

06:09

## Формирование структурных дефектов в наночастицах $\text{CeO}_2$ при лазерной абляции

© М.А. Пугачевский<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, Хабаровск<sup>2</sup> Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск

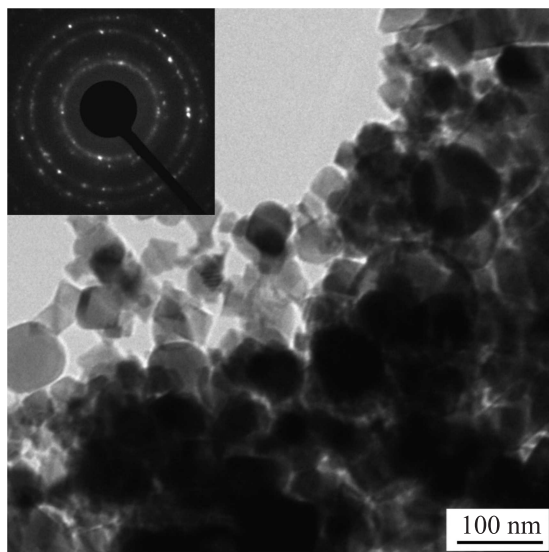
E-mail: pmaximal@mail.ru

*Поступило в Редакцию 10 апреля 2017 г.*

Методом лазерной абляции получены наночастицы диоксида церия. С помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследуется структура аблированных наночастиц. По данным спектроскопии характеристических потерь энергии электронов определен полуколичественный элементный состав. На основе анализа спектральных данных до и после термического отжига частиц делается вывод о значительной концентрации кислородных вакансий в структуре аблированных наночастиц  $\text{CeO}_2$ .

DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44867.16821

Фотоактивные системы на основе оксида церия по-прежнему представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1,2]. При ультрафиолетовом облучении  $\text{CeO}_2$  проявляет высокую химическую активность, что позволяет использовать его в различных областях: в качестве катализаторов реакций [3,4], активного компонента топливных элементов [5–7], очистителя органических загрязнений [8,9] и др. Известно, что активность наночастиц  $\text{CeO}_2$  по сравнению с объемным материалом значительно выше, что связано с увеличением площади активной поверхности. В предыдущих работах [10–14] было показано, что наночастицы оксидов переходных металлов можно получать методом лазерной абляции. Преимуществом данного метода является возможность получения аблированных наночастиц с поверхностными структурными дефектами типа кислородных вакансий, в результате чего их фотокаталитическая активность может

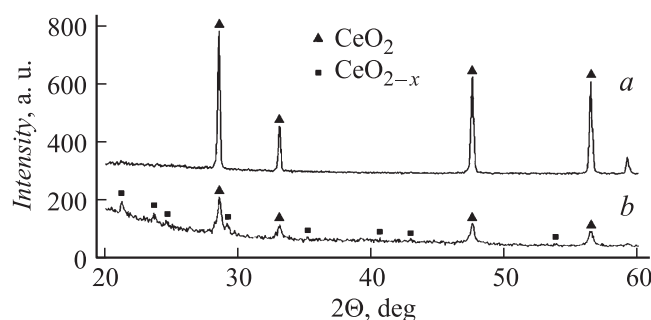


**Рис. 1.** ПЭМ-изображение наночастиц  $\text{CeO}_2$ , полученных методом лазерной абляции при интенсивности ЛИ  $10^9 \text{ W/m}^2$ .

увеличиваться [15]. Целью данной работы является выявление кислородных дефектов в структуре наночастиц  $\text{CeO}_2$ , полученных методом лазерной абляции.

Абляцию диоксида церия осуществляли твердотельным импульсным  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ -лазером КВАНТ-15. Интенсивность лазерного излучения (ЛИ) варьировалась в диапазоне  $10^9$ – $10^{10} \text{ W/m}^2$ , длительность импульсов 4 ns, частота следования от 1 до 25 Hz. В качестве мишени для лазерной абляции был использован сплавленный химически чистый порошок  $\text{CeO}_2$ .

