

# Низкотемпературная спектроскопия оптических центров в церий-иттриевых ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ ) и церий-циркониевых ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ) оксидах

Е.Н. Окрушко, В.В. Семинько, П.О. Максимчук, И.И. Беспалова, Н.В. Кононец, О.Г. Вягин, Ю.В. Малюкин

*Институт цинтилляционных материалов НАН Украины, пр. Науки, 60, г. Харьков, 61001, Украина*  
E-mail: seminko@isma.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2016 г., опубликована онлайн 24 марта 2017 г.

Представлены результаты исследования влияния изовалентных ( $\text{Zr}^{4+}$ ) и неизо­валентных ( $\text{Y}^{3+}$ ) примесных ионов на формирование кислородных вакансий в решетке нанокристаллов диоксида церия. Показано, что содержание кислородных вакансий существенно возрастает при введении как ионов  $\text{Y}^{3+}$ , так и ионов  $\text{Zr}^{4+}$ , при этом кислородные вакансии принимают участие в формировании оптических центров двух типов: комплексов  $\text{Ce}^{3+}-\text{V}^{\cdot\cdot}-\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{F}^+$ -центров. Соотношением между оптическими центрами различных типов можно управлять, варьируя концентрацию примесных ионов и атмосферу высокотемпературной обработки нанокристалла.

Наведено результати дослідження впливу ізовалентних ( $\text{Zr}^{4+}$ ) та неізовалентних ( $\text{Y}^{3+}$ ) домішкових іонів на процеси формування кисневих вакансій в ґратці нанокристалів діоксиду церію. Показано, що вміст кисневих вакансій істотно зростає при введенні як іонів  $\text{Y}^{3+}$ , так і іонів  $\text{Zr}^{4+}$ , при цьому кисневі вакансії беруть участь у формуванні оптичних центрів двох типів: комплексів  $\text{Ce}^{3+}-\text{V}^{\cdot\cdot}-\text{Ce}^{3+}$  і  $\text{F}^+$ -центрів. Співвідношенням між оптичними центрами різних типів можна управляти, варіюючи концентрацію домішкових іонів та атмосферу високотемпературної обробки нанокристалла.

PACS: 78.55.-m Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: диоксид церия, люминесценция, F-центры.

## 1. Введение

Диоксид церия ( $\text{CeO}_2$ ) в последнее время привлекает большое внимание исследователей как материал с высокой кислородной емкостью, что проявляется в его способности накапливать и отдавать большие концентрации кислорода в зависимости от внешних условий, и высокой ионной проводимостью. Эти исключительные свойства диоксида церия обуславливают его широкое применение в различных каталитических устройствах и в качестве твердых электролитов [1–3]. Кроме того, способность нанокристаллов диоксида церия к обратимому переключению валентности ионов церия  $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$  делает его уникальным самовосстанавливающимся антиоксидантом [4,5].

В ряде работ высказано предположение, что как каталитические, так и антиоксидантные свойства данного материала обусловлены ключевой ролью, которую

играют кислородные вакансии в решетке диоксида церия [6,7]. Особое внимание привлекли работы, посвященные исследованию магнитных свойств нанокристаллов диоксида церия [8,9], в которых показано, что нестехиометрический  $\text{CeO}_{2-x}$  демонстрирует ярко выраженные ферромагнитные свойства при комнатной температуре даже в отсутствие примесных магнитных ионов. Как было показано в [9], данный эффект может быть обусловлен обменным взаимодействием F-центров (вакансий, захвативших один или два электрона) в решетке диоксида церия. В связи с этим особый интерес представляет исследование возможности придания магнитных свойств нанокристаллам диоксида церия, которые проявляют свои уникальные антиоксидантные свойства в подавлении оксидативного стресса в живых клетках. Поэтому чрезвычайно актуальным представляется исследование механизмов образования кислород-

ных вакансий, захвата ими электронов с образованием  $F^0$ -,  $F^+$ - и  $F^{++}$ -центров и их упорядочения в вакансионные кластеры в нанокристаллах диоксида церия.

Концентрацию и упорядочение кислородных вакансий в решетке диоксида церия можно регулировать, варьируя размер нанокристалла и вводя примесные ионы, отличающиеся от регулярного иона  $Ce^{4+}$  либо валентностью (например, ионы  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ) [10–12], либо ионным радиусом ( $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ) [13,14]. Как показано в ряде работ [15,16], введение неизоэлектронных ионов и ионов с ионным радиусом меньше, чем у иона  $Ce^{4+}$ , должно приводить к формированию в кристаллической решетке дополнительных кислородных вакансий, содержание которых возрастает при возрастании концентрации примесных ионов.

