

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Максимчук Павло Олегович



УДК 535.372+535.373.2

ФОРМУВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ЦЕНТРІВ У НАНОКРИСТАЛАХ

CeO_{2-x}

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Харків-2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук **Масалов Андрій Олександрович**, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, завідувач лабораторії фізики люмінесцентних та сцинтиляційних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Рогачова Олена Іванівна**, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" МОН України, професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Гнезділов Володимир Петрович**, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, старший науковий співробітник відділу магнетизму

Захист відбудеться « 22 » квітня 2015 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України (61001, м. Харків, пр. Леніна, 60).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України за адресою 61001, м. Харків, пр. Леніна, 60.

Автореферат розісланий « _____ » березня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фізико-математичних наук

М. В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останні 15-20 років значно збільшився інтерес до нанокристалічних матеріалів. Особливістю нанооб'єктів є наявність розмірних ефектів, тобто залежності їхніх властивостей від розміру. На сьогоднішній день такі нанорозмірні матеріали в першу чергу активно застосовуються у галузях біології та медицини в якості наноконтейнерів. Причому наночастинки в якості наноконтейнерів використовуються виключно як пасивні агенти для доставки органічних речовин або лікарських засобів в середину клітин.

Сплеск інтересу до CeO_2 останнім часом пов'язаний з можливістю використання його в нанокристалічній формі в біології та медицині завдяки явно вираженій біологічній активності та спроможності впливати на окислювальні процеси на клітинному рівні. Матеріали на основі діоксиду церію знайшли широке застосування у якості іонних провідників, так як CeO_2 відрізняється великою рухливістю кисню в кристалічній ґратці. Відомо, що біологічна активність нанокристалів діоксиду церію явним чином залежить від нестехіометрії по кисню і розміру наночастинок. Водночас ступінь нестехіометрії і розмір частинок також модифікують люмінесцентні властивості діоксиду церію. Таким чином, дослідження люмінесцентних властивостей нанокристалів CeO_{2-x} і розуміння механізмів формування люмінесцентних центрів дозволяють встановити взаємозв'язок між біологічною активністю наночастинок CeO_{2-x} та структурними станами кристалічної ґратки, які обумовлюють цю біологічну активність.

Отже, детальне дослідження особливостей впливу кисневої стехіометрії та розміру нанокристалів на формування люмінесцентних властивостей діоксиду церію є актуальною науковою задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана згідно з особистим планом роботи аспіранта та відповідно до планів науково-дослідних робіт у рамках держбюджетних НДР «Розробка методів отримання багатofункціональних люмінесцентних наноструктур для технічних і біомедичних застосувань» (2010–2011 рр., номер держреєстрації 0110U003697), «Розробка методу синтезу та дослідження механізмів люмінесценції нано-кристалічних і ультра дисперсних керамічних сцинтиляторів на основі іонних, зокрема, оксидних діелектриків» (2008–2010 рр., номер держреєстрації 0108U003550), «Розроблення дослідно-промислових технологій виготовлення нанодисперсних люмінесцентних матеріалів на основі активованих рідкоземельними іонами діелектричних та напівпровідникових нанокристалів для високоефективної конверсії іонізуючого та ультрафіолетового випромінювання» (2010–2011 рр., номер держреєстрації 0110U004824). У виконанні вказаних вище НДР здобувач брав участь як аспірант та в якості виконавця, працюючи за сумісництвом.

Мета й задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є вирішення наукової задачі щодо встановлення впливу кисневої стехіометрії та розміру

наночастинок на формування люмінесцентних властивостей рідкісноземельних іонів церію та європію в діелектричних оксидних нанокристалах CeO_{2-x} .

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- синтезувати об'єкти дослідження – нанокристали CeO_{2-x} , $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$;
- з'ясувати вплив кисневої нестехіометрії на формування люмінесцентних властивостей нанокристалів CeO_{2-x} ;
- встановити вплив розміру нанокристалів CeO_{2-x} на формування їх оптичних властивостей.

Об'єкт дослідження – вплив кисневої стехіометрії та розміру наночастинок на формування люмінесцентних властивостей нанокристалів CeO_{2-x} , $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$.

Предмет дослідження – механізми формування люмінесцентних центрів у нанокристалах CeO_{2-x} , $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$.

Методи дослідження – люмінесцентна спектроскопія, лазерна люмінесцентна спектроскопія з часовим розділенням (корельований у часі підрахунок окремих фотонів), термолюмінесценція.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в таких вперше встановлених положеннях:

1. Показано, що в нанокристалах CeO_{2-x} формується два типи оптичних центрів, люмінесценція яких обумовлена різними електронними переходами за участі іонів церію: перший тип – комплекс з перенесенням заряду $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$, другий тип – іони Ce^{3+} , стабілізовані кисневими вакансіями.
2. Встановлено, що зміна співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в оксиді церію дозволяє контролювати кисневу нестехіометрію за допомогою люмінесцентних властивостей цього матеріалу.
3. Показано, що кисневі вакансії у нестехіометричних нанокристалах CeO_{2-x} локалізуються переважно в першій координаційній сфері іона Ce^{3+} .
4. Спектроскопічними методами показано, що концентрація кисневих вакансій у нанокристалах CeO_{2-x} зростає зі зменшенням їх розміру.
5. Показано, що в нанокристалах CeO_{2-x} присутня значна кількість неглибоких електронних пасток, які знаходяться приблизно на 0,2 еВ нижче дна підзони, обумовленої 4f рівнями іона Ce^{4+} .

Практичне значення одержаних результатів. На основі аналізу отриманих експериментальних результатів встановлено взаємозв'язок між кисневою нестехіометрією та люмінесцентними властивостями нанокристалів CeO_{2-x} , що дозволяє контролювати здатність наночастинок проявляти

антиоксидантну активність за допомогою люмінесцентних властивостей цього матеріалу.

Особистий внесок здобувача в одержанні наукових результатів.

Основні напрямки дослідження і постановка задачі були визначені дисертантом спільно з науковим керівником кандидатом фіз.-мат. наук А.О. Масаловим та за участі член-кор. НАНУ, доктора фіз.-мат. наук, проф. Ю.В. Малюкіна.