Воздействие импульсного лазерного излучения приводило к абляции диоксида церия, в процессе которой аблированные частицы осаждались на подложки различного типа (монокристаллический кремний, сапфир, стекло, кристалл  $\text{NaCl}$ ), расположенные на расстоянии 10 mm от мишени. Структура и фазовый состав наночастиц  $\text{CeO}_2$  изучались в просвечивающем электронном микроскопе ZEISS Libra-120 (ускоряющее напряжение 120 kV), оснащенном HAADF-детектором и энер-



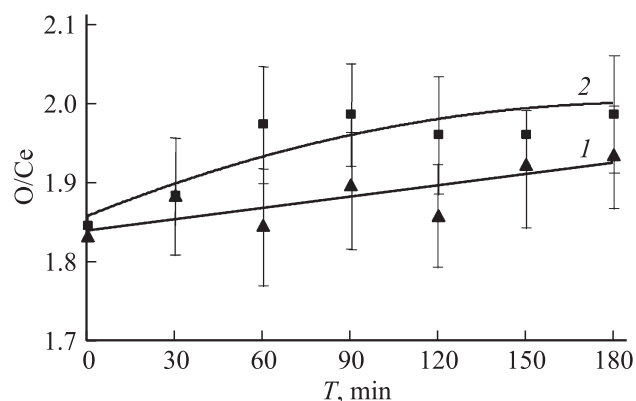
**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы: *a* — исходный материал мишени для лазерной абляции  $\text{CeO}_2$ ; *b* — слой наночастиц  $\text{CeO}_2$ , аблированных при интенсивности ЛИ  $10^{10} \text{ W/m}^2$ .

гетическим  $\Omega$ -фильтром. Идентифицирование дифракционных картин осуществлялось по данным картотеки ASTM. Препарирование объектов для просвечивающей микроскопии производилось путем напыления аблированных частиц на кристаллы NaCl, с последующим растворением в воде и осаждением частиц на медные сеточки. Фазовый анализ также проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Морфология и размеры частиц  $\text{CeO}_2$  изучались на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima.

Температурную обработку аблированных частиц  $\text{CeO}_2$  производили на воздухе в печи ШОЛ-0.2/1250 в диапазоне температур от 400 до  $1200^\circ\text{C}$ . Время отжига составляло 3 h, что, как показано в работах [14,16], достаточно для отжига структурных дефектов.

Исследования просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что диоксид церия распыляется в форме ограниченных наночастиц размером от 10 до 200 nm. На рис. 1 представлено ПЭМ-изображение наночастиц  $\text{CeO}_2$ , аблированных при интенсивности ЛИ  $10^9 \text{ W/m}^2$ . Средний размер данных частиц, определенный согласно гранулометрическому анализу, составляет 80 nm. Как показали исследования гранулометрии, с повышением интенсивности ЛИ до  $10^{10} \text{ W/m}^2$  их средний размер уменьшается до 40 nm.

На вставке к рис. 1 представлена электронограмма в виде дифракционных колец, что является проявлением нанокристалличности веще-



**Рис. 3.** Полуколичественный анализ соотношения элементов O и Ce в аблированных наночастицах CeO<sub>2</sub> в зависимости от времени отжига в печи при температуре: 1 — 400°C, 2 — 800°C. Сплошная линия — аппроксимирующая кривая.

ства. Межплоскостные расстояния дифракционных колец соответствуют кубической структуре CeO<sub>2</sub>: 3.10 Å (111), 2.68 Å (200), 1.89 Å (220), 1.61 Å (311), 1.53 Å (222), 1.24 Å (331), 1.20 Å (420), 1.1 Å (422). Кроме того, размытие колец и появление насыщенного фона свидетельствуют также о большой дефектности кристаллической структуры.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают данные электронной микроскопии (рис. 2). Так, на дифрактограммах как от исходной мишени CeO<sub>2</sub> для лазерной абляции, так и в слое аблированных наночастиц наблюдаются дифракционные пики, соответствующие кубической сингонии: 3.11 Å (111), 2.69 Å (200), 1.89 Å (220), 1.62 Å (311), 1.55 Å (222), 1.25 Å (331). Но при этом в аблированных наночастицах выявляются также фазы CeO<sub>2-x</sub> с дифракционными пиками: 4.19, 4.14, 3.77, 3.6, 3.06, 2.72, 2.21, 2.11, 1.70 Å. Данные фазы представляют собой производные от CeO<sub>2</sub>, сильно обогащенные кислородными вакансиями [17]. Наноразмерный эффект также приводит к уширению дифракционных пиков и снижению их интенсивностей.

