

На правах рукописи



БУКАРЕВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ И НАНОПОРОШКОВ
 $ZrO_2-Eu_2O_3$**

1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саранск – 2026

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой фотоники института наукоёмких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва»
Рябочкина Полина Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, отделение физики диэлектриков и полупроводников, лаборатория диффузии и дефектообразования в полупроводниках, заведующая лабораторией, главный научный сотрудник
Заморянская Мария Владимировна

кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук, отдел спектроскопии конденсированных сред, ведущий научный сотрудник, и.о. зав. лабораторией спектроскопии конденсированных сред
Климин Сергей Анатольевич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань.

Защита состоится «29» июня 2026 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.340.01, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте организации по адресу: <https://diss.unn.ru/1630>.

Автореферат разослан

«__» апреля 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, канд. физ.-мат. наук



/ Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Значительный интерес к диоксиду циркония обусловлен уникальностью его физико-химических свойств. Для него характерна высокая температура плавления ~ 2715 °С, стойкость к химически агрессивным средам, биоинертность. Однако при охлаждении после кристаллизации диоксид циркония претерпевает ряд полиморфных превращений: из высокосимметричной кубической модификации ($Fm\bar{3}m$) он переходит в тетрагональную ($P4_2/nmc$), а затем в стабильную при комнатной температуре моноклинную фазу ($P2_1/c$) [1,2]. Наличие тетрагонально-моноклинного перехода, характерного для диоксида циркония, приводит к его растрескиванию и ограничению практических применений. Причиной растрескивания кристаллов диоксида циркония при тетрагонально - моноклинной трансформации является возникновение сдвиговых напряжений, сопровождающихся существенным увеличением объема. Снять внутренние напряжения кристаллической решётки и стабилизировать высокотемпературные кристаллические модификации диоксида циркония можно введением в процессе синтеза оксидов второй и третьей групп Периодической системы им. Д.И. Менделеева. Стабилизация структуры происходит за счет образования кислородных вакансий в результате гетеровалентного замещения ионов Zr^{4+} на двух или трехвалентные ионы стабилизирующего оксида. В качестве стабилизаторов используются оксиды структурно схожие с диоксидом циркония, такие как MgO , CaO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 или оксиды металлов из ряда лантаноидов [1-6]. При введении в процессе синтеза стабилизирующих оксидов образуются устойчивые твёрдые растворы замещения ZrO_2-MO (M – щелочноземельный ион) или $ZrO_2-R_2O_3$ (R – Y^{3+} , Sc^{3+} или редкоземельный (R_3) ион).

Твердые растворы на основе ZrO_2 с кубической структурой флюорита при нагревании обладают ионной проводимостью. Это обеспечивает их использование в качестве электрохимических мембран при изготовлении твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и в сенсорах для измерения парциального давления кислорода [7,8].

Низкая теплопроводность твердых растворов на основе ZrO_2 позволяет применять их для создания теплоизолирующих (термобарьерных) покрытий, обладающих термостойкостью и высокой прочностью [9].

Керамические материалы на основе диоксида циркония с тетрагональной структурой (ЧСЦ) сочетают высокую твердость и вязкость разрушения, способность работать в условиях высоких температур и агрессивных окислительных сред, химическую и трибологическую стойкость, биоинертность. Совокупность этих свойств позволяет применять данную керамику в качестве конструкционного, полирующего и шлифовального материала, в качестве огнеупоров, термобарьерных покрытий в ракетно-космической технике и энергетике, а также для изготовления протезов и имплантов [9-11].

Необходимо отметить, что физические свойства, определяющие практическое применение кристаллов твёрдых растворов на основе диоксида циркония, существенным образом зависит от вида стабилизирующего оксида, его концентрации и условий синтеза материалов. При этом кубическая и тетрагональная кристаллические модификации не могут быть получены при комнатной температуре традиционными высокотемпературными методами из-за описанных выше фазовых переходов. При комнатной температуре это невозможно обеспечить даже современными способами сверхбыстрой закалки. В то же время, существует возможность стабилизации высоко симметричных (кубической и тетрагональной) фаз диоксида циркония при комнатной температуре благодаря размерному эффекту. Это достигается при получении этих материалов с использованием методик соосаждения мелкодисперсных образцов с размерами в несколько десятков нанометров с последующим отжигом при сравнительно низкой температуре. Так, например, авторы работы [12], используя метод соосаждения, получили аморфные частицы ZrO_2 . Нагрев этих частиц при температуре $500^\circ C$ привел к резкой кристаллизации ZrO_2 сначала в метастабильную тетрагональную фазу, аналогичную высокотемпературной форме, а затем в смесь моноклинной и тетрагональной фаз. Полное превращение в стабильную моноклинную фазу наблюдалось при дальнейшей термообработке при $T = 1000^\circ C$.

Для стабилизации кубической и тетрагональной фаз, получаемых как методом высокотемпературного синтеза, так и соосаждения с последующим отжигом, используют различные стабилизирующие оксиды. Наиболее распространенными являются Y_2O_3 , Sc_2O_3 или оксиды редкоземельных ионов. Полученные этими методами бинарные ZrO_2 - Y_2O_3 , и тройные системы ZrO_2 - Y_2O_3 - R_2O_3 (где R-редкоземельный ион) являются в настоящее время достаточно хорошо изученными.

Особый интерес представляют твердые растворы диоксида циркония со стабилизирующими оксидами, катионы которых характеризуются переменной валентностью. В твердых растворах ZrO_2 - Eu_2O_3 ионы европия потенциально могут иметь степени окисления +3 и +2. Наличие в структуре двухвалентного европия может влиять на процессы фазообразования из-за следующих факторов: 1) значительно большего ионного радиуса ионов Eu^{2+} по сравнению с ионами Eu^{3+} ; 2) различии в количестве анионных вакансий, образующихся в структуре твердого раствора при замещении ионов Zr^{4+} ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} .

В соответствии с особенностями получения твердых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 методами высокотемпературного синтеза и соосаждения, процессы фазообразования и спектрально-люминесцентные свойства, обусловленные присутствием в их кристаллической структуре ионов трех и двухвалентного европия, могут быть различными. Необходимо заметить, что в результате анализа соответствующих научных источников нами не были обнаружены работы, в

которых данные процессы были бы детально исследованы в контексте их сравнительного анализа.

В соответствии с этим, **целью настоящей диссертационной работы являлось:**

Исследование и сравнительный анализ процессов фазообразования и спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов концентрационного ряда твердых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 , полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, и нанопорошков аналогичного состава, полученных методом соосаждения.

Для реализации цели диссертационной работы решались следующие задачи:

1. исследование фазового состава концентрационного ряда кристаллов твердых растворов ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$), полученных направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере;

2. исследование спектрально-люминесцентных характеристик концентрационного ряда кристаллов твердых растворов ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$), полученных направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере;

3. исследование морфологии и среднего размера наночастиц твердых растворов ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$), полученных методом соосаждения;

4. исследование фазового состава концентрационного ряда нанопорошков твердых растворов ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$), полученных методом соосаждения;

5. исследование спектрально-люминесцентных характеристик нанопорошков твердых растворов ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$), полученных методом соосаждения;

6. выявление особенностей процессов фазообразования и спектрально-люминесцентных характеристик концентрационного ряда кристаллов ZrO_2 - Eu_2O_3 , полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, и нанопорошков аналогичных составов, полученных методом соосаждения.

Научная новизна

Впервые в результате сравнительного анализа выявлены особенности процессов фазообразования и спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда твердых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 , полученных методами направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере и соосаждения:

1. В кристаллах твердых растворов ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$) выявлено наличие ионов европия со степенью окисления +3 и +2. В нанопорошках ZrO_2 - Eu_2O_3 ионы европия имеют степень окисления +3;

2. Выявлены особенности процессов фазообразования кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$. Для нанопорошков $ZrO_2-8\text{мол.}\%Eu_2O_3$, полученных методом соосаждения, характерна только кубическая структура. Кристаллы твердых растворов аналогичного состава, полученные направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере, содержат кубическую и тетрагональную фазы. Кристаллы $ZrO_2-27\text{мол.}\%Eu_2O_3$ являются двухфазными, содержащими кубические фазы флюорита и пироклора. Нанопорошки аналогичного состава являются однофазными с кубической структурой флюорита.