В работах [17–19] нами было показано, что люминесцентные свойства диоксида церия существенно зависят как от атмосферы высокотемпературной обработки [17], так и от размеров нанокристалла [18]. В данной статье при помощи методов оптической спектроскопии исследовано влияние введения ионов иттрия ( $Y^{3+}$ ) и циркония ( $Zr^{4+}$ ) на процессы образования кислородных вакансий в нанокристаллах диоксида церия и показано формирование люминесцентных центров различных типов (комплексов  $Ce^{3+}-V-Ce^{3+}$ ,  $F^0$ -центров и комплексов с переносом заряда  $Ce^{4+}-O^{2-}$ ), соотношение которых в образце сложным образом зависит от концентрации примесных ионов и атмосферы обработки. Поскольку люминесценция комплексов с переносом заряда и  $F^0$ -центров демонстрирует сильное температурное тушение, все измерения проводились при  $T = 10$  К.

## 2. Эксперимент

Для получения смешанных церий–иттриевых  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  оксидов растворы нитратов церия  $Ce(NO_3)_3$  и иттрия  $Y(NO_3)_3$  ( $c = 0,5$  моль/л) готовили путем растворения навески соответствующего оксида в водном растворе азотной кислоты при нагревании до 60–80 °С [20]. Нанокристаллы  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  были получены путем смешивания водных растворов сульфата циркония  $Zn(SO_4)_2$  и цериевого нитрата аммония  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ . На следующей стадии синтеза проводился гидролиз геля при помощи 10 мас.% водного раствора аммиака, при этом значение pH смеси изменяли от 3,0 до 7,0. Полученный осадок высушивался при температуре 110–120 °С. Затем проводили его дегидратацию в течение 4 часов при температуре 550 °С и отжиг с промежуточным измельчением при температуре 750 °С в течение 10 часов. Были получены смешанные нанокристаллы  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  с концентрациями иттрия  $x = 0,001; 0,01; 0,03$  и  $0,1$  и нанокристаллы  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  с концентрациями циркония  $x = 0,1; 0,2$  и  $0,4$ , которые затем подвергались высокотемпературной обработке при температуре 1000 °С в окислительной и

восстановительной атмосферах ( $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ) и в вакууме ( $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ).

Согласно результатам рентгенофазового анализа, структура чистого  $CeO_2$  и смешанных оксидов  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  и  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  во всем диапазоне исследованных концентраций примесных ионов характеризуется флюоритоподобной решеткой, и образование каких-либо дополнительных фаз не наблюдается. Средний размер нанокристаллов определялся при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии и составлял ~ 30 нм для всех образцов.

Спектры люминесценции регистрировались с использованием монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умножителя Hamamatsu R9110, который работал в режиме счета отдельных фотонов. В качестве источника возбуждения люминесценции нанокристаллов использовался непрерывный He–Cd лазер с длиной волны излучения  $\lambda_{exc} = 325$  нм. Исследования проводились при температуре 10 К с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла ARS DE-204AE с контроллером температуры LakeShore 335.

## 3. Результаты и обсуждение

Диоксид церия является диэлектриком с шириной запрещенной зоны порядка 6 эВ, валентная зона которого сформирована  $2p$ -уровнями кислорода, а зона проводимости —  $5d$ - и  $6s$ -состояниями церия [21]. В запрещенной зоне диоксида церия присутствует узкая пустая подзона (от 0,5 до 1 эВ, согласно данным разных авторов), которая обусловлена  $4f^0$ -состояниями  $Ce^{4+}$ . Как показано ранее в ряде работ [6,7], формирование кислородных вакансий в кристаллической решетке диоксида церия сопровождается захватом двух электронов ионами  $Ce^{4+}$ , что приводит к заполнению  $4f^0$ -подзоны и переходу данных ионов в трехвалентное состояние. При этом наиболее энергетически выгодной является конфигурация, когда ионы  $Ce^{3+}$  и кислородные вакансии формируются в соседних узлах кристаллической решетки, образуя комплексы типа  $Ce^{3+}-V-Ce^{3+}$  [6]. Недавние теоретические [22] и экспериментальные [23] исследования показали, что, помимо захвата ионами  $Ce^{4+}$ , электроны могут также локализоваться на кислородных вакансиях, образуя  $F^0$ -,  $F^+$ - и  $F^{++}$ -центры.