Автор дисертації безпосередньо брав участь у виборі об'єктів досліджень, проведенні аналізу літературних даних за темою роботи, налагодженні комплексу експериментального устаткування, проведенні всіх без винятку експериментів та синтезі нанокристалів.

Автором дисертації проведено дослідження впливу кисневої нестехіометрії [1-2, 4-5, 7, 9-11] та просторового обмеження [3, 6, 8, 12-14] на люмінесцентні властивості нанокристалів CeO_{2-x} . Синтез нанокристалів золь-гель методом проведено спільно з к.т.н. І.І. Беспаловою, синтез нанокристалів методом колоїдного співосадження – спільно з к.х.н. В.К. Ключковим. Спектрально-кінетичні дослідження з використанням методу ВУФ-спектроскопії з часовим розділенням проведені к.ф.-м.н. О.Г. Вягіним в лабораторії SUPERLUMI (DESY, Гамбург, Німеччина). Підготовка наукових статей проводилась спільно з к.ф.-м.н. В.В. Семінько.

Разом з науковим керівником та співавторами проводилися обговорення, систематизація й інтерпретація одержаних результатів, підготовка до публікацій наукових праць та доповідей на наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на таких міжнародних та вітчизняних наукових конференціях: Научно-техническая конференция молодых ученых “LUMCOS 2011”, Харьков, 2011; Международная школа-семинар молодых ученых «Функциональные материалы для науки и техники», Харьков, 2012; International conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Alushta, 2012; 9-th International conference «Electronic processes in organic materials» (ICEPOM-9), Lviv, 2013; 4-th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdansk, Poland, 2013; 3rd International conference «Nanotechnologies» (NANO-14), Tbilisi, Georgia, 2014; 17th International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter (ICL-2014), Wroclaw, Poland, 2014; International conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Alushta, 2014.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 14 наукових працях, з них 6 статей в міжнародних і вітчизняних фахових журналах, 2 статті у збірниках наукових праць міжнародних конференцій та 6 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел.

Дисертація викладена на 133 сторінках друкованого тексту, проілюстрована 42 малюнками та 1 таблицею. Список використаних джерел складається зі 171 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дисертаційної роботи проаналізовано сучасний стан проблем у даній галузі наукових досліджень, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету дисертаційної роботи і визначено основні задачі дослідження, наведено основні наукові й практичні результати роботи, представлено дані про публікації й апробацію роботи.

Перший розділ «*Люмінесценція рідкісноземельних іонів у діелектричних кристалах*» є оглядовим. У ньому викладено літературні дані щодо механізмів релаксації енергії електронного збудження в кристалах та нанокристалах, активованих рідкісноземельними іонами. Наведено основні відомості про комплекси з переносом заряду в оксидних кристалах. Проаналізовано особливості процесів релаксації енергії в кристалах у присутності пасток збудження. Особливу увагу приділено аналізу ефектів, проявлення яких слід очікувати в оптичних властивостях діелектричних нанокристалів, активованих рідкісноземельними іонами.

Другий розділ «*Експериментальна техніка та методи синтезу активованих нанокристалів*» містить описи використаного експериментального обладнання для вимірювання спектрів люмінесценції, збудження люмінесценції, кривих загасання люмінесценції, кривих термостимульованої люмінесценції нанокристалів в широкому інтервалі температур, а також методи синтезу нанокристалів, досліджуваних у роботі.

Нанокристали CeO_{2-x} та $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ були синтезовані за допомогою двох методів: метода колоїдного співосадження та золь-гель метода. Розмір нанокристалів контролювався за допомогою методу просвічуючої електронної мікроскопії. Кристалічна структура нанокристалів була повністю аналогічна структурі відповідних об'ємних кристалів, що підтверджувалося даними рентгеноструктурного аналізу.

Для дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей активованих нанокристалів використовувався спектроскопічний комплекс на базі двохґраткового монохроматора СДЛ-1. Для збудження люмінесценції зразків застосовувався He-Cd лазер безперервної дії ($\lambda = 325$ нм). Спектри збудження люмінесценції вимірювалися за допомогою двох монохроматорів (МДР-206 та СДЛ-1), джерелом збудження виступала ксенонова лампа. Як фотоприймач використовувався ФЕП, який працював у режимі підрахунку поодиноких фотонів. Автоматичний збір даних здійснювався електронними модулями, виконаними у відповідності до стандарту КАМАК.

Для дослідження кінетики люмінесценції нанокристалів використовувався пікосекундний спектрофлуориметр FluoTime 200 (виробництва фірми PicoQuant, Німеччина), робота якого базується на методиці часо-корельованого підрахунку окремих фотонів.

Третій розділ «Формування центрів люмінесценції та релаксація електронного збудження у нанокристалах діоксиду церію» містить результати спектрально-кінетичних досліджень властивостей нанокристалів CeO_{2-x} з різним ступенем кисневої стехіометрії.

Стехіометричний оксид CeO_2 має структуру флюориту. В основі яскраво вираженої біологічної активності цього матеріала знаходиться здатність утворення безперервного ряду нестехіометричних по кисню оксидів CeO_{2-x} при зменшенні розміру нанокристалів. Незважаючи на високу концентрацію вакансій, відомо, що флюоритоподібна структура зберігається в усьому діапазоні оксидів по кисню ($x=0\div 0,5$), при цьому частина Ce^{4+} іонів переходить в валентний стан Ce^{3+} . Зміну валентності іонів $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ можна детектувати люмінесцентними методами, а отже за допомогою люмінесцентних методів дослідження можна робити висновки про здатність наночастинок діоксиду церію проявляти антиоксидантну активність.

Спектр люмінесценції нестехіометричних нанокристалів CeO_{2-x} розміром 10 нм складається з двох смуг люмінесценції з максимумами в області 420 нм та 630 нм (рис.1). Для встановлення природи цих смуг були синтезовані нанокристали з різним ступенем кисневої стехіометрії.

Досягти різного ступеня кисневої нестехіометрії для того, щоб промодельовати процеси, які обумовлюють здатність нанокристалів проявляти антиоксидантні властивості, можна проводячи високотемпературну обробку в різних атмосферах (окислювальній, інертній та відновній).

