

## ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ $\text{CeO}_2$ ВСЛЕДСТВИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

М. А. Пугачевский

УДК 535.37;621.78

Дальневосточный государственный университет путей сообщения,  
680042, Хабаровск, ул. Серышева, 47, Россия; e-mail: pmaximal@mail.ru;  
Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия

(Поступила 25 октября 2018)

*Изучены фотолюминесцентные свойства наночастиц диоксида церия, аблированных импульсным лазерным излучением. Показано, что отжиг наночастиц в диапазоне 400–1000 °С изменяет спектр люминесценции. Полученные данные позволяют судить о формировании дефектов кислородных вакансий в поверхностных слоях аблированных наночастиц. Определена энергия активации центров захвата фотолюминесценции. Дано качественное объяснение выявленных закономерностей.*

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, наночастица, диоксид церия, отжиг.

*The photoluminescence properties of cerium dioxide nanoparticles ablated by pulsed laser radiation have been studied. It is shown that annealing of nanoparticles in the range of 400–1000 °C changes the luminescence spectrum. The obtained data allow judging the formation of defects in oxygen vacancies in the surface layers of the ablated nanoparticles. The activation energy of photoluminescence of the nanoparticles has been determined. A qualitative explanation of the revealed regularities is presented.*

**Keywords:** photoluminescence, nanoparticle, cerium dioxide, annealing.

В последнее время возросло количество работ, посвященных исследованию оптических свойств наночастиц (НЧ) диоксида церия, что объясняется широкими перспективами их применения, например, в фотокаталитических приложениях [1–3], топливных элементах [4–7], в медицинских целях [8, 9] и др. В этом отношении интересно изучить данные свойства для НЧ  $\text{CeO}_2$ , аблированных импульсным лазерным излучением, получение которых описано в [10]. Ранее отмечено [11–13], что аблированные НЧ могут обладать повышенной устойчивостью к тепловым воздействиям, что объясняется формированием дефектов в поверхностных слоях, связанных с быстрой кристаллизацией вещества в процессе лазерной абляции. Работая как центры люминесценции, эти дефекты могут определять особые оптические свойства материалов на основе аблированных НЧ.

Цель данной работы — исследование люминесцентных свойств НЧ  $\text{CeO}_2$ , полученных методом лазерной абляции, а также изучение влияния на них термического отжига.

В экспериментах по получению НЧ  $\text{CeO}_2$  методом лазерной абляции предварительно подготовлена мишень для лазерного воздействия путем переплавления химически чистого порошка оксида церия с помощью оптоволоконного иттербиевого лазера ЛС-06. НЧ аблировались импульсным излучением твердотельного YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с  $\lambda = 1.06$  мкм, входящего в состав лазерного комплекса КВАНТ-15. Интенсивность излучения  $10^9$  Вт/м<sup>2</sup>, длительность импульсов 4 мс, частота следования 1–25 Гц. В процессе лазерной абляции НЧ  $\text{CeO}_2$  осаждались на предметные стекла, расположенные на расстоянии 10 мм от мишени. Время распыления 1–10 мин.

Температурная обработка аблированных частиц  $\text{CeO}_2$  проведена на воздухе в печи СНОЛ-0.2/1250 в диапазоне температур 400–1000 °С, время отжига 3 ч.

---

## CHANGE IN PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF $\text{CeO}_2$ NANOPARTICLES DUE TO THERMAL ANNEALING

M. A. Pugachevskii (Far Eastern State Transport University, 47 Serisheva Str., Khabarovsk, 680042, Russia; e-mail: pmaximal@mail.ru)

Полученные НЧ  $\text{CeO}_2$  изучены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra-120. Морфология и размеры частиц  $\text{CeO}_2$  определены на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima. Препарирование объектов для ПЭМ проведено путем напыления аблированных частиц на кристаллы  $\text{NaCl}$  с последующим растворением в воде и осаждением частиц на медные сеточки. Люминесцентные свойства НЧ  $\text{CeO}_2$  исследованы с помощью спектрометрического комплекта оборудования “ОКБ СПЕКТР” на основе монохроматора МДР-41, спектральный диапазон которого 200—25000 нм. В качестве источника излучения применялись дейтериевая и галогеновая лампы, а также ртутная лампа ДРТ-125.