Варьирование размера нанокристаллов, атмосферы обработки, а также введение примесных ионов (изоэлектронных либо неизоэлектронных) открывает возможность управлять содержанием кислородных вакансий в нанокристаллах диоксида церия. При этом данные вакансии могут быть как равновесными (при уменьшении размера нанокристалла или введении примесных ионов), так и неравновесными (при обработке в восстановительной атмосфере). Присутствие F-центров и комплексов  $Ce^{3+}-V-Ce^{3+}$  в нанокристаллах  $CeO_{2-x}$  было установлено нами ранее [24] при помощи мето-

дов оптической спектроскопии. В работах [17–19,24] было показано, что в спектрах люминесценции нестехиометрического диоксида церия наблюдается  $5d \rightarrow 4f$  люминесценция ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , люминесценция  $\text{F}^0$ -центров и люминесценция с переносом заряда (СТ люминесценция). Оптические переходы в  $\text{F}^0$ -центрах и оптические переходы с переносом заряда в комплексе  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  подвержены сильному температурному тушению [17], что обусловило необходимость их исследования при помощи методов низкотемпературной спектроскопии.

На рис. 1 приведены спектры люминесценции нанокристаллов диоксида церия ( $\text{CeO}_2$ ), обработанных в окислительной (рис. 1(а)) и восстановительной (рис. 1(б)) атмосферах при  $\lambda_{\text{exc}} = 325$  нм и  $T = 10$  К. Спектр люминесценции нанокристаллов  $\text{CeO}_2$ , обработанных в окис-

лительной атмосфере, состоит из широкой полосы с максимумом в области 620 нм ( $16230 \text{ см}^{-1}$ ), которая может быть описана двумя гауссовыми контурами с пиками при 640 нм ( $15600 \text{ см}^{-1}$ ) и 560 нм ( $17700 \text{ см}^{-1}$ ). Возбуждение длиной волны 325 нм вызывает оптические  $\text{O}2p^6 \rightarrow \text{Ce}4f^0$  переходы с переносом заряда в решетке диоксида церия, а обратная релаксация электронного возбуждения может осуществляться или за счет СТ люминесценции [25], или люминесценции дефектных состояний (таких, как F-центры) [23]. В работах [23,26] обсуждалась как дефектная, так и СТ люминесценция нанокристаллов диоксида церия. В статье [24] нами было показано, что спектр люминесценции нанокристаллов диоксида церия при более длинноволновом возбуждении (457, 488 и 532 нм) состоит из одной полосы с максимумом в области 570 нм, которая имеет дефектную природу и обусловлена  $\text{F}^{0*} \rightarrow \text{F}^0$  переходами  $\text{F}^0$ -центров. Таким образом, полоса с максимумом на 640 нм возбуждается только при  $\text{O}2p^6 \rightarrow \text{Ce}4f^0$  возбуждении, что говорит о том, что данная полоса обусловлена излучательными переходами в комплексах с переносом заряда [24].

Спектр люминесценции нанокристаллов чистого диоксида  $\text{CeO}_2$ , обработанных в восстановительной атмосфере, при температуре 10 К состоит из трех полос с максимумами в области 420 нм ( $23500 \text{ см}^{-1}$ ), 490 нм ( $20500 \text{ см}^{-1}$ ) и 610 нм ( $16500 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, помимо переходов, обусловленных СТ люминесценцией (610 нм) и  $\text{F}^0$ -центрами (490 нм), при обработке нанокристаллов диоксида церия в восстановительной атмосфере наблюдается дополнительная полоса с максимумом на 420 нм. Природа данной полосы обсуждалась в статье [17], где показано, что полоса люминесценции с максимумом 380–400 нм в спектрах нестехиометрического диоксида церия обусловлена  $5d \rightarrow 4f$  переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что и обуславливает ее отсутствие при обработке нанокристаллов в окислительной и ее появление при обработке нанокристаллов в восстановительной атмосфере.

Все указанные выше полосы ( $5d \rightarrow 4f$  люминесценция ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , переходы в  $\text{F}^0$ -центрах и СТ люминесценция) присутствуют также и в спектрах смешанных оксидов, однако соотношение их интенсивностей отличается от такового для диоксида церия, что говорит о влиянии введения примесных ионов на соотношение концентраций оптических центров различных типов. На рис. 2 приведены спектры люминесценции нанокристаллов смешанных церий-иттриевых оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  с концентрациями ионов иттрия  $\text{Y}^{3+}$ , равными 0,1, 1, 3 и 10 ат. % после высокотемпературной обработки в вакууме. Спектр люминесценции смешанных нанокристаллов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  состоит из трех полос с максимумами в области 420 нм ( $23940 \text{ см}^{-1}$ ), 480 нм ( $20760 \text{ см}^{-1}$ ) и 630 нм ( $15800 \text{ см}^{-1}$ ), которые обусловлены  $5d \rightarrow 4f$  переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{F}^0$ -центрами и СТ люминесценцией соответственно. С увеличением концентрации ионов

