

Т. ГАВРИЛКО,<sup>1,2</sup> Т. ХАЛІЯВКА,<sup>3,4</sup> Ж.-К. ГРИВЕЛЬ,<sup>3</sup> Є. МАНУЙЛОВ,<sup>1</sup>  
В. ШИМАНОВСЬКА,<sup>1</sup> М. ЧАЙКА,<sup>2</sup> М. ДРОЗД<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

<sup>2</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

(Ul. Okólna, 2, Wrocław 50-422, Polska; e-mail: gavrillko@gmail.com)

<sup>3</sup> Department of Energy Conversion and Storage, Danmarks Tekniske Universitet

(Kongens Lyngby 2800, Danmark)

<sup>4</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

(Вул. Олега Мудрака, 13, Київ 03164)

## ОПТИЧНІ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВОФАЗНОГО TiO<sub>2</sub> КОМПОЗИТА АНАТАЗ-БРУКІТ, ЛЕГОВАНОГО ІОНАМИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

УДК 539

Вперше повідомляється про оптичні й люмінесцентні властивості наноструктурованого двофазного TiO<sub>2</sub> композита анатаз-брукіт (А/В TiO<sub>2</sub>), легovanого іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> і Yb<sup>3+</sup>. Частинки TiO<sub>2</sub>, легovanі РЗЕ, мали сферичну форму з типовим розміром 10–25 нм у діаметрі й склалися зі зрощених разом агрегатів нанокристалітів розміром 5–8 нм. SEM/EDS аналіз підтвердив успішне включення легуючих домішок РЗЕ на поверхню частинок TiO<sub>2</sub>. За допомогою ІЧ-Фур'є-спектроскопії виявлено утворення зв'язків РЗЕ–Ti–O та РЗЕ–OH поблизу поверхневих дефектних станів. Спектри дифузного відбиття в ультрафіолетовому (UV), видимому (Vis) і ближньому інфрачервоному (NIR) діапазонах показали короткохвильове зміщення максимуму основної смуги поглинання TiO<sub>2</sub> для легуючої домішки Gd<sup>3+</sup> та довгохвильове зміщення краю поглинання для Yb<sup>3+</sup>. Кілька характерних смуг поглинання іонів РЗЕ також виявлено для зразків TiO<sub>2</sub>, легovanі Sm<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> і Yb<sup>3+</sup>, що відповідають їх переходам 4f–4f, тоді як зразки, легovanі Gd<sup>3+</sup> та Tb<sup>3+</sup>, не показують поглинання в цій області. Розраховані енергії забороненої зони TiO<sub>2</sub>, легovanого РЗЕ, становили E<sub>g</sub> = 3,02 eV для нелегованих зразків і E<sub>g</sub> = 2,97, 2,93, 2,92, 2,88 та 2,91 eV для зразків, легovanі Sm<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> і Gd<sup>3+</sup>, відповідно. Показано, що під час збудження нанокристалів А/В TiO<sub>2</sub> вище енергії забороненої зони TiO<sub>2</sub> частинки демонструють характерну люмінесценцію, яка відповідає переходам 4f–4f іонів РЗЕ<sup>3+</sup>. Пояснено, що в двофазних наноструктурах А/В TiO<sub>2</sub>, легovanі РЗЕ, області інтерфейсу А/В або поверхні поділу зерен у нанокристалах TiO<sub>2</sub> можуть легко вміщувати іони РЗЕ<sup>3+</sup> і забезпечити ефективну передачу енергії від TiO<sub>2</sub> до іонів РЗЕ<sup>3+</sup> за умови відповідного розташування збуджених енергетичних рівнів легуючої домішки в забороненій зоні TiO<sub>2</sub>. Таке перенесення енергії спостерігалось лише у зразках, легovanі Sm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> і Tm<sup>3+</sup>, тоді як для TiO<sub>2</sub>, легovanого Yb<sup>3+</sup> і Gd<sup>3+</sup>, випромінювання не спостерігалось через вищу енергію їхніх збуджених станів. Двофазні наноструктури А/В TiO<sub>2</sub>, легovanі РЗЕ, можуть мати застосування в багатьох оптичних й інженерних пристроях у різних галузях техніки, таких як світлодіоди, оптичні та комунікаційні пристрої, а також у гетерогенному фотокаталізі.

**Ключові слова:** TiO<sub>2</sub>, нанокристали, рідкісноземельні елементи, поглинання в UV-Vis-NIR діапазоні, люмінесценція, перенесення енергії.

### 1. Вступ

Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) з атомними номерами від 57 до 71 у періодичній таблиці (від лантану La до лютецію Lu) сьогодні широко використовуються в сучасних технологіях як невід'ємна частина передових електронних пристроїв, світлодіодних і волоконно-оптичних застосувань, виробництва електроенергії та військової продукції [1].

Цитування: Гаврилко Т., Халіявка Т., Гривель Ж.-К., Мануйлов Є., Шимановська В., Чайка М., Дрозд М. Оптичні та фотолюмінесцентні властивості двофазного TiO<sub>2</sub> композита анатаз-брукіт, легovanого іонами рідкісноземельних елементів. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 324 (2026).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Завдяки унікальному набору енергетичних рівнів неповністю зайнятих  $5d$  або  $4f$  орбіталей, системи на основі іонів РЗЕ зазвичай демонструють цікаві спектроскопічні властивості, такі як яскрава люмінесценція з різкими вузькими смугами випромінювання в ультрафіолетовому (UV), видимому (Vis) та ближньому інфрачервоному (NIR) діапазонах з великою кількістю дозволених переходів і тривалим часом життя [2, 3]. Однак, через правило парності, пряме збудження  $f-f$  переходів іонів РЗЕ заборонено. Щоб стати дозволеними, ці “темні” переходи вимагають порушення симетрії, такого як електрон-фононна взаємодія або ефекти зовнішнього поля. Нещодавно, щоб подолати обмеження власного поглинання, було запропоновано використовувати матеріали-носії на основі оксидів перехідних металів для збудження іонів РЗЕ та значного підвищення інтенсивності їхнього випромінювання [4–6] за допомогою так званого “ефекту антени” шляхом їх інкапсуляції в неорганічному носії, де іони перехідних металів носія поглинають світло, а потім передають енергію іонам РЗЕ.