3. Выявлено наличие процесса безызлучательного переноса энергии между ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} , а также ионами Eu^{3+} , занимающими неэквивалентные позиции в кристаллической структуре твердых растворов $ZrO_2-x\text{мол.}\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$);

4. Определены значения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) ионов Eu^{3+} для кристаллов и нанопорошков твердых растворов $ZrO_2-x\text{мол.}\%Eu_2O_3$ ($x = 15, 20$) с кубической кристаллической структурой;

5. Определены значения квантового выхода люминесценции в видимой области спектра концентрационного ряда кристаллов и нанопорошков твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{изл}}=395$ нм.

Практическое значение

Практическая значимость результатов исследований обусловлена использованием нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$ для изготовления керамических структур, излучающих в видимой области спектра при их возбуждении УФ-излучением для их применения в светотехнике.

Методология и методы исследования

В диссертационной работе использованы традиционные экспериментальные и расчетные методы, показавшие свою эффективность для исследований кристаллов и нанопорошков твердых растворов на основе диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами.

Исследования фазового состава кристаллов и нанопорошков выполнены с использованием метода рентгеновской дифрактометрии.

Анализ морфологии и оценка среднего размера наночастиц выполнены на основе изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, и результатов динамического рассеяния света.

Для выявления степени окисления ионов европия в кристаллах и нанопорошках $ZrO_2-Eu_2O_3$ использовались методы ЭПР и оптической спектроскопии. Метод оптической спектроскопии использовался также для исследования локальной структуры кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Кристаллы твердых растворов ZrO_2 - x мол.% Eu_2O_3 ($x=4-27$), полученные направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере, содержат ионы европия со степенью окисления +3 и +2. В нанопорошках твердых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 аналогичных составов, полученных методом соосаждения, ионы европия имеют степень окисления +3.

2. Кристаллы твердых растворов ZrO_2 -4мол.% Eu_2O_3 , полученные методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, характеризуются наличием тетрагональной и моноклинной кристаллических модификаций. Ионы Eu^{2+} преимущественно занимают позиции в моноклинной фазе данных кристаллов.

3. Различие фазового состава кристаллов и нанопорошков ZrO_2 -8мол.% Eu_2O_3 обусловлено наличием дополнительных кислородных вакансий из-за развитой поверхности частиц нанопорошков.

4. Различия значений параметра интенсивности Ω_2 и параметра асимметрии, равного отношению интенсивностей оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^5D_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^5D_1$ ионов Eu^{3+} кристаллов и нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 аналогичных составов, обусловлено влиянием на формирование оптических центров ионов Eu^{3+} кислородных вакансий на поверхности частиц нанопорошков.

5. Для концентрационного ряда кристаллов ZrO_2 - Eu_2O_3 значения квантового выхода люминесценции ионов Eu^{3+} в спектральном диапазоне 560-780 нм при ее возбуждении излучением с $\lambda_{возб} = 395$ нм уменьшаются от 57% до 5% при увеличении концентрации Eu_2O_3 от 4 до 27 мол.%. Для нанопорошков аналогичных составов эти значения соответствуют интервалу от 16% до 1%. Меньшие значения квантового выхода люминесценции нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 обусловлены безызлучательным переносом энергии между ионами Eu^{3+} и дефектами структуры.

Достоверность и обоснованность результатов, представленных в настоящей диссертационной работе, обеспечивается использованием современного научного оборудования, совокупностью апробированных экспериментальных и расчётных методов исследования, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Основные результаты исследований опубликованы в высокорейтинговых зарубежных изданиях и неоднократно обсуждались на научных семинарах и конференциях различного уровня.

Личный вклад

Основные результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, были получены автором лично, либо при непосредственном его участии.

Автором лично выполнен анализ литературных данных по теме исследования, проведены исследования спектрально-люминесцентных

характеристик кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$, выполнены расчеты параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) ионов Eu^{3+} в кристаллах и нанопорошках.

Постановка цели и задач диссертационного исследования, интерпретация результатов и формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем.

Кристаллы концентрационного ряда твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ получены в лаборатории «Фианит» в ИОФ РАН (г. Москва) под руководством Е.Е. Ломоной.

Синтез нанопорошков концентрационного ряда твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ осуществлен А.С. Алексеевой в лаборатории синтеза наночастиц кафедры фотоники МГУ им. Огарева (г. Саранск).

Исследование фазового состава выполнено совместно с Н.Ю. Табачковой (ИОФ РАН, г. Москва) и Кяшкиным В.М. (МГУ им. Огарева, г. Саранск).

Изображения кристаллов $ZrO_2-Eu_2O_3$ с использованием оптической микроскопии получены Герасимовым М.В.

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса проведены совместно с А.М. Зюзиным в лаборатории электронного парамагнитного резонанса МГУ им. Огарева.

ПЭМ – изображения наночастиц $ZrO_2-Eu_2O_3$ получены Табачковой Н.Ю. (НИТУ МИСИС, г. Москва). Исследование гранулометрического состава нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$ выполнено А.С. Алексеевой в лаборатории фармакокинетики и таргетной фармакотерапии МГУ им. Огарева (г. Саранск).

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на международных, всероссийских конференциях и семинарах: 20 Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2024 г, Саранск); Всероссийская с международным участием научная конференция «LIII, LIV Огарёвские чтения» (2024, 2025 гг, Саранск), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (2025 г, Москва); XXVII, XVIII научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов (2024 - 2025 гг, Саранск), Всероссийская научная конференция с международным участием «НЕВСКАЯ ФОТОНИКА – 2025» (2025 г, Санкт–Петербург), XIX Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, легированных ионами редкоземельных и переходных металлов (IFS-2025) (2025 г, Саранск).

По итогам выступления на конференции «Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, легированных ионами редкоземельных и переходных металлов (IFS-2025)» автор диссертационной работы стал лауреатом конкурса научных работ молодых ученых в номинации «Молодые ученые, студенты и аспиранты».

Автор диссертационной работы является исполнителем гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZRS – 2025 – 0001) в рамках государственного задания ФГБОУ «МГУ им. Н.П. Огарева».

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в **3 статьях [A1–A3]**, в научных журналах, рецензируемых международными (Web of Science, Scopus) базами данных научных журналов и **5 тезисах конференций [B1–B5]**:

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём диссертации составляет 122 страницы печатного текста, включая 62 рисунка, 9 таблиц и библиографию, содержащую 85 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении содержится обоснование актуальности темы диссертационного исследования, определены цель и задачи работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Отмечается практическая значимость и научная новизна полученных результатов. Дополнительно приведены сведения о методах исследования, достоверности полученных результатов, а также о личном вкладе автора.

Первая глава посвящена обзору литературных данных.

В параграфе 1.1 рассмотрены особенности кристаллической структура ZrO_2 и характерные для нее полиморфные превращения при охлаждении после кристаллизации. Описаны механизмы стабилизации кубической и тетрагональной фаз кристаллов на основе диоксида циркония путем введения в процессе синтеза оксидов (CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , оксидов R_2O_3 , R – редкоземельный ион).

В параграфе 1.2 представлены результаты экспериментальных исследований и моделирования, свидетельствующие о влиянии размерного фактора на стабилизацию кубической и тетрагональной фаз диоксида циркония. В соответствии с результатами, представленными в [13,14] приведены значения критических размеров зерен для стабилизации кубической (~ 2-3 нм) и тетрагональной (десятки нанометров) фаз диоксида циркония.

В параграфе 1.3 приведены результаты работ [15-17], в которых исследованы спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , где ионы Eu^{3+} использовались в качестве спектроскопического зонда. С использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда выявлены основные типы оптических центров Eu^{3+} (восьми-, семи- и шестикоординированные по кислороду). Показано, что относительная доля оптических центров ионов Eu^{3+} зависит от концентрации

стабилизирующих оксидов (Y_2O_3 , Gd_2O_3) в твердых растворах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 .

Также в данном параграфе дан обзор работ, в которых представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик ионов европия в нанопорошках на основе диоксида циркония.