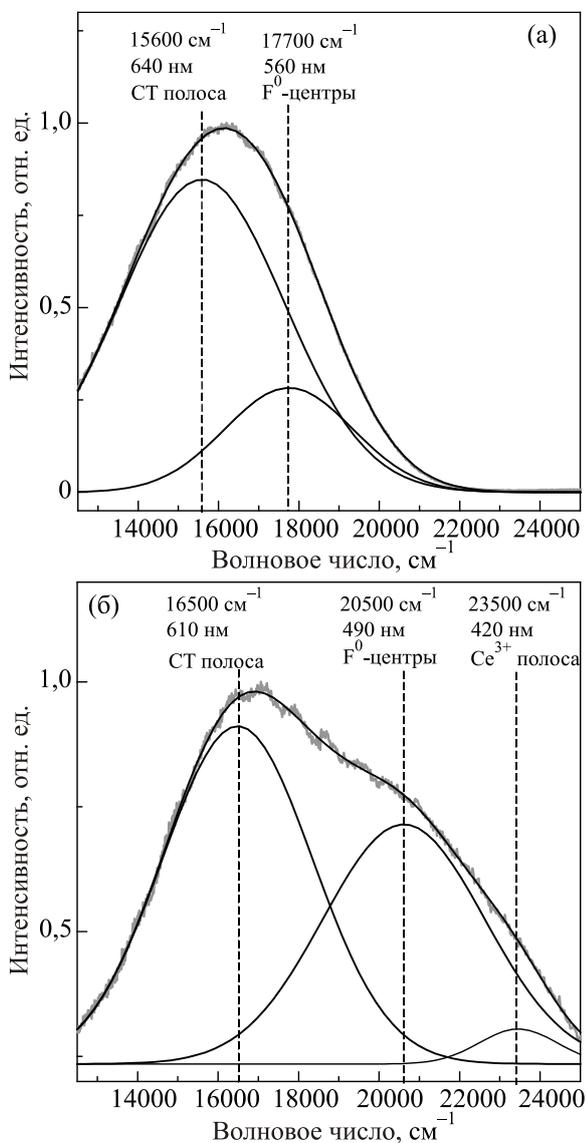


Рис. 1. Спектры люминесценции нанокристаллов  $\text{CeO}_2$  после обработки в окислительной (а) и восстановительной (б) атмосферах,  $\lambda_{\text{exc}} = 325$  нм,  $T = 10$  К.

