

09

Комбинационное рассеяние света и фотолюминесценция диоксида церия, допированного иттербием

© С.Н. Шкерин¹, О.И. Гырдасова², Р.К. Абдурахимова¹, А.В. Ткачук¹, К.В. Абасова¹

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: shkerin@mail.ru

Поступила в Редакцию 7 июля 2025 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2025 г.

Принята к публикации 23 декабря 2025 г.

Термолизом на воздухе формиатных прекурсорных комплексов получен ряд твердых растворов $\text{Ce}(\text{Yb})\text{O}_2$, а для избранных составов и $\text{Ce}(\text{Y})\text{O}_2$. Все образцы характеризуются гранецентрированной кубической структурой (Fm-3m), типа флюорита. Исследования методом спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света при использовании двух различных источников (785 и 532 nm) позволило выделить структурные линии и линии фотолюминесценции, т.к. структурные линии не зависят от длины волны использованного излучения. Фотолюминесценция наблюдается как от катиона иттербия, так и от собственных дефектов решетки оксида — анионных вакансий. Прослежено изменение локальной структуры от флюорита к пироклору, оно происходит в районе 9% допирующего катиона и проявляется не только в изменении набора структурных линий, но и в изменении частоты проявления люминесценции катиона иттербия: $2375(1) \text{ cm}^{-1}$ для структуры флюорита при малых концентрациях добавки и $2440(2) \text{ cm}^{-1}$ для структуры пироклора. Последняя величина хорошо согласуется для твердых растворов на основе диоксида циркония, также имеющих структуру пироклора.

Ключевые слова: твердые растворы, рамановское рассеяние света, структурные линии, соотношение структур флюорит/пироклор.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62594.218-25

1. Введение

Диоксиды урана, тория и церия обладают гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой типа флюорита даже в недопированном состоянии [1]. В то же время известны и активно используются материалы на основе диоксида циркония (или гафния), для которых ГЦК-структура характерна только при высоких температурах. Ее стабилизируют введением допантов. Как было недавно показано, несмотря на то, что дальний порядок соответствует ГЦК-структуре типа флюорита, локальная симметрия оказывается характерной для структуры пироклора [2,3]. Целью настоящей работы является прослеживание на примере допированного диоксида церия изменения локальной структуры при изменении концентрации допанта. Катион иттербия используется в качестве главного допирующего катиона. Ряд составов воспроизведен с катионами иттрия для различения свойств люминесценции катиона иттербия.

2. Экспериментальная часть

2.1. Приготовление образцов

Для синтеза $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 < x \leq 0.5$) использовали прекурсорный метод синтеза, в основе которого лежит пиролиз термически разлагаемой ком-

плексной соли. В качестве комплексной соли с органическим лигандом синтезирован двойной формиат $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{HCOO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

1. В стандартной методике стехиометрические смеси $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (достаточной для анализа чистоты) и Yb_2O_3 (химической чистоты, х.ч.) растворяли в 1-М растворе HNO_3 (х.ч) при постоянном перемешивании и нагреве до 70°C до образования гомогенного раствора. Раствор упаривали до влажных солей $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{NO}_3)_3$.

2. К полученному нитрату осторожно приливали 85% муравьиную кислоту HCOOH . Реакция ионного обмена происходит бурно с обильным выделением паров окислов азота. После прекращения выделения бурого газа наблюдалось образование светло-жёлтого осадка двойного формиата условного состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{HCOO})_3$, который использовали в качестве прекурсора для получения конечного продукта.

3. Отжиг прекурсора проводили в две ступени:

- при 400°C в течение 1.5 h происходит удаление структурной воды и продуктов разложения формиатной группы;
- при 700°C в течение 4 h — окончательное формирование твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 < x \leq 0.5$).

2.2. Рентгенографические исследования

Аттестацию и контроль фазового состава образцов проводили методом порошкового рентгенофазового ана-

лиза (РФА) на дифрактометре Bruker Advance D8 в Cu-K α -излучении ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Съемка образцов проходила при комнатной температуре на воздухе в диапазоне $10\text{--}122^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ при угловой скорости сканирования 0.8 deg/min , общее количество шагов составило 11000. Анализ фазового состава и расчет кристаллографических параметров осуществляли с использованием программного пакета Smart Lab Studio II на базе данных PDF-2 ICDD (Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2019).

2.3. Химический анализ

Исследование химического анализа номинально чистого диоксида церия выполнены на рентгеновском флуоресцентном спектрометре Lab center XRF-1800 фирмы Shimadzu, Япония.