Во второй главе приводятся характеристики объектов исследования (кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда ZrO_2 - Eu_2O_3), описаны методы их получения и исследования. Рассмотрен метод выращивания кристаллов методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, описана методика химического соосаждения, которая использовалась для синтеза нанопорошков.

В главе дано описание методов исследования кристаллов и нанопорошков: рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, оптической спектроскопии, определения квантового выхода люминесценции.

Приведены результаты элементного анализа образцов для исследования.

Третья глава посвящена результатам сравнительного анализа фазового состава концентрационного ряда кристаллов ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$), выращенных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, и нанопорошков аналогичных составов, полученных методом химического соосаждения.

В параграфе 3.1 представлены результаты рентгенофазового анализа кристаллов концентрационного ряда ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 27$), выращенных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. Установлено, что кристаллы $4EuSZ$ являются двухфазными и содержат тетрагональную и моноклинную модификации, причем моноклинная фаза распределена неравномерно по объему кристалла.

Кристаллы $6EuSZ$ имеют тетрагональную структуру, но содержат две тетрагональные фазы с близкими параметрами решетки и разной степенью тетрагональности. Кристаллы $8EuSZ$ содержат тетрагональную и кубическую фазы. Сопряжение этих фаз в данных кристаллах приводит к возникновению внутренних напряжений и появлению микротрещин.

В интервале концентраций от 10 до $20mol.\%Eu_2O_3$ кристаллы являются однофазными и характеризуются кубической структурой флюорита, параметр решетки которой линейно увеличивается с ростом содержания Eu_2O_3 .

Кристаллы $27EuSZ$ являются двухфазными и содержат фазы флюорита и пирохлора ($Zr_2Eu_2O_7$) с кубической структурой.

В параграфе 3.2 представлены результаты исследования морфологии и фазового состава нанопорошков ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4, 8, 15, 20, 27$), синтезированных методом химического соосаждения. С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получены изображения наночастиц и на их основе построены гистограммы распределения по размерам

(рисунок 1). Выявлено, что с ростом концентрации стабилизирующего оксида Eu_2O_3 от 4 до 27 mol.% средний размер наночастиц уменьшается от 35 до 19 нм.

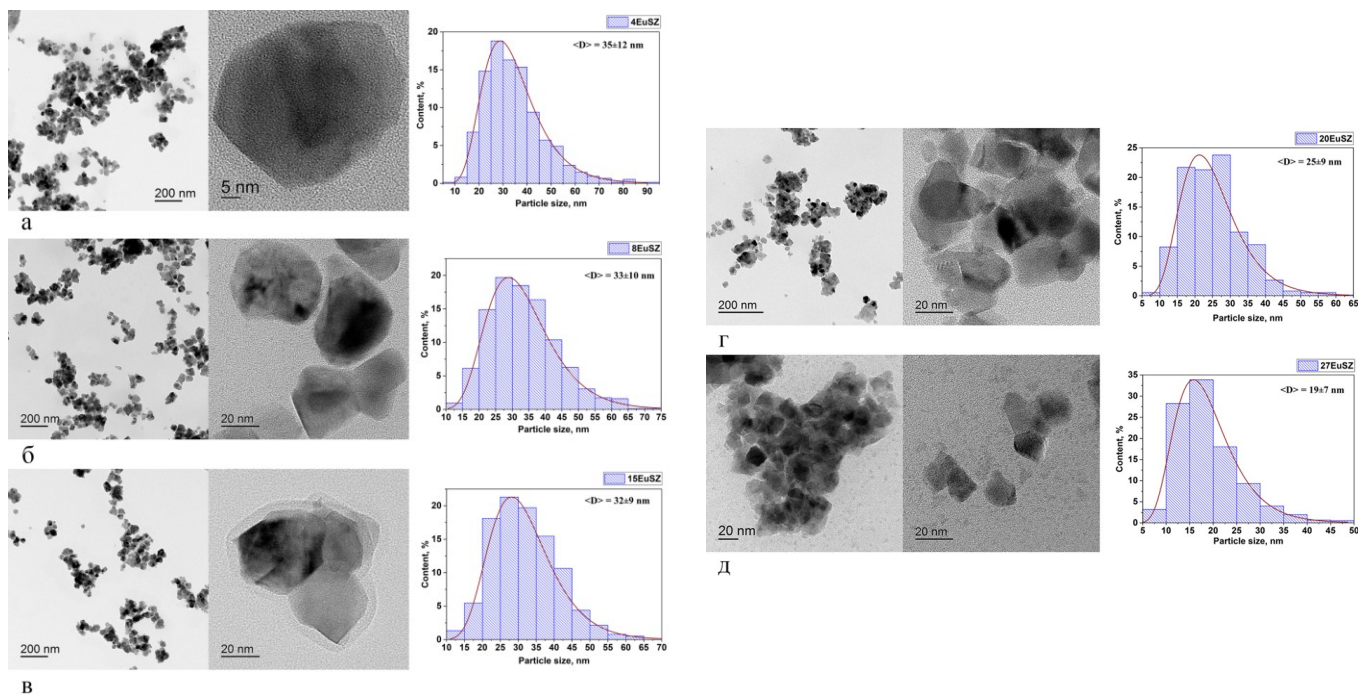


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения и распределения по размерам наночастиц твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$: 4EuSZ (а), 8EuSZ (б), 15EuSZ (в), 20EuSZ (г), 27EuSZ (д).

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что нанопорошки 4EuSZ представляют собой смесь тетрагональной и моноклинной фаз. Нанопорошки 8EuSZ, 15EuSZ, 20EuSZ и 27EuSZ являются однофазными и характеризуются кубической структурой флюорита.

В параграфе 3.3 представлены результаты сравнительного анализа фазового состава кристаллов и нанопорошков $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида. Выявлено, что для нанопорошков кубическая структура флюорита стабилизируется при меньшей концентрации Eu_2O_3 по сравнению с кристаллами и сохраняется в более широком диапазоне составов. Так для нанопорошков кубическая структура характерна уже при содержании Eu_2O_3 8mol.%, тогда как в кристаллах полная стабилизация кубической фазы во всем объеме наблюдается только при концентрации 10 mol.% Eu_2O_3 , а кристаллы 8EuSZ остаются двухфазными и представляют собой смесь тетрагональной и кубической кристаллических модификаций.

Различия также характерны для образцов с высоким содержанием Eu_2O_3 : кристаллы 27EuSZ содержат две фазы – кубическую гранцентрированную фазу типа флюорита и объемцентрированную кубическую фазу типа пирохлора. Нанопорошки аналогичного состава характеризуются только кубической флюоритовой структурой.

Причиной различной кристаллических фаз кристаллов и нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 аналогичных составов является то, что развитая поверхность нанопорошков обуславливает значительное количество поверхностных дефектов вакансионного типа, которые способствуют стабилизации кубической фазы при меньших концентрациях Eu_2O_3 .

Отсутствие фазы пирохлора в нанопорошках 27EuSZ объясняется тем, что температура их термообработки (1000 °С) является недостаточной для упорядочения катионной подрешетки и перехода флюорит – пирохлор.

Четвертая глава посвящена результатам исследования спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда ZrO_2 - Eu_2O_3 .

В параграфе 4.1 представлены результаты исследования оптических свойств кристаллов ZrO_2 -xmol.% Eu_2O_3 (x = 4-27). Отмечено, что после роста кристаллы имеют черный цвет из-за центров окраски, а после отжига на воздухе приобретают розовый цвет (рисунок 2).

В спектрах поглощения отожженных кристаллов присутствуют полосы, соответствующие переходам ионов Eu^{3+} из основного состояния 7F_0 и термически заселенного состояния 7F_1 на возбужденные энергетические уровни 5H_j , 5G_j , 5L_6 и ${}^5D_{0-4}$. В спектрах возбуждения люминесценции кристаллов ZrO_2 -xmol.% Eu_2O_3 (x = 4-27) (рисунок 3), наблюдается широкая асимметричная полоса в области 225-360 нм, которая является суперпозицией полосы переноса заряда $Eu^{3+} \rightarrow O^{2-}$ (~ 260 нм) и полосы, соответствующей переходу $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ ионов Eu^{2+} .