Як неорганічні оксидні носії, зазвичай обирали  $\text{ZnO}$  [7],  $\text{SnO}_2$  [8] і  $\text{TiO}_2$  [9–12] як найкращі кандидати завдяки їхній термічній і хімічній стабільності та гарним механічним властивостям. Розроблені системи, леговані РЗЕ, здебільшого включали тонкі плівки [13, 14]. Автори робіт [15, 16] зафіксували інтенсивне випромінювання іонів  $\text{Eu}^{3+}$ , включених у сферичні наночастинки  $\text{TiO}_2$ , що було пояснено передачею енергії від  $\text{TiO}_2$  до іонів  $\text{Eu}^{3+}$ . Було показано, що у сферичних наночастинках  $\text{TiO}_2$  зі структурою ядро-оболонка, легованих  $\text{Eu}$ , завдяки рівномірному розподілу іонів  $\text{Eu}^{3+}$  усередині аморфної фази  $\text{TiO}_2$ , небажана кластеризація  $\text{Eu}^{3+}$  значно пригнічується, а характерне видиме випромінювання іонів  $\text{Eu}^{3+}$  спостерігається під час УФ збудження, що пояснюється передачею енергії між іонами  $\text{Ti}^{3+}$  та  $\text{Eu}^{3+}$  [6]. Однак у більшості випадків легуючі домішки РЗЕ здебільшого адсорбуються на поверхні оксидних наночастинок, тому при їхньому прямому збудженні можна спостерігати лише дуже слабку люмінесценцію іонів РЗЕ. Отже необхідно докласти особливих зусиль для запобігання агрегації РЗЕ-РЗЕ в оксидних матрицях, яка викликає концентраційне гасіння випромінювання РЗЕ. У наших нещодавніх роботах [17, 18] ми запропонували викори-

стовувати двофазний наноструктурований двофазний  $\text{TiO}_2$  анатаз-брукіт (А/Б) як носій для тривалентних іонів РЗЕ. Було показано, що за допомогою простої процедури синтезу іони рідкісноземельних елементів можуть бути включені в  $\text{TiO}_2$ , що дало змогу отримати нанокристалічний матеріал з великою площею поверхні, малим розміром кристалітів, великою кількістю міжфазних контактів і потенційними фотокаталітичними застосуваннями. Однак загальні фотофізичні властивості цих матеріалів досі не були детально вивчено.

Як продовження цих досліджень, у цій роботі ми зосередилися на впливі легування рідкісноземельними елементами на оптичні та люмінесцентні властивості нанокристалічного двофазного  $\text{TiO}_2$  композита анатаз/ брукіт (А/Б  $\text{TiO}_2$ ), легованого тривалентними іонами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  та  $\text{Yb}^{3+}$ . Нашою метою було з'ясувати механізм перенесення енергії в цих системах, який досі не вивчався.

## 2. Експериментальна частина

### 2.1. Підготовка зразків і характеристика морфології

Для дослідження було використано порошок нанокристалічний двофазний  $\text{TiO}_2$  композит анатаз/брукіт, який складався зі сферичних частинок з питомою площею поверхні  $165 \text{ м}^2/\text{г}$ . Об'ємні частки анатазу і брукіту в немодифікованому зразку А/Б становили 94% та 6% відповідно, а середні розміри кристалітів – близько 9 та 8 нм відповідно. Двофазні частинки А/Б  $\text{TiO}_2$ , леговані 2% мас. іонами рідкісноземельних металів  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  і  $\text{Yb}^{3+}$  були синтезовані згідно з роботою [17] і позначені нижче як Sm-Т, Gd-Т, Tb-Т, Tm-Т та Yb-Т відповідно. Підготовлені частинки мали сферичну форму з типовим розміром 10–25 мкм у діаметрі та склалися зі зрощених нанокристалітів розміром 5–8 нм. Двофазна А/Б структура РЗЕ- $\text{TiO}_2$  була підтверджена рентгенофазовим і ТЕМ-аналізом [17]. Після легування не було виявлено ні піків жодної сполуки РЗЕ, ні зміщення піків анатазу, що вказує на те, що іони РЗЕ<sup>3+</sup> не займають позиції Ті в кристалічній ґратці  $\text{TiO}_2$ . Варто зазначити, що загалом включення РЗЕ в кристалічну структуру  $\text{TiO}_2$  є складним процесом через сильну невідповідність їхніх іонних радіусів (0,0745–

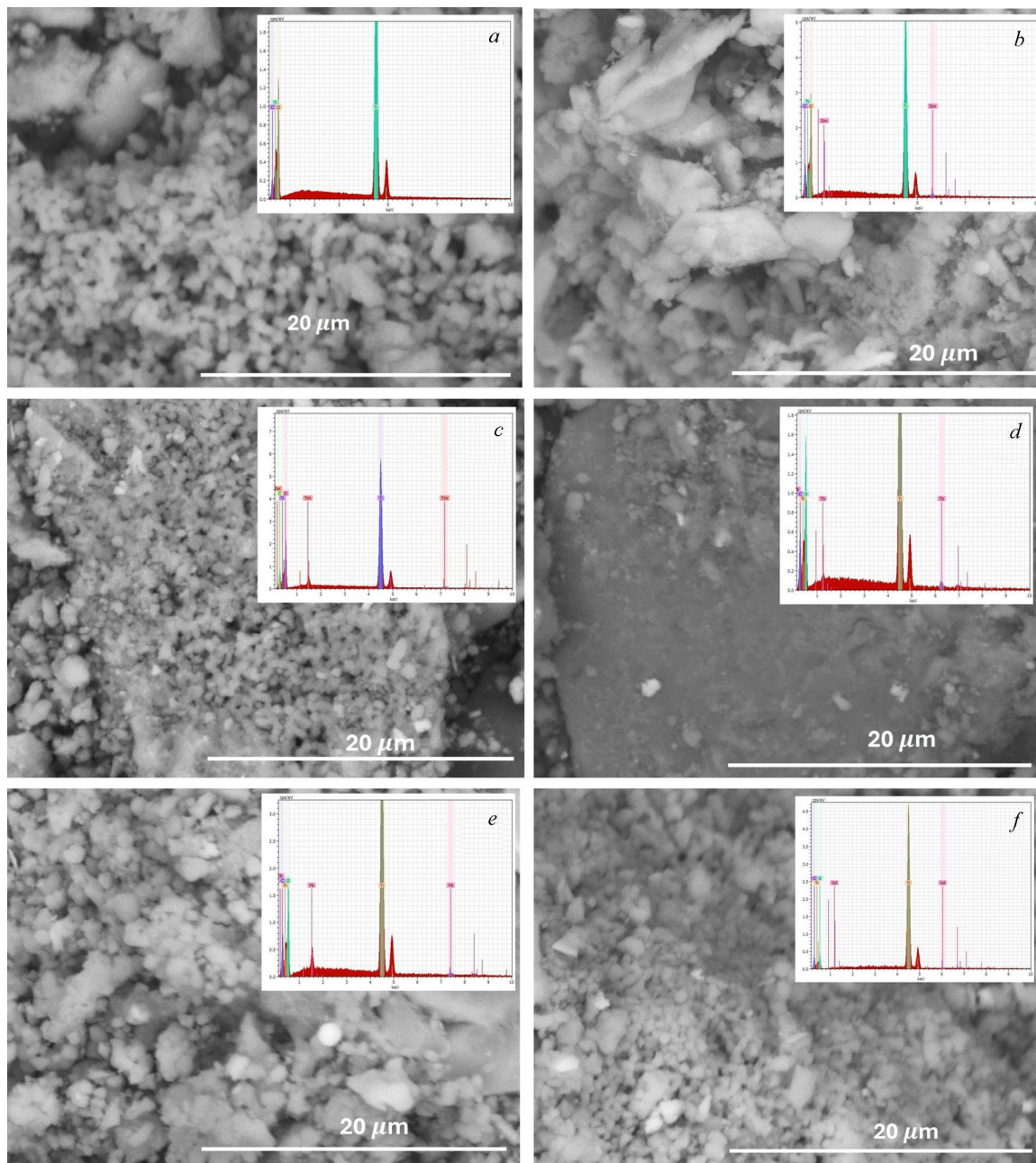


Рис. 1. СЕМ зображення й ЕДР спектри порошоків  $\text{TiO}_2$  (a), Sm-T (b), Tm-T (c), Tb-T (d), Yb-T (e), Gd-T (f)

