

УДК 538.971

PACS 82.80.Pv; 81.05.Kf

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.92-97

А. Попович<sup>1</sup>, Н. Попович<sup>1</sup>, В. Кохан<sup>1</sup>, Н. Цуд<sup>2</sup>, З. Гажова<sup>3</sup>, В. Матолін<sup>2</sup>, В. Різак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна

<sup>2</sup> Карлов університет у Празі, В Голешовічках, 2, 18000 Прага 8, Чеська Республіка

<sup>3</sup> Інститут експериментальної фізики Словацької академії наук, Ватсонова, 47, 04001 Кошіце, Словаччина

e-mail: [moshenec1972@ukr.net](mailto:moshenec1972@ukr.net)

## ВПЛИВ ДОМІШОК Te ТА Se НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНІ ОКСИДУ ЦЕРІЮ

Одержано об'ємні зразки оксиду церію з домішками телуру та селену  $\text{CeO}_2+\text{Te}$  та  $\text{CeO}_2+\text{Se}$  при різних температурах синтезу. Досліджено структуру одержаних зразків методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. (РФС).

**Ключові слова:** оксид церію, халькогеніди, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, хімічні сполуки

### ВСТУП

Аналіз наукових публікацій за останні роки вказує на те, що пошук нових матеріалів та технологій для застосування у фотоніці, мікро- та наноелектроніці є надзвичайно актуальним завданням сучасних дослідників. Церій та його оксиди знайшли широке застосування в сучасній науці, техніці та промисловості. Одночасно відомо, що ці матеріали є надзвичайно перспективними для застосування в якості потужного каталізатора, у паливних елементах, в якості джерел видимого випромінювання та в медицині [1,2].

Некристалічні халькогеніди завдяки своїм унікальним структурним, електронним та оптичним властивостям є платформою для нового етапу розвитку фотоніки [3]. Відповідно оксид церію з домішками халькогенів Te та Se може бути цікавим з точки зору структури та фізичних властивостей об'єктом досліджень.

Тому метою даної роботи є встановлення впливу домішок селену та телуру на структуру оксиду церію  $\text{CeO}_2$  з використанням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Першим етапом роботи було отримання зразків оксиду церію з домішками Se та Te. Для синтезу матеріалів використовували суміші порошків  $\text{CeO}_2+\text{Se}$  та  $\text{CeO}_2+\text{Te}$  в запаяних ампулах при тиску 0.13 Па. Ампули поміщалися у розігріту до заданої температури піч, витримувалися 12 год і охолоджувалися в режимі вимкненої печі. Температура синтезу становила 200, 300 та 400 °С. Умови одержання зразків наведені в таблиці 1.

Отримані таким чином полікристалічні зразки досліджувалися методом РФС. Перед вимірюванням спектрів нагріванням до температури 150 °С у вакуумній камері з поверхні зразків видалялися адсорбовані з повітря забруднення. Вимірювання РФ спектрів здійснювалися при тиску  $2 \times 10^7$  Па. Для вимірювання використано  $Al K\alpha$  (1486.6 eV) джерело рентгенівського випромінювання (рентгенівська трубка).

Спектри основних рівнів Ce 3d, O 1s, Se 3d, Te 3d та C 1s для кожного із зразків вимірювалися з роздільною здатністю 1 eV. Кут падіння променя на поверхню зразка становив 0° (нормальне падіння).

Широкий спектр у діапазоні 0 – 1300 eV вимірюний з кроком 0.5 eV; високо-роздільні спектри основних рівнів Ce 3d, O 1s, Se 3d, Te 3d та C 1s

вимірювалися з кроком 0.05 eV. Діапазони вимірювання кривих для електронів з

основних рівнів визначалися з широкого спектру.