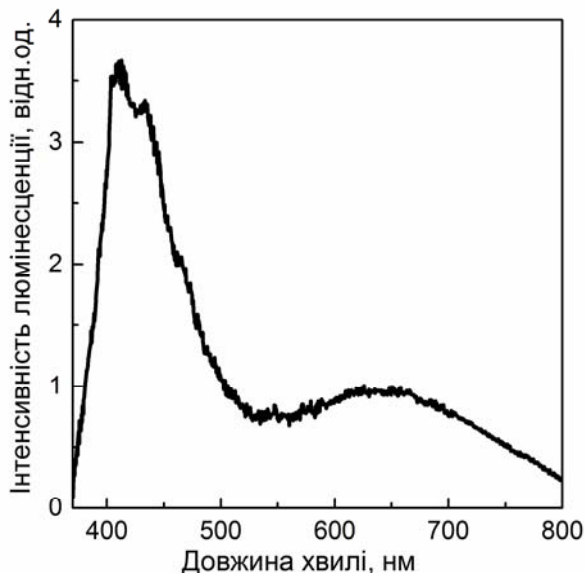


Рис. 1. Спектр люмінесценції нестехіометричних нанокристалів CeO_{2-x} розміром 10 нм при $T=77\text{ K}$

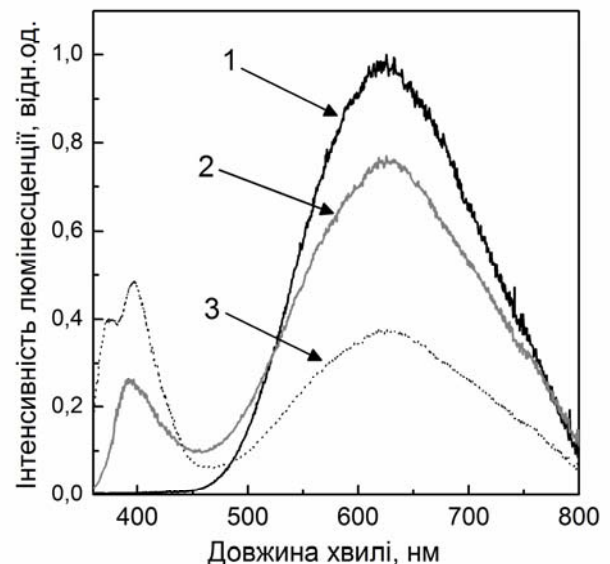


Рис. 2. Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} з різним ступенем кисневої стехіометрії при $T=77\text{ K}$,

- 1 – стехіометричні,
- 2 – слабо нестехіометричні,
- 3 – сильно нестехіометричні

Спектр люмінесценції стехіометричних нанокристалів оксиду церію при $T=293$ К складається зі слабоінтенсивної смуги з максимумом при 630 нм. Зниження температури до 77 К призводить до істотного збільшення інтенсивності цієї смуги. У нестехіометричних нанокристалах інтенсивність смуги на 630 нм зменшується при збільшенні нестехіометрії нанокристалів (рис.2). Крім того, в спектрі з'являється додаткова смуга на 390 нм. Температурне гасіння цієї смуги істотно слабше, ніж для смуги на 630 нм. Зниження інтенсивності смуги на 630 нм із збільшенням дефіциту кисню показує, що ця смуга не пов'язана з кисневими дефектами і має іншу природу. Іони церію в стехіометричних нанокристалах CeO_2 мають валентність $4+$ і не виявляють люмінесцентних властивостей. Таким чином, можна припустити, що смуга на 630 нм визначається випромінювальною релаксацією в комплексі з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ (Charge Transfer complex, CT- complex). У разі CT-природи смуги на 630 нм, зниження її інтенсивності при збільшенні дефіциту кисню можна пояснити зниженням числа $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ центрів люмінесценції за рахунок переходу деякої частини іонів Ce^{4+} у валентний стан $3+$. Таким чином, смугу на 390 нм можна віднести до люмінесценції Ce^{3+} іонів.

Це припущення підтверджується тим фактом, що смуга на 390 нм при $T=77$ К є комплексною і складається з двох компонент, розділених $\sim 2000\text{см}^{-1}$, які відповідають електронним переходам із збудженого $5d$ стану на електронні рівні $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$ розщепленого основного $4f$ стану іонів Ce^{3+} .

Аналіз спектрів збудження обох смуг люмінесценції дозволив

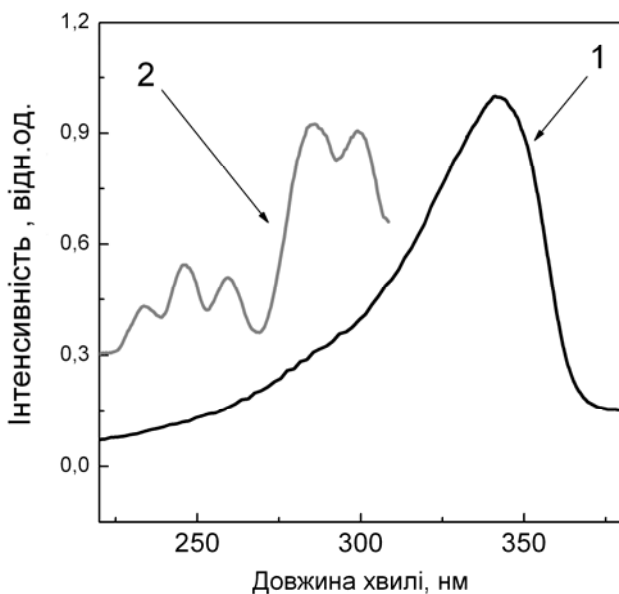


Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} , $T=10$ К, 1 - $\lambda_{\text{рег}}=630$ нм (люмінесценція комплексу $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$), 2 - $\lambda_{\text{рег}}=390$ нм (люмінесценція Ce^{3+} іонів)

