

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ CeO_2 И $\text{CeO}_2\text{:RE}$

Мышкина А.В.¹, Пустоваров В.А.¹, Жидков И.С.¹, Пронина М.О.¹

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: a.v.myshkina@urfu.ru

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF CeO_2 AND $\text{CeO}_2\text{:RE}$ NANOPARTICLES

Myshkina A.V.¹, Pustovarov V.A.¹, Zhidkov I. S.¹, Pronina M.O.¹

¹⁾ Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russian Federation

CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{:RE}$ nanoparticles were obtained by precipitation. The electronic structure and optical properties were studied using XPS, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy.

Нанокристаллический оксид церия считается одним из перспективных объектов для применения в различных областях, например, в катализе или биомедицине. При переходе в наноразмерное состояние на поверхности частиц образуются ионы Ce^{3+} , что приводит к формированию кислородных вакансий вследствие кислородной нестехиометрии. Появление таких собственных дефектов ведет к изменению кислородной нестехиометрии. Однако, в литературе мало работ, изучающих появление анионных вакансий примесных редкоземельных ионов. Поэтому целью работы является исследование оптических свойств и электронной структуры наночастиц оксида церия, допированных ионами редкоземельных ионов.

Наночастицы CeO_2 и CeO_2 , допированные РЗИ, были получены методом осаждения. Аттестация образцов проводилась различными методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Рентгеновская фотоэлектронная, оптическая и фотолюминесцентная спектроскопия использовалась для оценки электронной структуры.

Анализ спектров РФЭС показал, что наличие ионов Ce^{3+} в нанокристаллах CeO_2 приводит к росту концентрации кислородных вакансий в кристаллической структуре CeO_2 . Спектр поглощения описывается электронными переходами между ВЗ и незаполненной 4f-орбиталью иона Ce^{4+} , формирующих полосу переноса заряда $\text{O } 2p^6 \rightarrow \text{Ce } 4f^0$ в спектрах поглощения. На спектрах фотолюминесценции полоса 3,3 эВ обусловлена излучательными межконфигурационными $5d \rightarrow 4f$ переходами в ионах Ce^{3+} , находящихся в узлах кристаллической решетки в качестве ионов замещения.

Фотолюминесценция в видимой области связана с дефектами кристаллической решетки и появлением F-центров. Редкоземельные ионы Er^{3+} и Sm^{3+} внедрены в кристаллическую решетку как ионы замещения. Фотолюминесценция наночастиц оксида церия, модифицированных ионами Er^{3+} и Sm^{3+} характеризуется внутриконфигурационными излучательными $4f \rightarrow 4f$ переходами. При этом возбуждение фотолюминесценции трехвалентных ионов происходит за счет транспорта энергии через комплекс переноса заряда.

Анализ спектров оптической и фотолюминесцентной спектроскопии позволил предложить энергетическую зонную схему переходов. Наблюдаемые переходы связаны с безызлучательной передачей энергии примесным трехвалентным ионам Er^{3+} и Sm^{3+} , и, частично, F- подобным центрам через полосу переноса заряда.

Результаты, полученные в данной работе, могут представлять интерес для разработки материалов с заранее известными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FEUZ-2023-0013)

1. Formation of luminescent centers in CeO_2 nanocrystals / Masalov, A. et al. // Journal of Luminescence. – 2014. – 145. – P. 61-64.
2. Low-temperature spectroscopy of optical centers in cerium-yttrium ($\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$) and cerium-zirconium ($\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$) oxides / Okrushko, E.N. et al. // Low Temp. Phys. – 2017. – 43(5). – № 636.
3. Approaches for the quantitative analysis of oxidation state in cerium oxide nanomaterials / Sims, C. et al. // Nanotechnology. – 2018. – 30. – 085703