



Уральский
федеральный
университет

Характеризация наночастиц Gd_2O_3 методами XRD, СЭМ, оптической и КРС-спектроскопии

Кузнецова Юлия Алексеевна,
аспирант,
Физико-технологический институт, УрФУ

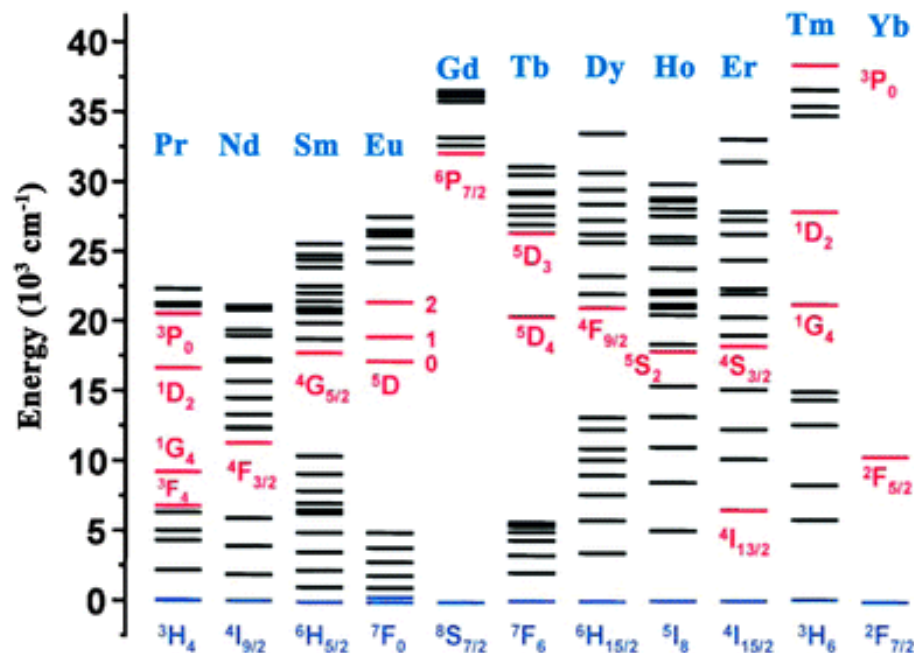
Актуальность

Наночастицы $Gd_2O_3:RE$ представляют интерес в качестве функциональных материалов для устройств преобразования, передачи и хранения информации (лазеры, светодиоды, дисплеи, фотосенсоры, УФ-ИК конвертеры, солнечные ячейки).

Gd_2O_3 как материал основной решетки

- Прозрачность в видимой области спектра ($E_g = 5.6$ eV).
- Низкая энергия фононов (≈ 600 см⁻¹).
- Низкий коэффициент отражения.
- Хорошая химическая стойкость и термическая стабильность.
- Возможность легирования ионами RE^{3+} в широком диапазоне концентраций.

Ионы RE^{3+} как оптически активные центры



Цель исследований и методические подходы

Цель: Получение информации о дефектной структуре, электронных состояниях и колебательных характеристик в системах на основе наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{RE}$.

Методические подходы:

- Рентгеновская дифракция (структурно-фазовый анализ)
- Сканирующая электронная микроскопия (морфология)
- КРС-спектроскопия (колебательные свойства)
- Оптическая спектроскопия (энергетическая структура и электронные состояния)