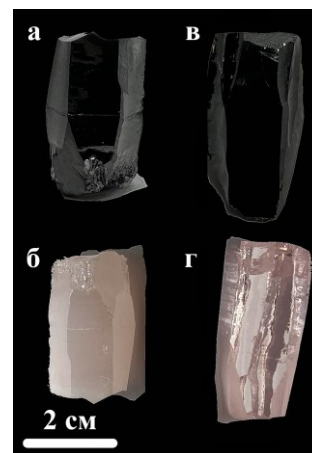


Рисунок 2 – Внешний вид кристаллов 4EuSZ (а,б) и 20EuSZ (в,г) после роста (а,в) и после отжига на воздухе (б,г).

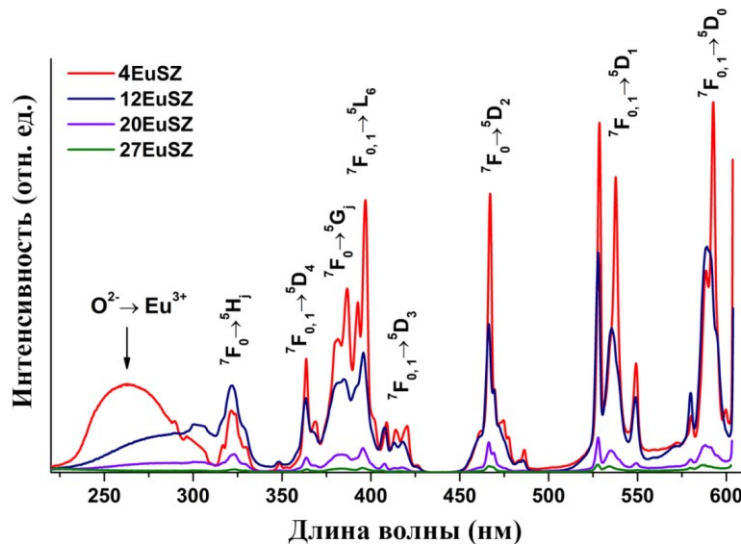


Рисунок 3 – Спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} кристаллов (4, 12, 20, 27)EuSZ, $\lambda_{рег.} = 606$ нм, $T=300$ К.

Методом ЭПР (рисунок 4) и оптической спектроскопии (рисунок 5) выявлено, что в кристаллах $ZrO_2-Eu_2O_3$ после роста присутствуют ионы Eu^{2+} , содержание которых значительным образом уменьшается после термообработки в воздушной атмосфере ($T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ ч}$).

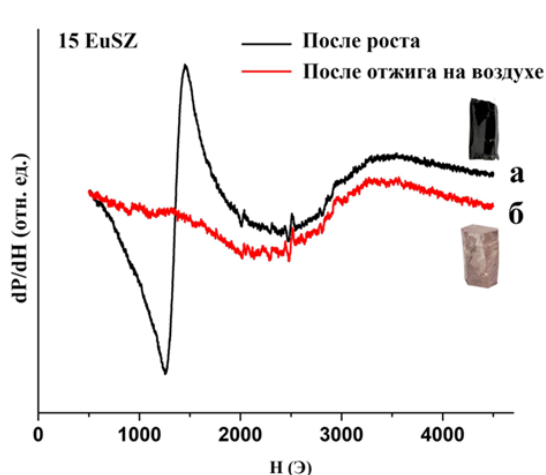


Рисунок 4 – Спектры ЭПР кристалла 15EuSZ после роста (а) и отжига на воздухе (б), $T = 77\text{ К}$.

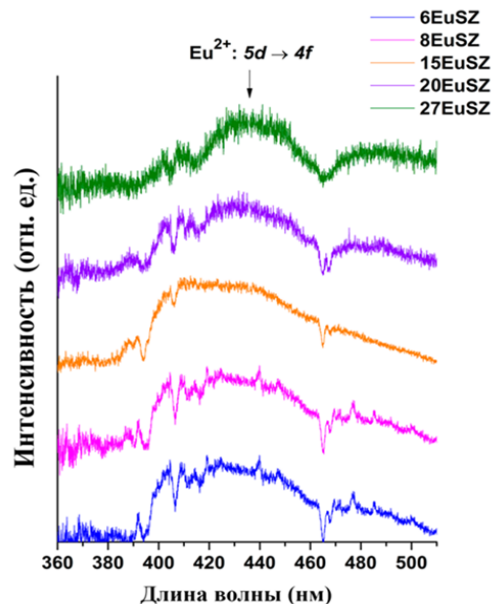


Рисунок 5 – Спектры люминесценции ионов Eu^{2+} в кристаллах (6-27)EuSZ, $\lambda_{\text{возб.}} = 351\text{ нм}$, $T = 300\text{ К}$.

На рисунке 6 показаны спектры люминесценции оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Eu_2O_3$. Для сравнения на рисунке также приведены спектры люминесценции кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$, в которых ионы Eu^{3+} использовались в качестве оптического зонда. Цифрами I, II, III обозначены спектральные линии, относящиеся к семи-, восьми- и шести координированным по кислороду оптическим центрам ионов Eu^{3+} . Символом T обозначен оптический центр ионов Eu^{3+} с тетрагональной симметрией.

Анализ спектров люминесценции ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 ($\lambda_{\text{возб.}} = 532\text{ нм}$) (рисунок 6) выявил, что доминирующими оптическими центрами в кристаллах $ZrO_2-Eu_2O_3$ являются восьмикоординированные по кислороду ионы Eu^{3+} с кислородными вакансиями во второй и дальней координационных сферах. Это объясняется тем, что ионы Eu^{2+} имеют больший ионный радиус по сравнению с ионами Eu^{3+} , поэтому в кристаллах после роста ионы Eu^{2+} занимают преимущественно восьмикоординированные по кислороду позиции. После термообработки на воздухе, сохраняя свою кристаллическую позицию, значительная часть ионов двухвалентного европия изменяют степень окисления на $3+$.

В кристаллах с концентрацией 20 и 27mol.% Eu_2O_3 (рисунок 6) выявлены также шестикоординированные оптические центры.