0,1045 нм порівняно з 0,068 нм для  $\text{Ti}^{4+}$ ), і тому іони РЗЕ більш вірогідно розміщуються поблизу дефектів структури або накопичуються на межах зерен, утворюючи оксиди РЗЕ. Високий вміст іонів  $\text{РЗЕ}^{3+}$ , розташованих на поверхні наночастинок  $\text{РЗЕ-TiO}_2$ , був підтверджений результатами

енергодисперсійної рентгенівської (ЕДР) спектроскопії (рис. 1).

## 2.2. Методи характеристики зразків

ІЧ-Фур'є спектри поглинання були отримані за кімнатної температури за допомогою спектроме-

тра Bruker IFS-88 у спектральних діапазонах MIR (380–4000 см<sup>-1</sup>) і FIR (80–550 см<sup>-1</sup>). Кожен спектр був отриманий з 64 сканувань з роздільною здатністю 4 см<sup>-1</sup>. Зразки для вимірювання MIR-спектрів були підготовлені за допомогою методу таблетування з KBr, тоді як зразки для вимірювання FIR ІЧ-Фур'є спектрів були емульговані з нуйолом і розміщені між двома майларовими підкладками. Для обробки спектрів (корекція базової лінії та деконволюція форми смуг) було застосовано програмне забезпечення OriginPro 8.1 і Grams™.

Спектри поглинання зразків в UV-Vis-NIR діапазоні вимірювалися за допомогою UV-Vis-NIR спектрометра Cary Varian 5000, оснащеного приладом дифузного відбиття (UV-Vis-NIR Praying Mantis), двома детекторами (фотопомножувачем в UV-Vis діапазоні (200–850 нм) і PbSmart детектором у NIR діапазоні (850–2650 нм)), а також двома джерелами світла (вольфрамовою галогенною лампою у Vis діапазоні (340–2650 нм) і дейтерієвою дугою в UV діапазоні (190–340 нм)). Роздільна здатність становила 1 і 4 нм в UV-Vis та NIR спектральних діапазонах відповідно.

Спектри випромінювання й збудження фотолумінесценції реєстрували за допомогою флуоресцентного спектрометра Edinburgh Instruments FLS980, оснащеного двома детекторами у Vis (Hamamatsu, R928P, 400–700 нм) і NIR (Hamamatsu, R5509-72, 900–1600 нм) діапазонах. Як джерело збудження використовувався діодний лазер з довжиною хвилі 266 нм (60 мВт). Спектри випромінювання реєструвалися із шириною щілини випромінювання 1,5 нм, що забезпечувало спектральну роздільну здатність приблизно 1 нм. Через низьку інтенсивність випромінювання, на зареєстрованих спектрах видно фонове випромінювання від поверхні підкладки та відбитий лазерний промінь збудження з половиною енергією.

### 3. Результати та обговорення

#### 3.1. ІЧ-Фур'є спектроскопія

Вимірювання методом ІЧ-Фур'є спектроскопії (рис. 2) були використані для підтвердження наявності рідкісноземельних елементів у двофазному TiO<sub>2</sub>, легваному РЗЕ. Нашою головною метою було визначити додаткові смуги або зміни спектральних параметрів наявних смуг поглинання, які можуть бути пов'язані з можливим утворен-

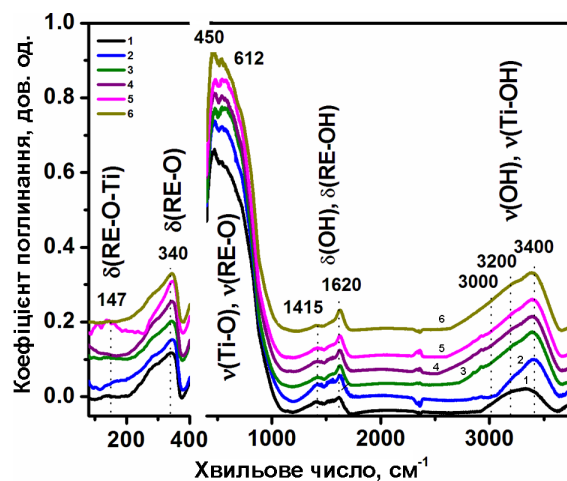


Рис. 2. Нормовані ІЧ-Фур'є спектри поглинання зразків: TiO<sub>2</sub> (1), Sm-T (2), Tm-T (3), Tb-T (4), Yb-T (5), Gd-T (6)

ням зв'язків РЗЕ–ОН, РЗЕ–О або РЗЕ–О–Ті після легування (рис. 2).

З рис. 2, а видно, що ІЧ-Фур'є спектр нелегованого двофазного TiO<sub>2</sub> чітко демонструє три основні смуги. Перша широка смуга з центром на 3400 см<sup>-1</sup> відповідає валентним коливанням воднево-зв'язаних груп О–Н молекул води, адсорбованих на поверхні частинок TiO<sub>2</sub>. Порівняно з однофазним анатазом, ця смуга має асиметричну форму з плечем близько 3000 см<sup>-1</sup>, що поширюється в бік менших частот. Це спостереження вказує на існування різних ОН-груп у наноструктурі А/В TiO<sub>2</sub>, які зв'язуються з частинками TiO<sub>2</sub> з різною міцністю водневого зв'язку [19] (рис. 2), де низькочастотне плече відповідає найбільш міцно зв'язаним молекулам води, можливо, розміщеним на інтерфейсі А/В TiO<sub>2</sub>, або групам РЗЕ–Ті–ОН, пов'язаним з різними дефектними станами.

