

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.П. ОГАРЁВА»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор Рябочкина П.А.

Саранск 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Особенности структуры кристаллов твердых растворов $ZrO_2 - M_2O_3$ (где $M = Y, PZ -$ элементы)	15
1.2 Влияние размерного фактора на структуру ZrO_2 и твердых растворов на его основе	21
1.3 Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3, ZrO_2-Eu_2O_3$	25
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1 Выращивание кристаллов концентрационного ряда твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере.....	41
2.2 Синтез нанопорошков концентрационного ряда твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ методом химического соосаждения.....	46
2.3 Метод рентгенофазного анализа для исследования кристаллов и нанопорошков твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$	49
2.4 Метод просвечивающей электронной микроскопии для исследования морфологии и определения среднего размера наночастиц $ZrO_2-Eu_2O_3$	50
2.5 Методы оптической спектроскопии для исследования кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$	51
ГЛАВА 3. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ И НАНОПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2-Eu_2O_3$	57
3.1 Кристаллическая структура концентрационного ряда твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном	

контейнере.....	57
3.2 Морфология и фазовый состав нанопорошков концентрационного ряда твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$, полученных методом химического соосаждения.....	63
3.3 Особенности процессов фазообразования концентрационного ряда кристаллов твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, и нанопорошков, полученных методом химического соосаждения.....	66
ГЛАВА 4 СПЕКТРАЛЬНО - ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ И НАНОПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2-Eu_2O_3$	
4.1 Спектрально-люминесцентные характеристики концентрационного ряда кристаллов твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере.....	71
4.2 Спектрально-люминесцентные характеристики тетрагональных кристаллов $ZrO_2-4mol.\%Eu_2O_3$ с включениями моноклинной фазы.....	87
4.3 Спектрально - люминесцентные характеристики концентрационного ряда нанопорошков твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$, полученных методом химического соосаждения.....	95
4.4 Параметры интенсивности Ω_x ($x=2,4,6$) ионов Eu^{3+} в кристаллах и нанопорошках твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ с кубической кристаллической структурой.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес к диоксиду циркония обусловлен уникальностью его физико-химических свойств. Для него характерна высокая температура плавления $\sim 2715^0$ С, стойкость к химически агрессивным средам, биоинертность. Однако при охлаждении после кристаллизации диоксид циркония претерпевает ряд полиморфных превращений: из высокосимметричной кубической модификации (Fm3m) он переходит в тетрагональную (P4₂/nmc), а затем в стабильную при комнатной температуре моноклинную фазу (P2₁/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 Zr⁴⁺ на двух или трехвалентные ионы стабилизирующего оксида. В качестве стабилизаторов используются оксиды структурно схожие с диоксидом циркония, такие как MgO, CaO, Sc₂O₃, Y₂O₃ или оксиды металлов из ряда лантаноидов [1-6]. При введении в процессе синтеза стабилизирующих оксидов образуются устойчивые твёрдые растворы замещения ZrO₂-MO (M – щелочноземельный ион) или ZrO₂-R₂O₃ (R – Y³⁺, Sc³⁺ или редкоземельный (РЗ) ион).

Твердые растворы на основе ZrO₂ 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 (ЧЦ) 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 твердых растворов на основе диоксида циркония, существенным образом зависят 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°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 $T = 1000^{\circ}\text{C}$.

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 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, и тройные системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (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 $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ 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 $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ 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 $ZrO_2-8mol.\%Eu_2O_3$, 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 $ZrO_2-27mol.\%Eu_2O_3$ 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 $ZrO_2-xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$);

4. Определены значения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) ионов Eu^{3+} для кристаллов и нанопорошков твердых растворов $ZrO_2-xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 15, 20$) 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 $\lambda_{изл}=395$ 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.

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, выносимые на защиту

1. Кристаллы твердых растворов $ZrO_2-x\text{mol.}\%Eu_2O_3$ ($x=4-27$), 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 $ZrO_2-4\text{мол.}\%Eu_2O_3$, 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 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 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 $\lambda_{\text{возб}} = 395$ 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 значение 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

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. Ломоновой.