2.4. Исследования методом комбинационного рассеяния света

Исследования методом КРС проведены на оборудовании Renishaw U 1000 microscope-spectrometer с двумя разными источниками:

- зеленого излучения ($\lambda = 532 \text{ nm}$); мощность Nd:YAG-лазера составляла 50 mW ;
- в красном излучении ($\lambda = 785 \text{ nm}$) на InVia Reflex с микроскопом Leica DM2700; мощность лазера Renishaw diode laser с интегрированным плазменным фильтром составляла 300 mW .

3. Результаты

На рис. 1 представлен пример дифрактограмм для номинально чистого диоксида церия. Образец является однофазным, со структурой типа флюорита (Fm-3m), что справедливо и для всех исследованных образцов. Параметр решетки и параметры фитинга методом Ритвельда приведены в табл. 1.

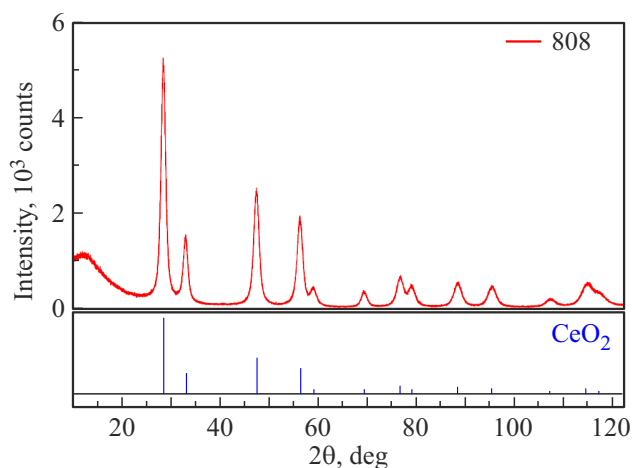


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма диоксида церия, группа симметрии Fm-3m.

Таблица 1. Параметры уточнения структуры методом Ритвельда

$C_{\text{yb}}, \%$	$a, \text{ \AA}$	strain	$R_{\text{wp}}, \%$	$R_p, \%$	S	χ^2
0	5.41503(17)	0.60(4)	6.14	4.52	1.19	1.4162
5	5.40868(11)	0.51(3)	5.76	4.17	1.1569	1.3384
10	5.40538(13)	0.60(5)	5.13	3.70	1.0733	1.1521
23.5	5.3937(4)	0.98(10)	6.56	4.92	1.4087	1.9843
35	5.3814(3)	0.77(6)	5.42	4.24	1.2145	1.4751
43	5.3763(3)	0.86(8)	5.33	4.18	1.2506	1.5639
50	5.3682(4)	0.675(1)	5.47	4.31	1.3458	1.8111

Таблица 2. Результаты анализа образца CeO₂ методом рентгеновского спектрально-флуоресцентного анализа

№ п/п	Наименование определяемого элемента	Результат измерений, wt. %
1	Ce	99.7089
2	P	0.0911
3	Cl	0.0689
4	Ca	0.0560
5	Si	0.0489
6	S	0.0262
	Σ	100

Параметр решетки монотонно уменьшается, что обусловлено повышением концентрации кислородных вакансий V_o при повышении концентрации допирующего катиона по соотношению

$$2[Y_{\text{Ce}}] = [V_o].$$

В табл. 2 представлены результаты химического анализа номинально чистого диоксида церия, синтезированного по стандартной, описанной выше методике.

Мы видим наличие малых количеств примесных катионов кальция и кремния и анионов серы, хлора и фосфора. Для нас важно то, что они не являются источниками собственной люминесценции.

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния света для чистого диоксида церия, полученные при использовании рамановского спектрометра в зеленом (532 nm) и красном (785 nm) излучении. В полном согласии с литературой [1], как в зеленом, так и в красном лазерах наблюдается совпадающая очень интенсивная линия вблизи 462 cm^{-1} .

Однако кроме известной очень интенсивной линии наблюдаются и другие моды. И если для спектра, полученного в зеленом лазере, приходится перестраивать