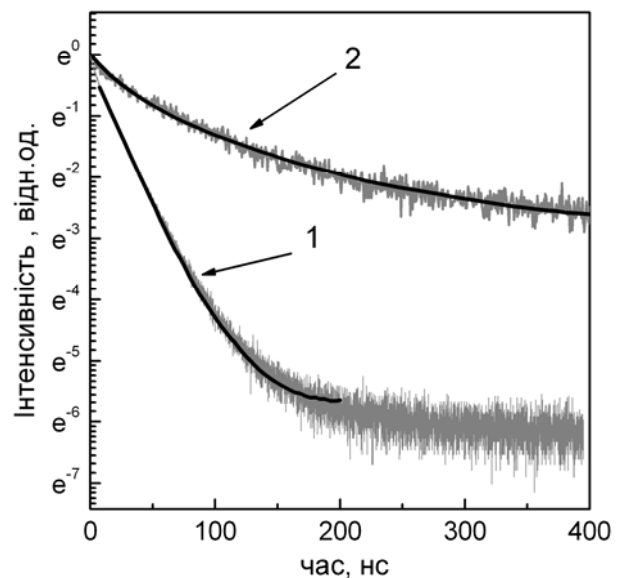


Рис. 4. Криві загасання люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} , $T=77$ К, 1 - $\lambda_{\text{рег}}=390$ нм (люмінесценція Ce^{3+} іонів), 2 - $\lambda_{\text{рег}}=630$ нм (люмінесценція комплексу $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$)

однозначно встановити їх природу. Спектр збудження смуги люмінесценції на 630 нм являє собою широку смугу з максимумом 345 нм (рис.3). Ця смуга відповідає СТ-переходу з валентної зони (2p-рівні кисню) у вузьку 4f-підзону (4f-рівні церію). Наявність цієї смуги в спектрі збудження, а також великий Стоксів зсув (13100 см^{-1}) і сильна температурна залежність однозначно свідчать про те, що смуга люмінесценції з максимумом в області 630 нм визначається випромінювальною релаксацією в $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ комплексі.

Спектр збудження смуги люмінесценції з максимумом в області 390 нм істотно відрізняється від спектру збудження смуги з максимумом 630 нм і складається з п'яти смуг, характерних для 4f \rightarrow 5d переходів у іонах Ce^{3+} (рис.3). Таким чином, смуга люмінесценції з максимумом в області 390 нм однозначно відповідає люмінесценції іонів Ce^{3+} .

Як відомо, по характерному розщепленню 5d рівнів іона Ce^{3+} може бути визначена локальна симетрія оптичного центру. Розщеплення на дві низькоенергетичні та три високоенергетичні компоненти, що спостерігається в випадку CeO_{2-x} , буде проявлятися тоді, коли симетрія координаційної сфери оточення іона Ce^{3+} буде характеризуватися C_{3v} точковою групою, тобто формування вакансії буде відбуватись в першій координаційній сфері іона Ce^{3+} .

Аналіз кінетики люмінесценції підтверджує висновок про те, що смуга люмінесценції на 390 нм відповідає 5d \rightarrow 4f люмінесценції іонів Ce^{3+} , а смуга на 630 нм відповідає люмінесценції комплексу з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$. Крива загасання люмінесценції смуги з максимумом 390 нм є моноекспоненційною з часом загасання в наносекундному діапазоні, що характерно для іонів Ce^{3+} . Крива загасання люмінесценції комплексу з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ (смуга на 630 нм) також лежить в наносекундному діапазоні, але має складну немоноекспоненційну форму (рис.4) і найкраще описується формулою Беккереля для гіперболічного закону загасання:

$$I = I_0 / (1 + pt)^\alpha \quad (\alpha = 1,17, p = 0,02)$$

Характерний вигляд кривої загасання люмінесценції з великим ступенем ймовірності пов'язаний з наявністю неглибоких електронних пасток поблизу дна підзони, обумовленої 4f рівнями іона Ce^{4+} . При цьому коефіцієнт α визначається співвідношенням ймовірностей пере захоплення і випромінювальної релаксації збудження. Для $\alpha=1,17$ відношення ймовірності пере захоплення збудження до ймовірності висвічування складає ~ 30 . Таким чином, за час життя збудження має місце близько 30 актів захоплення/вивільнення, що говорить про те, що в CeO_{2-x} СТ-збудження володіє значною рухливістю.

Аналіз кривих термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) для нанокристалів CeO_2 підтвердив наявність дрібних пасток збудження. На кривій ТСЛ присутня одна смуга (максимум при $T=120 \text{ K}$), отже має місце наявність електронних пасток одного типу (рис.5). При цьому рекомбінація носіїв заряду з цих пасток відбувається через смугу люмінесценції комплексу з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ (630 нм).

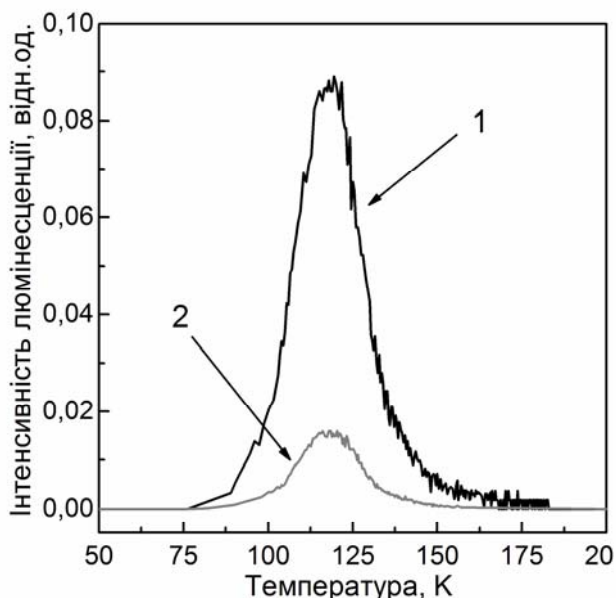


Рис. 5. Криві ТСЛ нанокристалів CeO_2 з різним ступенем кисневої нестехіометрії, $\lambda_{\text{рег}}=630$ нм,
1 – нестехіометричні
2 – стехіометричні

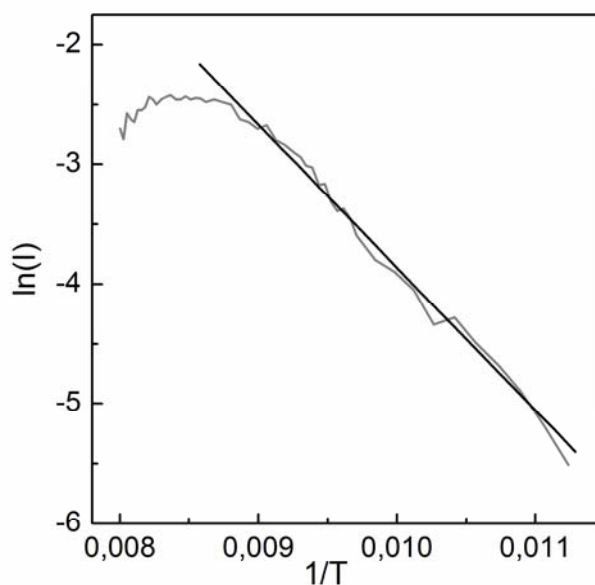


Рис. 6. Початкова частина піку ТСЛ нанокристалів CeO_2 при $T=120$ К у координатах $\{\ln(I); 1/T\}$

Метод розрахунку енергетичних параметрів пасток визначається типом кінетики рекомбінаційних процесів, який можна визначити за формою піків термолюмінесценції. У випадку нанокристалів CeO_{2-x} має місце кінетика 2-го порядку (перезахоплення на пастках домінує над вивільненням електронів з пасток).