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 журналах и **5 тезисах конференций [B1–B5]**:

[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.

Структура и объем диссертации

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

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Особенности структуры кристаллов твердых растворов $ZrO_2 - M_2O_3$ (где $M = Y, Pz$ – элементы)

Одним из значимых достижений в области технологий выращивания тугоплавких кристаллов стала разработка в 1970-х годах метода прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере учеными из физического института им. П.Н. Лебедева АН СССР [1-5]. В отличие от традиционных способов выращивания кристаллов, данный метод позволяет проводить плавление материалов без использования тигля, что существенно снижает уровень загрязнений и обеспечивает высокую химическую чистоту образцов. Эта технология получила широкое распространение при синтезе монокристаллов оксидных соединений, в частности, твёрдых растворов на основе диоксида циркония, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками для применений в оптоэлектронике, энергетике и других областях науки и техники.

Отличительной особенностью диоксида циркония (ZrO_2) является то, что при охлаждении после кристаллизации он претерпевает ряд полиморфных превращений. Стабильная кубическая фаза при высоких температурах (~ 2340 °C) переходит в тетрагональную фазу, которая при дальнейшем охлаждении трансформируется в моноклинную фазу. Таким образом, кубическая фаза ZrO_2 существует при температурах порядка 2600 – 2300 °C, а область существования тетрагональной 2300-1170° C. Для температуры 1170 °C и ниже характерна моноклинная фаза. Данные процессы являются взаимно обратимыми и могут происходить как при охлаждении после кристаллизации, так и в процессе нагрева: $c-ZrO_2 \leftrightarrow t-Zr_2O_2$ и $t-ZrO_2 \leftrightarrow m-ZrO_2$ [1,2].

Полиморфные превращения диоксида циркония обусловлены нарушением критериев устойчивости кристаллической структуры сформулированных Магнусом и Гольдшмидтом и позднее

систематизированных Полингом [13]. Согласно сформированным критериям стабильность кристаллической структуры оксидных соединений определяется в первую очередь соотношением радиусов катиона и аниона (R_c/R_a). При достижении определённых значений этого параметра обеспечивается плотная упаковка и оптимальное координационное окружение. Для кристаллической решётки с кубической структурой флюорита, характерной для диоксида циркония, условием устойчивости при координационном числе 8 является превышение R_c/R_a критической величины 0,73. Если данный параметр оказывается меньше, кристаллическая структура является неустойчивой и становятся возможными полиморфные превращения [13].

В случае ZrO_2 для кубической флюоритовой структуры отношение радиусов ионов Zr^{4+} и O^{2-} при комнатной температуре составляет $\sim 0,62$, что значительно ниже критического значения, равного 0,73 [13]. В результате этого кристаллическая решётка испытывает упругие искажения, и кубическая модификация оказывается термодинамически нестабильной. Определенную роль здесь играет кулоновское взаимодействие между ионами, которое при нарушении оптимального соотношения радиуса катиона и аниона приводит к фазовым превращениям, сопровождающихся изменением структуры.

При понижении температуры кубическая модификация ZrO_2 переходит в тетрагональную форму, которая является более устойчивой конфигурацией. При дальнейшем охлаждении формируется моноклинная фаза, которая стабильна при комнатной температуре и ниже. Таким образом, последовательность фазовых переходов (кубическая \rightarrow тетрагональная \rightarrow моноклинная) обусловлена именно несоответствием соотношения (R_c/R_a) критерию стабильности и стремлением системы к понижению энергии за счёт увеличения ионного упорядочения.

Аргументы, представленные выше свидетельствуют о том, что кубическая и тетрагональная модификации ZrO_2 в макроскопических

кристаллах не могут существовать устойчиво во всём диапазоне температур и давлений. Они стабилизируются только при высоких температурах либо в присутствии стабилизирующих оксидов, таких как Y_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , MgO и др. Трёх или двухвалентные катионы этих стабилизирующих оксидов, замещая ионы четырехвалентного циркония приводят к возникновению кислородных вакансий, наличие которых изменяет локальное координационное окружение катионов [1-6].