Рентгеновская дифракция

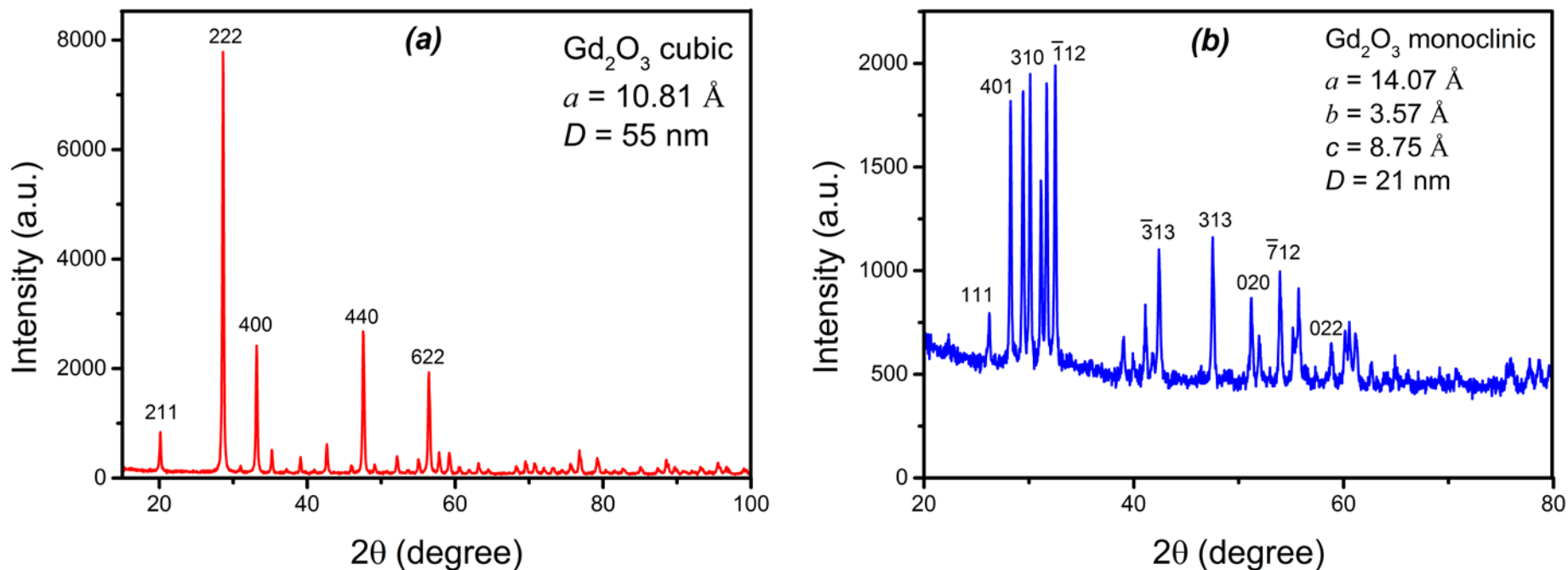


Figure 1. Рентгенограммы наночастиц Gd_2O_3 с кубической (a) и моноклинной (b) кристаллическими структурами. Положения рефлексов идентифицированы с помощью стандартных карт JSPDS no. 12-0797 и JSPDS no. 43-1015. Для обеих фаз определены параметры элементарных ячеек (a , b , c) и средний размер кристаллитов (D).

