

NENAD Ž. LAZAREVIĆ
ZORANA D.
DOHČEVIĆ-MITROVIĆ
MIRJANA U.
GRUJIĆ-BROJČIN
MAJA J. ŠČEPANOVIĆ
MARKO B. RADOVIĆ
ZORAN V. POPOVIĆ

Institut za fiziku, Centar za fiziku
čvrstog stanja i nove materijale,
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 543.424.2:620.1:661.865.5:546.655

DOI: 10.2298/HEMIND0903221L

DEFEKTNA STANJA U NANOKRISTALIMA $Ce_{0,85}Nd(Gd)_{0,15}O_{2-\delta}$ PROUČAVANA METODOM RAMAN SPEKTROSKOPIJE*

*Metodom Raman spektroskopije proučavane su defektne strukture vezane za svojs-
tvne i uvedene vakancije u nanokristalima $Ce_{0,85}Nd(Gd)_{0,15}O_{2-\delta}$ pri temperaturnom
tretmanu. Ustanovljeno je da efekat aglomeracije ima veoma veliku ulogu na stehio-
metriju $Ce_{0,85}Nd(Gd)_{0,15}O_{2-\delta}$, odnosno da se pri promeni površinskog i voluminoznog
sloja nanokristala menja koncentracija kao i tip defektnih struktura. Proučavanje ovih
strukture je veoma važno sa aspekta primene dopiranog cerijum dioksida kao elektro-
lita u čvrstim gorivnim ćelijama.*

Poslednjih godina cerijum-dioksid se sve više pro-
učava teorijski i eksperimentalno zbog veoma široke
primene u industriji i medicini. Posebno se ističe pri-
mena ovog materijala kao elektrolita u čvrstim gorivnim
ćelijama, zbog dobre jonske provodnosti na nižim tem-
peraturama (400–800 °C), te je od velikog značaja pro-
učavanje ponašanja kiseoničnih vakancija na radnoj tem-
peraturi čvrstih gorivnih ćelija [1,2]. U katalizatorskoj
primeni koristi se osobina oksida cerijuma da otpušta
kiseonik i formira kiseonične vakancije u kiseonikom
siromašnim sredinama (redukcija) i da skladište kiseo-
nik popunjavanjem vakancija (oksidacija) u sredinama
bogatim kiseonikom čime se reguliše odnos kiseonik-
gorivo. Ovaj efekat je posledica međusobne transfor-
macije dva cerijumova oksida, CeO_2 i Ce_2O_3 , u zavis-
nosti od spoljašnje koncentracije kiseonika [3,4]. Trans-
formacija oksida je dominantana u površinskom sloju
nanokristala te je od posebnog značaja proučavanje na-
no-čestica kod kojih je odnos površinskog i zapremin-
skog dela veliki. Dodatno se uvođenjem dopanta, troval-
entnih jona teških zemalja, i formiranjem uvedenih va-
kancija može izvršiti kontrola oksido-redukcionih pro-
cesa u gorivnim ćelijama i povećati jonska provodnost.

U ovom radu smo ispitivali ponašanje svojstvenih i
uvedenih vakancija kod nanokristala cerijum-dioksida
dopiranog sa 15% Nd ($Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$) i 15% Gd
($Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$) tokom procesa grejanja od sobne tem-
perature do 800 °C i tokom procesa postepenog hlađenja
do sobne temperature, koristeći metod Raman spektroskopije.

EKSPERIMENTALNI DEO

Nanokristalni uzorci $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$
pripremljeni su samo-propagirajućom metodom na sob-

*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd,
22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: N. Lazarević, Centar za fiziku čvrstog stanja i nove
materijale, Institut za fiziku, Pregrevica 118, 11080 Beograd, Srbija.

E-pošta: nenadl@phy.bg.ac.rs

Rad primljen: 22. decembar 2008.