Согласно результатам оптической микроскопии, в процессе лазерной абляции на поверхности подложки образуется сплошное, равномерное покрытие белого цвета. Как показывают ПЭМ-исследования, покрытие сформировано аблированными НЧ ограненной формы размером 10—200 нм (рис. 1). По данным гранулометрического анализа средний размер частиц 70 нм. Результаты исследований фотолюминесценции (рис. 2) свидетельствуют о том, что при облучении образцов УФ светом в спектрах в диапазоне 400—2000 нм выявляются две широкие полосы, интенсивность которых зависит от длины волны возбуждающего излучения. Так, при облучении светом с  $\lambda = 303$  нм (рис. 2, *а*) наблюдается полоса в диапазоне 430—550 нм с максимумом при 450 нм (2.76 эВ), а при облучении светом с  $\lambda = 365$  нм (рис. 2, *б*) отчетливо проявляется вторая полоса в пределах 620—700 нм с максимумом при 660 нм (1.88 эВ). При большей длине возбуждения ( $>380$  нм) люминесценция не обнаружена.

Отжиг аблированных НЧ в печи в диапазоне температур 400—1000 °С ведет к изменению их оптических свойств. В зависимости от температуры отжига изменяются интенсивность и ширина полос фотолюминесценции. Так, если после отжига при 600 °С снижается интенсивность только полосы с максимумом при 450 нм, то после 1000 °С уменьшаются интенсивности всех полос с увеличением

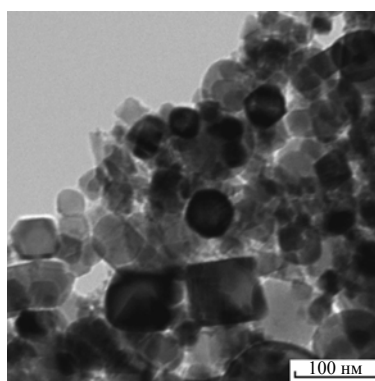


Рис. 1. ПЭМ-изображение аблированных наночастиц  $\text{CeO}_2$ , не подвергнутых термическому отжигу

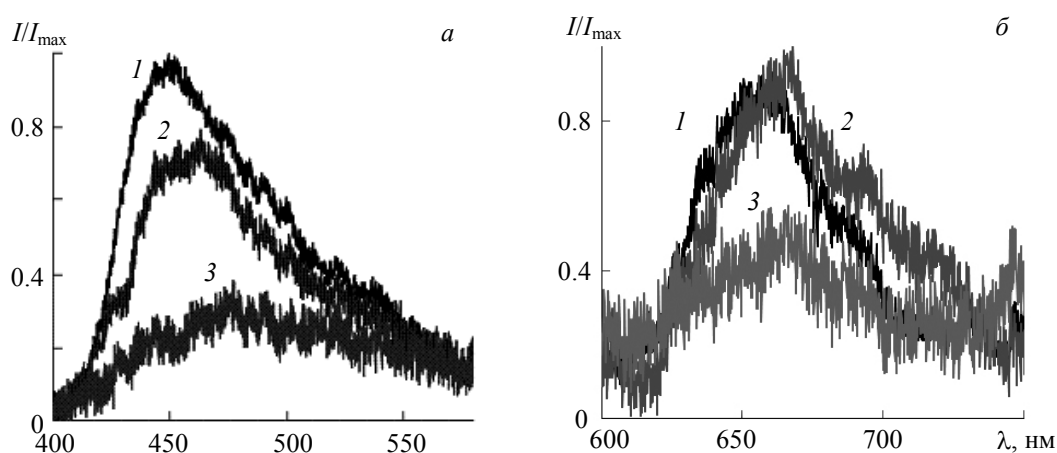


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции наночастиц диоксида церия до (1) и после отжига при 600 (2) и 1000 °С (3) при  $\lambda_{\text{возб}} = 303$  (а) и 365 нм (б), температура образцов 20 °С

их полуширины. При этом наблюдается небольшой красный сдвиг их максимумов: для 450 нм сдвиг  $\leq 25$  мэВ, для 660 нм  $\leq 15$  мэВ. Средний размер частиц увеличивается до 100 нм.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Как известно, диоксид церия относится к диэлектрическим материалам с глубиной залегания валентной зоны ( $2p$ -уровни кислорода) 6 эВ относительно зоны проводимости ( $6s$ - и  $5d$ -уровни церия). Однако внутри запрещенной зоны  $\text{CeO}_2$  расположена узкая полоса  $4f^0$ -состояний ионов  $\text{Ce}^{4+}$ , определяющая оптическое поглощение на уровне 3.2—3.4 эВ [14, 15]. Этим объясняется отсутствие люминесценции при возбуждении светом с  $\lambda > 380$  нм ( $< 3.2$  эВ).