Дифрактометр: XPert Pro MPD, Cu K α излучение

ПО: XPert High-Score Plus™

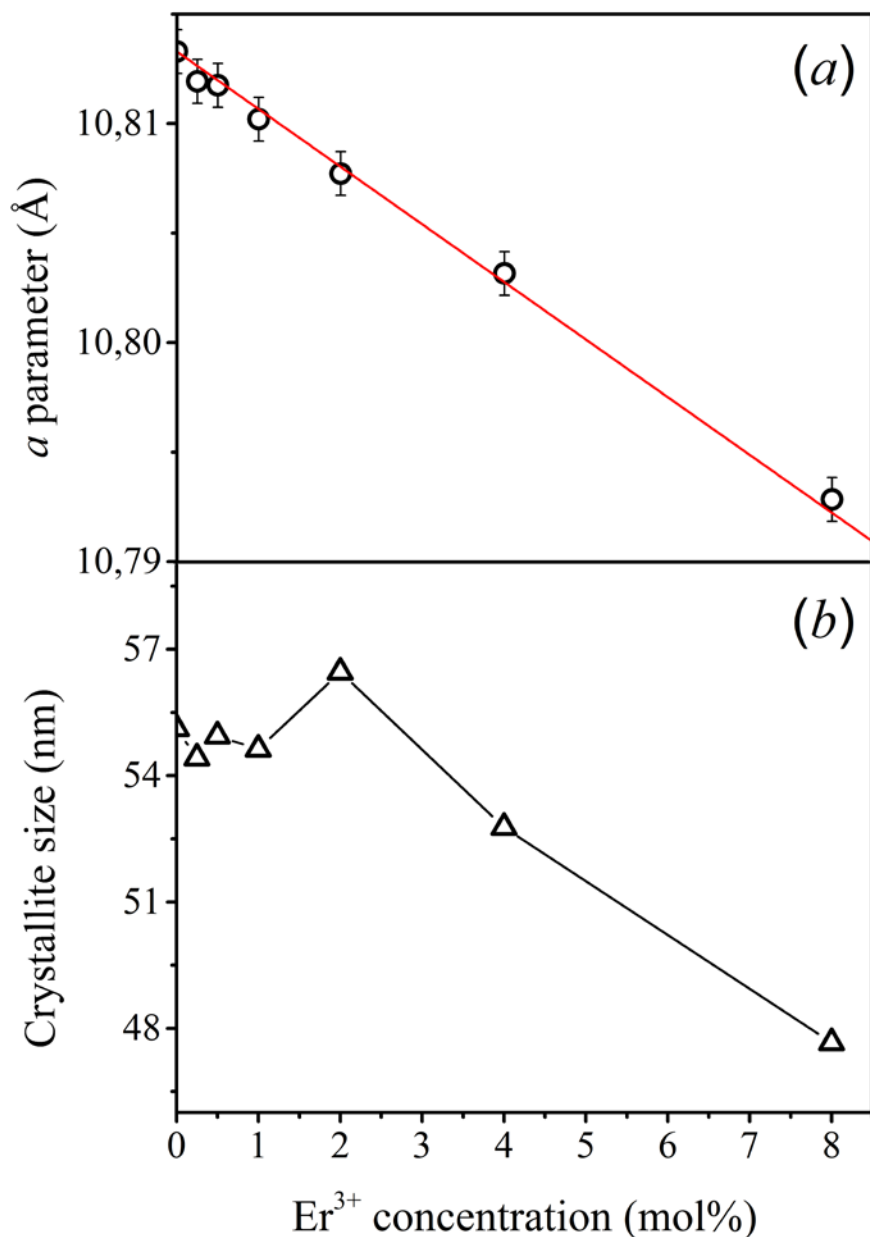


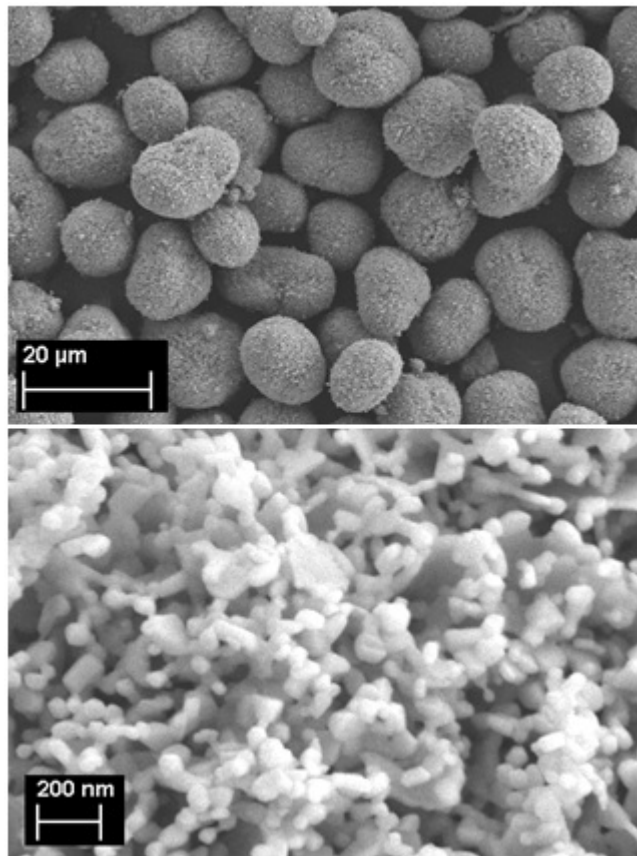
Figure 2. Параметр элементарной ячейки кубической кристаллической структуры (a) и средний размер кристаллитов (b) наночастиц $Gd_2O_3:Er$ в зависимости от концентрации иона-активатора Er^{3+} . Красная линия соответствует идеальному закону Вегарда для системы $Gd_{2-x}Er_xO_3$.

$$a = a_{Gd_2O_3} \cdot (1 - X) + a_{Er_2O_3} \cdot X$$

Соответствие значений параметра a идеальному закону Вегарда указывает на то, что ионы Er^{3+} входят в решетку Gd_2O_3 .