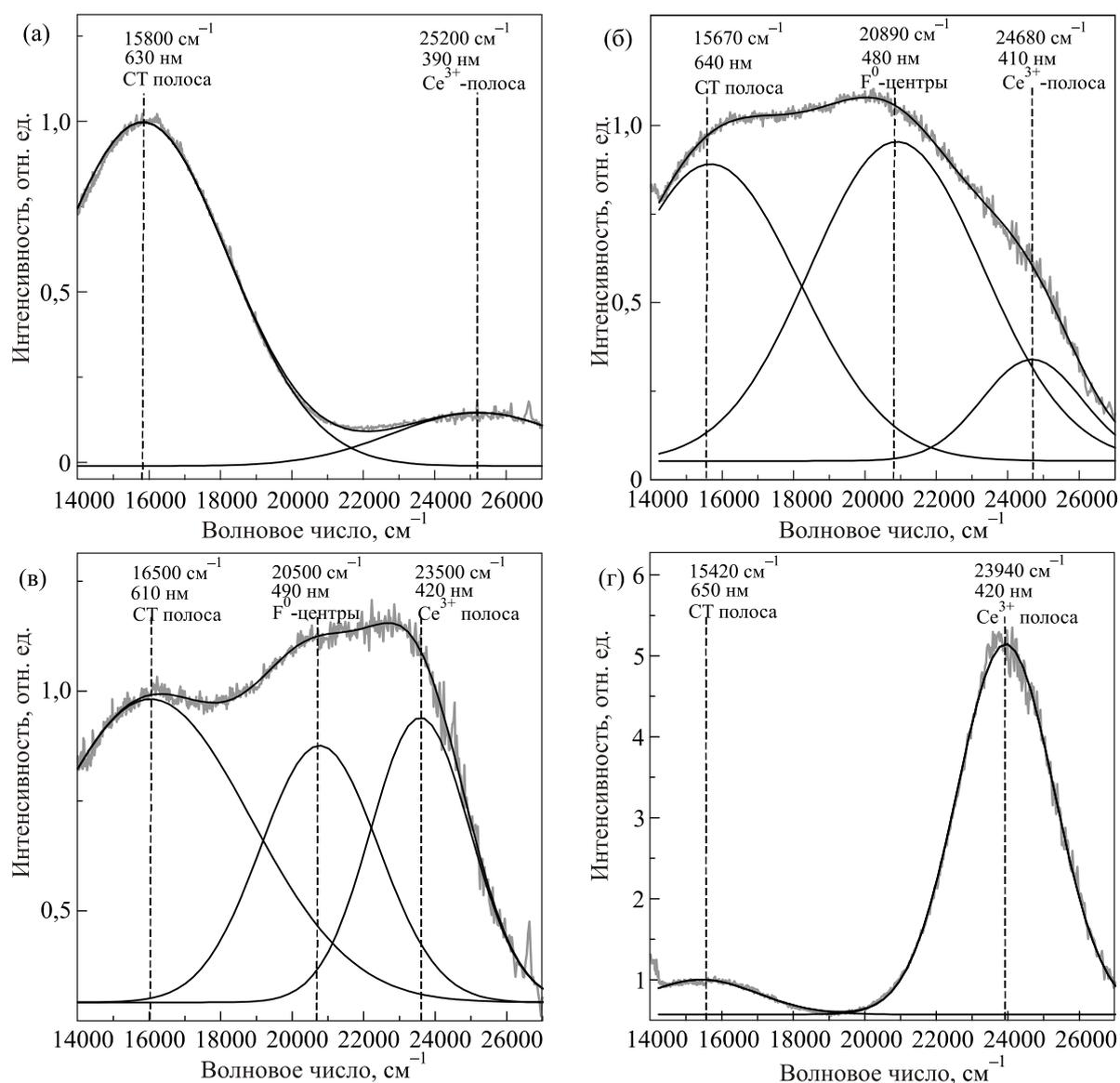


Рис. 2. Спектры люминесценции нанокристаллов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  при концентрациях иттрия 0,1 ат.%, 1 ат.%, 3 ат.% (в) и 10 ат.% (г) после обработки в вакууме,  $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ ,  $T = 10 \text{ K}$ .

иттрия наблюдается возрастание интенсивности полосы люминесценции, обусловленной  $5d \rightarrow 4f$  переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . При концентрации ионов иттрия 0,1 ат.% полоса, обусловленная  $\text{F}^0$ -центрами, не наблюдается, при концентрации порядка 1 ат.% интенсивность данной полосы максимальна, а при дальнейшем возрастании концентрации ее интенсивность снижается. При концентрациях ионов иттрия порядка 10 ат.% полоса, обусловленная  $\text{F}^0$ -центрами, не наблюдается. При этом полоса на 420 нм, обусловленная  $5d \rightarrow 4f$  переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , монотонно возрастает в диапазоне концентраций иттрия от 0,1 до 10 ат.%.

При замещении ионов  $\text{Ce}^{4+}$  неэквивалентными ионами  $\text{Y}^{3+}$  в нанокристалле происходит формирование соответствующих концентраций зарядокompенсирующих дефектов (кислородных вакансий). Поскольку

кислородные вакансии необходимы как для формирования  $\text{F}^0$ -центров ( $\text{V}^{\cdot\cdot} + 2e^-$ ), так и для компенсации избыточного заряда ионов  $\text{Ce}^{3+}$  путем связывания вакансий в комплексы  $\text{Ce}^{3+} - \text{V}^{\cdot\cdot} - \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+} - \text{V}^{\cdot\cdot} - \text{Y}^{3+}$  (где  $\text{V}^{\cdot\cdot}$  — кислородная вакансия), сложную зависимость содержания  $\text{F}^0$ -центров от концентрации ионов  $\text{Y}^{3+}$  можно объяснить тем, что при малых концентрациях (порядка 1 ат.%) кислородные вакансии преимущественно захватывают электроны и формируют  $\text{F}^0$ -центры, тогда как при больших концентрациях основным типом дефектов являются комплексы  $\text{RE}^{3+} - \text{V}^{\cdot\cdot} - \text{RE}^{3+}$ .