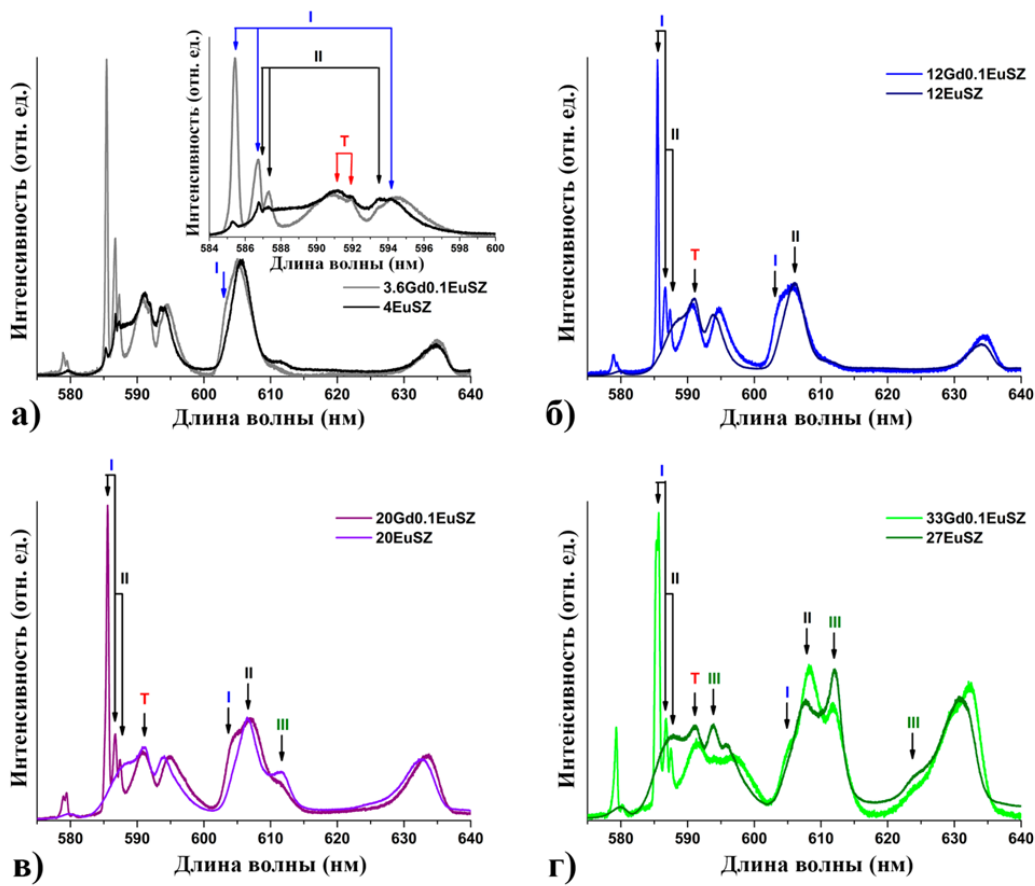


Рисунок 6 – Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах $3.6\text{Gd}0.1\text{EuSZ}$ и 4EuSZ (а); $12\text{Gd}0.1\text{EuSZ}$ и 12EuSZ (б); $20\text{Gd}0.1\text{EuSZ}$ и 20EuSZ (в); $33\text{Gd}0.1\text{EuSZ}$ и 27EuSZ (г), $\lambda_{\text{возб.}} = 532 \text{ нм}$, $T = 77 \text{ К}$.

На рисунке 7 приведены кинетики затухания люминесценции с уровня $^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$. Из рисунка видно, что кинетики затухания люминесценции имеют неэкспоненциальный характер, что может быть связано с безызлучательным переносом энергии как между ионами Eu^{3+} , занимающими неэквивалентные позиции, так и дефектами структуры.

В параграфе 4.2 представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов 4EuSZ , которые, согласно

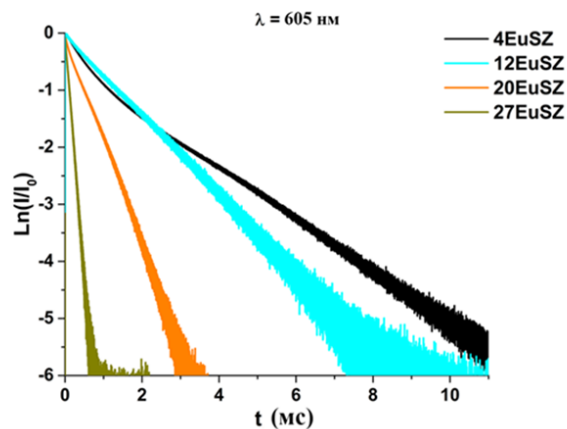


Рисунок 7 – Кинетики затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах $(4, 12, 20, 27)\text{EuSZ}$, $\lambda_{\text{возб.}} = 532 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег.}} = 605 \text{ нм}$, $T=300 \text{ К}$.

данным рентгенофазового анализа, характеризуются тетрагональной структурой (образец 1), а также тетрагональной структурой с включения моноκлинной фазы (образец 2). При возбуждении образца 1 излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм наблюдаются полосы люминесценции, обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , характерные для тетрагональной фазы кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (рисунок 8).

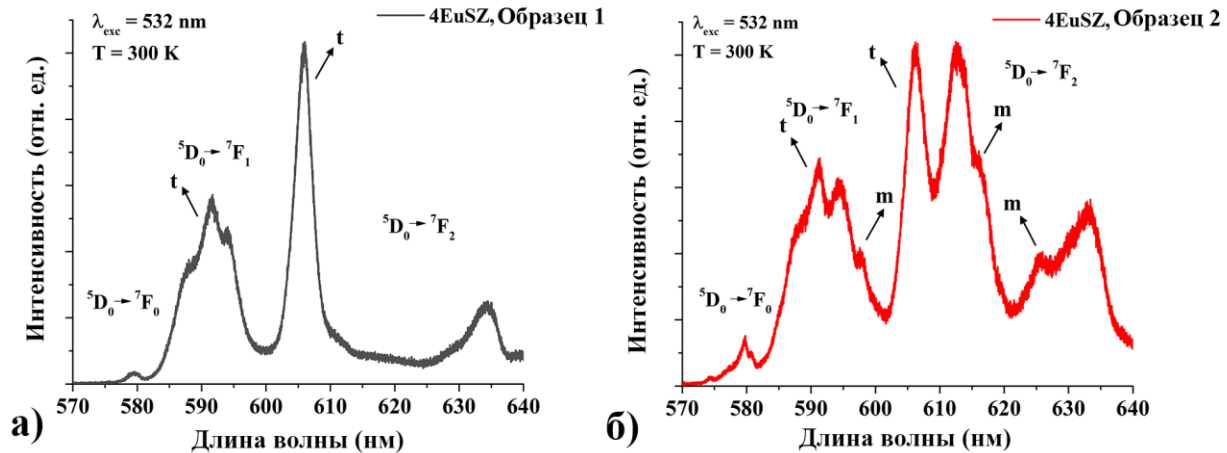


Рисунок 8 – Спектры люминесценции оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} в кристаллах 4EuSZ, $\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм, $T = 300$ К: образец 1 (а); образец 2 (б).

Спектр люминесценции тех же оптических переходов ионов Eu^{3+} для образца 2 представляет собой суперпозицию спектральных линий, характерных для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с тетрагональной и моноκлинной кристаллическими структурами.

При возбуждении образца 2 излучением с $\lambda = 351$ нм в спектре люминесценции отчетливо проявляется широкая полоса с максимумом 420-430 нм, соответствующая $4f6^5d^1 \rightarrow 4f7$ переходу ионов Eu^{2+} (рисунок 9 б). В спектре люминесценции образца 1 при том же способе возбуждения эта полоса менее выражена (рисунок 9 а). На основании этого сделан вывод о том, что ионы Eu^{2+} с большим ионным радиусом (1.25 Å) преимущественно занимают позиции в моноκлинной фазе.

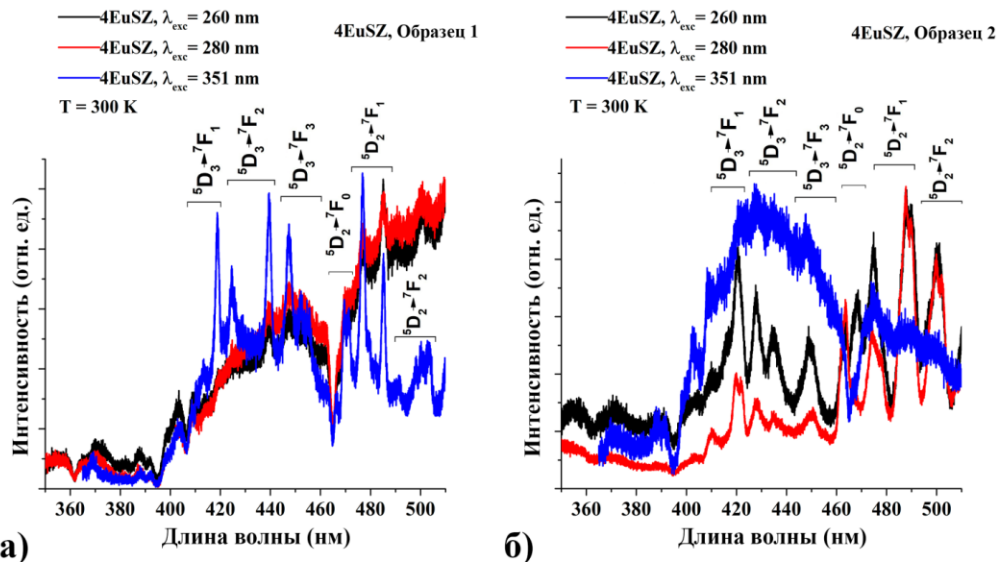


Рисунок 9 – Спектры люминесценции образцов 1 (а) и 2 (б) кристалла 4EuSZ, $\lambda_{\text{возб.}} = 260$ нм, 280 нм, 351 нм, $T = 300$ К.