Друга основна смуга поглинання спостерігається поблизу 1630 см<sup>-1</sup>, що відповідає деформаційним коливанням О–Н води. Тут компоненти 1540 і 1415 см<sup>-1</sup> були віднесені до деформаційних коливань ОН на межі розділу TiO<sub>2</sub> А/В [20] та групи Ті–О–Н. Фундаментальні коливання нанокристалів А/В TiO<sub>2</sub> проявляються в ІЧ-спектрах як дуже сильні широкі смуги, зумовлених валентними коливаннями Ті–О (612 см<sup>-1</sup>) і Ті–О–Ті (450 см<sup>-1</sup>) та зміщені в бік низьких частот порівняно з однофазним анатазом [21] (приблизно на 100 см<sup>-1</sup> для ν(Ti–O)) через внесок власних коливань брукіту [22, 23]. Деформаційні коливання

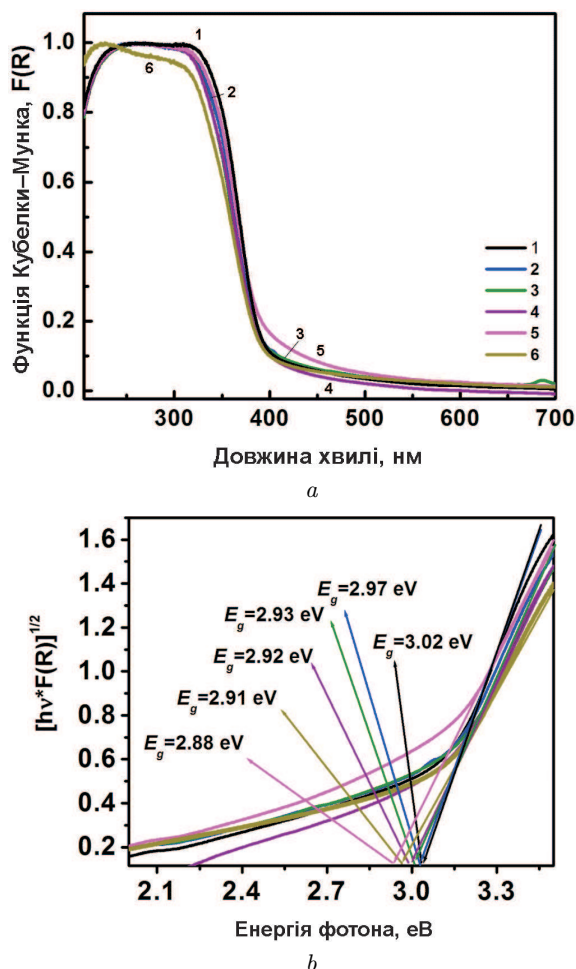


Рис. 3. Спектри поглинання в UV-Vis діапазоні (а) та графіки залежності Таука  $F(R)^{1/2}$  від енергії фотонів, де  $F(R)$  – функція Кубелки–Мунка (b): для  $\text{TiO}_2$  (1), Sm-T (2), Tm-T (3), Tb-T (4), Yb-T (5), Gd-T (6)

Ti–O–Ti спостерігаються в далекому ІЧ-діапазоні приблизно на частотах 340 і 147  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, b).

У ІЧ-Фур’є спектрах для А/Б  $\text{TiO}_2$ , легovanого РЗЕ, смуга поглинання валентних коливань Ti–O дещо зміщена в бік нижчих частот. Таку поведінку можна пояснити утворенням більш слабких зв’язків Ti–O–РЗЕ. Аналіз ділянки валентних коливань ОН показує зменшення інтенсивності низькочастотного плеча й незначний перерозподіл інтенсивності між різними компонентами основної смуги поглинання, що вказує на зміни в адсорбованих молекулах води та гідроксильних групах на поверхні  $\text{TiO}_2$  після легуванням РЗЕ. Спектральна ділянка з частотами вищими за власне поглинання на-

нокристалів  $\text{TiO}_2$  менше змінюється після легування, проте тут чітко проявляються зміни, зумовлені процесами гідратації на поверхні наночастинок РЗЕ– $\text{TiO}_2$  (смуги, пов’язані з деформаційними коливаннями поверхневих ОН-груп на 1620  $\text{cm}^{-1}$ , локальні дефекти на  $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$  і зв’язки РЗЕ–ОН різних домішок приблизно на 1415 і нижче 1300  $\text{cm}^{-1}$ ). ІЧ-спектри у далекому ІЧ-діапазоні для  $\text{TiO}_2$ , легovanого РЗЕ (рис. 2), є складними та змінюються залежно від конкретної домішки, проте демонструють низькочастотний зсув відносно чистого  $\text{TiO}_2$ , який пояснюється внеском характерних низькочастотних коливальних мод РЗЕ–О.

### 3.2. Поглинання в UV-Vis-NIR діапазоні

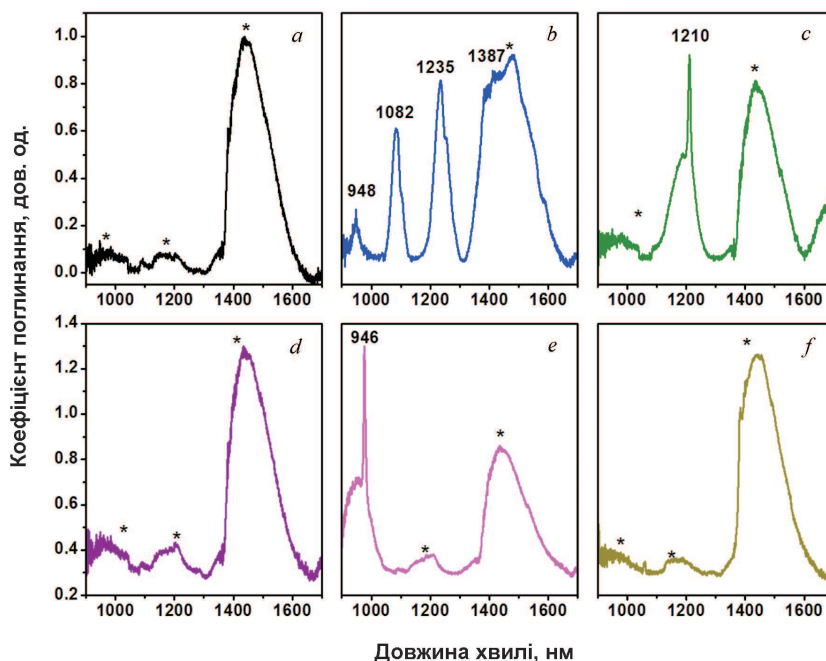
Для вивчення оптичних властивостей  $\text{TiO}_2$ , легovanого РЗЕ, досліджувалися спектри дифузного відбиття в UV-Vis-NIR діапазоні 300–2400 нм. На рис. 3 показано спектри поглинання як нелегованого, так і легovanого РЗ металами  $\text{TiO}_2$  в UV-Vis спектральному діапазоні 300–900 нм.