На рисунке 1.1 показаны положения ионов циркония (Zr^{4+}) и кислорода (O^{2-}) в элементарных ячейках кубической а), тетрагональной б) и моноклинной с) модификаций диоксида циркония [14].

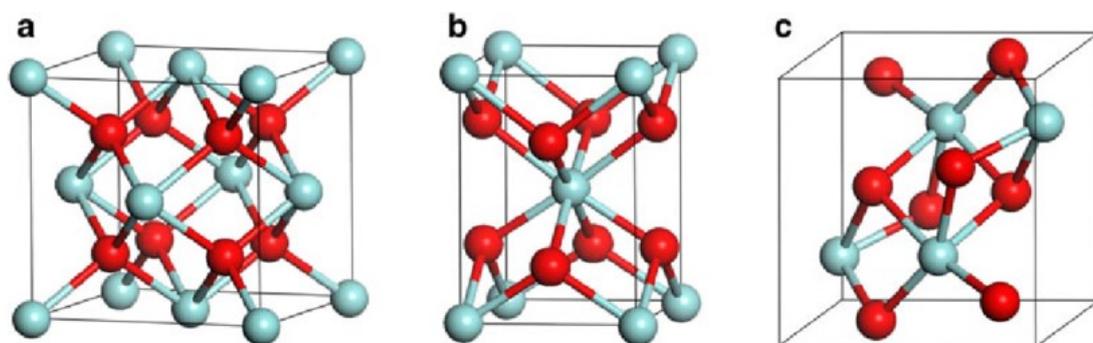


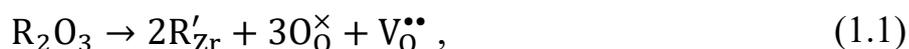
Рисунок 1.1 - Кристаллические структуры диоксида циркония: кубическая (а), тетрагональная (б) и моноклинная (с). Красные кружки – ионы O^{2-} , светлые – ионы Zr^{4+} [14].

Стабилизация кристаллической структуры при этом происходит следующим образом. Во-первых, если ионы циркония замещаются катионами с меньшей валентностью, но большим ионным радиусом (например, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , либо редкоземельными ионами), в кислородной подрешётке возникают кислородные вакансии [1-6]. Появление вакансий кислорода в кристаллической решетке способствует стабилизации высокосимметричных структур и предотвращает фазовые переходы при изменении температуры. Во-вторых, стабилизация структуры возможна при изменении размера катионной подрешётки. При замещении Zr^{4+} на четырехвалентные ионы с

большим ионным радиусом, например ионами Ce^{4+} , удаётся немного увеличить параметр решетки, снижая упругие напряжения. В случае замещения ионов Zr^{4+} ионами меньшего радиуса, например Ge^{4+} , создаётся более прочная связь между катионами и кислородом, что также поддерживает структурную устойчивость [15]. Таким образом, правильный выбор стабилизирующего оксида приводит к снижению скрытых внутренних структурных напряжений диоксида циркония, что позволяет стабилизировать желаемую кристаллическую модификацию при заданных условиях. Такой подход является примером целенаправленного управления свойствами материала для его практического использования.

Наибольшее практическое распространение получил первый механизм стабилизации структуры диоксида циркония, основанный на замещении ионов Zr^{4+} катионами Y^{3+} или редкоземельных элементов. Такие примеси обеспечивают образование кислородных вакансий и эффективно стабилизируют высокотемпературные модификации диоксида циркония.

Кислородные вакансии в анионной подсистеме при замещении ионов Zr^{4+} катионами с валентностью +3 образуются для сохранения электронейтральности. Этот процесс определяет баланс электрического заряда и соответствует уравнению электронейтральности [1]:



где R'_{Zr} – ион стабилизирующей примеси, который занимает регулярный катионный узел, замещая ион циркония; O_0^\times – ион кислорода, расположенный в регулярном анионном узле; $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ – вакансия по кислороду [1].