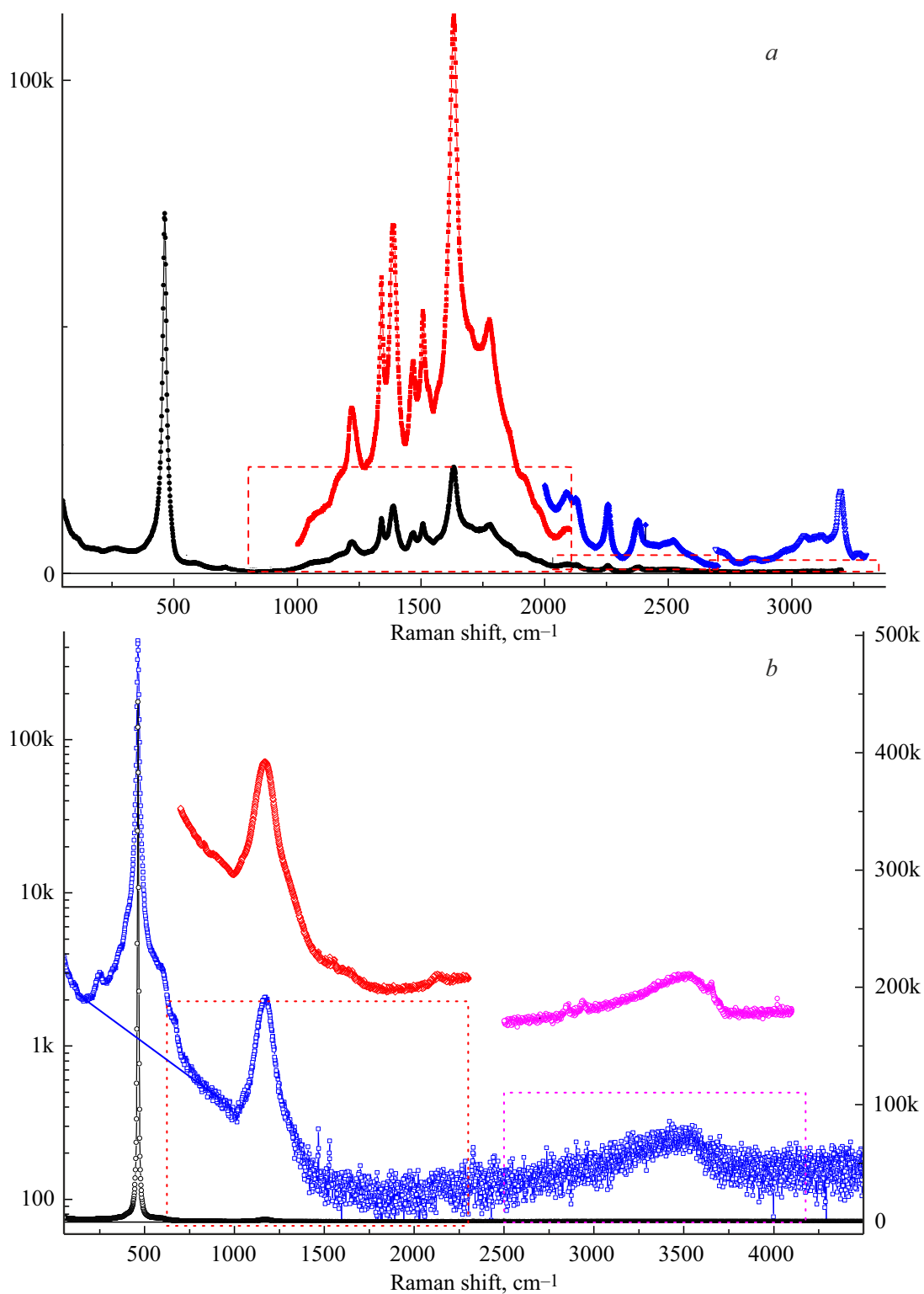


Рис. 2. Спектр недопированного диоксида церия, полученный с использованием *a*) красного (785 nm) и *b*) зеленого (532 nm) излучения. Черным цветом представлены линии в линейных координатах интенсивности. Цветными линиями представлены фрагменты спектра, снятые с увеличением.

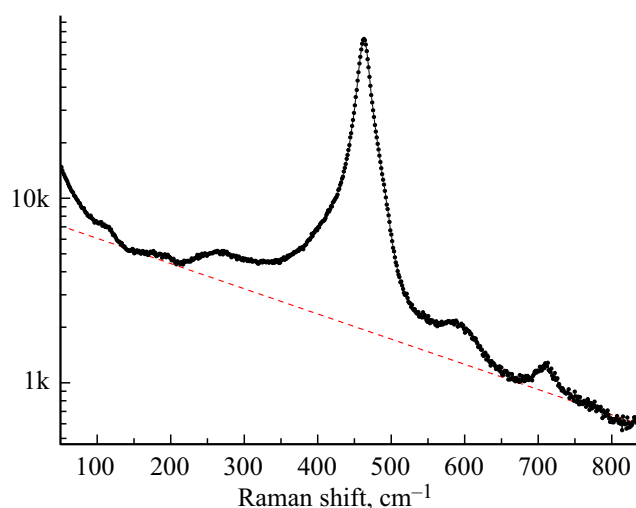


Рис. 3. Фрагмент спектра номинально чистого диоксида церия, полученного с использованием красного (рис. 2, *a*) лазера. Интенсивность построена в логарифмических координатах, что позволяет увидеть наличие слабых сопутствующих линий, так же как и асимметрию интенсивной.