Сканирующая электронная микроскопия

(a)



(b)

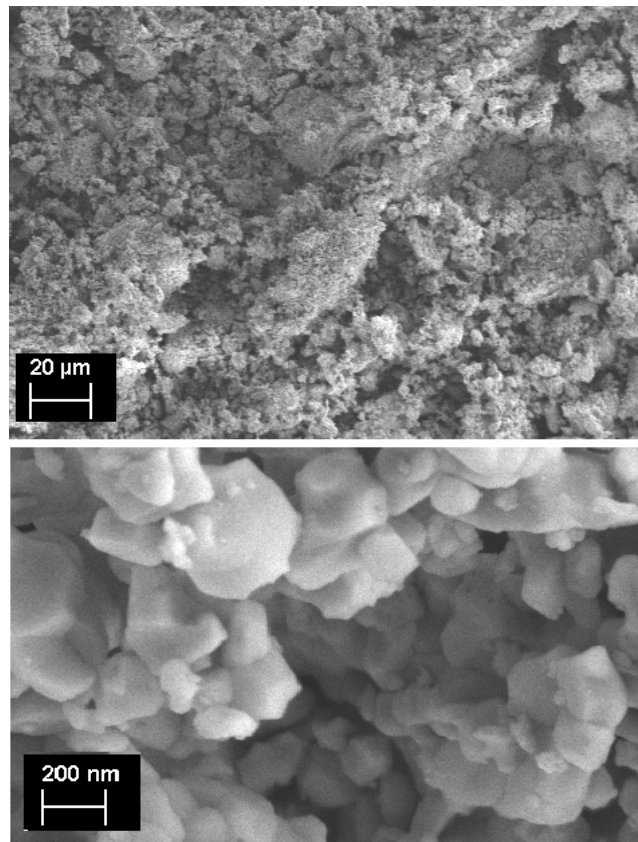


Figure 3. СЭМ-изображения наночастиц Gd_2O_3 с кубической (a) и моноклинной (b) кристаллическими модификациями.

Оптическая спектроскопия

Energy transfer

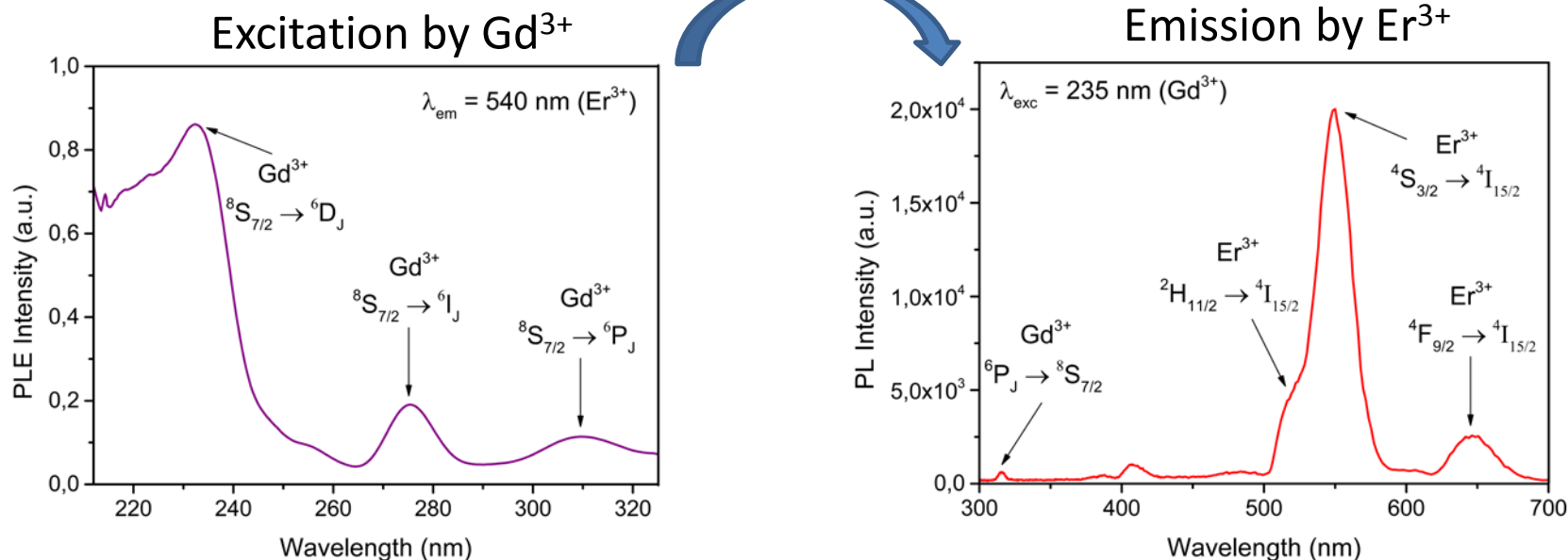


Figure 4. Спектры возбуждения и люминесценции наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$. Свечение ионов Er^{3+} реализуется при непрямом возбуждении через «дефектные» ионы Gd^{3+} .