Дослідження кривих ТСЛ нанокристалів CeO_{2-x} з різним ступенем нестехіометрії дозволило визначити енергію активації електронних пасток. Енергія активації була визначена методом аналізу початкових ділянок піків термолюмінесценції. Відповідно до цього методу, початкова частина зростання кривої термолюмінесценції експоненційно залежить від температури. Аналіз кривих термолюмінесценції показав, що глибина електронних пасток як для стехіометричних, так і для нестехіометричних нанокристалів CeO_{2-x} становить 0,2 еВ (рис.6). Збільшення світлосуми, що запасується, при збільшенні кисневої нестехіометрії нанокристалів дозволяє зробити висновок, що електронні пастки поблизу дна підзони, яка формується 4f рівнями іона Ce^{4+} , обумовлені кисневими вакансіями.

Четвертий розділ «Розмірна залежність люмінесцентних характеристик нанокристалів CeO_{2-x} » присвячено дослідженню впливу розміру нанокристалів на спектрально-люмінесцентні властивості нанокристалів оксиду церію та оксиду церію, активованого європієм.

Як було показано раніше, перехід від окислювальної атмосфери до інертної і від інертної до відновної призводить до збільшення інтенсивності смуги люмінесценції Ce^{3+} по відношенню до смуги комплексу з переносом

заряду $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$, що говорить про зростання концентрації іонів Ce^{3+} в матеріалі. При цьому, перехід $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ супроводжується формуванням вакансій в безпосередній близькості від іона церію. Таким чином, за співвідношенням інтенсивності смуги $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції іонів Ce^{3+} (390 нм) до інтенсивності смуги комплексу з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ (630 нм) можна оцінити зміну концентрації вакансій у нанокристалах CeO_{2-x} .

Зменшення розміру нанокристалів CeO_{2-x} від 50 нм до 2 нм призводить до збільшення інтенсивності смуги з максимумом 390 нм, пов'язаної з $5d \rightarrow 4f$ люмінесценцією іонів Ce^{3+} , приблизно у 9 разів (рис.7). Інтенсивність цієї смуги у нанокристалах CeO_{2-x} прямо пропорційна концентрації іонів Ce^{3+} , які стабілізуються кисневими вакансіями. Таким чином, зменшення розміру нанокристалів від 50 нм до 2 нм призводить до збільшення концентрації кисневих вакансій у 9 разів, що є проявом впливу розміру нанокристалів на вакансійну підсистему.

Цей факт підтверджується в результаті аналізу спектрів люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} з вузьким розподілом за розміром, отриманих методом седиментації (рис.8). При зменшенні розміру наночасток від 75 нм до 20 нм інтенсивність смуги, пов'язаної з іонами Ce^{3+} збільшується, а, отже, збільшується і концентрація вакансій.

Для кількісної оцінки концентрації кисневих вакансій у нанокристалах CeO_{2-x} в якості спектроскопічного зонду були використані іони Eu^{3+} , які широко використовуються для дослідження локального оточення катіонних центрів в

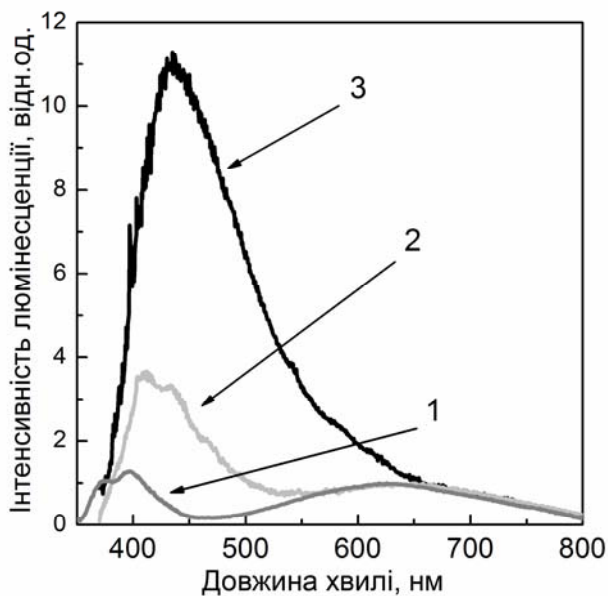


Рис. 7. Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} різного розміру, $T=77$ К,
1 – 50 нм, 2 – 10 нм, 3 – 2 нм

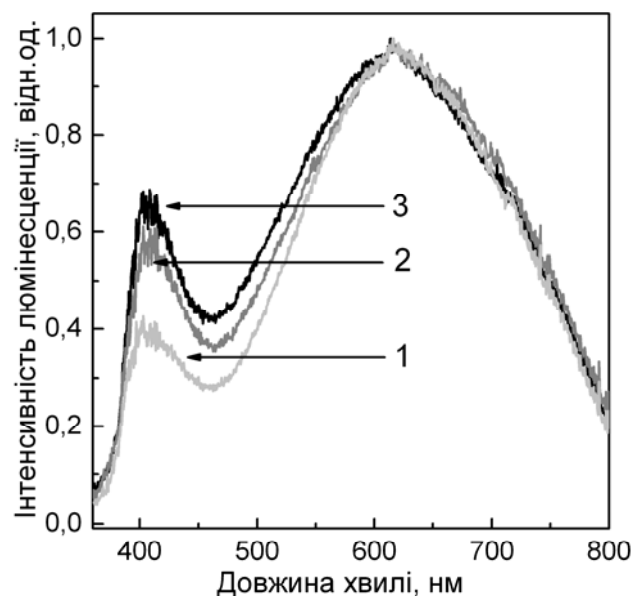


Рис. 8. Спектри люмінесценції нанокристалів CeO_{2-x} з вузьким розподілом за розміром, отриманих методом седиментації, $T=77$ К,
1 – 75 нм; 2 – 50 нм; 3 – 20 нм

різних кристалічних матрицях. Це пов'язано з високою чутливістю електродипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходу іона Eu^{3+} до наявності або відсутності інверсійної симетрії катіонного вузла. На відміну від ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходу, інтенсивність магнітодіпольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ переходу іона Eu^{3+} практично не залежить від симетрії катіонного центру. Таким чином, співвідношення між інтенсивностями ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ і ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходів забезпечує інформацію про локальну симетрію оточення іонів Eu^{3+} .