Как в случае смешанных церий-иттриевых оксидов, введение ионов  $\text{Zr}^{4+}$  в решетку диоксида церия приводит к заметному возрастанию в ней концентрации кислородных вакансий и, соответственно, обоих типов оптических центров, для формирования которых необходи-

мы кислородные вакансии (комплексы  $\text{Ce}^{3+}\text{-V-Ce}^{3+}$  и  $\text{F}^0$ -центры). Поскольку в отличие от нанокристаллов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  введение ионов  $\text{Zr}^{4+}$  не приводит непосредственно к образованию соответствующих концентраций вакансий, а только к снижению энергии их формирования, содержание кислородных вакансий должно зависеть не только от концентрации примесных ионов, но и от атмосферы высокотемпературной обработки.

На рис. 3 (а), (б) приведены спектры люминесценции нанокристаллов смешанных церий-циркониевых нанокристаллов оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , обработанных в окислительной атмосфере, с концентрациями ионов циркония 10 и 20 ат.% при температуре 10 К. Спектр люминесценции смешанных оксидов, обработанных в окислительной атмосфере, состоит из полосы с максимумом на 410 нм ( $24500\text{ см}^{-1}$ ), обусловленной  $5d \rightarrow 4f$  переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и полосы с максимумом на 630 нм ( $15800\text{ см}^{-1}$ ),

которая состоит из двух компонент с максимумами на 570 нм ( $17500\text{ см}^{-1}$ ) и 640 нм ( $15600\text{ см}^{-1}$ ), обусловленными  $\text{F}^0$ -центрами и СТ люминесценцией соответственно. С увеличением концентрации ионов циркония наблюдается сдвиг в коротковолновую область максимумов полос, обусловленных  $\text{F}^0$ -центрами и люминесценцией ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . В отличие от диоксида церия, для смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  полоса, обусловленная  $5d \rightarrow 4f$  переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , наблюдается даже при обработке в окислительной атмосфере и ее интенсивность возрастает при увеличении концентрации ионов циркония  $\text{Zr}^{4+}$ . Это говорит о том, что в нанокристаллах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , обработанных даже в окислительной атмосфере, содержание кислородных вакансий весьма существенно.

Спектр люминесценции смешанных оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , обработанных в восстановительной атмосфере,