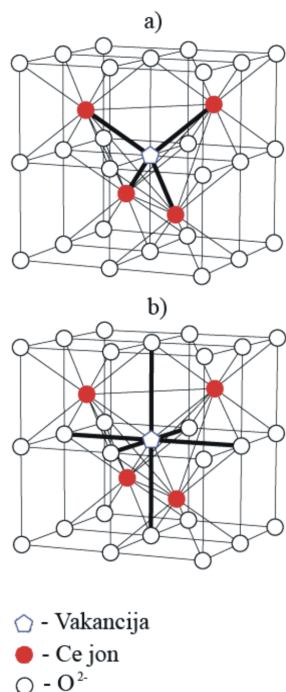
Rad prihvaćen: 4. februar 2009.

noj temperaturi (*self-propagating room temperature syn-
thesis*) [5]. Raman merenja su izvršena na mikro-Raman
sistemu Jobin Yvon 64000 koristeći Ar^+ laser talasne
dužine 514,5 nm u vazduhu. Raman merenja na povi-
šenim temperaturama (od sobne temperature do 800 °C)
obavljena su uz pomoću sistema Linkam HTGS 600 i
TS 1500. Temperaturna merenja su vršena sa korakom
od 100 K. Površina uzorka $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ snimljena je
mikroskopom atomskih sila Omicron B002645 SPM
Probe VT AFM 25 u bezkontaktnom modu (NC-AFM).
Sva merenja su izvršena u visokom vakuumu (10^{-10} mbar).

PRIKAZ REZULTATA I DISKUSIJA

Stehiometrijski CeO_2 je kubične fluoritne strukture
sa četiri atoma cerijuma i osam atoma kiseonika po ele-
mentarnoj ćeliji. U njemu cerijum formalno ima valencu
+4. Kao prvi element u periodnom sistemu sa delimično
popunjenom f-orbitalom ($4s^25d^14f^1$), cerijum ima spo-
sobnost da lokalizuje jedan 4f elektron i pređe u stanje
sa valencom +3 uz određenu energetska dobit. Sam pro-
ces nastanka kiseonične vakancije odgovara kvantnom
efektu lokalizacije 4f elektrona cerijuma. Kada atom ki-
seonika napusti rešetku u p traci kiseonika ostaju dva
suvišna elektrona koja prelaze u najniže nepopunjeno
stanje, a to je 4f traka cerijuma [3,4]. U praksi je usta-
ljeno da se za računanje položaja Raman modova kiseo-
ničnih vakancija koriste strukture prikazane na slici 1.

Struktura M_4O_V podrazumeva da su najbliži susedi
vakancija metalni joni, dok su u strukturi M_6O_V najbliži
susedi kiseonični joni [6]. Zbog očuvanja elektro-
neutralnosti, a imajući u vidu sposobnost cerijuma da pril-
agodi strukturu lokalnom okruženju, jasno je da će kod
dva jona cerijuma doći do lokalizacije 4f elektrona te će
se naći u stanju +3. Izbor ova dva jona je sa simetrijskog
aspekta potpuno proizvoljan. Služeći se analogijom do-
lazi se do sličnih struktura i u slučaju vakancija izaz-
vanih uvođenjem trovalentnih dopanata retkih zemalja,
a pod pretpostavkom da u okviru elementarne ćelije ne
dolazi do narušenja fluoritne strukture već samo do za-
mene jona cerijuma dopantima.

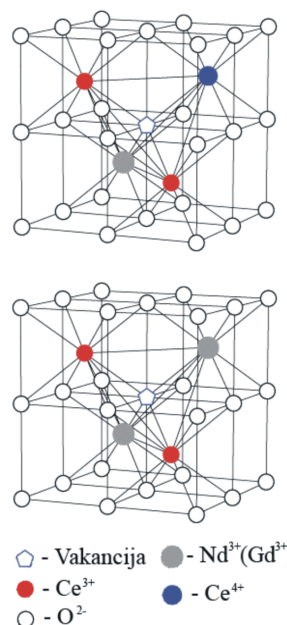


Slika 1. Predložene strukture vezane za kiseonične vakancije u cerijum dioksidu tipa: a) M_4O_V i b) O_6O_V .

Figure 1. The proposed defect structures related to oxygen vacancies in cerium dioxide of the type: a) M_4O_V and b) O_6O_V .