Аналіз спектрів люмінесценції після високотемпературної обробки нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ в атмосферах з різними відновними властивостями дозволив дослідити особливості формування кисневих вакансій у нанокристалах CeO_{2-x} . Відпал у відновній атмосфері призводить до утворення деякого числа кисневих вакансій у кристалічній ґратці CeO_2 . Формування кисневої вакансії у першій координаційній сфері легованого іона призводить до зміни точкової групи симетрії на C_{3v} . Це веде до втрати інверсійної симетрії навколо іонів Eu^{3+} , що супроводжується перерозподілом інтенсивностей смуг ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ і ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходів в спектрі люмінесценції.

При збільшенні відновлювальних властивостей атмосфери відпалу нанокристалів величина співвідношення інтенсивностей смуг люмінесценції ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ і ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходів зменшується (рис.9). Це свідчить про зростання викривлення ґратки CeO_{2-x} при переході від окисної до відновної атмосфери, яке призводить до втрати центра інверсії локальним оточенням іона Eu^{3+} внаслідок збільшення концентрації кисневих вакансій в нанокристалі.

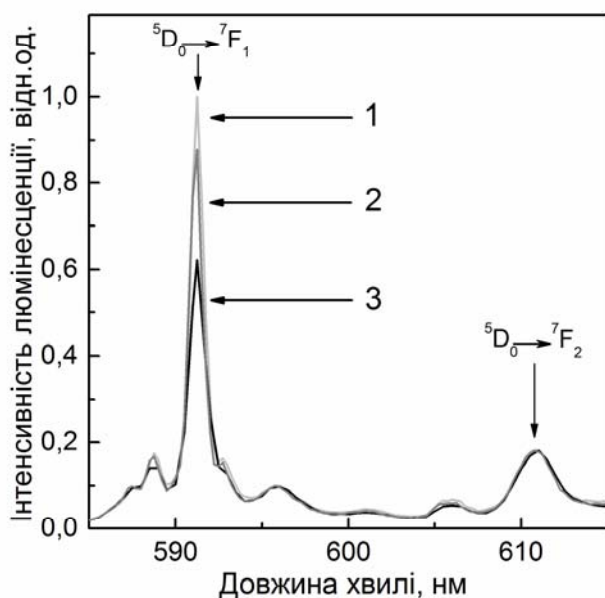


Рис. 9. Спектри люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ (0,2%) розміром 10 нм після відпалу у атмосферах з різними відновними властивостями, 1 – окислювальна; 2 – інертна; 3 – відновлювальна.

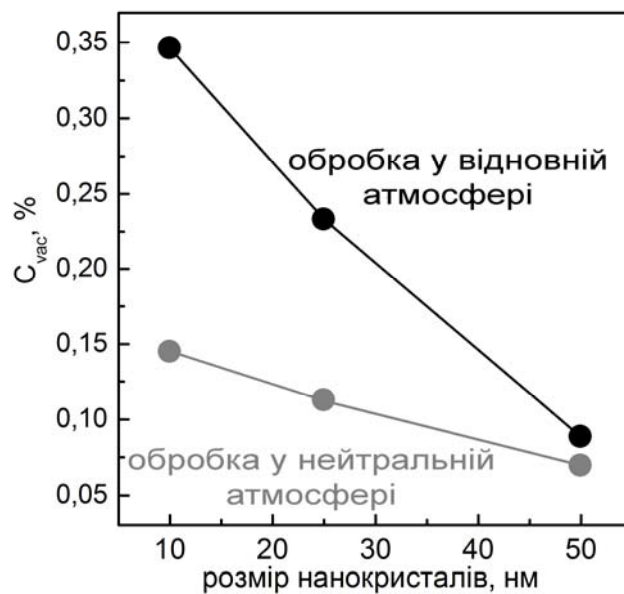


Рис. 10. Залежність концентрації кисневих вакансій для нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ від розміру наночастинок та температурної обробки у різних атмосферах

Аналіз спектрів люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ різного розміру дозволив встановити, що зменшення розміру частинок $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ призводить до зміни співвідношення інтенсивностей ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ і ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ смуг люмінесценції. Даний факт свідчить про істотну залежність концентрації кисневих вакансій від розміру наночастинок CeO_2 .

Для кількісної оцінки концентрації кисневих вакансій в залежності від розміру нанокристалів та атмосфери температурної обробки були досліджені спектри люмінесценції нанокристалів $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ з різною концентрацією активатора після термообробки в окислювальній атмосфері. Певній концентрації іонів Eu^{3+} в ґратці CeO_2 відповідає певна концентрація кисневих вакансій і певне співвідношення інтенсивностей ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ і ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ смуг люмінесценції. На підставі цього факту була побудована градувальна крива залежності співвідношення інтенсивностей ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ і ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ смуг люмінесценції від концентрації кисневих вакансій. За допомогою цієї кривої були отримані значення концентрацій кисневих вакансій для наночастинок різного розміру і різної атмосфери термічної обробки (рис.10). Зменшення розміру нанокристалів CeO_{2-x} з 50 нм до 10 нм призводить до збільшення концентрації кисневих вакансій в 1,8 раза при обробці у нейтральній атмосфері та у 4 раза при обробці у відновній атмосфері.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана поставлена наукова задача та встановлено вплив кисневої стехіометрії та розміру наночастинок на формування люмінесцентних властивостей діелектричних оксидних нанокристалів CeO_{2-x} . Основними науковими та практичними результатами є такі:

1. Досліджено вплив кисневої стехіометрії на люмінесцентні властивості нанокристалів оксиду церію. Показано, що для нанокристалів CeO_{2-x} характерне формування двох різних типів оптичних центрів, а саме комплексу з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ та іонів Ce^{3+} , стабілізованих кисневими вакансіями, причому співвідношення інтенсивностей смуг люмінесценції цих центрів суттєво залежить від кисневої стехіометрії матеріалу.
2. За допомогою методів люмінесцентної спектроскопії показано, що відновлення іонів церію в CeO_{2-x} до валентності 3+ відбувається в основному за механізмом утворення кисневої вакансії у першій координаційній сфері іона церію.
3. Встановлено, що для нанокристалів CeO_{2-x} характерна наявність електронних пасток, які знаходяться приблизно на 0,2 еВ нижче дна підзони, що формується 4f рівнями іона Ce^{4+} . Показано, що для нанокристалів CeO_{2-x} , оброблених як в окислювальній, так і у відновній

атмосфері, електронні пастки мають одну і ту ж саму природу та обумовлені кисневими вакансіями.

4. Досліджено вплив розміру нанокристалів оксиду церію на їхні люмінесцентні властивості. Спектроскопічно показано, що зменшення розмірів нанокристалів CeO_{2-x} проявляється у збільшенні інтенсивності смуги люмінесценції, пов'язаної з іонами Ce^{3+} , а отже і у збільшенні концентрації кисневих вакансій.
5. З використанням іона Eu^{3+} в якості спектроскопічного зонда мікрооточення показано, що зменшення розміру нанокристалів CeO_{2-x} призводить до зменшення співвідношення інтенсивностей ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ і ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ смуг люмінесценції, що свідчить про збільшення концентрації кисневих вакансій у матеріалі.
6. Встановлений в роботі взаємозв'язок між нестехіометрією по кисню та люмінесцентними характеристиками наночастинок CeO_{2-x} дозволяє за допомогою люмінесцентних властивостей цього матеріалу контролювати здатність нанокристалів проявляти антиоксидантну активність.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Влияние кислородной нестехиометрии на формирование люминесцентных центров в нанокристаллах диоксида церия / П.О. Максимчук, О.Г. Вягин, И.И. Беспалова, А.А. Масалов, Н.Я. Спивак, Ю.В. Малюкин. // Біофізичний вісник. – 2012. – Вип. 28 (1). – С. 79-85.
2. Spectroscopically Detected Formation of Oxygen Vacancies in Nano-Crystalline CeO_{2-x} / P.O. Maksimchuk, A.A. Masalov, Yu.V. Malyukin. // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – vol.5, №1. – P.01004.
3. Intrinsic luminescence of cerium dioxide nanocrystals / P.O. Maksimchuk, A.A. Masalov, V.V. Seminko, A.V. Aslanov, Yu.I. Boyko, Yu.V. Malyukin // Наноструктурное материаловедение. – 2013. – №3-4. – С.3-6.
4. Formation of luminescent centers in CeO_2 nanocrystals / A. Masalov, O. Viagin, P. Maksimchuk, V. Seminko, I. Bepalova, A. Aslanov, Yu Malyukin, and Yu Zorenko. // Journal of Luminescence. – 2014. – V. 145, № 1. – P. 61-64.
5. Role of shallow electronic traps formed by oxygen vacancies in formation of luminescent properties of CeO_{2-x} nanocrystals / P.O. Maksimchuk, V.V. Seminko, I.I. Bepalova, A.A. Masalov // Functional Materials. – 2014. – V. 21, № 2. – P. 152-157.
6. Influence of size of CeO_2 nanocrystals on the processes of vacancies formation determined by spectroscopic techniques / P.O. Maksimchuk, V.V. Seminko, I.I. Bepalova, A.A. Masalov // Functional Materials. – 2014. – V. 21, № 3. – P. 254-259.
7. Formation of Luminescence Centers in Oxygen-Deficient Cerium Oxide Nanocrystals / P.O. Maksimchuk, A.A. Masalov, V.V. Seminko, Yu.V.

- Malyukin. // Proceedings of the international conference Nanomaterials: Applications and Properties.- 2012.- Vol. 1 No 4.- P.04RES06.
8. Optically detected effect of size on the oxygen vacancies concentration in cerium oxide nanocrystals / P.O. Maksimchuk, A. Masalov, Yu.V. Malyukin // Proceedings of the international conference Nanomaterials: Applications and Properties.- 2014- Vol. 3 No 2.- P. 02NAESF05.
 9. Формирование фазы полупрозрачного оксида церия в нанокристаллах CeO_2 / П.О.Максимчук, А.А.Масалов, И.И.Беспалова, Ю.В.Малюкин // Люминесцентные процессы в конденсированных средах: научно-техническая конференция молодых ученых, 14-18 ноября 2011: тезисы докладов. – Харьков, 2011. – С. 47.
 10. Формирование центров свечения в кислород-дефицитных нанокристаллах оксида церия / П.О.Максимчук, А.А.Масалов, И.И.Беспалова, Ю.В.Малюкин // Международная школа-семинар молодых ученых «Функциональные материалы для науки и техники», сентябрь 2012: тезисы докладов. – Харьков, 2012. – С.38.
 11. Effect of oxygen nonstoichiometry on the luminescence properties of CeO_{2-x} nanocrystals / P.O. Maksimchuk, A.A. Masalov, I.I. Bepalova, O.G. Viagin, V.V. Seminko, N.V. Kononets, Yu.V. Malyukin // 9-th International conference «Electronic processes in organic materials» (ICEPOM-9), 20-24 May 2013: book of abstracts – Lviv, 2013, P.101.
 12. Nature of luminescence centers in oxygen-deficient nanocrystalline cerium oxide / P.O. Maksymchuk, A.A. Masalov, I.I. Bepalova, O.G. Viagin, V.V. Seminko, N.V. Kononets, A.V. Aslanov, Yu.V. Malyukin // IWASOM'2013: The fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 14-19 July 2013: book of abstracts – Gdansk (Poland), 2013. – P.22.
 13. Luminescence centres in stoichiometric and non-stoichiometric CeO_2 nanocrystals / P.O. Maksimchuk, A.A. Masalov, I.I. Bepalova, O.G. Viagin, V.V. Seminko, N.V. Kononets, A.V. Aslanov, Yu.V. Malyukin // 3rd International conference «Nanotechnologies» (NANO-14), 20-24 October 2014: book of abstracts – Tbilisi (Georgia), 2014. – P.77-78.
 14. Luminescence centres in CeO_2 nanocrystals / O.Viagin, A. Masalov, P. Maksimchuk, I. Bepalova, Yu. Malyukin, Yu. Zorenko // 17th International conference on luminescence and optical spectroscopy of condensed matter (ICL-2014), 13-18 July 2014: book of abstracts – Wroclaw (Poland), 2014. – P.P-154.