Для всіх зразків найбільше поглинання спостерігається в області 200–400 нм з двома максимумами нижче 350 нм (на довжині хвиль 310 і 250 нм), що зумовлено власним поглинанням анатазу та брукіту  $\text{TiO}_2$  з енергіями забороненої зони близько 3,6 і 3,4 еВ відповідно. Положення максимуму поглинання як нелегованого, так і РЗЕ-легovanого двофазного А/Б  $\text{TiO}_2$  зміщено в короткохвильовий бік відносно однофазного анатазу (382 нм). Це поглинання зазвичай пов’язане з електронними переходами 2p-електронів кисню з валентної зони на 3d-рівень Ti у зоні провідності  $\text{TiO}_2$  [24]. РЗЕ-легування суттєво не впливає на положення максимуму смуги поглинання для Sm-T, Tm-T, Tb-T і Yb-T, зміщуючи його у короткохвильовий бік на  $\sim 50$  нм лише для домішки Gd. Водночас догохвильове зміщення краю смуги поглинання після легування РЗЕ реєструється лише для Yb-T та групи.

Використовуючи функцію Кубелки–Мунка

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}, \tag{1}$$

де  $K$  – коефіцієнт поглинання,  $S$  – коефіцієнт розсіювання,  $h\nu$  – енергія фотона, а  $\lambda$  – довжина хвилі, ми оцінили ширину забороненої зони  $\text{TiO}_2$ , легovanого РЗЕ. Ширину оптичної забороненої зони



**Рис. 4.** Нормовані (по відношенню до найінтенсивнішої смуги в діапазоні) спектри поглинання в NIR діапазоні порошоків TiO<sub>2</sub>, легованих рідкісноземельними металами: TiO<sub>2</sub> (a), Sm-T (b), Tm-T (c), Tb-T (d), Yb-T (e), Gd-T (f). Зірочками позначені смуги, що відповідають поглинанню молекул матриці та води

$E_g$  можна отримати зі спектру поглинання в UV-Vis діапазоні за допомогою рівняння Таука

$$[F(R_\infty)hv]^n = C(hv - E). \quad (2)$$

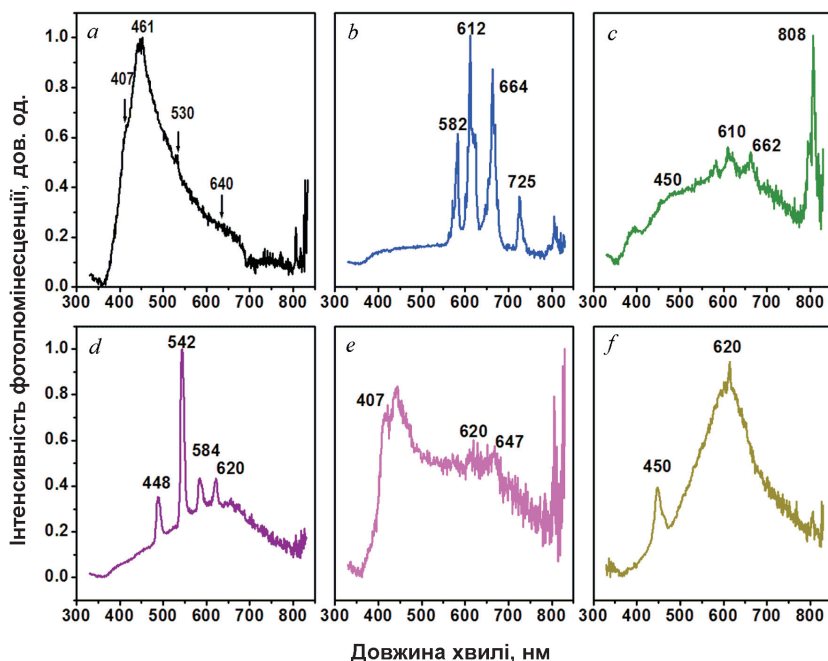
У цьому випадку  $C$  – це константа; а  $n = \frac{1}{2}$  для непрямих дозволених,  $\frac{3}{2}$  для прямих заборонених, 2 для прямих дозволених та 3 для непрямих заборонених переходів [25]. Енергію ширини забороненої зони РЗЕ-легованого двофазного А/Б TiO<sub>2</sub> було оцінено для дозволеного непрямого переходу ( $n = \frac{1}{2}$ ).

Значення ширини забороненої зони було оцінено шляхом лінійного апроксимування графіка залежності величини  $[hvF(R_\infty)]^n$  від  $hv$  до точки перетину з віссю енергії фотона (рис. 3, b). Отримані значення  $E_g$  для нелегованого та РЗЕ-легованого двофазного А/Б TiO<sub>2</sub> становлять близько 3 еВ, а саме: 3,02 та 2,97; 2,93; 2,92; 2,88 і 2,91 еВ для зразків, легованих Sm<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> та Gd<sup>3+</sup> відповідно. Можна бачити, що отримані значення  $E_g$  поступово зменшуються від середніх (Sm, Tb, Gd) до важких (Tm, Yb) легуючих РЗЕ. Такі значення ширини забороненої зони свідчать про те, що під час опромінення довжиною хвилі 266 нм ( $\approx 4,7$  еВ) рекомбінація електронів відбуватиметься внаслідок їх прямого переходу із зони провідності у валентну зону з випромінюванням фо-

тонів з енергією, близькою до  $E_g$  ( $\approx 410$  нм); потім ці електрони можуть далі переходити на енергетичні рівні іонів РЗЕ через неглибокі дефектні стани поблизу краю поглинання.

При збудженні ці низькі енергетичні рівні іонів РЗЕ<sup>3+</sup> можуть випромінювати в NIR діапазоні або брати участь у процесах ап-конверсії [5]. Однак ми не зареєстрували випромінювання в NIR діапазоні від РЗЕ-легованого TiO<sub>2</sub>, ймовірно, через низьку чутливість детектора.

Для TiO<sub>2</sub>, легованих РЗЕ, спостерігалось значне поглинання в NIR діапазоні (800–2000 нм), а саме: чіткі спектральні особливості, що виникають внаслідок електронних  $4f \rightarrow 4f$  переходів в іонах РЗЕ [26] (рис. 4), що підтверджує наявність енергетичних рівнів РЗЕ у забороненій зоні TiO<sub>2</sub>. Основні смуги поглинання були визначені для Sm-легованого TiO<sub>2</sub> на 948, 1082, 1235 і 1387 нм, що асоціюються з електронними переходами  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$ ,  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$  та  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$  відповідно у Sm<sup>3+</sup> [27]. Спектр поглинання Tm-T має різку смугу на 1210 нм, що пояснюється електронним переходом  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  іонів Tm<sup>3+</sup> [28]. Тоді як Yb-T має сильний пік поглинання Yb<sup>3+</sup> в точці 946 нм, Gd<sup>3+</sup> і Tb<sup>3+</sup> не мають суттєвих особливостей у цьому діапазоні внаслідок того, що їх  $4f - 5d$  переходи відбуваються нижче



**Рис. 5.** Нормовані спектри випромінювання фотолумінесценції зразків за кімнатної температури: TiO<sub>2</sub> (a), Sm-T (b), Tm-T (c), Tb-T (d), Yb-T (e), Gd-T (f). Довжина хвилі збудження  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  нм

400 нм. Такі спектральні відмінності між іонами середніх і важких РЗЕ, ймовірно, зумовлюють їхні різні фотохімічні реакції. Для Gd<sup>3+</sup> можна очікувати появу вузьких ліній поглинання між 170–280 нм внаслідок  $4f-4f$  переходів, однак у нашому випадку такі переходи не було виявлено через обмеження інструментальних можливостей. Матеріали TiO<sub>2</sub>, що містять Yb, також прозорі у Vis діапазоні 250–750 нм. Детальну інформацію щодо структури енергетичних рівнів РЗЕ<sup>3+</sup> можна знайти в літературі [29].