Таблиця 1

Параметри одержання зразків

№ зразка	Склад	Температура синтезу, °С	Час синтезу, год
1	CeO <sub>2</sub> (40 мг) + Te (20 мг)	200	12
2	CeO <sub>2</sub> (40 мг)+ Te (20 мг)	300	12
3	CeO <sub>2</sub> (40 мг)+ Te (20 мг)	400	12
4	CeO <sub>2</sub> (40 мг) + Se (20 мг)	200	12
5	CeO <sub>2</sub> (40 мг)+ Se (20 мг)	300	12
6	CeO <sub>2</sub> (40 мг)+ Se (20 мг)	400	12

Спектральні криві основних рівнів при розкладанні на компоненти (процедура фітінгу) описувалися функцією Войта з фоном типу Ширлі.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### А. Оксид церію з домішкою Те.

Насамперед було виміряно широкий рентгенофотоелектронний спектр (wide scan) (0-1300 eV) для ідентифікації хімічного складу зразків та визначення діапазонів вимірювання спектрів основних рівнів виявлених хімічних елементів. Далі спектри основних рівнів Ce 3d, O 1s та Te 3d досліджувалися детальніше. Аналіз вимірених спектрів показав, що температура синтезу зразків оксиду церію з домішкою телуру мало впливає на хімічні зв'язки між атомами, конкретна закономірність не спостерігається.

Аналіз піків основного рівня Ce 3d усіх трьох зразків CeO<sub>2</sub>+Te показує, що пік Ce 3d утворюється накладанням трьох компонент при енергіях зв'язку 898.0, 888.5, 882.5 eV (рис.1), які можна пов'язати з атомами Ce<sup>3+</sup> та Ce<sup>4+</sup> [4,5].

Фітінг спектру основного рівня O 1s для зразків оксиду церію з домішкою телуру (рис. 2) показує наявність двох складових, перша з яких, з E<sub>зв</sub>=528.9–529.3 eV, відповідає кисню у сполуці з металом, у нашому випадку оксиду телуру. Друга компонента для різних зразків відповідає різним хімічним зв'язкам: для зразків, синтезованих при 200°C та при

400°C E<sub>зв</sub>=531.6 eV і може бути пов'язана з киснем у сполуці з карбоном [6]. Про наявність карбону у зразках свідчать широкий спектр та РФ спектри основного рівня C 1s. Другій компоненті піку O 1s зразка, синтезованого при 300°C, відповідає E<sub>зв</sub>=530 eV, її можна пов'язати з оксидом церію (IV).

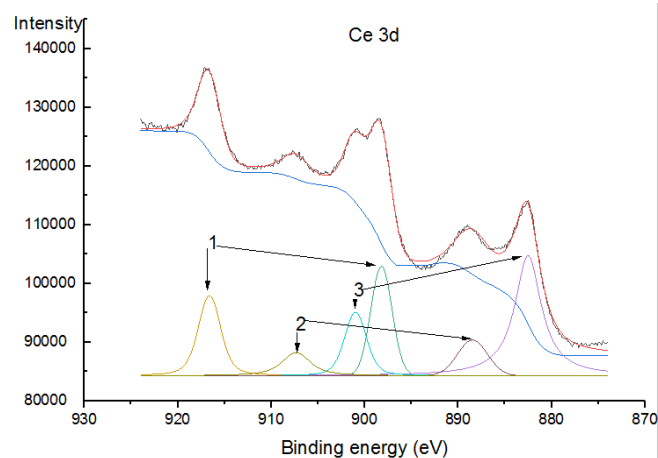


Рис. 1. РФ спектр основного рівня Ce 3d зразка CeO<sub>2</sub>+Te, синтезованого при T=200°C.

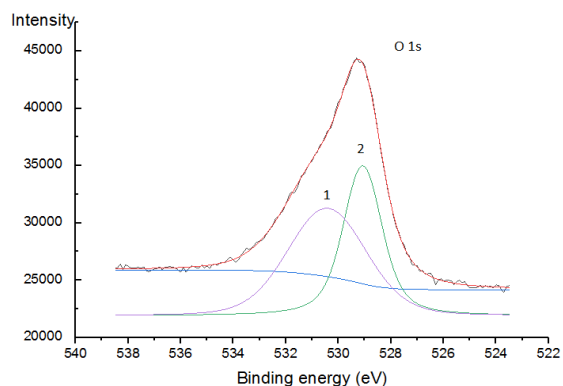
Пік Te 3d кожного зразка CeO<sub>2</sub>+Te розкладається на дві компоненти з E<sub>зв</sub>≈575.8 eV та E<sub>зв</sub>≈ 572.0 eV. Першу з них можна віднести до оксиду телуру TeO<sub>2</sub>, друга, найімовірніше, відповідає зв'язку телуру з церієм у сполуці CeTe [6].