Рисунок 1.2 иллюстрирует процесс стабилизации кристаллической структуры диоксида циркония в результате замещения в кристаллической решетке диоксида циркония катионов Zr^{4+} ионами Y^{3+} .

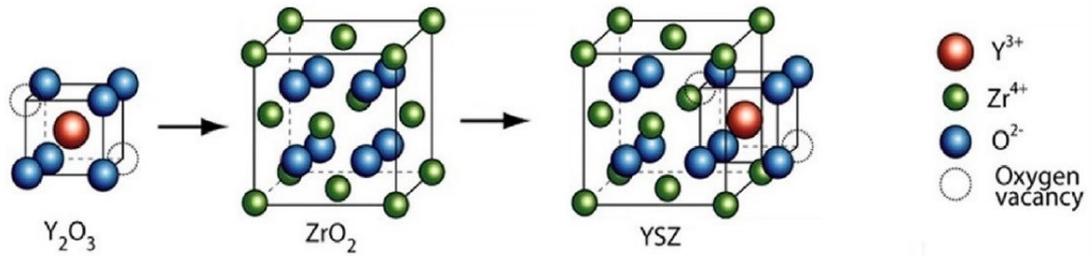


Рисунок 1.2 – Изображение кристаллической структуры ZrO_2 - Y_2O_3 , содержащей кислородные вакансии [16].

Концентрация кислородных вакансий в твердых растворах диоксида циркония определяется содержанием ионов стабилизирующей примеси при условии соблюдения электронейтральности для двух- и трёхвалентных ионов [17]:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [M_{Zr}^{\prime\prime}], \quad (1.2)$$

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = 2[R_{Zr}^{\prime}], \quad (1.3)$$

где, $[M_{Zr}^{\prime\prime}]$ – двухвалентный катион [17].

Авторы [18] отмечают, что взаимодействие отрицательно заряженных дефектов замещения с положительно заряженными кислородными вакансиями в твердых растворах диоксида циркония могут возникать прочные ассоциаты дефектов.

Кислородные вакансии могут занимать различные положения внутри анионной подрешётки. Они могут располагаться либо рядом с примесными ионами (в первой координационной сфере, NN), либо во втором координационном окружении (второй координационной сфере, NNN). Различное расположение кислородных вакансий в кристаллической структуре влияет на локальную структуру кристаллов [19,20]. Рисунок 1.3 иллюстрирует различные варианты положения кислородных вакансий в структуре диоксида циркония, содержащей катионы стабилизирующего оксида.

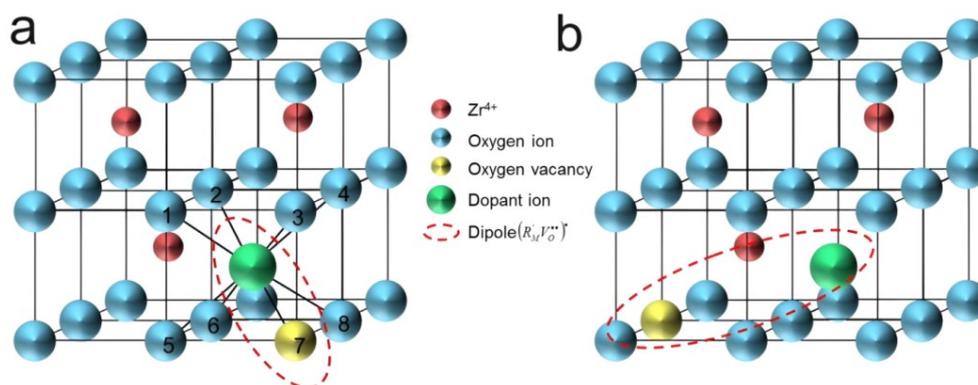


Рисунок 1.3 – Структура стабилизированного диоксида циркония с указанием возможных вакансий кислорода:

NN (в ближайшем окружении) (a) и NNN (в следующем ближайшем окружении) (b) [20].