график с интенсивностью линий в логарифмической оси (рис. 2, *b*), чтобы увидеть дополнительные линии, то для спектра, полученного в красном лазере (рис. 2, *a*), их наличие очевидно.

Эти дополнительные линии могут быть отнесены к искажению структуры [4,5], т.е. проявлению линий пирохлора, что характерно для допированного оксида со структурой флюорита, когда возникают не только примесные катионы, но и кислородные вакансии. Для выявления этих слабых линий приходится использовать логарифмические координаты (рис. 3).

С другой стороны, появление структурных линий для структуры пирохлора при волновых числах более тысячи обратных сантиметров ожидать не приходится. Причиной возникновения линий в области больших волновых чисел на рис. 2 корректно рассматривать фотолюминесценцию собственных дефектов, которыми являются кислородные вакансии, что уже рассматривалось ранее для аналогичных материалов [6–10].

В настоящей работе используется катион иттербия, который обладает собственной люминесценцией [11–15], что позволяет использовать его как „зонд“ внутри исследуемого оксида. Для разделения эффектов, обусловленных кислородными вакансиями, часть исследования выполнена на оксидах, допированных иттрием в аналогичных концентрациях. На рис. 4 представлено сравнение спектров диоксидов церия, допированных одним процентом иттрия (вверху) и иттербия (внизу). Четко проявляется триплет собственных линий катиона иттербия; однако отметим наличие и собственных линий оксида в этой области волновых чисел (рис. 4, *a*).

При повышении концентрации иттербия (рис. 5):

- для спектров, полученных в красном лазере, интенсивность линий люминесценции иттербия растет, и увеличивается их ширина (ср. рис. 2, *a* и 5, *a*);

- для спектров, полученных в зеленом лазере (ср. рис. 2, *b* и 5, *b*), увеличивается достоверность разделения рефлексов фотолюминесценции, хотя их интенсивность остается низкой;

- в области малых волновых чисел, т.е. структурных линий, все ярче становится отличие структуры от чистого флюорита, для которого характерна одна полоса вблизи 460 cm^{-1} .

Как обсуждалось в [2], идентификация рефлексов комбинационного рассеяния света как структурных для материалов с высокой концентрацией анионных вакансий затруднительна из-за существенной фотолюминесценции, обусловленной этими вакансиями. Решением является применение источников излучения с разной длиной волны: структурные линии не зависят от длины волны используемого излучения. Этот подход использован для выделения структурных линий, волновые числа которых в зависимости от концентрации иттербия представлены на рис. 6. Красными ромбиками представлена полоса структуры флюорита, волновые частоты для которой плавно понижаются с концентрацией иттербия. Даже

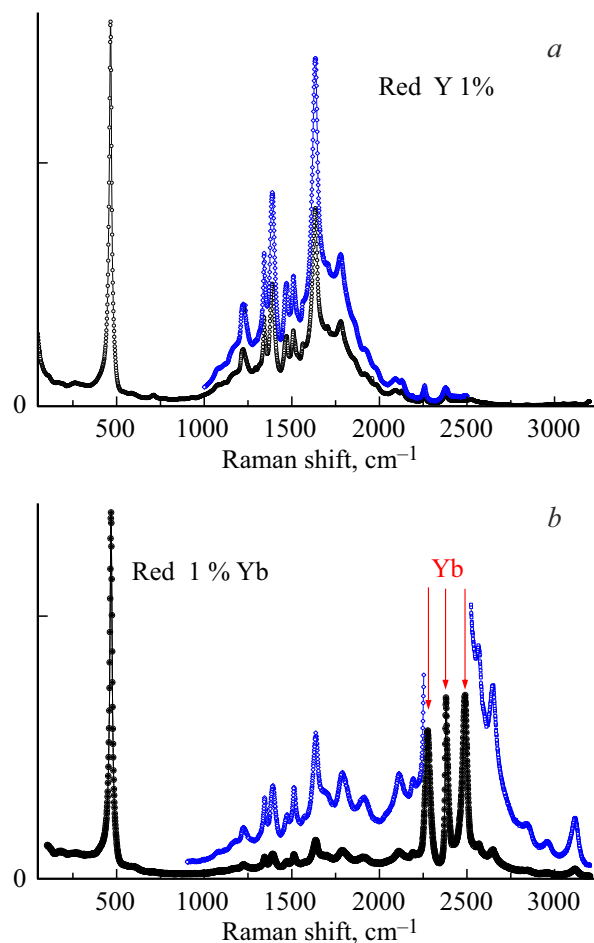


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света для диоксида церия, допированного 1 mol.% *a*) иттрия и *b*) иттербия, полученные с использованием красного (785 nm) излучения. Цветными линиями показаны результаты съемки с увеличенной экспозицией.