### Б. Оксид церію з домішкою Се.

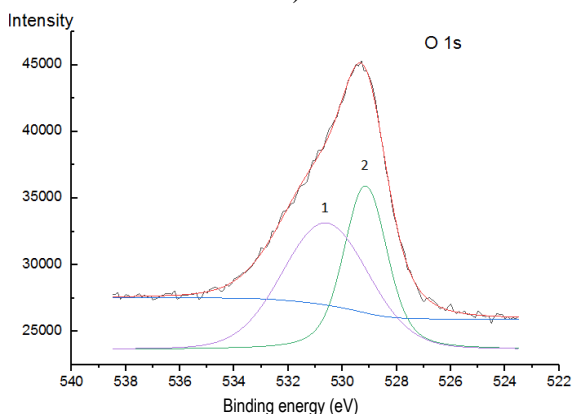
Аналогічно вимірювалися широкий РФ спектр для кожного із зразків CeO<sub>2</sub>+Se

(зразки № 4, 5, 6) та спектри основних рівнів Ce 3d, O 1s, Se 3d, C 1s.

РФС піки основного рівня Ce 3d зразків CeO<sub>2</sub>+Se, синтезованих при різних температурах, наведено на рис. 4.



a)



б)

Рис. 2. РФ спектр основного рівня O 1s: а) зразок №2; б) зразок №3.

Аналіз показує, що піки зразків № 4 і № 6 утворені трьома компонентами. Для зразка № 4 усі три компоненти з  $E_{зв}=897.9$  еВ; 888.1 еВ та 882.1 еВ можна віднести до оксиду церію CeO<sub>2</sub> [4].

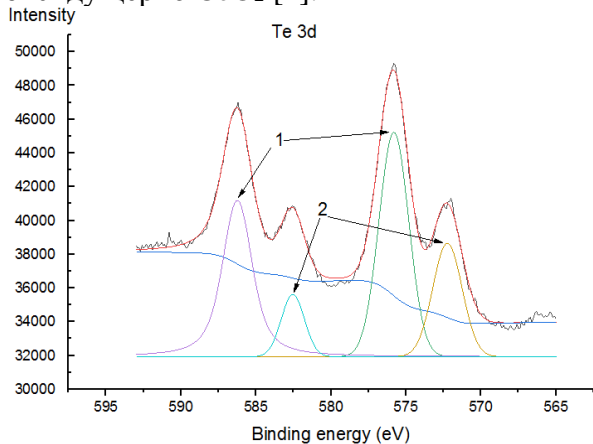
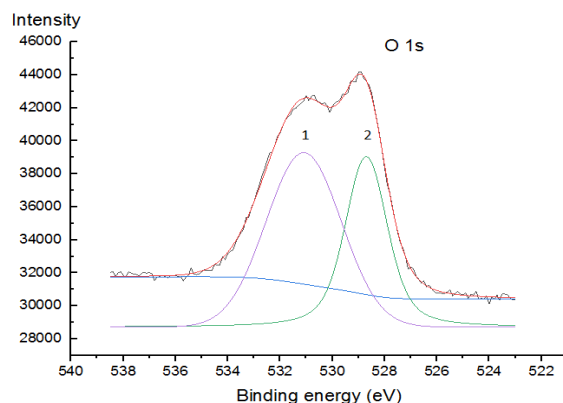
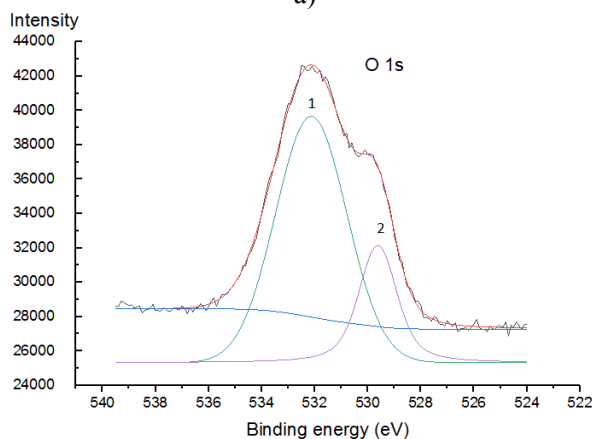