В научной литературе имеется большое количество научных публикаций, в которых с использованием различных методов исследовано возможное положение вакансий кислорода относительно ионов R^{3+} и Zr^{4+} в твердых растворах диоксида циркония. Авторы [21,22] считают, что кулоновское взаимодействие между ионом R^{3+} (замещающим Zr^{4+}) и кислородной вакансией способствует локализации дефекта в непосредственной близости к примесному иону, т.е. в первой координационной сфере. В то же время, согласно публикациям [23,24], ион Zr^{4+} предпочитает семикоординированное окружение с наличием вакансии в ближайшем к нему окружении. При этом ион R^{3+} сохраняет восьмикоординированную конфигурацию. В таком варианте кислородная вакансия оказывается уже во второй координационной сфере (NNN) относительно R^{3+} .

1.2 Влияние размерного фактора на структуру ZrO_2 и твердых растворов на его основе

Полиморфные превращения, характерные для диоксида циркония, ограничивают получение кристаллов с кубической и тетрагональной структурой при комнатной температуре методом высокотемпературного синтеза. Согласно материалу, представленному в параграфе 1.1, стабилизация кубической или тетрагональной фаз достигается при получении твердых растворов на основе диоксида циркония с использованием стабилизирующих оксидов.

Одним из способов стабилизации высокотемпературных фаз диоксида циркония при комнатной температуре является использование размерного эффекта. В работах [12, 25, 26] показано, что при уменьшении размеров кристаллитов до нанометрового диапазона возрастает роль поверхностной энергии, что изменяет баланс свободных энергий полиморфных модификаций. В результате тетрагональная и кубическая фазы могут сохраняться при комнатной температуре без введения дополнительных стабилизаторов. Критический размер зёрен, при котором возможно существование тетрагональной модификации, как правило, составляет десятки нанометров, тогда как укрупнение зёрен выше этого порога приводит к самопроизвольному $t \rightarrow m$ -превращению [26].

В работе [27] детально исследованы размерные эффекты, определяющие стабильность полиморфных модификаций в наночастицах диоксида циркония (ZrO_2), полученных методом металлоорганического разложения. Объектом исследования авторов данной работы являлись наночастицы диоксида циркония, не содержащие дополнительных легирующих примесей, что позволило выявить исключительно роль размерного фактора в стабилизации кристаллической структуры.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения было выявлено, что при значениях диаметра наночастиц менее 2 нм сохраняется кубическая фаза с флюоритоподобной структурой. При увеличении размеров выше ~ 2 нм происходит фазовый переход в тетрагональную модификацию. Из рисунка 1.4, приведенного в [27] видно, что фазовый переход от кубической к тетрагональной модификации происходит между двумя кластерами, обозначенными на рисунке 1.4, как 4 и 5. Эти данные соответствуют результатам квантово-механического моделирования (first-principles calculations), согласно которым кубическо-тетрагональный фазовый переход происходит при размере кристалла $2,05 \pm 0,15$ нм.

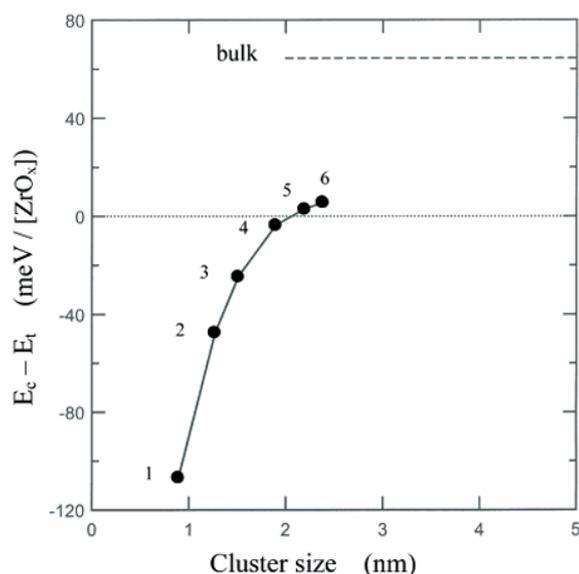


Рисунок 1.4 – Разность энергии кубической и тетрагональной модификаций в зависимости от размера кластера [27].