### 3.3. Фотолумінесцентна спектроскопія

Спектри випромінювання підготовлених матеріалів під час їхнього збудження довжиною хвилі  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  нм представлені на рис. 5. Відповідні спектри збудження фотолумінесценції в найінтенсивнішій смузі випромінювання з довжиною хвилі приблизно 325 нм (на рисунку не показано) являють собою широку й сильну смугу з максимумом на 365 нм, що добре збігається з краєм смуги поглинання двофазного А/В TiO<sub>2</sub> (рис. 3). Це вказує на те, що заборонена зона нанокристалів А/В TiO<sub>2</sub> є основним фактором збудження іонів РЗЕ. Як показано на рис. 5, а, спектр випромінювання нелегованого TiO<sub>2</sub> складається з широкої смуги в діапазоні від  $\approx 350$  до 800 нм. Максимум випро-

мінювання на 461 нм та загальна ширина смуги, ймовірно, зумовлені комбінацією міжзонних і внутрішньозонних переходів, а також переходів, пов'язаних з дефектами матеріалу.

Зразки Sm-T чітко демонструють лінії випромінювання, зумовлені іонами Sm<sup>3+</sup> (рис. 5, b). Найінтенсивніші різкі лінії спостерігаються на 582, 612, 664 і 726 нм, які були віднесені до електронних переходів  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$  і  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  відповідно в іонах Sm<sup>3+</sup>. Для TiO<sub>2</sub>, легованого РЗЕ, спектр фотолумінесценції також чітко показує мультиплексне розщеплення ліній випромінювання  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  і  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  внаслідок ефекту Штарка, спричиненого внутрішніми кристалічними полями.

Також, в отриманих спектрах зразків Tm-T (рис. 5, c), можна виявити випромінювання іонів Tm<sup>3+</sup> з найінтенсивнішими лініями на 610, 662 і 808 нм, спричиненими переходами  $^1G_4 \rightarrow ^3F_3$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  і  $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$  відповідно (рис. 5, c). На додаток до різких ліній випромінювання від Tm<sup>3+</sup>, також спостерігається широка смуга з центром приблизно на 650 нм. Цю широку смугу можна віднести до випромінювання дефектних центрів у TiO<sub>2</sub> [30, 31], оскільки вона також присутня в спектрах випромінювання нелегованого А/В TiO<sub>2</sub>

(рис. 5, *a*). Як видно з рис. 5, *d*, матеріал Tb-T демонструє характерне випромінювання  $\text{Tb}^{3+}$  з найінтенсивнішими смугами на 488, 542, 584 і 620 нм, зумовленими електронними переходами  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  і  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  відповідно в іонах  $\text{Tb}^{3+}$ . Примітно, що матеріал Yb-T не демонструє очікуваного випромінювання  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ) в області 900–1100 нм [32], можливо через обмеження нашого NIR детектора (рис. 5, *e*). Натомість спостерігається широка смуга в UV-Vis діапазоні, що відображає профіль нелегованого двофазного  $\text{TiO}_2$ . Помітне збільшення інтенсивності випромінювання в точці  $\approx 650$  нм узгоджується з наявністю кисневих вакансій та інших дефектних станів у забороненій зоні  $\text{TiO}_2$  [30].

Слід зазначити, що в кристалах електронні стани РЗЕ $^{3+}$  розщеплюються на штарківські компоненти, представлені в спектрах фотолюмінесценції як кілька вузьких ліній одного й того ж енергетичного рівня [33]. Однак, у наших вимірюваннях ця тонка структура практично не спостерігалася (за винятком найбільш інтенсивного випромінювання  $\text{Sm}^{3+}$ , рис. 5, *b*), що вказує на те, що іони РЗЕ $^{3+}$  в матриці А/Б  $\text{TiO}_2$ , ймовірно, розташовані в областях з неупорядкованим локальним оточенням поблизу переходів А/Б. Випромінювання РЗЕ-легованого  $\text{TiO}_2$ , яке спостерігається під час збудження довжиною хвилі меншою за ширину забороненої зони А/Б  $\text{TiO}_2$  (266 нм), вказує на процес перенесення енергії від діоксиду титану до електронних станів іонів РЗЕ $^{3+}$ . Енергія UV світла, поглиненого в зоні провідності А/Б  $\text{TiO}_2$ , переноситься на випромінювальні стани іонів РЗЕ $^{3+}$  і дефектні стани на А/Б-переходах і на поверхні частинок, де далі вивільняється з випромінюванням фотонів. Завдяки розвиненій поверхні частинок і наявності А/Б-переходів, велика кількість поверхневих дефектних станів доступна для передачі енергії збудження на енергетичні рівні іонів РЗЕ $^{3+}$ .

Варто зазначити, що в наших вимірюваннях фотолюмінесценція в результаті перенесення енергії спостерігалася лише у зразках, легованих  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  і  $\text{Tm}^{3+}$  (рис. 5, *b-d*), тоді як для  $\text{TiO}_2$ , легованого іонами  $\text{Yb}^{3+}$  та  $\text{Gd}^{3+}$  (рис. 5, *e, f*), емісія не спостерігалася. З рис. 5 також видно, що Sm-T має найвищу інтенсивність випромінювання порівняно з матеріалами Tb-T та Tm-T, що підтверджує зниження ефективності перенесення енергії в тако-

му порядку:  $\text{Sm}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Tm}^{3+}$  [10] і свідчить про важливу роль поверхневих дефектів у процесі перенесення енергії збудження. Якщо енергетичні рівні цих дефектних станів (які можуть відрізнятися в різних матеріалах) розташовані нижче за енергією, ніж випромінювальні стани іонів РЗЕ, перенесення енергії до них неможливе, і люмінесценція РЗЕ не спостерігається. Таким чином, спостереження характерних ліній люмінесценції іонів РЗЕ $^{3+}$  переконливо підтверджує їхню участь у процесах електронно-діркової рекомбінації в частинках  $\text{TiO}_2$ , легованих РЗЕ, що може бути вирішальним для їхньої фотоактивності.