Er, mol%	$\eta_{\text{Gd-Er}}$, %
0.5	25
1	41
2	50
4	59
8	76

Table 1. Эффективность передачи энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ в зависимости от концентрации ионов-акцепторов Er^{3+} .

Оптическая спектроскопия

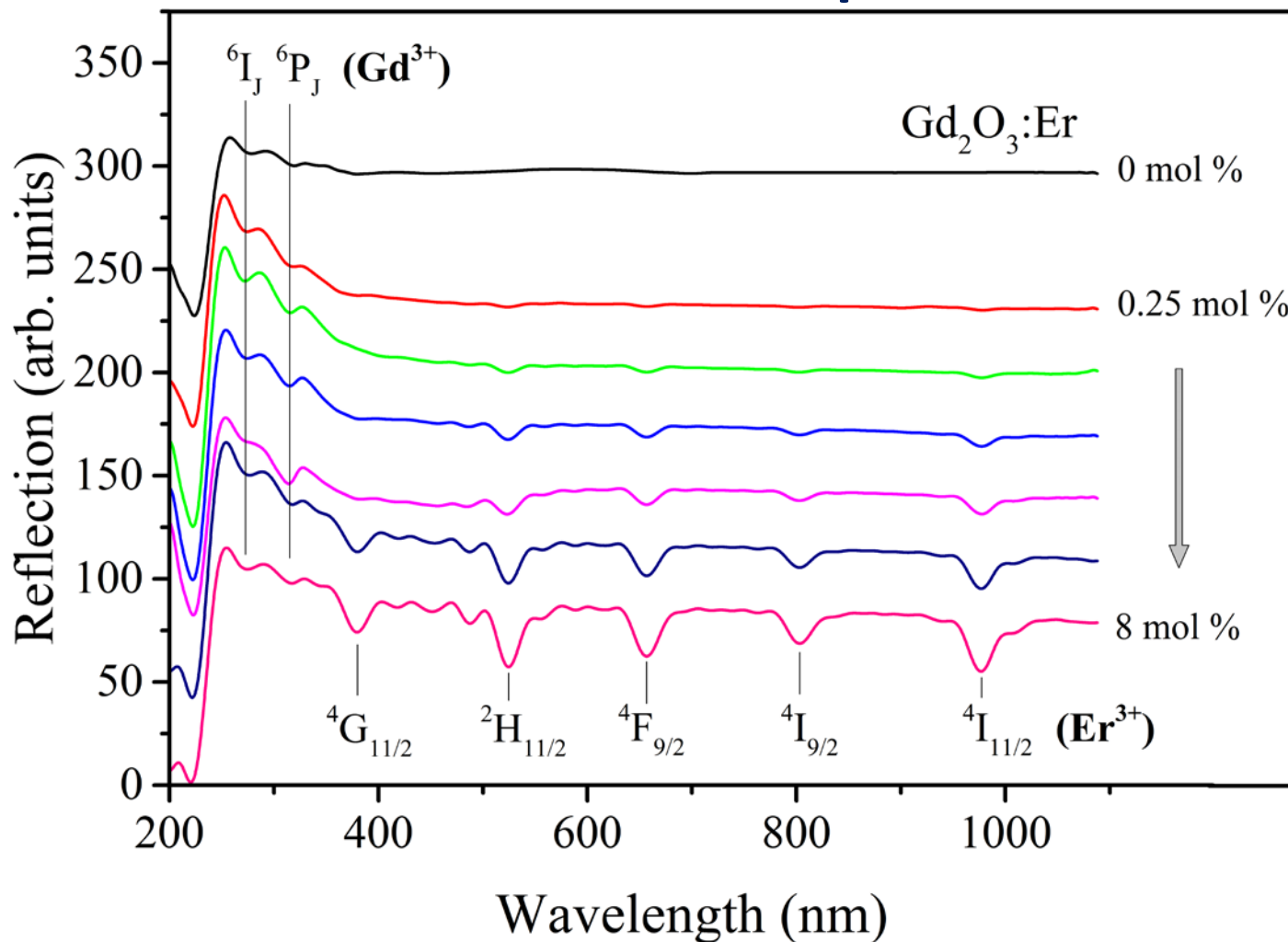


Figure 5. Спектры отражения наночастиц номинально чистого Gd_2O_3 и активированного $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ (0.25-8.00 mol%). Полосы оптического поглощения соответствуют электронным переходам в ионах Gd^{3+} и ионах Er^{3+} .