Центрами люминесценции в чистом  $\text{CeO}_2$  могут быть кислородные вакансии, формирующие так называемые F-центры, а также дефекты на  $\text{Ce}^{4+}$  вакансионного или междоузельного типа. Кроме того, для  $\text{CeO}_2$  характерно свечение, связанное с переносом заряда от  $\text{Ce}^{4+} 4f$  к  $\text{O}^{2-} 2p$  с разрешенными дипольными взаимодействиями. Как свидетельствуют данные [5, 16, 17], полоса вблизи 450 нм может быть связана с кислородными вакансиями, где на восстановленном ионе  $\text{Ce}^{3+}$  возможен переход  $5d-4f$ , либо, согласно [14], с переносом заряда от  $\text{Ce}^{4+} 4f$  на  $\text{O}^{2-} 2p$ , в то время как полоса люминесценции при 660 нм может проявляться за счет дефектов катионной подрешетки  $\text{Ce}^{4+}$  типа вакансии или междоузлия [18].

Результаты исследований фотолюминесценции образцов после температурной обработки также подтверждают данные предположения. Так, отжиг НЧ  $\text{CeO}_2$  в печи в присутствии кислорода уменьшает число кислородных вакансий в поверхностных слоях [19, 20], чем объясняется снижение интенсивности полосы при 450 нм для образцов, отожженных при 600 °С (рис. 2, а). Однако свечение, связанное с вакансиями и междоузлиями ионов церия, остается без существенных изменений, поскольку энергетический барьер для их рекомбинации значительно выше [18]. С повышением температуры отжига до 1000 °С дефекты вакансии и междоузлия церия активируются, рекомбинируя между собой, о чем также можно судить по существенному снижению интенсивности полосы при 660 нм (рис. 2, б). При этом незначительный красный сдвиг максимумов люминесценции может быть связан с сужением ширины запрещенной зоны  $\text{CeO}_2$ , вызванным ростом размеров отожженных НЧ [16].

В данной работе также исследована зависимость фотолюминесценции от температуры образца в диапазоне 80—300 К. С понижением температуры НЧ  $\text{CeO}_2$  интенсивность всех полос фотолюминесценции увеличивается (рис. 3). Температурную зависимость фотолюминесценции можно описать в рамках известного соотношения [21]:

$$I = I_0 [1 + A \exp(-E_A/kT)]^{-1},$$

где  $E_A$  — энергия активации процесса;  $I_0$  — интенсивность люминесценции в отсутствие тушения;  $A$  — постоянная, определяемая вероятностью излучательной рекомбинации и постоянного коэффициента в соотношении Больцмана. Данная формула позволяет оценить  $E_A$  тушения люминесценции по наклону прямой в координатах  $\ln(I_0/I - 1) \sim 1/T$  (рис. 3, вставка).

Как показывает оценка, для полосы с максимумом при 450 нм энергия активации фотолюминесценции  $E_A = 60 \pm 20$  мэВ, при 660 нм  $E_A = 100 \pm 20$  мэВ. После отжига НЧ энергия активации существенно не изменяется. Это свидетельствует о том, что центры захвата носителей заряда могут быть связаны с локальными поверхностными состояниями НЧ, в которых возможны безызлучательные переходы электронов на более глубокие люминесцентные уровни [16, 22].

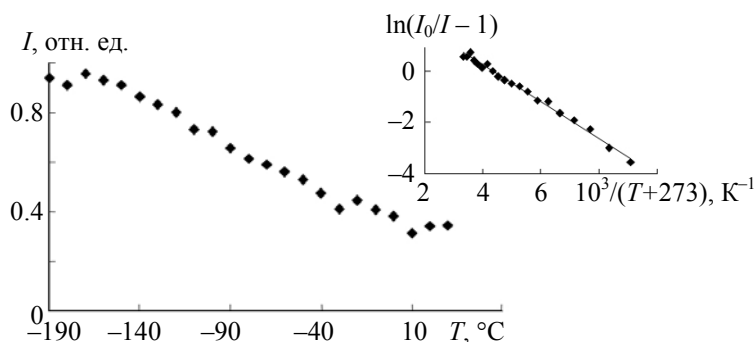


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полосы фотолюминесценции с максимумом при 450 нм; на вставке — та же зависимость в координатах  $\ln(I_0/I - 1) \sim 1/T$