Predložene moguće strukture prikazane su na slici 2. Prva struktura na slici 2 odnosi se na slučaj kada u elementarnoj ćeliji imamo samo jedan trovalentni jon dopanta (Nd ili Gd). Tada zbog očuvanja elektroneutralnosti i povoljnijeg energijskog stanja dolazi do lokalizacije 4f elektrona cerijuma, te u ovoj strukturi imamo pored jona dopanta i jedan Ce^{4+} . Druga struktura se odnosi na slučaj kada imamo dva jona trovalentnog dopanta u elementarnoj ćeliji. Pokazano je da se strukture vezane za svojstvene vakancije dominantno javljaju u površinskom delu nanočestice [7].

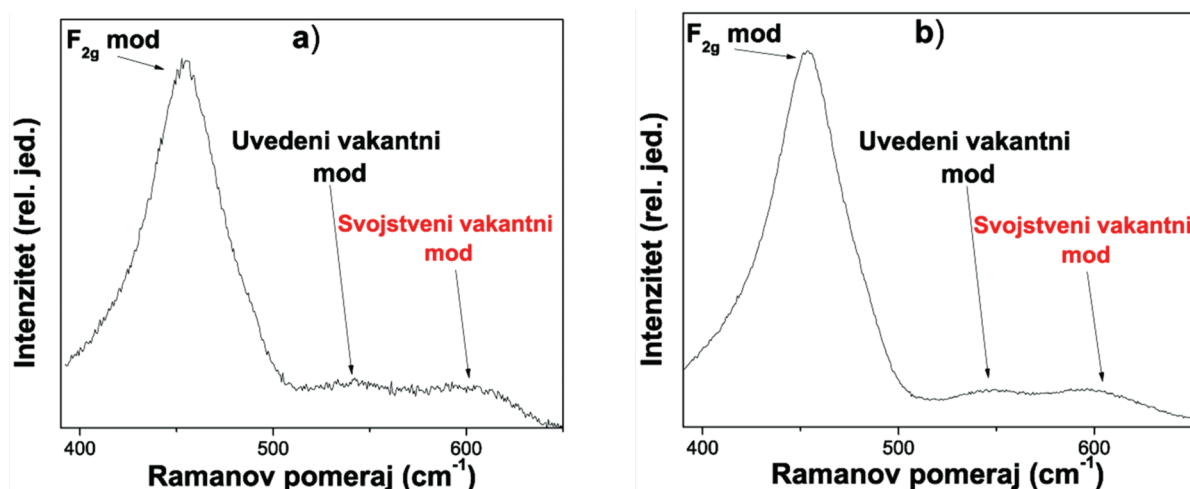
Raman aktivni mod prvog reda CeO_2 trostruko je degenerisani F_{2g} mod. Kod uzoraka nanometarskih dimenzija kod kojih površinski sloj nije zanemarljiv u odnosu na zapreminski a samim tim i nestehiometrija uzorka, indentifikovan je još jedan mod kao posledica postojanja defektnih struktura koje predstavljaju takozvane svojstvene kiseonične vakancije. Kod dopiranih uzoraka može se indentifikovati mod koji odgovara nastanku kiseoničnih vakancija izazvanih dopiranjem [8,9].



Slika 2. Predložene strukture vezane za kiseonične vakancije koje odgovaraju dopiranom cerijum-dioksidu.

Figure 2. The proposed defect structures related to extrinsic oxygen vacancies in doped cerium dioxide.

Na slici 3 prikazani su Raman spektri $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ na sobnoj temperaturi. Pored najintenzivnijeg F_{2g} moda na oko 457 cm^{-1} , indentifikovani su



Slika 3. Raman spektri uzoraka a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ na sobnoj temperaturi.