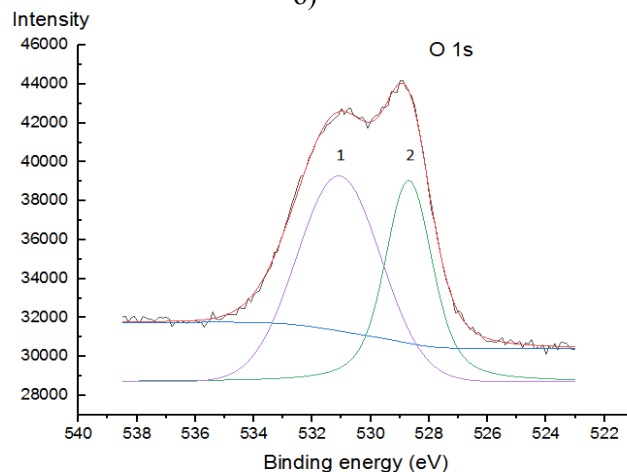
Рис. 3. РФ спектр основного рівня Te 3d зразка CeO<sub>2</sub>+Te, одержаного при T=200°C.



a)



б)



в)

Рис. 5. РФ спектр основного рівня O 1s: а) зразок №4; б) зразок №5; в) зразок №6.

Для зразка № 6 першу компоненту з  $E_{зв}=898.4$  еВ можна пов'язати з оксидом Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, другу, з  $E_{зв}=889.1$  еВ – з оксидом церію CeO<sub>2</sub> [5], третя компонента може бути пов'язана з селенідом церію CeSe [6].

Пік основного рівня Ce 3d зразка №5, синтезованого при T=300°C, утворений

накладанням двох піків, які так само можна пов'язати з оксидом  $\text{CeO}_2$  [5].