Кислородные вакансии, которые неизбежно возникают при малых размерах наночастиц действуют как дефектный механизм стабилизации. При уменьшении размера наночастиц концентрация кислородных вакансий возрастает, что связано с увеличением доли поверхности и межфазных границ, где вероятность образования таких дефектов наиболее высока. Вакансии снижают локальные напряжения решётки и компенсируют

искажения, возникающие при высокой плотности поверхностных атомов, тем самым энергетически стабилизируя кубическую флюоритовую структуру. Именно поэтому кубическая модификация, которая в объемных кристаллах устойчива только при температурах выше ~ 2340 °С, может сохраняться при комнатной температуре в наночастицах диаметром менее 2-3 нм.

Таким образом, согласно экспериментальным и теоретическим оценкам авторов [27] критический размер фазового перехода кубическая \rightarrow тетрагональная модификация в ZrO_2 составляет порядка 2 нм.

В работе [28] подробно исследовалось влияние размера зерен на содержание тетрагональной фазы в нанопорошках ZrO_2 . Было показано, что размер частиц оказывает существенное влияние на фазовую стабильность диоксида циркония, что связано с изменением доли поверхностной энергии и структурной упорядоченности при уменьшении размера зерна. На рисунке 1.5 представлены графики зависимости объема тетрагональной фазы в зависимости от среднего размера зерна, полученные экспериментально и в результате расчета [28]. В соответствии с рисунком 1.5 наличие тетрагональной фазы в твердых растворах ZrO_2 возможно при значениях среднего размера зерна в интервале от 10 до 100 нм, и ее содержание нелинейно уменьшается с увеличением среднего размера зерна.

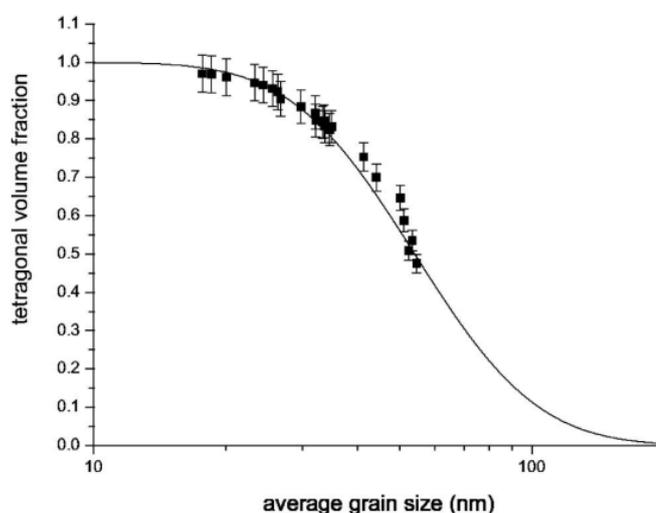


Рисунок 1.5 – Зависимость относительной объемной доли тетрагональной фазы диоксида циркония в зависимости от среднего размера зерна [28].

Однако только размерного фактора зачастую недостаточно для обеспечения долговременной стабильности фаз диоксида циркония. Поэтому широко применяется комбинированный подход, основанный на совмещении размерного эффекта и химического легирования. Введение оксидов иттрия (Y_2O_3), скандия (Sc_2O_3), церия (CeO_2) и др. создаёт в решётке кислородные вакансии и дополнительно снижает свободную энергию кубической и тетрагональной фаз. Одновременно легирующие добавки способствуют уменьшению зерна, что усиливает размерный эффект. Такой синергетический механизм позволяет расширить область устойчивости высокотемпературных модификаций и формировать материалы с оптимальным сочетанием прочности, вязкости разрушения и долговременной стабильности [29].

Авторы [30] рассмотрели особенности фазообразования моноклинной и тетрагональной структуры в диоксиде циркония при введении оксида иттрия (Y_2O_3) с различными концентрациями – 0; 0.5; 1.0 и 1.5 мол.% .