Figure 3. Raman spectra of a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ and b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ samples taken at room temperature.

uvedeni vakantni mod na oko 550 cm^{-1} i svojstveni vakantni mod na oko 600 cm^{-1} . Uzorci su prvo odgrevani a zatim hlađeni nazad do sobne temperature. Za dobijanje informacije o promeni dimenzija čestica tokom procesa odgrevanja korišćen je model fononskog ograničenja dat izrazom (1):

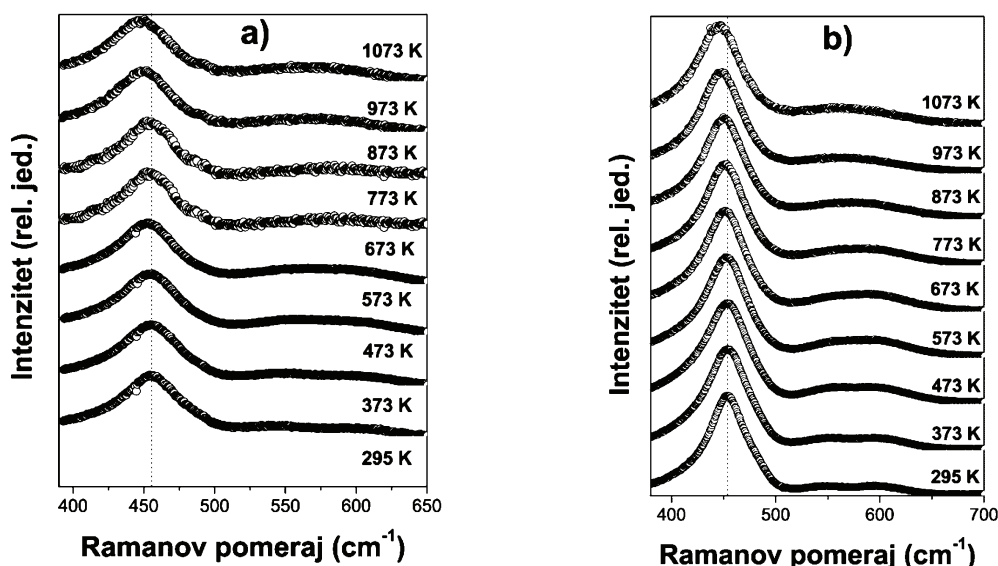
$$I(\omega) \propto \int_0^{\infty} \rho(L) dL \sum_I \int_{\text{BZ}} \frac{e^{-\frac{q^2 L^2}{s\beta}}}{(\omega - \omega_{l,\vec{q}} - \Delta\omega)^2 + (\Gamma(T)/2)^2} d^3\vec{q} \quad (1)$$

Ovaj model uključuje efekte promene veličine nanokristala, mikronaprezanje i anharmoničnost. Detaljan opis modela i njegove primene na dopirani cerijum-dioksid dat je u literaturi [9–15].

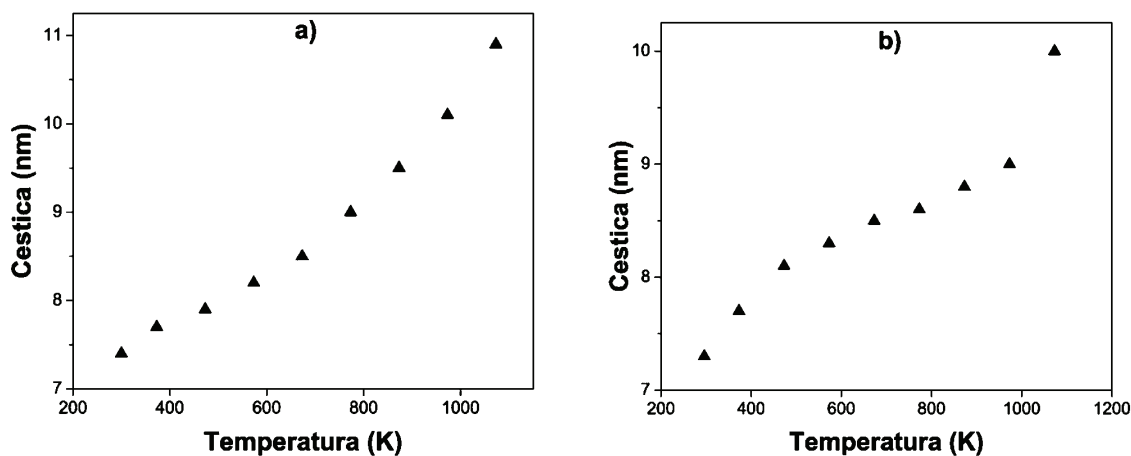
Na slici 4 prikazani su spektri uzorka $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ snimani na različitim temperaturama. Na osnovu korišćenja modela fononskog ograničenja

dobijene su promene očekivanih dimenzija čestica. Rezultati su prikazani na slici 5. Sa povećanjem temperature od sobne temperature do 1073 K dolazi do aglomeracije čestica koje narastaju od 7,3 do oko 11 nm, pri čemu na temperaturi od oko 600 K dolazi do intenzivnog rasta nanokristala.