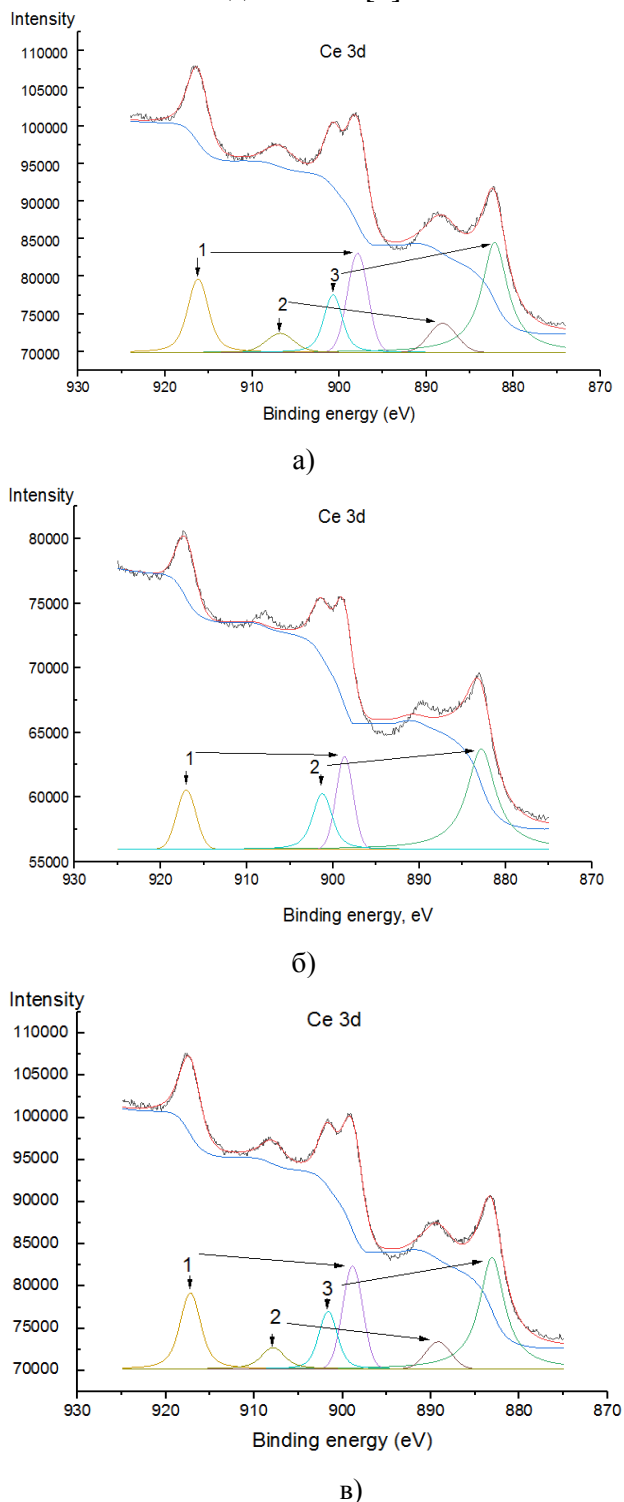


Рис. 4. РФ спектр основного рівня Ce 3d: а) зразок №4; б) зразок №5; в) зразок №6.

Розкладання спектру основного рівня O 1s зразка № 4, синтезованого при  $200^\circ\text{C}$ , показує, що пік містить дві компоненти з  $E_{\text{зв}}=530.8$  eV та  $E_{\text{зв}}=528.9$  eV, які відповідають оксиду церію (IV) [4].

Пік O 1s зразка, синтезованого при  $300^\circ\text{C}$ , також утворений накладанням двох

складових: першу з  $E_{\text{зв}}=532.1$  eV можна віднести до оксиду  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , друга з енергією зв'язку  $E_{\text{зв}}=529.6$  eV пов'язується з оксидом  $\text{CeO}_2$  [6]. Слід відмітити, що вклад першої компоненти утричі більший, ніж другої. Дві компоненти піку O 1s зразка, синтезованого при  $400^\circ\text{C}$ , можна пов'язати з чистим киснем ( $E_{\text{зв}}=531.1$  eV) та киснем у сполуці з карбоном ( $E_{\text{зв}}=528.7$  eV) [6]. Отже, при високій температурі синтезу  $T=400^\circ\text{C}$  із оксиду церію вивільняється кисень, який після виймання зразка з ампули зв'язується з карбоном, адсорбованим з повітря. При цьому церій утворює сполуку із селеном.

РФ спектр основного рівня Se 3d для зразка  $\text{CeO}_2+\text{Se}$  разом з результатами розкладання на компоненти наведений на рис. 6. Піки Se 3d кожного зразка  $\text{CeO}_2+\text{Se}$  містить одну компоненту, проте з різними енергіями зв'язку. Так, для зразків № 4 та № 6  $E_{\text{зв}} \approx 54.7$  eV і характеризує електрони зі сполуки CeSe [6], що узгоджується з результатами аналізу піку основного рівня O 1s зразка № 6. Енергія зв'язку електронів основного рівня Se 3d для зразка, синтезованого при  $300^\circ\text{C}$ , становить 55.7eV, і відповідає чистому селену [6].