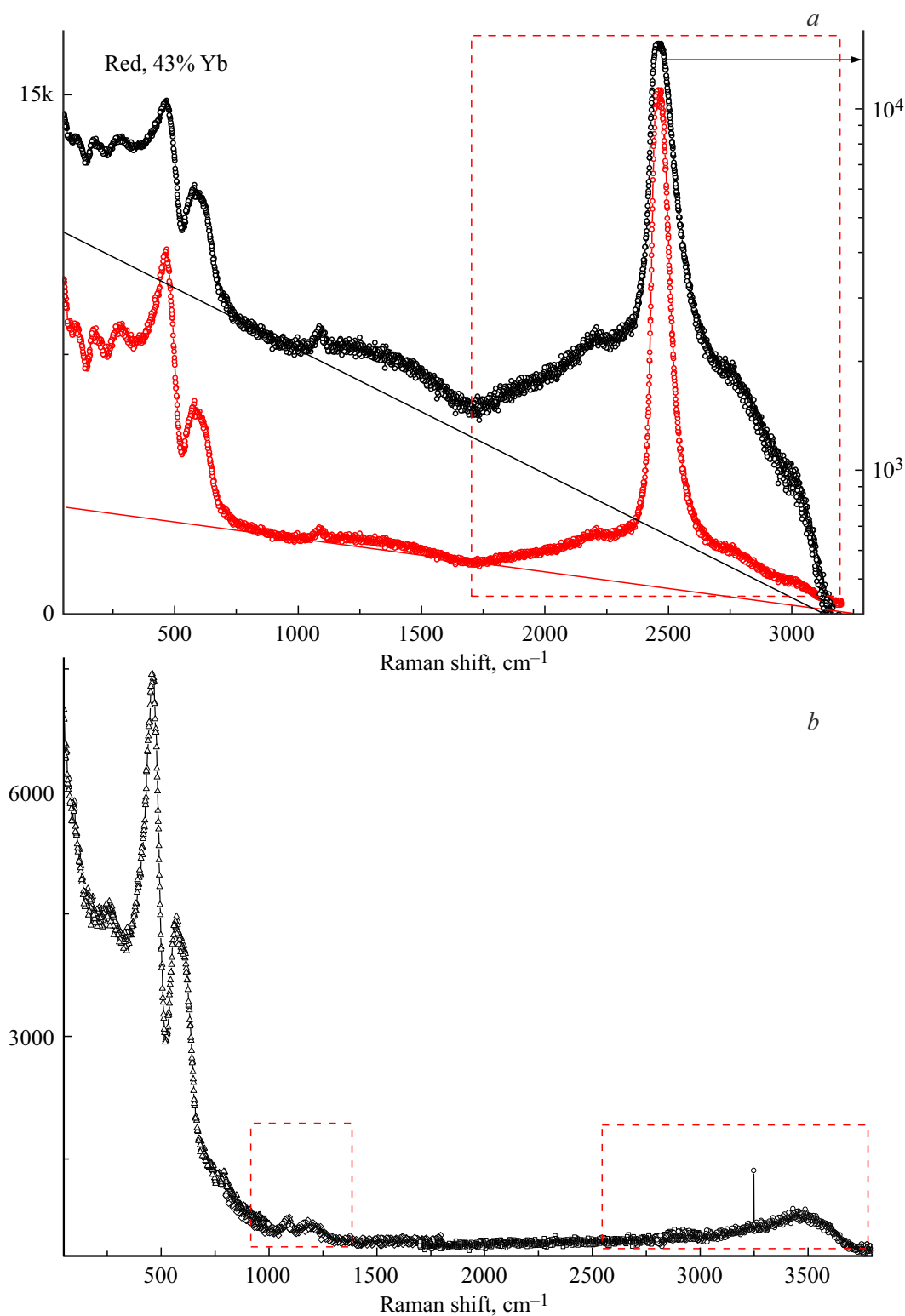


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света для диоксида церия, допированного 43.5 mol.% иттербия, полученные с использованием *a*) красного (785 nm) и *b*) зеленого (532 nm) излучения.

при малых концентрациях допанта наблюдаются слабые по интенсивности полосы вблизи 600 cm^{-1} (зеленые треугольники на рис. 6). Их интенсивность повышается с концентрацией допанта, и уже после 10 % иттербия

удается выделять три линии структуры пирохлора, как описывалось ранее [2].