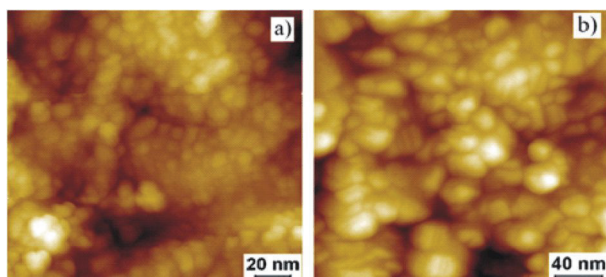
Još jedna potvrda u korist tvrdnji da su nanočestice tokom temperaturnog tretmana narasle dobijena je korišćenjem AFM metoda. Na slici 6 prikazane su NC-AFM (*non-contact atomic force microscope*) fotografije ($250\text{ nm} \times 250\text{ nm}$) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ nanokristala pre zagrevanja (a) i nakon hlađenja do sobne temperature (b). Sa slike 6a može se videti da su čestice uzorka $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ pre zagrevanja pretežno sfernog oblika prosečne veličine ispod 10 nm. Posle hlađenja uzorka do sobne temperature čestice postaju aglomerati nepravilnog oblika dimenzije čestica 15–20 nm.



Slika 4. Raman spektri a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ mereni na povišenim temperaturama.
Figure 4. Raman spectra of a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ and b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ samples taken during the heating.



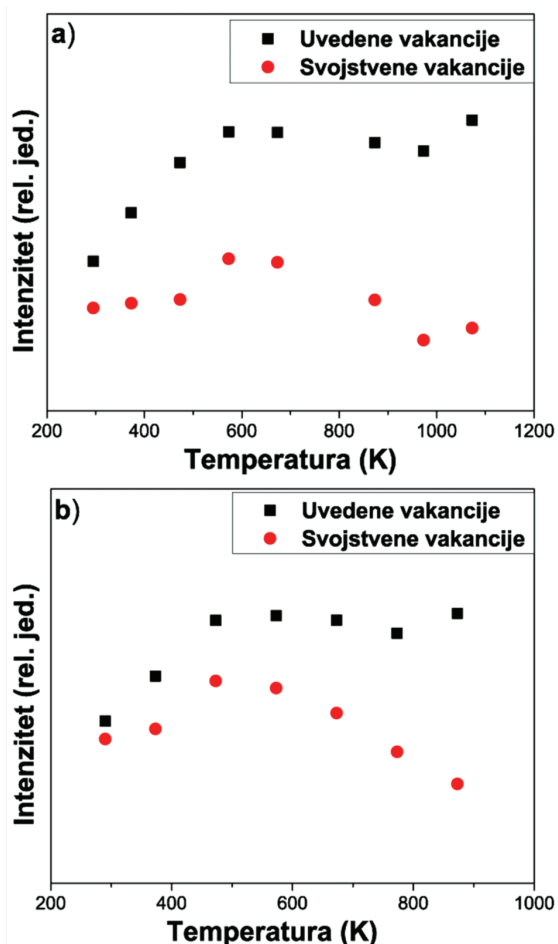
Slika 5. Promena veličine čestica kod a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ u procesu zagrevanja.
Figure 5. Change of the average particle size with temperature for a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ and b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ samples.