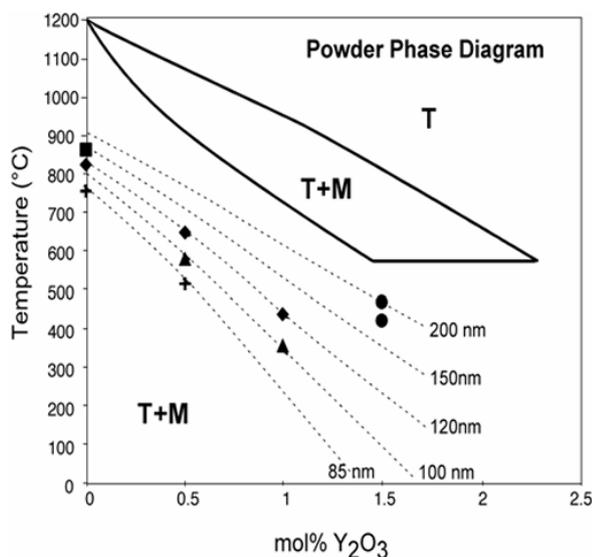


Рисунок 1.6 – Смещение фазовой границы $T \rightarrow T + TM$ в зависимости от температуры и концентрации легирующей примеси Y_2O_3 , пунктирные линии – результаты моделирования, точки – экспериментальные данные, полученные методом HTDSC, сплошные линии – диаграмма равновесных фаз, соответствующая объёмному материалу [30].

Результаты, полученные авторами [30], свидетельствует о снижении температур фазового перехода, что соответствует повышению стабильности тетрагональной модификации при уменьшении размеров зерен. Наиболее вероятным объяснением данного эффекта является более низкая поверхностная и межфазная энергия диоксида циркония с тетрагональной структурой по сравнению с моноклинной фазой.

Также в результате исследований, проведенных в работе [30], установлено, что на полиморфные превращения диоксида циркония влияет как уменьшение размеров кристаллитов, так и увеличение содержания стабилизирующей добавки Y_2O_3 . Оба фактора способствуют смещению границы фазового равновесия в область более низких температур (рисунок 1.6). Это означает, что при снижении среднего размера частиц возрастает термодинамическая устойчивость тетрагональной модификации за счёт проявления размерного фактора, связанного с уменьшением удельной энергии поверхности. Одновременно с этим, увеличение концентрации стабилизирующей примеси дополнительно снижает температуру фазовых переходов, что приводит к более эффективной стабилизации высокотемпературных фаз ZrO_2 .

Таким образом, совокупное влияние дисперсности и состава наночастиц позволяет целенаправленно управлять положением фазовых границ и получать модификации диоксида циркония при условиях, которые значительным образом отличаются от состояний для объемных кристаллов.

1.3 Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , ZrO_2 - Eu_2O_3

В настоящее время при исследованиях свойств кристаллических материалов активно используются методы спектроскопии, поскольку они позволяют получать информацию о внутреннем строении вещества и особенностях локального окружения ионов-допантов. При исследовании локальной структуры кристаллов используют люминесцентные зонды. Часто

в качестве люминесцентного зонда используют ионы Eu^{3+} , которые характеризуются простой структурой энергетических уровней частично заполненной $4f^N$ -оболочки [31-36].

Возможность существования электродипольных, магнитодипольных либо электроквадрольных оптических переходов между различными энергетическими уровнями свободных ионов редкоземельных элементов определяется правилами отбора. Согласно правилу Лапорта, электрические дипольные переходы являются разрешенными только между энергетическими уровнями противоположной четности. По этой причине для изолированных $4f^N$ -ионов внутриконфигурационные $4f-4f$ электродипольные переходы запрещены, разрешены только магнитодипольные или электроквадрольные переходы [37,38].