Таким образом, при исследовании люминесцентных свойств наночастиц CeO<sub>2</sub>, аблированных импульсным лазерным излучением, в диапазоне длин волн 400—2000 нм выявлены две широкие полосы с максимумами при 450 и 660 нм, интенсивность которых зависит от длины волны возбуждающего излучения. Температурный отжиг >600 °С приводит к снижению интенсивности полосы при 450 нм, что может быть связано с уменьшением количества кислородных дефектов в поверхностных слоях наночастиц. Отжиг >1000 °С приводит к снижению интенсивности свечения при 660 нм, что может быть связано с уменьшением катионных дефектов.

- [1] **D. Zhang, X. Du, L. Shi, R. Gao.** Dalton Trans., **41** (2012) 14455—14475
- [2] **P. Jamshidi, M. Salavati-Niasari, D. Ghanbari, H. R. Shams.** J. Clust. Sci., **24** (2013) 1151—1162
- [3] **J. L. Gasser-Ramirez, B. C. Dunn, D. W. Ramirez, E. P. Fillerup, G. C. Turpin, Y. Shi.** J. Non. Cryst. Solids, **354** (2008) 5509—5514
- [4] **D. Yadav, R. Banerjee.** Renew. Sustain. Energy Rev., **54** (2016) 497—532
- [5] **J. Malleshappa, H. Nagabhushana, B. D. Prasad, S. C. Sharma, Y. S. Vidya, K. S. Anantharaju.** Optik, **127** (2016) 855—861
- [6] **J. Melnik, X. Z. Fu, J. L. Luo, A. R. Sanger, K. T. Chuang, Q. M. Yang.** J. Power Sources, **195** (2010) 2189—2195
- [7] **R. C. Deus, C. R. Foschini, B. Spitova, F. Moura, E. Longo, A. Z. Simões.** Ceram. Int. A, **40** (2014) 1—9
- [8] **S. Patil, A. Sandberg, E. Heckert, W. Self, S. Seal.** Biomaterials, **28** (2007) 4600—4607
- [9] **А. Б. Щербаков, Н. М. Жолобак, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков, Н. Я. Спивак.** Биотехнология, **4**, № 1 (2011) 9—28
- [10] **M. A. Pugachevskii.** Tech. Phys. Lett., **43** (2017) 698—700
- [11] **M. A. Pugachevskii, V. I. Panfilov.** Inorg. Mater., **50** (2014) 631—634
- [12] **M. A. Pugachevskii.** Nanosci. Nanotechnol. Lett., **6** (2014) 519—523
- [13] **M. A. Pugachevskii.** Tech. Phys. Lett., **38** (2012) 328—331
- [14] **V. Seminko, P. Maksimchuk, I. Bepalova, A. Masalov, O. Viagin, E. Okrushko, N. Kononets, Y. Malyukin.** Phys. Status Solidi Basic Res., **254** (2017) 1600488(1—6)
- [15] **L. Li, H. K. Yang, B. K. Moon, Z. Fu, C. Guo, J. H. Jeong, S. S. Yi, K. Jang, H. S. Lee.** J. Phys. Chem. C, **113** (2009) 610—617
- [16] **S. Mochizuki, F. Fujishiro.** Phys. Status Solidi Basic Res., **246** (2009) 2320—2328
- [17] **R. C. Deus, J. A. Cortés, M. A. Ramirez, M. A. Ponce, J. Andres, L. S. R. Rocha, E. Longo, A. Z. Simões.** Mater. Res. Bull., **70** (2015) 416—423
- [18] **P. R. L. Keating, D. O. Scanlon, B. J. Morgan, N. M. Galea, G. W. Watson.** J. Phys. Chem. C, **116** (2012) 2443—2452
- [19] **K. Wang, Y. Chang, L. Lv, Y. Long.** Appl. Surf. Sci., **351** (2015) 164—168
- [20] **B. Choudhury, P. Chetri, A. Choudhury.** J. Exp. Nanosci., **10** (2015) 103—114
- [21] **И. А. Парфианович, В. Н. Саломатов.** Люминесценция кристаллов, Иркутск, Иркут. ун-т (1988) 198—209
- [22] **F. Gao, G. Li, J. Zhang, F. Qin, Z. Yao, Z. Liu.** Chin. Phys Lett., **18** (2001) 443—448