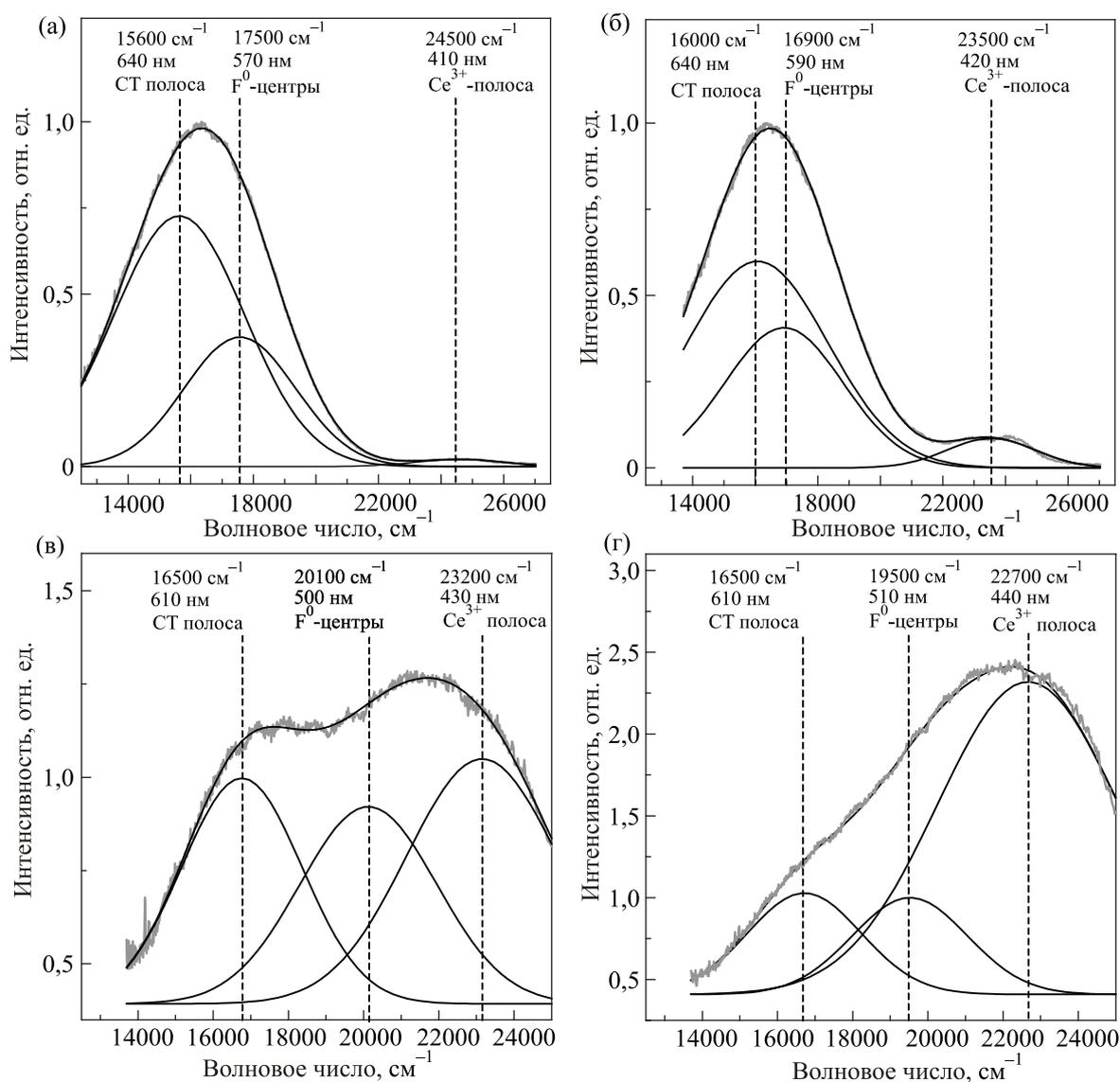


Рис. 3. Спектры люминесценции нанокристаллов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  при различных концентрациях циркония ((а), (г) — 10 ат.%, (б), (в) — 20 ат.%) после обработки в окислительной (а), (б) и восстановительной (в), (г) атмосферах,  $\lambda_{\text{exc}} = 325\text{ нм}$ ,  $T = 10\text{ К}$ .

сфере (рис. 3 (в), (г)), состоит из трех полос с максимумами в области 440 нм ( $22700 \text{ см}^{-1}$ ), 500 нм ( $20100 \text{ см}^{-1}$ ) и 610 нм ( $16500 \text{ см}^{-1}$ ), которые обусловлены  $5d \rightarrow 4f$  переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{F}^0$ -центрами и СТ люминесценцией соответственно. С увеличением концентрации ионов циркония, как и при обработке в окислительной атмосфере, наблюдается сдвиг максимумов полос в коротковолновую область. Введение 10 ат.% ионов циркония приводит к трехкратному, а 20 ат.% — шестикратному возрастанию интенсивности полосы, обусловленной люминесценцией ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и, соответственно, к столь же существенному возрастанию концентрации кислородных вакансий. Как и в случае с  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ , возрастание интенсивности полосы люминесценции, обусловленной  $5d \rightarrow 4f$  переходами ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , сопровождается снижением интенсивности полосы, обусловленной  $\text{F}^0$ -центрами. Это подтверждает вывод, сделанный относительно того, что  $\text{F}^0$ -центры являются доминирующим типом дефектов при малых концентрациях (до 10 ат.%  $\text{Zr}^{4+}$ , при этом концентрация кислородных вакансий может быть заметно ниже), тогда при больших концентрациях основным типом дефектов являются комплексы  $\text{Ce}^{3+}-\text{V}^{\cdot\cdot}-\text{Ce}^{3+}$ .

#### 4. Заключение

Кислородные вакансии, формирующиеся в нанокристаллах диоксида церия при введении примесных ионов, отличающихся от иона  $\text{Ce}^{4+}$  валентностью ( $\text{Y}^{3+}$ ) либо ионным радиусом ( $\text{Zr}^{4+}$ ), образуют два типа оптических центров — комплексы  $\text{Ce}^{3+}-\text{V}^{\cdot\cdot}-\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{F}^0$ -центры. Соотношение между интенсивностями полос люминесценции данных центров зависит как от концентрации примесных ионов, так и от атмосферы высокотемпературной обработки. Показано, что тогда как при малых концентрациях примесных ионов доминирующим типом дефектов являются  $\text{F}^0$ -центры, при высоких концентрациях их вклад заметно падает и основным типом оптических центров становятся  $\text{Ce}^{3+}-\text{V}^{\cdot\cdot}-\text{Ce}^{3+}$  комплексы.