Оптическая спектроскопия

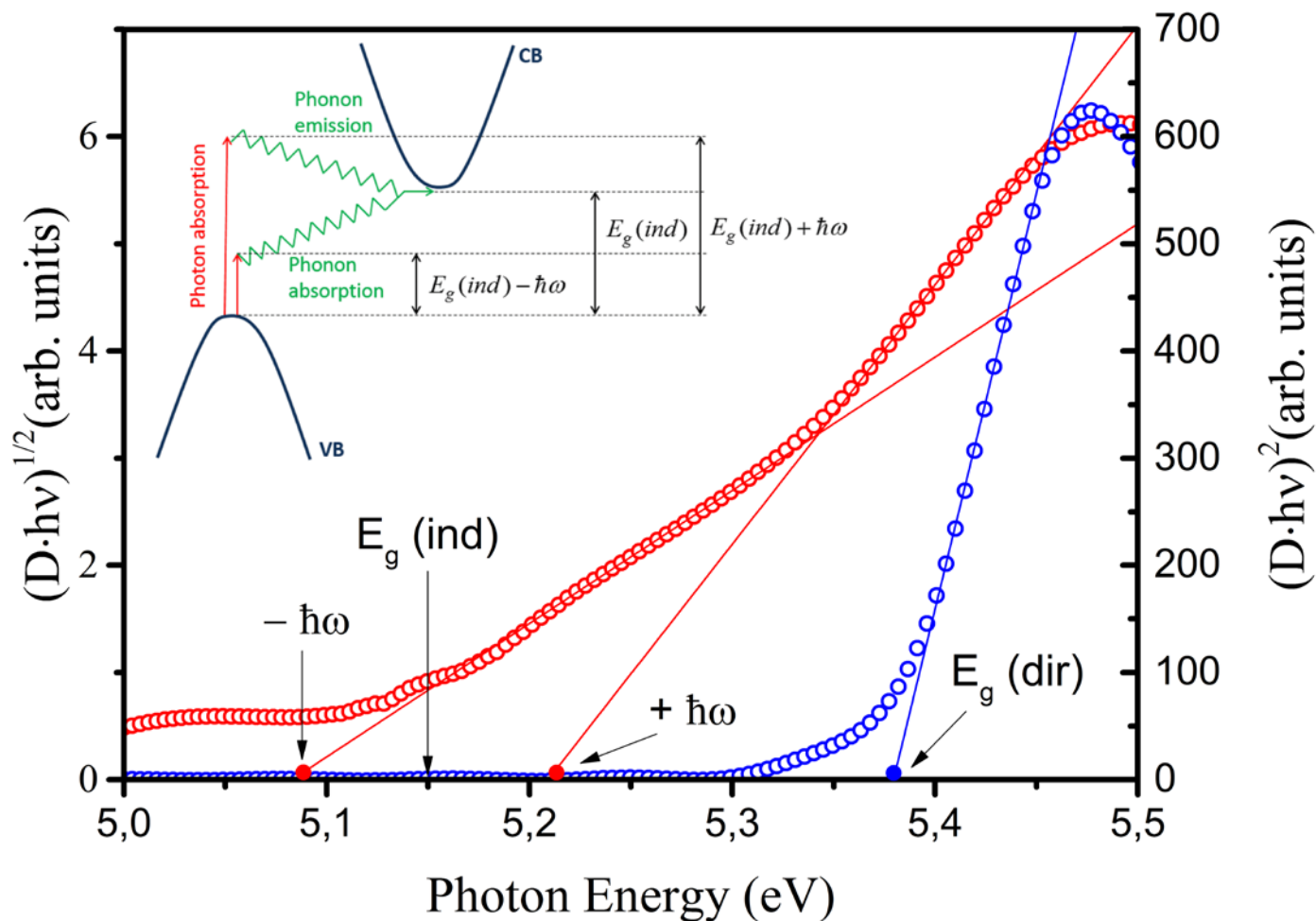


Figure 6. Спектры оптического поглощения наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ (1 mol%) в координатах для прямых (правая шкала) и непрямых (левая шкала) межзонных переходов.