На рис. 7 представлена концентрационная зависимость волновых чисел проявления люминесценции ка-

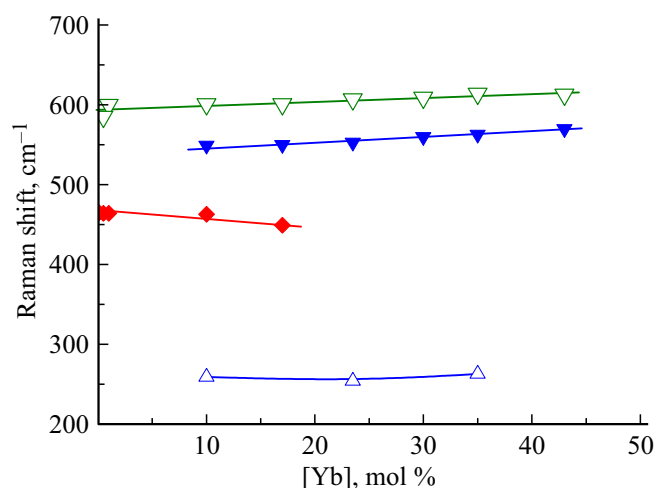


Рис. 6. Концентрационная зависимость линий спектра комбинационного рассеяния света, которые достоверно являются структурными.

тиона иттербия при облучении материала лазером с длиной волны 785 nm. Во всех случаях наблюдается триплет, только при малых концентрациях добавки частота средней линии составляет $2375(1) \text{ cm}^{-1}$ (рис. 7, *a*) и не зависит от концентрации, а в области концентрации допанта более 10 % (рис. 7, *b*) составляет величину $2440(2) \text{ cm}^{-1}$ и также не зависит концентрации допанта. Последняя величина хорошо согласуется для твердых растворов на основе диоксида циркония [9].

Представленное на рис. 7 поведение указывает на скачкообразное изменение свойств, по-видимому, в результате изменения локальной структуры. Это хорошо коррелирует с результатами рис. 6.

Два типа ГЦК-структуры, не различимые методами рентгеновской дифракции — это структуры типа флюорита и пирохлора, реализуются для данных материалов. Переход из структуры флюорита в структуру пирохлора можно описать как замещение четырехвалентного катиона на трехвалентный, что приводит к образованию дефекта замещения YbCe и компенсации заряда путем формирования кислородной вакансии (одна вакансия на два акта замещения). Пока трехвалентные катионы случайным образом распределены по узлам решетки флюорита, это, с точки зрения рентгеновской дифракции, просто твердый раствор. И только тогда, когда возникнет сверхструктура в положении этих дефектов, это станет „упорядоченным твердым раствором“ с дополнительными линиями дифракции. Доля допанта при этом должна достигнуть 50 % катионов.

С симметрией ближнего окружения, которая чувствительна к концентрации анионных вакансий, все сложнее. В самой структуре флюорита доля анионных вакансий не мала, а допирование создает все новые и новые вакансии. Предполагается, что при высоких температурах все кислородные вакансии делокализованы и подвижны. С одной стороны, энергию взаимодействия дефектов

оценивают в несколько десятых eV, что не мало; с другой стороны, комнатная температура, при которой регистрируются спектры комбинационного рассеяния света, не является высокой. Это означает, что кислородные вакансии образуют связанные состояния, приводящие к изменению локальной симметрии, которые мы и видим. В структуре пирохлора, где присутствуют катионы двух сортов, разрешенных рамановских структурных линий 7.