1. A. Trovarelli, *Catalysis Rev.* **38**(4), 439 (1996).
2. H.C. Yao and Y.Y. Yao, *J. Catalysis* **86**, 254 (1984).
3. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, *Solid State Ionics* **52**, 165 (1992).
4. A. Karakoti, S. Singh, J.M. Dowding, S. Seal, and W.T. Self, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4422 (2010).
5. B.A. Rzigalinski, K. Meehan, R.M. Davis, Y. Xu, W.C. Miles, and C. A. Cohen, *Nanomedicine* **1**, 399 (2006).
6. N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 166601:1-4 (2002).
7. F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, and R. Rosei, *Science* **309**, 752 (2005).

8. Q.Y. Wen, H.W. Zhang, Y.Q. Song, Q.H. Yang, H. Zhu, and J.Q. Xiao, *J. Phys.: Condensed Matter* **19**, 246205 (2007).
9. V. Fernandes, P. Schio, A.J.A. De Oliveira, W.A. Ortiz, P. Fichtner, L. Amaral, and I.L. Graff, *J. Phys.: Condensed Matter* **22**, 216004 (2010).
10. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Electrochemical Soc.* **135**, 2077 (1988).
11. C. Tiseanu, V.I. Parvulescu, M. Sanchez-Dominguez, and M. Boutonnet, *J. Appl. Phys.* **112**, 013521 (2012).
12. T. Kudo and H. Obayashi, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 415 (1976).
13. E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, and S. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11110 (2000).
14. B.M. Reddy, P. Bharali, G. Thrimurthulu, P. Saikia, L. Katta, and S.E. Park, *Catalysis Lett.* **123**, 327 (2008).
15. G. Balducci, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, and M.S. Islam, *J. Phys. Chem. B* **102**, 557 (1998).
16. D.A. Andersson, S.I. Simak, N.V. Skorodumova, I.A. Abrikosov, and B. Johansson, *Proc. Nat. Acad. Sci. United States of America* **103**, 3518 (2006).
17. A. Masalov, O. Viagin, P. Maksimchuk, V. Seminko, I. Беспалова, A. Aslanov, Yu. Malyukin, and Yu. Zorenko, *J. Lumin.* **145**, 61 (2014).
18. P.O. Maksimchuk, V.V. Seminko, I.I. Беспалова, and A.A. Masalov, *Functional Mater.* **3**, 255 (2014).
19. V. Seminko, A. Masalov, P. Maksimchuk, V. Klochkov, I. Беспалова, O. Viagin, and Yu. Malyukin, In: *Nanomaterials for Security*, Springer Netherlands, Amsterdam (2016), p. 149.
20. A. Serra, V. Severino, P. Calefi, and S. Cicillini, *J. Alloys Compd.* **667**, 323 (2001).
21. F. Goubin, X. Rocquefelte, and M.-H. Whangbo, *Chem. Mater.* **16**, 662 (2004).
22. X. Han, L. Jaichan, and Y. Han-III, *Phys. Rev. B* **79**, 100403 (2009).
23. S. Aškračić, Z.D. Dohčević-Mitrović, V.D. Araújo, G. Ionita, M.M. de Lima Jr., and A. Cantarero, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 495306 (2013).
24. V. Seminko, P. Maksimchuk, I. Беспалова, A. Masalov, O. Viagin, E. Okrushko, N. Kononets, and Yu. Malyukin, *Phys. Status Solidi B*. November (2016).
25. O. Viagin, A. Masalov, I. Ganina, and Yu. Malyukin, *Optical Mater.* **31**, 1808 (2009).
26. C. Chai, S. Yang, Z. Liu, M. Liao, and N. Chen, *Chin. Sci. Bull.* **48**, 1198 (2003).

Low-temperature spectroscopy of optical centers in cerium-yttrium ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ ) and cerium-zirconium ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ) oxides

E.N. Okrushko, V.V. Seminko, P.O. Maksimchuk,  
I.I. Беспалова, N.V. Kononets, O.G. Viagin,  
and Yu.V. Malyukin

In the paper the results of investigation of isoivalent ( $\text{Zr}^{4+}$ ) and nonisovalent ( $\text{Y}^{3+}$ ) impurity ions influence on

the formation of oxygen vacancies in the lattice of ceria nanocrystals are shown. It was shown that the content of oxygen vacancies increases significantly at incorporation of both  $Y^{3+}$  and  $Zr^{4+}$  ions, while the oxygen vacancies are involved in the formation of optical centers of the two types:  $Ce^{3+}-V^{\cdot\cdot}-Ce^{3+}$  complexes and  $F^+$  centers. The ratio between the optical centers of various types can be con-

trolled by varying a concentration of impurity ions and atmosphere of high-temperature treatment of nanocrystal.

PACS: **78.55.-m** Photoluminescence, properties and materials.

Keywords: ceria, luminescence, F-centers.