#### 4. Висновки

Вперше оцінено вплив рідкісноземельних допантів  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  і  $\text{Yb}^{3+}$  на оптичні й люмінесцентні властивості легованих двофазних наноструктур  $\text{TiO}_2$  анатаз-брукіт (А/Б  $\text{TiO}_2$ ). Двофазна А/Б структура частинок  $\text{TiO}_2$ , легованих РЗЕ, використаних у дослідженні, була підтверджена рентгенофазовим аналізом. Частинки були сферичної форми з типовим розміром 10–25 мкм у діаметрі й складалися зі зрощених нанокристалів розміром 5–8 нм. SEM/ЕДР аналіз підтвердив присутність РЗЕ-допантів на поверхні частинок наноструктурованого А/Б  $\text{TiO}_2$ .

За допомогою ІЧ-Фур'є-спектроскопії було виявлено утворення зв'язків РЗЕ–Ti–O і РЗЕ–OH поблизу поверхневих дефектів  $\text{TiO}_2$ . Спектри дифузного відбивання в UV-Vis-NIR діапазоні показали короткохвильове зміщення основної смуги поглинання  $\text{TiO}_2$  для матеріалу Gd-T, а також довгохвильове зміщення краю поглинання для Yb-T. Кілька характерних смуг поглинання в NIR діапазоні було виявлено для матеріалів Sm-T, Tm-T і Yb-T (ці смуги відносяться до  $4f-4f$  переходів іонів РЗЕ), тоді як зразки, леговані  $\text{Gd}^{3+}$  і  $\text{Tb}^{3+}$ , не показали поглинання в цій області. Оцінені енергії забороненої зони для А/Б  $\text{TiO}_2$ , легованого іонами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  і  $\text{Gd}^{3+}$ , дорівнюють відповідно  $E_g = 2,97$ ;  $2,93$ ;  $2,92$ ;  $2,88$  та  $2,91$  еВ відповідно, тоді як  $E_g = 3,02$  еВ для нелегованого А/Б  $\text{TiO}_2$ .

Показано, що під час збудження частинок РЗЕ-легованого  $\text{TiO}_2$  вище енергії забороненої зони  $\text{TiO}_2$  вони демонструють характерне люмінесцентне випромінювання, що відповідає переходам  $4f-4f$  іонів РЗЕ $^{3+}$ . Пояснено, що в наноструктурах

А/В  $\text{TiO}_2$ , легованих РЗЕ, області інтерфейсу А/В або поверхні поділу зерен  $\text{TiO}_2$  можуть легко вміщувати іони  $\text{РЗЕ}^{3+}$  і забезпечувати ефективне перенесення енергії від  $\text{TiO}_2$  до іонів  $\text{РЗЕ}^{3+}$  за умови відповідного розташування рівнів енергії збуджених станів легуючої домішки в забороненій зоні  $\text{TiO}_2$ . Таке перенесення енергії спостерігалось лише в зразках, легованих  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  і  $\text{Tm}^{3+}$ , тоді як для  $\text{TiO}_2$ , легованого  $\text{Yb}^{3+}$  і  $\text{Gd}^{3+}$ , випромінювання не спостерігалось через вищу енергію їхніх випромінювальних станів.

Двофазні А/В наноструктури  $\text{TiO}_2$ , леговані РЗЕ, можуть мати потенційне застосування в багатьох оптичних та інженерних галузях, таких як світлодіоди, оптичні та комунікаційні пристрої, а також у гетерогенному фотокаталізі.

Ця робота була підтримана Угодою про наукове співробітництво між Польською академією наук та Національною академією наук України в рамках спільного польсько-українського проекту “Молекулярна динаміка та оптичні властивості наномодифікованих функціональних органічних середовищ” на 2025–2027 роки, а також Програмою стипендій SARU для дослідників, які перебувають у групі ризику, з українських університетів та Технічного університету Данії (DTU). Т.Г. висловлює щире подяку Польській академії наук за стипендію, надану в рамках Довгострокової програми підтримки українських дослідників у Польській академії наук (у співпраці з Національною академією наук США).

1. M. Runowski, N. Stopikowska, S. Lis. UV-Vis-NIR absorption spectra of lanthanide oxides and fluorides. *Dalton Trans.* **49**, 2129 (2020).
2. F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nat. Mater.* **10**, 968 (2011).
3. Q. Su, S. Han, X. Xie, H. Zhu, H. Chen, C.-K. Chen, R.-S. Liu, X. Chen, F. Wang, X. Liu. The effect of surface coating on energy migration-mediated upconversion. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20849 (2012).
4. A.A. Bol, R. van Beek, A. Meijerink. On the incorporation of trivalent rare earth ions in II–VI semiconductor nanocrystals. *Chem. Mater.* **14**, 112 (2002).
5. J. Ming, J. Zhou, X. Liu, F. Zhang. Antenna effect for enhanced near-infrared luminescence in lanthanide-doped nanoparticles: Mechanisms, strategies, and applications. *Adv. Mater.* e08521 (2025).
6. H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri. Encapsulated lanthanides as luminescent materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2495 (2002).
7. D. Yue, W. Lu, L. Jin, C. Li, W. Luo, M. Wang, Z. Wang, J. Hao. Controlled synthesis, asymmetrical transport behavior and luminescence properties of lanthanide doped ZnO mushroom-like 3D hierarchical structures. *Nanoscale* **6**, 13795 (2014).
8. E. Anuja, I. Potheher, M. Meena, M. Vimalan. Impact on bandgap, electrical and magnetic properties of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles by cerium and samarium. *J. Mol. Struct.* **1320**, 139617 (2024).
9. K.L. Frindell, M.H. Bartl, M.R. Robinson, G.C. Bazan, A. Popitsch, G.D. Stucky. Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls. *J. Solid State Chem.* **172**, 81 (2003).
10. M. Saif, M. Abdel-Mottaleb. Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications. *Inorg. Chim. Acta* **360**, 2863 (2007).
11. Z. Liu, J. Zhang, B. Han, J. Du, T. Mu, Y. Wang, Z. Sun. Solvothermal synthesis of mesoporous  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  composites. *Micropor. Mesopor. Mater.* **81**, 169 (2005).
12. T.A. Khalyavka, V.V. Shymanovska, E.V. Manuilov, N.D. Shcherban, O.Y. Khyzhun, G.V. Korzhak, V.V. Permyakov. The influence of la doping on structural, optical, and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  in dyes destruction and hydrogen evolution. In *Nanostructure Surfaces, and Their Applications, Springer Proceedings in Physics, Vol. 246* (Springer, 2021), p. 361.
13. A. Borkowska, J. Domaradzki, D. Kaczmarek. Influence of Eu dopant on optical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films fabricated by low pressure hot target reactive sputtering. *Opt. Applicat.* **37**, 117 (2007).
14. E. Radha, D. Komaraiah, R. Sayanna, J. Sivakumar. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase  $\text{TiO}_2$  thin films. *J. Luminesc.* **244**, 118727 (2022).
15. J. Yin, L. Xiang, X. Zhao. Monodisperse spherical mesoporous Eu-doped phosphor particles and the luminescence properties. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 113112 (2007).
16. L. Li, C. Tsung, Z. Yang, G.D. Stucky, L.D. Sun, J.F. Wang, C.H. Yan. Rare-earth-doped nanocrystalline titania microspheres emitting luminescence via energy transfer. *Adv. Mater.* **20**, 903 (2008).
17. T. Khalyavka, O. Cabezuelo, N. Shcherban, G. Korzhak, P. Yaremov, R. Burve, E. Coşkun, T.M. Budnyak, J.-C. Grivel. Assessment of rare earth element-doped anatase-brookite composition for photocatalytic hydrogen production and Rhodamine B photodegradation. *J. Alloys Compd.* **1025**, 180292 (2025).
18. T. Khaliavka, N. Shcherban, G. Korzhak, P. Yaremov, I. Kopa, R. Burve, E. Coşkun, J. Grivel. Photocatalytic hydrogen evolution activity of anatase-brookite nanoparticles modified with rare earth metals (Gd, Lu, Tm, Tb, Pr).