В параграфе 4.3 представлены результаты сравнительного анализа спектрально-люминесцентных характеристик нанопорошков и кристаллов концентрационного ряда (4-27)EuSZ. Выявлено, что в спектрах люминесценции нанопорошков, представленных на рисунке 10, полоса в области 612 нм, соответствующая шестикоординированным по кислороду позициям ионов Eu^{3+} , проявляется уже при концентрации 4mol.% Eu_2O_3 , тогда как в кристаллах она начинает отчетливо наблюдаться только при содержании Eu_2O_3 выше 15mol.%.

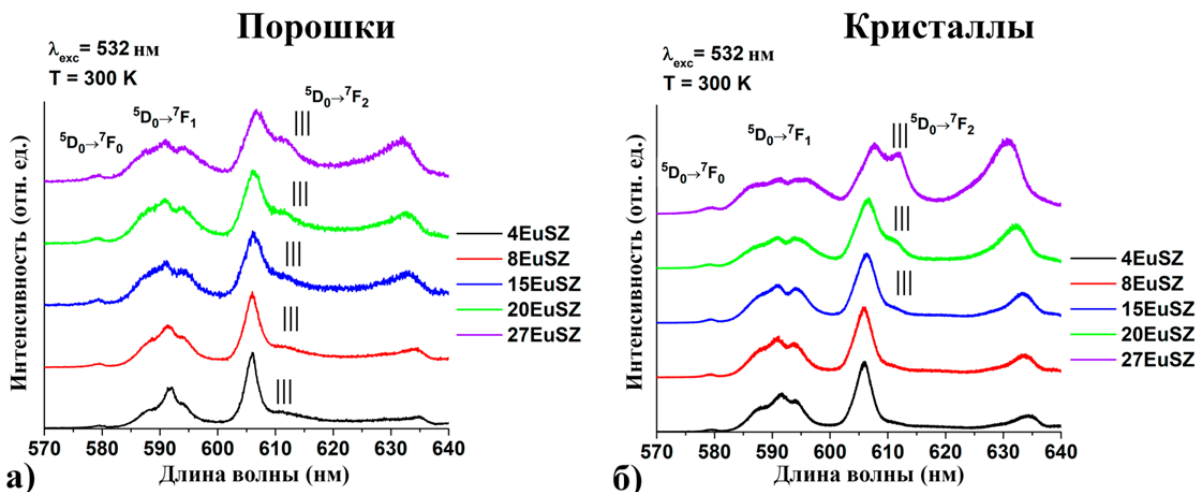


Рисунок 10 – Спектры люминесценции нанопорошков (а) и кристаллов (б) концентрационного ряда 4-27EuSZ оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , $\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм, $T = 300$ К.

Различия в спектрах люминесценции нанопорошков и кристаллов 27EuSZ связаны с наличием в кристаллах кубической фазы со структурой пирохлора, которая отсутствует в нанопорошках.

При увеличении концентрации Eu_2O_3 наблюдается уширение спектральных линий как в нанопорошках, так и в кристаллах, что объясняется ростом числа анионных вакансий и увеличением доли оптических центров с различным кристаллическим окружением.

На рисунке 11 представлены зависимости квантового выхода люминесценции ионов Eu^{3+} при возбуждении излучением с длиной волны 395 нм в спектральном диапазоне 560-780 нм. Взаимодействие друг с другом ионов Eu^{3+} в неэквивалентных кристаллических позициях, а также с дефектами структуры приводит к снижению квантового выхода при увеличении содержания Eu_2O_3 . Для нанопорошков процесс взаимодействия с дефектами структуры является более существенным по сравнению с кристаллами.

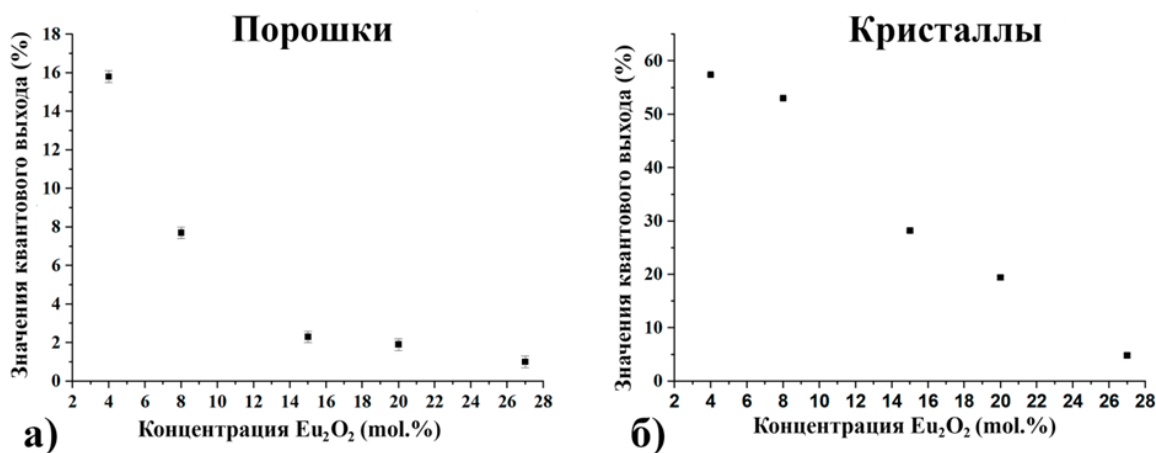


Рисунок 11 – Зависимости квантового выхода от концентрации Eu_2O_3 для нанопорошков (4-27)EuSZ (а) и кристаллов (4-27)EuSZ (б).

На рисунке 12 приведены ИК-спектры нанопорошков составов 4EuSZ и 27EuSZ . В спектрах слабо просматриваются полосы в области $3550\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$, соответствующие ОН-группам, что свидетельствует о том, что тушение люминесценции ионов Eu^{3+} в нанопорошках в основном обусловлено взаимодействием ионов Eu^{3+} с дефектами структуры вакансионного типа.

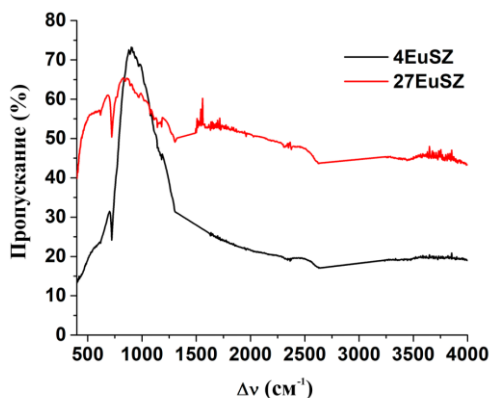


Рисунок 12 – ИК-спектры нанопорошков 4EuSZ и 27EuSZ .

В спектрах возбуждения люминесценции (рисунок 13) нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-Eu_2O_3$ присутствует полоса с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, максимум которой при увеличении концентрации стабилизирующего оксида смещается в более длинноволновую область, а интенсивность самой полосы переноса заряда уменьшается. Предположительно, уменьшение относительной интенсивности полосы с переносом заряда при увеличении содержания Eu_2O_3 связано с безызлучательной передачей энергии дефектам структуры, связанным с кислородными вакансиями, т.к. количество таких дефектов увеличивается с ростом концентрации стабилизирующего оксида.

Кроме того, сравнительный анализ спектров возбуждения нанопорошков и кристаллов $ZrO_2-Eu_2O_3$ выявил разницу в соотношении интенсивностей спектральных линий в области длин волн 350-425 нм. Данные различия связаны с присутствием в кристаллах 4-27EuSZ как ионов Eu^{3+} , так и ионов Eu^{2+} .