Оптическая спектроскопия

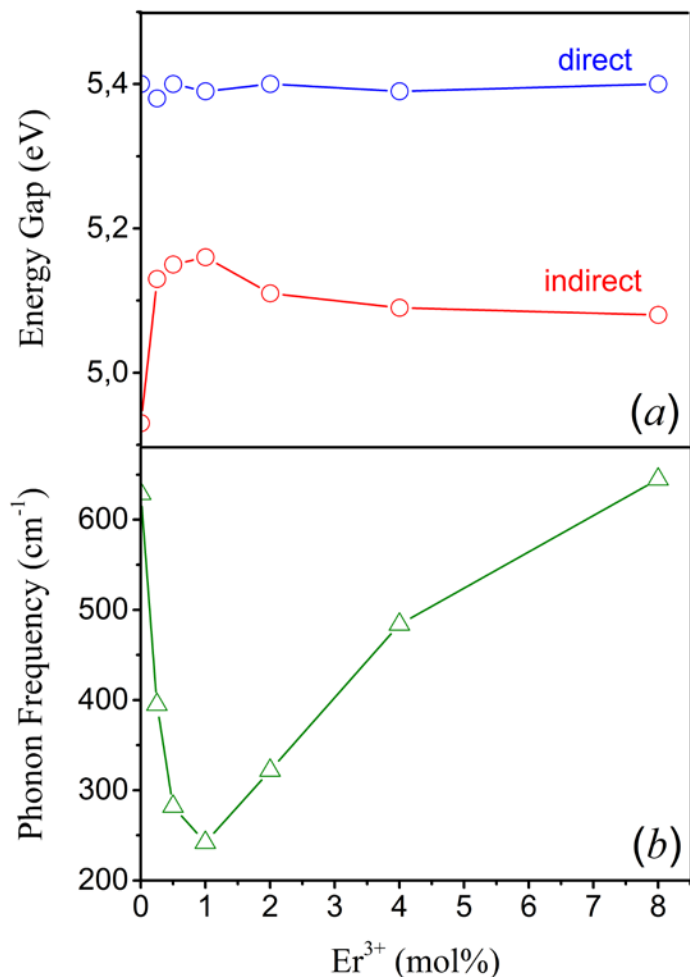


Figure 7. Зависимости величин энергетической щели для прямых (direct) и непрямых (indirect) межзонных переходов (a) и энергии фононов (b) от концентрации ионов Er^{3+} в наночастицах Gd_2O_3 .

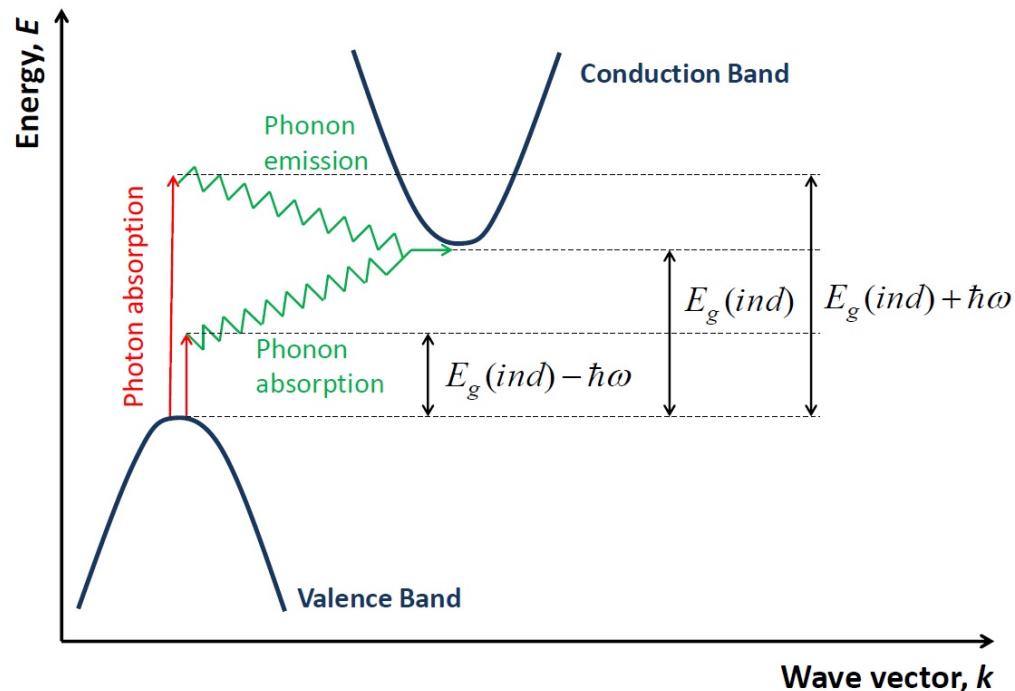


Figure 8. Непрямые межзонные переходы с поглощением и испускание фононов.