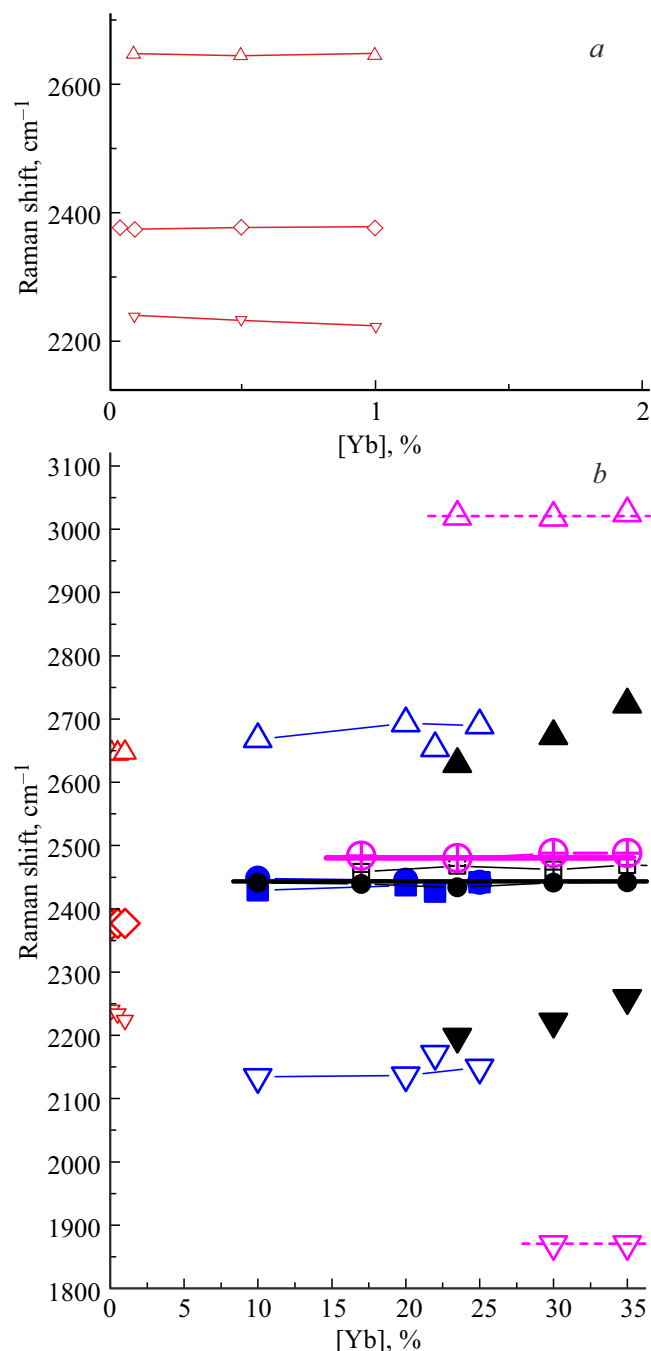


Рис. 7. Концентрационная зависимость волновых чисел проявления люминесценции катиона иттербия при облучении материала лазером с длиной волны 785 nm. Черные, закрашенные точки — литературные данные. Треугольными символами показаны сателлитные линии.

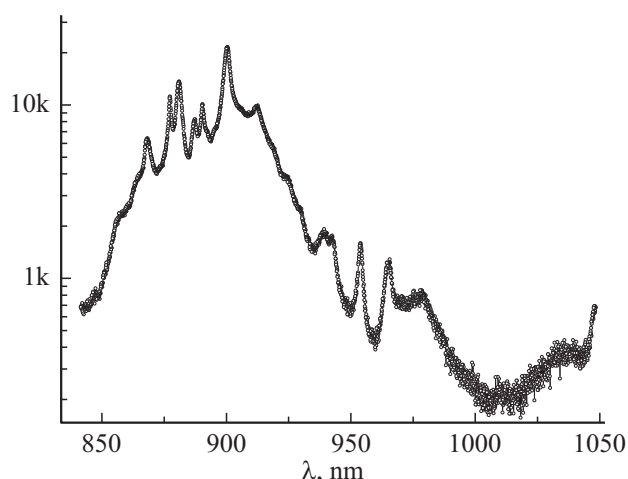


Рис. 8. Спектр фотолюминесценции неопированного диоксида церия из области $860\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, перестроенный в координатах от длины волны.

На рис. 6 мы видим одну из линий, характерных для структуры пирохлора, но в области очень малых концентраций допанта. Это позволяет утверждать, что полоса вблизи 600 см^{-1} обусловлена связанным состоянием кислородной вакансии и катиона церия.

Переход между структурами флюорита и пирохлора, даже в случае рассмотрения локальной симметрии, оказывается размытым (рис. 6): уменьшается интенсивность линии одной структуры и повышается интенсивность линий другой структуры. Можно говорить, что при 10 % допанта локальная структура уже является преимущественно пирохлором (рис. 6).

Неожиданно ярким маркером оказались линии фотолюминесценции катиона иттербия: частота основной линии для структуры флюорита при малых концентрациях добавки составляет $2375(1)\text{ см}^{-1}$, что соответствует положению катиона иттербия в матрице диоксида церия без контакта с другим катионом иттербия. Ближайшее расстояние между узлами — половина диагонали грани $\langle 110 \rangle$. Согласно таблице 1, эта величина близка к 0.38 нм .

По мере замещения в одной из 12 позиций катионов церия иттербием (8.3 % допанта) у каждого катиона иттербия есть еще хотя бы один катион иттербия по соседству на расстоянии 0.38 нм . Частота основной линии люминесценции катиона иттербия при этом составляет $2440(2)\text{ см}^{-1}$. Последняя величина аналогична таковой для твердых растворов на основе диоксида циркония (рис. 7, b).

Результаты рис. 7, b позволяют ожидать, что при заполнении двух соседних позиций (около 16 % допанта) центральная линия триплета еще немного смещается в сторону высоких волновых чисел, однако боковые линии триплета разбегаются существенно больше (рис. 7, b, кривые лилового цвета); эта часть вопроса требует отдельного детального изучения.

На рис. 8 представлен спектр фотолюминесценции неопированного диоксида церия, перестроенный в координатах от длины волны. Очевидно, что эта фотолюминесценция обусловлена кислородными вакансиями. Подробному обсуждению особенностей этой фотолюминесценции будет посвящено отдельное сообщение.