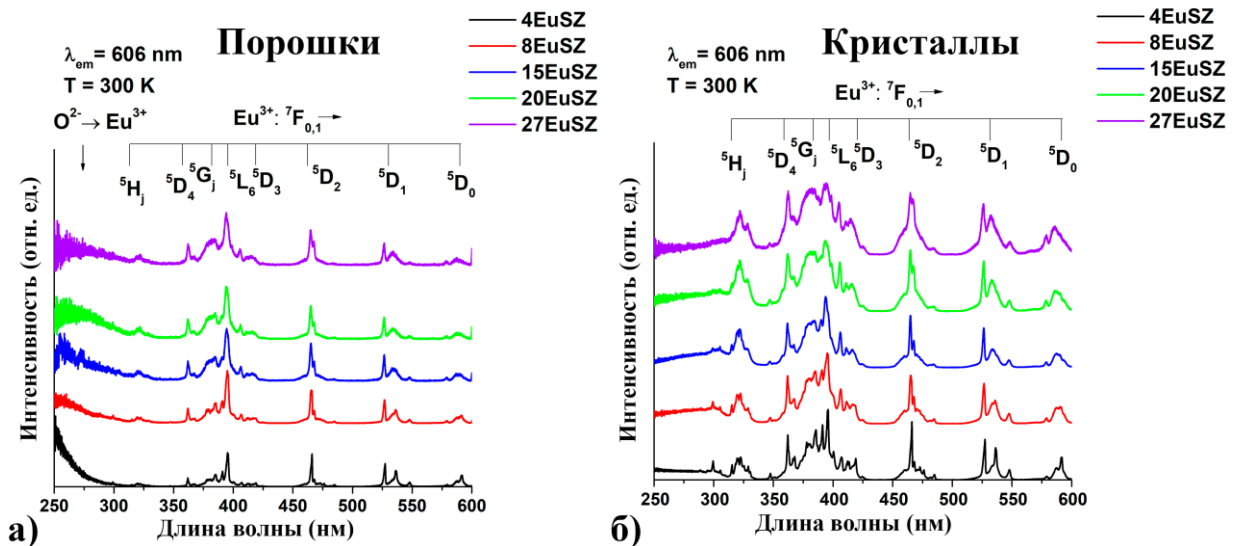
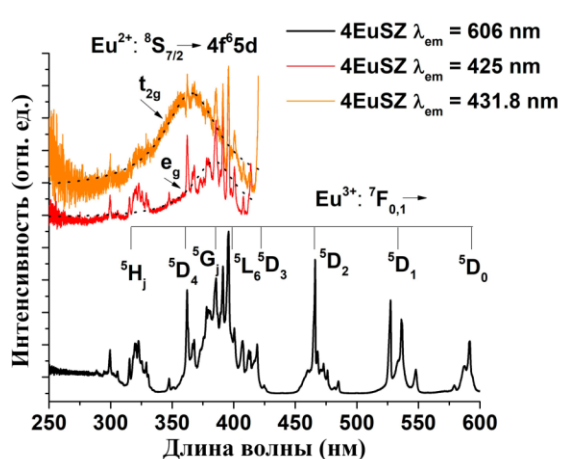
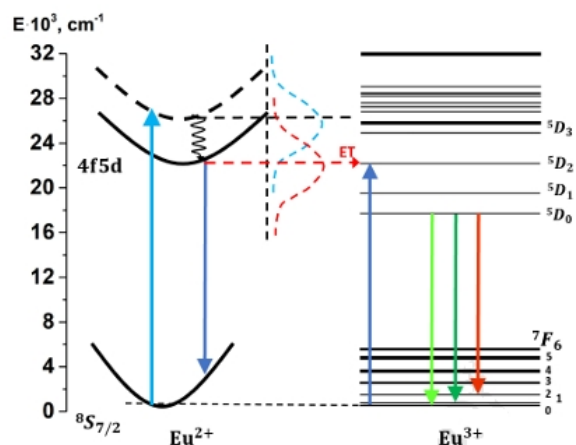


Рисунок 13 – Спектры возбуждения люминесценции для нанопорошков (а) и кристаллов (б) (4-27)EuSZ, $\lambda_{рег.} = 606$ нм, $T = 300$ К.

В качестве подтверждения данного утверждения на рисунке 14 а) приведены спектры возбуждения люминесценции, регистрируемой на длинах волн 606 нм, 425 нм и 431 нм для кристалла 4EuSZ. Видно, что широкая полоса в области 320-410 нм, соответствующая переходу $^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d$ ионов Eu^{2+} , перекрывается с полосами ионов Eu^{3+} . Наличие полосы, соответствующей переходу $^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d$ ионов Eu^{2+} , в спектре возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} ($\lambda_{рег.}=606$ нм) свидетельствует о безызлучательном переносе энергии от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} (рисунок 14 б).



а)



б)

Рисунок 14 – Спектры возбуждения люминесценции кристаллов 4EuSZ, $T = 300$ К (а), схема безызлучательного переноса энергии от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} в кристаллах концентрационного ряда (4-27)EuSZ (б).

В параграфе 4.4 представлены результаты определения параметров интенсивности Джадда-Офельта Ω_2 , Ω_4 и Ω_6 для ионов Eu^{3+} в кристаллах и нанопорошках твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с кубической флюоритовой структурой (составы 15EuSZ и 20EuSZ). Для определения параметров Ω_t ($t=2,4,6$) использовалось отношение интенсивностей линий в спектрах люминесценции оптических электродипольных переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ и интенсивности магнитодипольного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ионов Eu^{3+} . Полученные значения Ω_t ($t=2,4,6$) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры Джадда-Офельта для кристаллов и наночастиц $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$.

К-ция Eu_2O_3 , mol.%	Кристаллы			Наночастицы		
	$\Omega_2 * 10^{-20}$, см^2	$\Omega_4 * 10^{-20}$, см^2	$\Omega_6 * 10^{-20}$, см^2	$\Omega_2 * 10^{-20}$, см^2	$\Omega_4 * 10^{-20}$, см^2	$\Omega_6 * 10^{-20}$, см^2
15	2.8 ± 0.1	1.6 ± 0.1	2.1 ± 0.2	3.0 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.9 ± 0.2
20	3.4 ± 0.1	1.8 ± 0.1	2.2 ± 0.2	2.9 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.8 ± 0.2

В таблице 2 приведены значения коэффициента асимметрии R_{21} , который определялся как отношение интегральных интенсивностей спектральных линий для оптических переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ионов Eu^{3+} .

Таблица 2 – Значения коэффициентов асимметрии R_{21} для кристаллов и нанопорошков 15EuSZ, 20EuSZ.

Кристаллы		Нанопорошки	
К-ция Eu_2O_3 , mol.%	R_{21}	К-ция Eu_2O_3 , mol.%	R_{21}
15	2.0	15	2.1
20	2.3	20	2.0

Различие значений параметров интенсивности Ω_t ($t=2,4,6$) и коэффициента асимметрии R_{21} для кристаллов и нанопорошков связано с влиянием на формирование оптических центров ионов Eu^{3+} кислородных вакансий, расположенных на поверхности наночастиц. Несмотря на то, что в кристаллах и нанопорошках одинаковых составов формируются одни и те же типы оптических центров, их относительные доли различны из-за наличия поверхностных дефектов в нанопорошках, что и приводит к наблюдаемым различиям.

В заключении представлены основные результаты диссертационной работы.

Основные результаты работы

1. Исследование структуры концентрационного ряда твердых растворов кристаллов ZrO_2 - $x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4-27$), полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, выявило, что для кристаллов при $x = 4$ характерно наличие тетрагональной и моноклинной фаз, а при $x = 8$ – кубической и тетрагональной фаз. Кристаллы ZrO_2 - $x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ характеризуются кубической структурой флюорита для значений $x = 15, 20$, а при $x = 27$ являются двухфазными, содержащими кубические модификации флюорита и пирохлора.

2. Исследование фазового состава нанопорошков ZrO_2 - $x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4-27$), полученных методом соосаждения, выявило, что при $x = 4$ нанопорошки характеризуются смесью моноклинной и тетрагональной фаз. При $x = 8, 15, 20, 27$ для нанопорошков характерна кубическая фаза флюорита.

3. Различие фазового состава кристаллов и нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 одинакового состава связано с размерным фактором, обуславливающим образование дополнительных кислородных вакансий из-за развитой поверхности наночастиц.

4. В кристаллах твердых растворов ZrO_2 - $x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4-27$) выявлено наличие ионов европия со степенью окисления +3, +2. В нанопорошках ZrO_2 - Eu_2O_3 ионы европия имеют степень окисления +3.