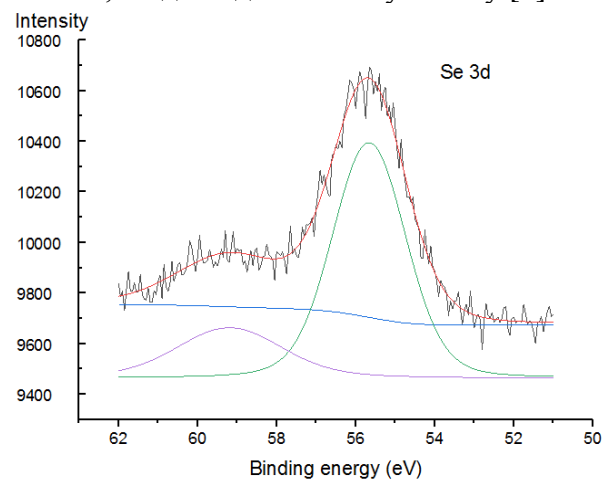


Рис. 6. РФ спектр основного рівня Se 3d: а) зразок №4; б) зразок №5; в) зразок №6.

## ВИСНОВКИ

На підставі результатів аналізу літературних даних здійснено вибір параметрів одержання зразків  $\text{CeO}_2+\text{Te}$  та  $\text{CeO}_2+\text{Se}$ .

Виміряні рентгенофотоелектронні спектри одержаних зразків  $\text{CeO}_2+\text{Se}$  та

CeO<sub>2</sub>+Te, аналіз яких показав, що температура синтезу зразків оксиду церію з домішкою Te мало впливає на хімічні зв'язки. Для зразків з домішкою селену залежність РФ спектрів від температури синтезу виражена більше, проте конкретна закономірність не спостерігається.

Фотоелектронні спектри основних рівнів Ce 3d та Se 3d зразків з домішкою

селену вказують на утворення сполуки CeSe при будь-якій температурі синтезу. Про утворення телуриду церію свідчать спектри основного рівня електронів Te 3d.

Спектри основного рівня O 1s зразків як з домішкою Se, так і з домішкою Te, свідчать про наявність у зразках сполук кисню з вуглецем, який, найімовірніше, адсорбувався з повітря.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Щербаков А. Б., Жолобак Н. М., Иванов В. К., Третьяков Ю. Д., Спивак Н. Я. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в медицине // Биотехнологія. – 2011. – Т.4, №1. – с.9-28.
2. Борисов А. В., Шмырева А. Н., Максимчук Н. В.. Нанокристаллические пленки оксида церия для биолюминесцентных сенсорных систем // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.- 2009. - Т.7, № 1. - С. 245-254.
3. Popescu M. A. (2000) “Non-Crystalline Chalcogenides”, Academic Publishers, 377.
4. Yan Zhu, Nikhil Jain, Mantu K.Hudait (2014), “X-ray photoelectron spectroscopy analysis and band offset determination of CeO<sub>2</sub> deposited on epitaxial (100), (110), and (111) Ge” Journ. Vac. Sci. & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 32, 011217-1-11.
5. Krawczyk M., Holdynski M, Lisowski W., Sobczak J.W., Jablonski A. (2014) “Electron inelastic mean free paths in cerium dioxide” *Appl. Surf. Sci.*, 341, 196-202.
6. Moulder J. F., Chastain J. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Eden Prairie, Minn: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 255 p.

Стаття надійшла до редакції 15.09.2016 р

А. Попович<sup>1</sup>, Н. Попович<sup>1</sup>, В. Кохан<sup>1</sup>, Н. Цуд<sup>2</sup>, З. Гажова<sup>3</sup>,  
В. Матолин<sup>2</sup>, В. Ризак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ужгородський національний університет, ул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна

<sup>2</sup> Карлов університет в Празі, В Голешовичках, 2, 18000 Прага 8, Чеська Республіка

<sup>3</sup> Інститут експериментальної фізики Словацької академії наук, Ватсонова, 47, 04001 Кошице, Словаччина

e-mail: moshenec1972@ukr.net

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ Te И Se НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ЦЕРИЯ

Получены образцы оксида церия с примесями телура и селена CeO<sub>2</sub>+Te и CeO<sub>2</sub>+Se при различных температурах синтеза. Проведены исследования структуры полученных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

**Ключевые слова:** оксид церия, халькогениды, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, химические соединения

