品较固相合成的纯 CaTiO_3 样品晶格常数和晶胞均变大, 禁带宽度变窄; 浸渍掺杂过渡金属阳离子后

由于在禁带内引入杂质能级,显著提高了其对可见光的吸收性能,且掺杂浓度越大,吸收长波长光子的性能越强;同浓度掺杂样品,磁场制备样品的吸光性能均高于非磁场下制备的样品;强磁场可促使所有样品吸收带红移,提高对可见光的吸收。

参考文献

- [1] Labhsetwar N, Doggali P, Rayalu S, Yadav R, Mistuhashi T, Haneda H 2012 *Chin. J. Catal.* **33** 1611
- [2] Zhong W, Au C T, Du Y W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057501
- [3] Shi J W, Guo L J 2012 *Prog. Nat. Sci. Mater. Inter.* **22** 592
- [4] Xiang J, Guo Y T, Zhou G Z, Chu Y Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227201 (in Chinese) [向军, 郭银涛, 周广振, 褚艳秋 2012 物理学报 **61** 227201]
- [5] Li Z L, An X Y, Cheng X L, Wang X M, Zhang H, Peng L P, Wu W D 2013 *Chin. Phys. B* **22** 037104
- [6] Cai L G, Liu F M, Zhong W W 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097101
- [7] Zhang J, Tang S H, Liao L Y, Yu W F 2013 *Chin. J. Catal.* **34** 1051
- [8] Fu X X, Sang L X, Wang J Z, Yang Q H, Sun Y H, Li Z Y, Zeng S L 2001 *J. Tianjin Univ.* **02** 229 (in Chinese) [傅希贤, 桑丽霞, 王俊珍, 杨秋华, 孙艺环, 李增勇, 曾淑兰 2001 天津大学学报 **02** 229]
- [9] Cavalcante L S, Marques V S, Sczancoski J C, Escote MT, Joya J M R, Varela J A, Santos M R M C, Pizani P S, Longo E 2008 *Chem. Engineer. J.* **143** 299
- [10] Lemański K, Deren P J 2014 *J. Lumin.* **145** 661
- [11] Yang K, Wang C L, Li J C, Zhang C, Wu Q Z, Zhang Y F, Yin N, Liu X Y 2006 *Chin. Phys.* **15** 1580
- [12] Shen J, Zhou J, Shi G Q, Yang W C, Liu H X, Chen W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117702 (in Chinese) [沈杰, 周静, 石国强, 杨文才, 刘韩星, 陈文 2013 物理学报 **62** 117702]
- [13] Zhang H J 2010 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [张红杰 2010 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [14] Fu Q, Li J L, He T, Yang G W 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 104303
- [15] Nishimoto S, Matsuda M, Miyake M 2006 *Chem. Lett.* **35** 308
- [16] Ren S Y, Ren Z M, Ren W L, Cao G H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5567 (in Chinese) [任树洋, 任忠鸣, 任维丽, 操光辉 2009 物理学报 **58** 5567]
- [17] Du J, Luo Z Q, Li P P 2014 *Chin. Phys. C* **38** 015102
- [18] Yang G, Wang L, Tian J L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 127350
- [19] Numoto N, Shimizu K I, Matsumoto K, Miki K, Kita A 2013 *J. Cryst. Growth* **367** 53
- [20] Zheng A M, Huang S J, Wang Q, Zhang H L, Deng F, Liu S B 2013 *Chin. J. Catal.* **34** 436
- [21] Gu H B, Guo J, Wei H G, Huang Y D, Zhao C Y, Li Y, Wu Q L, Haldolaarachchige N, Yong D P, Wei S Y 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 10866
- [22] Wang Z C, Karato S I 1995 *Acta Geophys. Sin.* **38** 718 (in Chinese) [王子潮, 唐户俊一郎 1995 地球物理学报 **38** 718]
- [23] Gan H X, Liu T Y, Cheng Z J, Yang C X 2011 *J. Synth. Cryst.* **40** 1022 (in Chinese) [甘海秀, 刘廷禹, 程志君, 杨晨星 2011 人工晶体学报 **40** 1022]
- [24] Wang G Y, Wang T J, Zhao X Q, Zhang H T 2005 *Chin. J. Catal.* **26** 0138 (in Chinese) [王桂赞, 王廷吉, 赵新强, 张海涛 2005 催化学报 **26** 0138]

Effects of high magnetic field on structure and optical properties of metal ions doped modified CaTiO_3 *

Li Qiang¹⁾²⁾ Yang He^{1)†} Xue Xiang-Xin¹⁾ Li Qing-Wei¹⁾

1) (*Liaoning Key Laboratory of Metallurgical Resources Recycling Science, School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China*)

2) (*School of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China*)

(Received 12 March 2014; revised manuscript received 8 July 2014)

Abstract

In the paper, the changes of structures and optical properties of metal ions doped modified CaTiO_3 prepared under different magnetic field intensities (up to 12 T) and 800 °C are studied. The results indicate that the photo absorption performances are enhanced with the ions doped concentration increasing and red shift occurs significantly. With the same doped concentration, the photo absorption performances of the samples prepared under magnetic field are improved compared with under no magnetic field, while there are little differences among the absorption curves of these samples prepared under different magnetic field intensities. Furthermore, it is observed that the X-ray diffraction curve peaks of pure CaTiO_3 prepared under magnetic field are all left-shifted and cutoff wavelengths of UV-vis are augmented, which indicates that the interplanar spacing and lattice constant are increased while the band gap is narrowed.

Keywords: CaTiO_3 , high magnetic field, dopant

PACS: 78.40.-q, 82.65.+r, 75.90.+w

DOI: [10.7498/aps.63.227803](https://doi.org/10.7498/aps.63.227803)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51090384) and Liaoning Bai Qian Wan Talents Program, China (Grant No 20139210C4).

† Corresponding author. E-mail: yangh@smm.neu.edu.cn