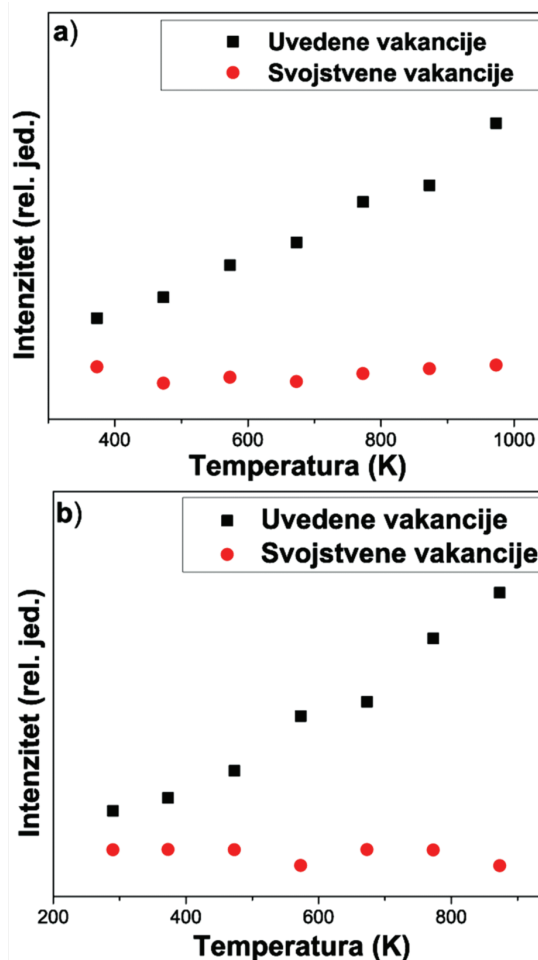
Slika 6. Nanokristali $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ a) pre i b) posle temperaturnog tretmana.

Figure 6. $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ nanocrystals a) before and b) after heat treatment.

Raman modovi koji odgovaraju svojstvenim i uvedenim vakancijama su analizirani lorencijanskim tipom profila u slučaju oba uzorka. Dobijeno je da se intenziteti ovih modova u procesu zagrevanja menjaju na način prikazan na slici 7, a u procesu hlađenja do sobne temperature na slici 8.



Slika 7. Promena intenziteta Raman modova koji odgovaraju svojstvenim i uvedenim vakancijama tokom procesa zagrevanja za uzorak a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$.
Figure 7. Intensity changes of extrinsic and intrinsic oxygen vacancies modes in Raman spectra for a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ and b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ samples during heating.



Slika 8. Promena intenziteta Raman modova koji odgovaraju svojstvenim i uvedenim vakancijama tokom procesa hlađenja za uzorak a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$.
Figure 8. Intensity changes of extrinsic and intrinsic oxygen vacancies modes in Raman spectra for a) $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ and b) $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ samples during cooling.

Sa slike 7 uočava se da intenziteti oba moda ispoljavaju sličnu zavisnost pri zagrevanju. Tokom zagrevanja intenziteti i svojstvenih i uvedenih vakancija rastu negde do oko 600 K što se objašnjava povećanjem nestehiometrije usled nestabilnih površinskih veza kod nanokristalnog uzorka. Na temperaturama od oko 600 do 1000 K dolazi do blage saturacije intenziteta uvedenih vakantnih modova što je posledica pojave kompetitivnog procesa formiranja novih nano-domena koji se javlja usled nagle aglomeracije čestica i promene energijskog mikrobilansa. U istom intervalu temperatura dolazi do opadanja intenziteta svojstvenog vakantnog moda što je posledica intenzivne aglomeracije. Kako je ranije rečeno, svojstvene vakantne strukture su prevashodno lokalizovane u površinskom delu nanočestice, a kako se usled aglomeracije menja odnos površinskog i zapreminskog dela čestice samim tim udeo svojstvenih vakantnih struktura u uzorku opada. Tokom procesa hlađenja uzorka nazad do sobne temperature (slika 8) takođe se zapaža isti trend promene intenziteta svojstvenih i

uvedenih vakantnih modova za oba uzorka. Tokom čitavog procesa hlađenja, kada su čestice već dovoljno narasle, dolazi do opadanja intenziteta uvedenih vakantnih modova usled relaksacije sistema koja je manifestovana transformacijama nanodomena vezanih za dopante. Intenzitet svojstvenih vakancija i njihova koncentracija ostaju nepromenjeni (slika 8).