Наличие кислородных вакансий в аблированных наночастицах CeO<sub>2</sub> подтверждается также полуколичественным анализом спектров характеристических потерь энергии электронами, определенными с помо-

щью просвечивающего электронного микроскопа. Как известно [18,19], амплитудные значения пиков связаны количественно с концентрацией элементов в образце, а следовательно, по отношению амплитудных значений пиков O/Se можно судить о соотношении элементов в образце. Для этого полученные значения нормируются по эталонным образцам  $\text{CeO}_2$  со стехиометрией 1:2, в качестве которого в нашем случае был взят образец мишени для лазерной абляции. На рис. 3 представлена зависимость стехиометрического состава наночастиц  $\text{CeO}_2$ , аблированных при интенсивности ЛИ  $10^{10} \text{ W/m}^2$ , от времени отжига в печи при температуре 400 и 800°C.

Результаты исследований показали, что наночастицы  $\text{CeO}_2$ , аблированные при интенсивности ЛИ  $10^{10} \text{ W/m}^2$ , обладают подстехиометрическим составом 1:1.83. Пониженная стехиометрия свидетельствует о большом количестве кислородных вакансий в аблированных наночастицах. Термическая обработка в печи приводит к частичному отжигу дефектов и совершенствованию структуры аблированных наночастиц. С увеличением времени отжига отношение элементов O/Se увеличивается, достигая значений при 400°C — 1:1.93, а при 800°C — 1:2.02.

Можно отметить, что кислородные вакансии помимо повышения фотокаталитической активности наночастиц должны обеспечивать также их стабилизацию. Данные дефекты приводят к возникновению термоупругих напряжений в поверхностных атомарных слоях наночастиц, которые могут обуславливать энергетический барьер для их размерных и морфологических изменений [16].

## Список литературы

- [1] *Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. N 10. P. 5987–6041.
- [2] *Sun C., Li H., Chen L.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8475–8505.
- [3] *Ta N., Liu J., Shen W.* // *Chin. J. Catalys.* 2013. V. 34. P. 838–850.
- [4] *Lee W. H., Shen P.* // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 166. P. 197–202.
- [5] *Gorte R J., Vohs J.M.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 14. P. 236–244.
- [6] *Adijanto L., Sampath A., Yu A.S. et al.* // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 1801–1809.
- [7] *Zhu B., Mat M.D.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2006. V. 1. P. 383–402.
- [8] *Saqer S.M., Kondarides D.I., Verykios X.E.* // *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 517–527.

- [9] *Kim K.-H., Ihm S.-K.* // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 186. P. 16–34.
- [10] *Пугачевский М.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П.* // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. В. 2. С. 98–102.
- [11] *Пугачевский М.А., Панфилов В.И.* // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 6. С. 631–634.
- [12] *Pugachevskii M.A., Panfilov V.I.* // *Solid State Phenom.* 2016. V. 245. P. 200–203.
- [13] *Pugachevskii M.A.* // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2014. V. 6. P. 519–523.
- [14] *Пугачевский М.А., Панфилов В.И.* // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2014. Т. 81. № 4. С. 585–588.
- [15] *Пугачевский М.А.* // *Российские нанотехнологии.* 2013. Т. 8. № 7-8. С. 18–21.
- [16] *Пугачевский М.А.* // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. В. 7. С. 56–63.
- [17] *Li Y.X., Zhou X.Zh., Wang Y., You X.Z.* // *Mater. Lett.* 2003. V. 58. P. 245–249.
- [18] *Bertoni G., Verbeeck J.* // *Ultramicroscopy.* 2008. V. 108. N 8. P. 782–790.
- [19] *Verbeeck J., Aert S.V., Bertoni G.* // *Ultramicroscopy.* 2006. V. 106. N 11-12. P. 976–980.