АНОТАЦІЯ

Максимчук П.О. Формування люмінесцентних центрів у нанокристалах CeO_{2-x} . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2015.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу кисневої стехіометрії та розміру діелектричних оксидних нанокристалів CeO_{2-x} на формування їхніх люмінесцентних властивостей.

Показано, що у нанокристалах CeO_{2-x} формуються два типи оптичних центрів різної природи: комплекс з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$, та іони Ce^{3+} , стабілізовані кисневими вакансіями, причому відновлення іонів церію в CeO_{2-x} до стану Ce^{3+} відбувається за механізмом утворення кисневої вакансії у першій координаційній сфері іона. Встановлено, що співвідношення інтенсивностей смуг люмінесценції комплексу з переносом заряду $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ і іонів Ce^{3+} суттєво залежить від кисневої нестехіометрії.

Двома незалежними спектроскопічними методами, а саме – за інтенсивністю $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції іонів Ce^{3+} та з використанням іона Eu^{3+} в якості спектроскопічного зонда локального оточення катіонних центрів, показано, що концентрація кисневих вакансій у CeO_{2-x} зростає зі зменшенням розміру нанокристалів.

Ключові слова: люмінесценція, нанокристал, рідкісноземельний іон, оксид церію, киснева вакансія, комплекс з переносом заряду.

ABSTRACT

Maksimchuk P.O. Formation of luminescent centers in CeO_{2-x} nanocrystals. – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of candidate of science in physics and mathematics by specialty 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Institute for Single Crystals, Kharkiv, 2015.

The thesis is devoted to the study of the effect of oxygen stoichiometry and size of nanocrystals on the luminescence properties of CeO_{2-x} nanocrystals.

In the thesis it was shown that luminescence of CeO_{2-x} is determined by two optical centres of different nature: the first one is $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ complex and the second one - Ce^{3+} ions. Investigation of splitting of Ce^{3+} $4f \rightarrow 5d$ luminescence excitation band has shown that reduction of Ce^{4+} occurred mainly by the mechanism of oxygen vacancy formation on the nearest-neighbour position to the cerium ion. The ratio of $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ and Ce^{3+} -ions intensities of luminescence bands strongly depends on the oxygen non-stoichiometry.

By means of two independent spectroscopic techniques (using intensity of $5d \rightarrow 4f$ luminescence of Ce^{3+} ions and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ratio of Eu^{3+} bands as indicators of the concentration of oxygen vacancies) the sufficient increase of

vacancy concentration with decrease of the size of CeO_{2-x} nanocrystals was determined.

Key words: luminescence, nanocrystal, rare-earth ion, cerium oxide, oxygen vacancy, charge transfer complex.

АННОТАЦИЯ

Максимчук П.О. Формирование люминесцентных центров в нанокристаллах CeO_{2-x} . – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2015.

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния кислородной стехиометрии и размеров диэлектрических оксидных нанокристаллов CeO_{2-x} на формирование их люминесцентных свойств.

Исследования, проведенные в данной работе, показали, что под влиянием пространственного ограничения для нанокристаллов CeO_{2-x} характерно формирование двух типов оптических центров, люминесценция которых обусловлена различными электронными переходами с участием ионов церия, а именно комплекса с переносом заряда $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ и ионов Ce^{3+} , стабилизированных кислородными вакансиями. При этом восстановление ионов церия в нанокристаллах CeO_{2-x} до валентного состояния $3+$ происходит в основном по механизму образования кислородной вакансии в первой координационной сфере иона церия. Установлено, что изменение соотношения $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в оксиде церия позволяет контролировать кислородную нестехиометрию по люминесцентным свойствам этого материала.

Методами термолюминесцентного анализа показано, что для нанокристаллов CeO_{2-x} с различной степенью кислородной нестехиометрии характерно формирование значительного количества неглубоких электронных ловушек, которые находятся примерно на 0,2 эВ ниже дна подзоны, обусловленной 4f уровнями иона Ce^{4+} . Показано, что электронные ловушки в нанокристаллах CeO_{2-x} обусловлены кислородными вакансиями.

Установлено, что уменьшение размера нанокристаллов приводит к существенному увеличению интенсивности $5d \rightarrow 4f$ люминесценции ионов Ce^{3+} , что свидетельствует об увеличении концентрации кислородных вакансий. Согласно оценкам, сделанным на основании изменения интенсивности $5d \rightarrow 4f$ люминесценции ионов Ce^{3+} , уменьшение размера нанокристаллов CeO_{2-x} от 50 нм до 2 нм сопровождается увеличением концентрации кислородных вакансий в 9 раз.

Увеличение концентрации кислородных вакансий при уменьшении размера нанокристаллов CeO_{2-x} было подтверждено при помощи ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда микроокружения. Анализ спектров люминесценции нанокристаллов $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ различного размера и

обработанных в различных атмосферах позволил установить, что уменьшение размера частиц $\text{CeO}_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ приводит к перераспределению интенсивностей ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ полос люминесценции ионов Eu^{3+} . Данный факт свидетельствует о существенной зависимости концентрации кислородных вакансий от размера нанокристаллов CeO_{2-x} . По изменению соотношения интенсивностей ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ полос люминесценции ионов Eu^{3+} можно заключить, что уменьшение размера нанокристаллов CeO_{2-x} от 50 нм до 10 нм приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий в 1,8 раза для температурной обработки в нейтральной атмосфере и в 4 раза для температурной обработки в восстановительной атмосфере.

Ключевые слова: люминесценция, нанокристалл, редкоземельный ион, оксид церия, кислородная вакансия, комплекс с переносом заряда.