4. Заключение

Термолизом формиатных прекурсорных комплексов на воздухе получен ряд твердых растворов $\text{Ce}(\text{Yb})\text{O}_2$, а для избранных составов и $\text{Ce}(\text{Y})\text{O}_2$. Все образцы характеризуются ГЦК-структурой (Fm-3m), типа флюорита.

Исследования методом спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света при использовании двух различных источников (785 и 532 нм) позволило выделить структурные линии и линии фотолюминесценции, т.к. структурные линии не зависят от длины волны использованного излучения. Фотолюминесценция наблюдается как от катиона иттербия, так и от собственных дефектов решетки оксида — анионных вакансий.

Прослежено изменение локальной структуры от флюорита к пирохлору, оно происходит в районе 9 % допирующего катиона и проявляется не только в изменении набора структурных линий, но и в изменении частоты проявления люминесценции катиона иттербия: $2375(1)\text{ см}^{-1}$ для структуры флюорита при малых концентрациях добавки и $2440(2)\text{ см}^{-1}$ для структуры пирохлора. Последняя величина хорошо согласуется для твердых растворов на основе диоксида циркония, также имеющих структуру пирохлора.

Благодарности

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. В работе принимала участие М.А. Шихалеева, которая на момент выполнения работы была сотрудником ИВТЭ УрО РАН. Авторы признательны к.х.н. Т.В. Ярославцевой, бывшей на момент проведения исследования сотрудницей ИХТТ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.G. Keramidass, W.B. White. J. Chem. Phys. **59**, 3, 1561 (1973).
- [2] С.Н. Шкерин, Е.С. Ульянова, Э.Г. Вовкотруб. Неорг. материалы **57**, 11, 1213 (2021). [S.N. Shkerin, E.S. Ul'yanova, E.G. Vovkotrub. Inorg. Mater. **57**, 11, 1145 (2021).]
- [3] С.Н. Шкерин, А.Н. Мещерских, Т.В. Ярославцева, Р.К. Абдурахимова. ФТТ **64**, 12, 1985 (2022). [S.N. Shkerin, A.N. Meshcherskikh, T.V. Yaroslavl'tseva, R.K. Abdurakhimova. Phys. Solid State **64**, 12, 1951 (2022).]

- [4] A.C. Cabral, L.S. Cavalcante, R.C. Deus, E. Longo, A.Z. Simões, F. Moura. *Ceram. Int.* **40**, 3, 4445 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.117>
- [5] С.Н. Шкерин, Р.К. Абдурахимова, П.Н. Мушников. Неорг. материалы **61**, 9–10, 582 (2025).
DOI: 10.7868/S3034558825050063
- [6] N.G. Petrik, D.P. Taylor, T.M. Orlando. *J. Appl. Phys.* **85**, 9, 6770 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.370192>
- [7] W.S.C. de Sousa, D.M.A. Melo, J.E.C. da Silva, R.S. Nasar, M.C. Nasar, J.A. Varela. *Cerâmica* **53**, 99 (2007).
<https://doi.org/10.1590/S0366-69132007000100015>
- [8] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski. *J. Luminescence* **131**, 10, 2058 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.018>
- [9] С.Н. Шкерин, Е.С. Ульянова, Э.Г. Вовкотруб. ФТТ **64**, 4, 467 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52187.252>
[S.N. Shkerin, E.S. Ulyanova, E.G. Vovkotrub. *Phys. Solid State* **64**, 4, 463 (2022).]
- [10] С.Н. Шкерин, А.В. Павлович, Р.К. Абдурахимова, Т.В. Ярославцева, Е.С. Ульянова. ФТТ **66**, 3, 413 (2024).
- [11] Ю.К. Воронько, Б.И. Денкер, В.В. Осико. ФТТ **13**, 8, 2193 (1971).
- [12] T. Kallel, M.A. Hassairi, M. Dammak, A. Lyberis, P. Gredin, M. Mortier. *J. Alloys Compd.* **584**, 261 (2014).
- [13] W. Tang, Y. Wang, C.-L. Jia. ФТТ **63**, 1, 110 (2021).
- [14] Z. Li, S. Zhang, Q. Xu, D. He, Y. Lv, X. Lin, C. Wang, Y. Jin, Y. Hu. *J. Alloys Compd.* **766**, 663 (2018).
- [15] R. Khabibrakhmanov, A. Shurukhina, A.V. Rudakova, D. Barinov, V. Ryabchuk, A.V. Emeline, G.V. Kataeva, N. Serpone. *Chem. Phys. Lett.* **742**, 1, 137136 (2020).

Редактор Е.В. Толстякова