ZAKLJUČAK

Uočeno je da pri temperaturnom tretmanu nanokristalnih uzoraka $Ce_{0,85}Nd_{0,15}O_{2-\delta}$ i $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ dolazi do transformacije struktura vezanih za svojstvene i uvedene vakancije a samim tim i do promene njihove koncentracije. Uvođenjem dopanata u nanokristalni cerijum-dioksid povećava se sposobnost manipulacije koncentracijom vakantnih defekata tokom temperaturnog tretmana što je posledica relativno pravilne promene intenziteta odgovarajućih modova pri promeni temperature. Ovo je veoma važno sa aspekta primene u čvrstim gorivnim ćelijama.

Zahvalnost

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekta br. 141047 i projekta F-134 finansiranog od strane SANU.

LITERATURA

- [1] B.C.H. Steele, Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, *Solid State Ionics* **129** (2000) 95–110.
- [2] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics* **129** (2000) 63–94.
- [3] N.V. Skorodumova, R. Ahuja, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, B. Johansson, B.I. Lundqvist, Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 115108.
- [4] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, *Phys.Rev. Lett.* **89** (2002) 166601.
- [5] S. Bošković, D. Đurović, Z. Dohčević-Mitrović, Z. Popović, M. Zinkevich, F. Aldinger, Self-propagating room temperature synthesis of nanopowders for solid oxide fuel cells (SOFC), *J. Power Sources* **145** (2005) 237–242.
- [6] A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigame, Defect-induced Raman spectra in doped CeO_2 , *Phys. Rev. B* **50** (1994) 13297–13307.
- [7] L. Wu, H.J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, M. Suenaga, Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 125415.
- [8] S. Aškračić, Z.D. Dohčević-Mitrović, M. Radović, M. Šćepanović, Z.V. Popović, Phonon-phonon interactions in $Ce_{0,85}Gd_{0,15}O_{2-\delta}$ nanocrystals studied by Raman scattering spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* (prihvaćen za štampu)
- [9] Z. Dohčević-Mitrović, M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. Popović, S. Bošković, M. Zinkevich, F. Aldinger, $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_{2-\delta}$ nanopowders: potential materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Phys.: Condens. Mater* **18** (2006) S2061–S2068.
- [10] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro, Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1928–1934.
- [11] P.G. Klemens, Anharmonic decay of optical phonons, *Phys. Rev. B* **148** (1966) 845–848.
- [12] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon, *Solid State Commun.* **39** (1981) 625–629.
- [13] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, *Solid State Commun.* **58** (1986) 739–741.
- [14] D.R. dos Santos, I.L. Torriani, Crystallite size determination in μ c-g D. R. dos Santos and I. L. Torriani, Ge films by X-ray diffraction and Raman line profile analysis, *Solid State Commun.* **85** (1992) 307–310.
- [15] R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I. P.Herman, J. E. Spanier, Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 245407.

SUMMARYDEFECT STATES IN $Ce_{0.85}Nd(Gd)_{0.15}O_{2-\delta}$ NANO-CRYSTALS INVESTIGATED BY RAMAN SPECTROSCOPY

Nenad Ž. Lazarević, Zorana D. Dohčević-Mitrović, Mirjana U. Grujić-Brojčin, Maja J. Šćepanović, Marko B. Radović, Zoran V. Popović

Institute of Physics, Center for Solid State Physics and New Materials, P. O. Box 68, Pregrevica 118, 11080 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Defect structures related to the intrinsic and extrinsic oxygen vacancies in $Ce_{0.85}Nd(Gd)_{0.15}O_{2-\delta}$ nanocrystals were studied by Raman scattering spectroscopy during the temperature treatment. It was observed that the agglomeration effect has major contribution to the stoichiometry of $Ce_{0.85}Nd(Gd)_{0.15}O_{2-\delta}$, namely the change of surface to volume ratio in nanocrystals has significant influence on the concentration and type of defect formed structures. Investigation of these structures is very important from the aspect of application of doped cerium dioxide as an electrolyte in solid oxide fuel cells.

Ključne reči: Raman spektroskopija • Defektne strukture • Dopirani cerijum-dioksid

Key words: Raman spectroscopy • Defect structures • Doped cerium dioxide