Результаты получены путем анализа спектров отражения наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$. Спектрометр: Perkin Elmer Lambda 35.

Комбинационное рассеяние света

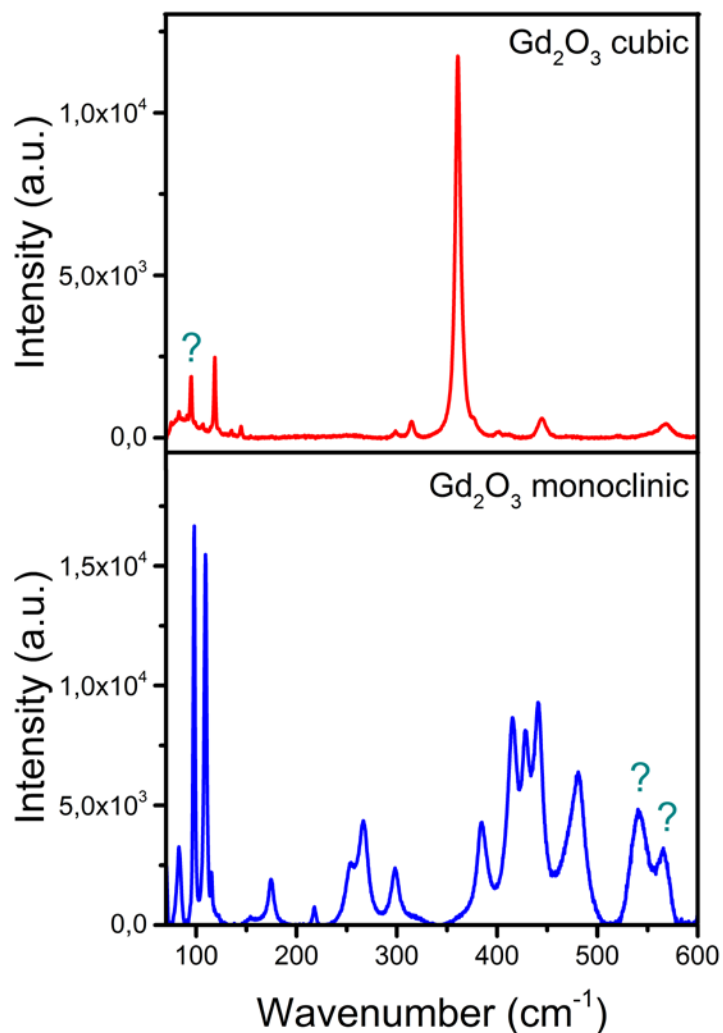


Figure 9. Спектры КРС наночастиц Gd_2O_3 с кубической и моноклинной кристаллическими модификациями.

Table 2. Частоты колебаний и их соответствие типам симметрии в спектрах КРС наночастиц Gd_2O_3 .

Кристаллическая структура	Частота, cm^{-1}	Тип симметрии колебания
Cubic	95	Unknown
	118	F_g
	144, 360, 444, 568	$F_g + A_g$
	315	$F_g + E_g$
Monoclinic	84, 109, 153, 174, 217, 254, 266, 441, 480	A_g
	98, 115, 298, 384, 415, 428	B_g
	540, 565	Unknown

Спектрометр: LabRam HR Evolution Horiba, возбуждение He-Ne лазером 632.8 нм, решетка 1800 штр/мм, спектральное разрешение порядка 1 cm^{-1} .

Основные выводы

- 1) В наночастицах $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ обнаружены оптически активные «дефектные» ионы Gd^{3+} , выступающие в роли доноров энергии возбуждения к люминесцирующим центрам Er^{3+} .
- 2) При введении малых добавок Er^{3+} в решетку Gd_2O_3 установлен эффект «размягчения» фононной моды, ответственной за не прямые межзонные переходы. Величина «размягчения» на несколько порядков превышает литературные данные для аналогичных объектов. Природа эффекта в настоящее время до конца не ясна.
- 3) В спектрах КРС наночастиц Gd_2O_3 с различными модификациями (кубической и моноклинной) обнаружены полосы, которые не могут быть приписаны каким-либо известным типам колебаний.

В рамках дальнейших исследований сформулирована задача: выявление локализованных, дефектных колебаний в наночастицах Gd_2O_3 методом спектроскопии КРС.