A. Popovych<sup>1</sup>, N. Popovych<sup>1</sup>, V. Kokhan<sup>1</sup>, N. Tsud<sup>2</sup>, Z. Gazova<sup>3</sup>,  
V. Matolin<sup>2</sup>, V. Rizak<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Uzhhorod National University, Pidhirna st., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

<sup>2</sup> Charles University in Prague, V Holešovickách 2, 18000 Prague 8, Czech Republic

<sup>3</sup> Institute of Experimental Physics SAV, Watsonova 47, 04001 Košice, Slovakia

e-mail: [moshenec1972@ukr.net](mailto:moshenec1972@ukr.net)

## Te AND Se IMPURITIES INFLUENCE ON STRUCTURE OF CERIA OXIDE SURFACES

*Purpose.* The aim of our work is to detect the influence of chalcogenide impurities on the cerium oxide CeO<sub>2</sub> structural properties by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

*Methods.* To obtain of the samples the mixture of CeO<sub>2</sub>+Te and CeO<sub>2</sub>+Se (40+20 mg) powders in sealed ampoules were kept at a pressure of 0.13 Pa and temperatures of 200, 300, 400°C during 12 hours. Al K $\alpha$  radiation (1486.6 eV) was used to measure the XPS core levels spectra of Ce 3d, O 1s, Se 3d, Te 3d and C 1s with total resolution of 1 eV. Curve fitting was performed after a Shirley background subtraction by a Lorentzian–Gaussian method.

*Results.* Two types of research were conducted: measurements of X-ray photoelectron spectra of CeO<sub>2</sub> with Te and XPS spectra of CeO<sub>2</sub> with Se samples. The analysis of the measured spectra showed that the temperature of the samples synthesis for cerium oxide with Te has influence weakly on chemical bonds. For samples with selenium impurities, the dependence of Ce 3d and Se 3d core level spectra on the synthesis temperature is higher, but no specific pattern was observed.

*Conclusions.* CeO<sub>2</sub> + Te and CeO<sub>2</sub> + Se samples were obtained. XPS spectrum of these samples were measured. The Ce 3d and Se 3d core level spectra of cerium oxide with Se indicate the formation of CeSe compound. The formation of cerium telluride is shown by the Te 3d core level spectra. The O 1s core level spectra of CeO<sub>2</sub>+Te and CeO<sub>2</sub>+Se indicate the presence of oxygen-carbon compounds in all samples.

*Keywords:* Cerium oxide, chalcogenides, X-ray photoelectron spectroscopy, chemical compounds

### REFERENCES

1. Shtcerbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D., Spivak N.Ya. (2011), “Nanomaterials based on cerium dioxide: properties and perspectives of use in medicine” [“Nanomaterialy na osnove dioxide ceriya: svoistva i perspektivy ispolzovaniya v meditsine”], Biotechnology [Biotekhnolohiya], iss. 4, 1, 9-28.
2. Borisov A.V., Shmyreva A.N., Maximtchuk N.V. (2009), Nanocrystalline cerium oxide films for bioluminescent sensor systems [“Nanokristallitsheskije plynki oxida tseriya dlya bioluminestsentnykh sensornykh system”], Nanosystems, nanomaterials, nanotechnology [Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi], iss. 7, 1, 245-254.
3. Popescu M. A. (2000), “Non-Crystalline Chalcogenides”, Academic Publishers, 377.
4. Yan Zhu, Nikhil Jain, Mantu K. Hudait (2014), “X-ray photoelectron spectroscopy analysis and band offset determination of CeO<sub>2</sub> deposited on epitaxial (100), (110), and (111) Ge” Journ. of Vac. Sci. & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 32, 011217-1-11.
5. Krawczyk M., Holdynski M, Lisowski W., Sobczak J.W., Jablonski A. (2014), “Electron inelastic mean free paths in cerium dioxide” *Appl. Surf. Sci.*, 341, 196-202.
6. Moulder J. F., Chastain J. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. Eden Prairie, Minn: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 255 p.