- In: *Proceedings of the 16th International Conference on Nanomaterials – Research & Application, October 16–18, 2024/OREA Congress Hotel Brno, Czech Republic, EU* (2025), p. 88.
19. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, H. Ratajczak. IR-analysis of H-bonded H<sub>2</sub>O on the pure TiO<sub>2</sub> surface. *J. Mol. Struct.* **700**, 175 (2004).
  20. R. Bensasson, E.J. Land. Triplet-triplet extinction coefficients via energy transfer. *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1904 (1971).
  21. E.M. Huseynov, E.A. Huseynova. Infrared spectroscopy of nanocrystalline anatase (TiO<sub>2</sub>) particles under the neutron irradiation. *Opt. Mater.* **144**, 114351 (2023).
  22. M. Iliiev, V. Hadjiev, A. Litvinchuk. Raman and infrared spectra of brookite (TiO<sub>2</sub>): Experiment and theory. *Vibr. Spectrosc.* **64**, 148 (2012).
  23. Y. Zou, X. Tan, T. Yu, Y. Li, Q. Shang, W. Wang. Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO<sub>2</sub> nanostructures. *Mater. Lett.* **132**, 182 (2014).
  24. M. Anpo, M. Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J. Catal.* **216**, 505 (2003).
  25. J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37 (1968).
  26. S. K. Sharma, T. Behm, T. Köhler, J. Beyer, R. Gloaguen, J. Heitmann. Library of UV-visible absorption spectra of rare earth orthophosphates, LnPO<sub>4</sub> (Ln = La–Lu, except Pm). *Crystals* **10**, 593 (2020).
  27. S. K. Sharma, J. Beyer, R. Gloaguen, J. Heitmann. Non-quenching photoluminescence emission up to at least 865 K upon near-UV excitation in a single crystal of orange-red emitting SmPO<sub>4</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 25669 (2019).
  28. J.A. Capobianco, F. Vetrone, J.C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli. Enhancement of red emission (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>. *J. Phys. Chem. B* **106**, 1181 (2002).
  29. Y. Wang, K. Zheng, S. Song, D. Fan, H. Zhang, X. Liu. Remote manipulation of upconversion luminescence. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 6473 (2018).
  30. L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, J. Baran. Photoluminescence of Cr-doped TiO<sub>2</sub> induced by intense UV laser excitation. *J. Lumin.* **166**, 253 (2015).
  31. Y. Lei, L.D. Zhang. Fabrication, characterization, and photoluminescence properties of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanowire arrays. *J. Mater. Res.* **16**, 1138 (2001).
  32. M. Chaika, S. Ubizskii, J. Kajan, T. Gregor, G. Gamazyan, L. Marciniak. On the nature of CT luminescence in Yb<sup>3+</sup>:YAG single crystal under low photon energy. *Opt. Mater.* **130**, 112548 (2022).
  33. A. Szysiak, R. Tomala, H. Węglarz, J. Kajan, M. Słobodzian, M. Chaika. Toward more performant eye safe lasers: Effect of increasing sensitizer amount in Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>:YAG transparent ceramic on its spectral characteristics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **45**, 117365 (2025).  
Одержано 22.12.25.  
Переклад на українську мову О. Войтенка
- T. Gavrilko, T. Khalyavka, J.-C. Grivel,  
Ye. Manuilov, V. Shymanovska, M. Chaika, M. Drozd*
- OPTICAL AND PHOTOLUMINESCENCE  
PROPERTIES OF RARE EARTH IONS-DOPED  
ANATASE/BROOKITE DUAL-PHASE TiO<sub>2</sub>
- For the first time, optical absorption and luminescent properties of nanostructured dual-phase anatase-brookite (A/B) TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> rare earth (RE) ions are reported. The RE-doped TiO<sub>2</sub> particles had a spherical shape with a typical size of 10–25 μm in diameter and consisted of grown together nanocrystallite aggregates of 5–8 nm. SEM/EDS analysis confirmed successful incorporation of RE-dopants onto the surface of the TiO<sub>2</sub> particles. With FTIR spectroscopy, a formation of RE–Ti–O and RE–OH bonds near the surface defect states was found. UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra exhibited a blue shift of the TiO<sub>2</sub> main absorption band maximum for Gd<sup>3+</sup> dopant and a red shift of the absorption edge for Yb<sup>3+</sup>. Several characteristic NIR absorption bands of RE ions were also detected for Sm<sup>3+</sup>-, Tm<sup>3+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>, assigned to their 4*f*–4*f* transitions, while Gd<sup>3+</sup>- and Tb<sup>3+</sup>-doped samples show no absorption in this region. The calculated band gap energies (*E<sub>g</sub>*) of RE-doped TiO<sub>2</sub> were 3.02, 2.97, 2.93, 2.92, 2.88 and 2.91 eV, for undoped and doped with Sm<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, and Gd<sup>3+</sup> samples, respectively. It was shown that under excitation of A/B TiO<sub>2</sub> nanocrystals above the TiO<sub>2</sub> band gap energy, the particles exhibited characteristic luminescence corresponding to 4*f*–4*f* transitions of RE<sup>3+</sup> ions. It was explained that in RE-doped A/B dual-phase TiO<sub>2</sub> nanostructures, the regions at A/B junctions or grain boundaries of TiO<sub>2</sub> nanocrystals can easily accommodate RE<sup>3+</sup> ions and provide for efficient energy transfer from TiO<sub>2</sub> to RE<sup>3+</sup> ions under appropriate alignment of excited state energy levels of the dopant in TiO<sub>2</sub> band gap. Such energy transfer was observed only in samples doped with Sm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>, while no emission was observed for Yb<sup>3+</sup>- and Gd<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> due to the higher energy of their excited states. RE-doped A/B dual-phase TiO<sub>2</sub> nanostructures may find potential applications in various optical and engineering fields, such as LED, optic systems, communication devices, and heterogeneous photocatalysis.
- Keywords:* TiO<sub>2</sub>, nanocrystals, rare earth, UV-vis-NIR absorption, luminescence, energy transfer.