5. Выявлено, что в кристаллах ZrO_2 - $x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4-27$) доминирующими оптическими центрами являются восьмикоординированные по

кислороду ионы Eu^{3+} , имеющие кислородные вакансии во второй и дальней координационных сферах. В кристаллах ZrO_2 - $x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ при $x = 20,27$ выявлены шестикоординированные по кислороду оптические центры ионов Eu^{3+} .

6. В кристаллах твердых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 выявлено наличие безызлучательного переноса энергии между ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} , а также между ионами Eu^{3+} , занимающими неэквивалентные кристаллические позиции.

7. Для кристаллов и нанопорошков твердых растворов ZrO_2 - $x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4-27$) определены значения квантового выхода в видимой области спектра при их возбуждении излучением с длиной волны 395 нм. Для кристаллов при изменении концентрации от $4\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ до $27\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ значения квантового выхода соответствуют диапазону от 57% до 5%. Для нанопорошков при изменении содержания Eu_2O_3 в том же диапазоне концентраций квантовый выход уменьшается от 16 % до 1%. Меньшие значения квантового выхода люминесценции нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 обусловлены безызлучательным переносом энергии между ионами Eu^{3+} и дефектами структуры.

8. Для кристаллов и нанопорошков ZrO_2 - $x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 15,20$) определены значения параметров интенсивности Джадда-Офельта Ω_t ($t=2, 4, 6$). Для кристаллов ZrO_2 - $15\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ значения Ω_t ($t=2,4,6$) равны: $\Omega_2=2.8$, $\Omega_4=1.6$, $\Omega_6 = 2.1$. Для кристаллов ZrO_2 - $20\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$: $\Omega_2 = 3.4$, $\Omega_4 = 1.8$, $\Omega_6 = 2.2$. Для нанопорошков ZrO_2 - $15\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$: $\Omega_2 = 3.0$, $\Omega_4=1.7$, $\Omega_6 = 1.9$. Для нанопорошков твердых растворов ZrO_2 , содержащих $20\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$: $\Omega_2=2.9$, $\Omega_4=1.6$, $\Omega_6=1.8$.

9. Различие значений Ω_t ($t=2, 4, 6$) и коэффициента асимметрии для кристаллов и нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 обусловлено влиянием на формирование оптических центров ионов Eu^{3+} кислородных вакансий на поверхности нанопорошков.

Публикации по теме диссертационного исследования

[A1] Bukarev, S.A. Spectral-luminescence characteristics of solid solutions ZrO_2 - Eu_2O_3 / M.A. Borik, S.A. Bukarev, A.V. Kulebyakin, N.A. Larina, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V. Pankratov, A.A. Reu, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova, A.M. Zyuzin // Journal of Luminescence. – 2024. – V. 275. – P. 120790.

[A2] Bukarev, S.A. Optical spectroscopy of ZrO_2 - Eu_2O_3 tetragonal solid solutions with monoclinic phase inclusions / M.A. Borik, S.A. Bukarev, M.V. Gerasimov, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, A.A. Reu, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – V. 1037. – P. 182340 - 182349.

[A3] Bukarev, S.A. Phase formation and spectral-luminescent characteristics of ZrO_2 - Eu_2O_3 crystals and nanopowders / P.A. Ryabochkina, S.A. Bukarev, A.S. Alekseeva, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, N.Yu. Tabachkov, V.M.

Kyashkin, N.V. Sidorova// *Ceramics International*. – 2025– V. 51, N.28. – P. 56372-56382.

[B1] Букарев, С.А. Процессы безызлучательного переноса энергии в кристаллах $ZrO_2-Eu_2O_3$ / М.А. Борик, С.А. Букарев, А.В. Кулебякин, Н.А. Ларина, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В. Панкратов, А.А. Реу, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, Т.В. Волкова, А.М. Зюзин // Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: прогр. и материалы 20-й Междунар. науч. конф.-шк. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2024. – С. 127.

[B2] Рябочкина, П.А. Влияние локальной структуры кристаллов на электрофизические характеристики твердых растворов на основе диоксида циркония / М.А. Борик, С.А. Букарев, А.В. Кулебякин, Н.А. Ларина, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В. Панкратов, А.А. Реу, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, Т.В. Волкова // Одиннадцатая Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»: сборник трудов. – Черногоровка: ИФТТ РАН, 2024. – С. 113.

[B3] Букарев, С.А. Спектрально-люминесцентные характеристики тетрагональных твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ с включениями моноклинной фазы / С.А. Букарев, Е.Е. Ломонова, П.А. Рябочкина// Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2025»: сборник материалов – [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2025.

[B4] Рябочкина, П.А. Фазообразование и спектрально-люминесцентные характеристики монокристаллов и наночастиц твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ / П.А. Рябочкина, А.С. Алексеева, С.А. Букарев, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова // Всероссийская научная конференция с международным участием «Невская Фотоника-2025»: сборник трудов. – СПб.: Университет ИТМО, 2025. – С. 156.

[B5] Букарев, С.А. Интенсивность f-f переходов ионов Eu^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Eu_2O_3$ / С.А. Букарев, С.В. Гушин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, А.А. Реу, П.А. Рябочкина // XIX Международный Феофиловский Симпозиум по спектроскопии кристаллов, легированных ионами редкоземельных и переходных металлов: сборник тезисов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2025. – С. 82 - 83.

Список цитируемой литературы

1. Кузьминов, Ю.С. Фианиты. Основы технологии, свойства, применение / Ю.С. Кузьминов, В.В. Осико. – М.: Наука. – 2001. – 280 с.
2. Кузьминов, Ю.С. Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. – М.: Наука. – 2004. – 369 с.
3. Lomonova, E.E. Growth of Zirconia Crystal by Skull-Melting Technique / E.E. Lomonova, V.V. Osiko // *In Crystal Growth Technology*. – England, 2004. – P. 461-486.

4. Ломонова, Е.Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония: дисс. ... д-ра тех. наук : 05.27.06 / Ломонова Елена Евгеньевна. – Москва, 2001. – 422 с.
5. Osiko, V.V. Synthesis of refractory materials by skull melting / V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova // Springer Handbook of Crystal Growth. – 2010. – P. 433–477.
6. Fabris, S. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only / S. Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – P. 5171-5178.
7. Mahato, N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani // Prog. Mater. Sci. – 2015. – V. 72. – P. 141-337.
8. Fergus, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J.W. Fergus // J. Power Sources. – 2006. – V. 162. – P. 30-40.
9. Dudnik, E.V. Thermal Barrier Coatings Based on ZrO₂ / E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, I.N. Hrechanyuk, A.K. Ruban, V.P. Redko, I.O. Marek, V.B. Shmibelsky, A.A. Makudera, N.I. Hrechanyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. – V. 59. – P. 179–200.
10. Theunissen, G.S.A.M. Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics / G.S.A.M. Theunissen, J.S. Bouma, J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf // Journal of Materials Science. – 1992. – V. 27. – P. 4429–4438.
11. Piconi, C. Zirconia as a ceramic biomaterial / C. Piconi, G. Maccauro // Biomaterials. – 1999. – V. 20. – P. 1–25.
12. Keramidas, V.G. Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO₂ / V.G. Keramidas, W.B. White // Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – V. 57, № 1. – P. 22–24.
13. Tsunekawa, S. Size of the Phase Transition from Cubic to Tetragonal in Pure Zirconia Nanoparticles / S. Tsunekawa, S. Ito, Y. Kawazo, J.-T. Wang // Nano Letters. – 2003. – V. 3. – P. 871–875.
14. Baldinozzi, G. Neutron Diffraction Study of the Size-Induced Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in Zirconia Nanocrystals / G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, M. Dutheil // Physical Review Letters. – 2003. – V. 90, № 21. – P. 216103-1 – 216103-4.
15. Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu³⁺ ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals / M.A. Borik, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin // Optics and spectroscopy. – 2017. – V. 122. – P. 580-587.
16. Borik, M.A. The impact of structural changes in ZrO₂-Y₂O₃ solid solution crystals grown by directional crystallization of the melt on their transport characteristics / M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova // Material letters. – 2017. – V. 205. – P. 186-189.

17. Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in $\text{ZrO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ crystals / M.A. Borik, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, 14 P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin, V.M. Kyashkin // Journal of luminescence. – 2018. – V. 200. – P. 66-73.