Для редкоземельного иона в кристаллической матрице действие кристаллического поля нарушает сферическую симметрию иона, что приводит к снятию вырождения по полному квантовому числу J и расщеплению энергетических уровней. Потенциал кристаллического электростатического поля в рамках модели точечных зарядов представляется разложением по сферическим гармоникам. Если в кристалле редкоземельный ион занимает нецентросимметричную позицию, нечетная часть потенциала кристаллического поля приобретает ненулевое значение. Это вызывает «примешивание» к $4f$ - состояниям состояний возбужденных конфигураций противоположной четности, что приводит к частичному снятию запрета правила Лапорта. В соответствии с этим, электродипольные (ЭД) переходы, которые для свободного иона запрещены, становятся разрешенными [38].

Таким образом, спектры люминесценции, обусловленные оптическими переходами ионов Eu^{3+} в различных кристаллах, обусловлены «примешиванием» к $4f$ состояниям состояний противоположной четности в результате взаимодействия этих ионов с кристаллическим окружением. Вклад электрон-фононного взаимодействия в случае ионов Eu^{3+} , как правило,

незначителен из-за слабой связи этих ионов с кристаллической решёткой [37,39].

Информация о механизмах оптических переходов ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ ионов Eu^{3+} приведена в таблице 1.1 [35].

Таблица 1.1 – Механизмы оптических переходов ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ ионов Eu^{3+} [35].

Терм	5D_0	5D_1	5D_2	5D_3
7F_0	-	МД	ЭД	ЭД
7F_1	МД	ЭД » МД	МД	ЭД
7F_2	ЭД	МД » ЭД	МД	МД, ЭД
7F_3	-	ЭД	МД	МД, ЭД
7F_4	ЭД	ЭД	ЭД	МД, ЭД
7F_5	-	ЭД	ЭД	ЭД
7F_6	ЭД	ЭД	ЭД	ЭД

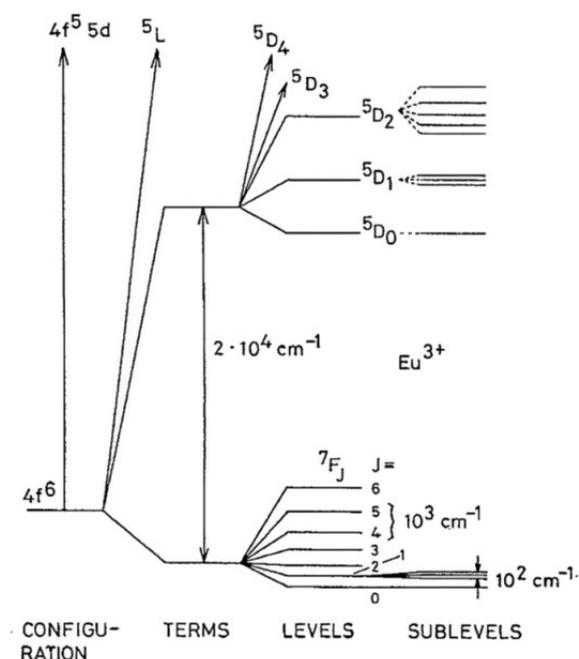


Рисунок 1.7 – Диаграмма энергетических уровней ионов Eu^{3+} [39].

Согласно энергетической схеме уровней ионов Eu^{3+} (рисунок 1.7) можно констатировать, что для иона Eu^{3+} основное состояние связано с

единственным, невырожденным уровнем 7F_0 . За счёт взаимодействия с окружающим кристаллическим полем уровни мультиплета 7F_J (исключая 7F_0) подвергаются дополнительному расщеплению, что приводит к появлению нескольких компонент внутри каждого из этих уровней. Наиболее выраженные спектральные полосы характерны для желто-красной области спектра, что обусловлено энергетическими переходами с энергетического уровня 5D_0 на уровни 7F_J , где J варьируется от 0 до 6 (рисунок 1.8).

Оптические переходы ионов Eu^{3+} играют важную роль для анализа локальной структуры кристаллов. В первую очередь к ним относится переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , который является «сверхчувствительным». Он демонстрирует значительную зависимость интенсивности от локальной структуры кристаллов, в то время как интенсивность большинства других оптических f-f переходов практически не изменяется при варьировании кристаллического окружения [35,40,41].

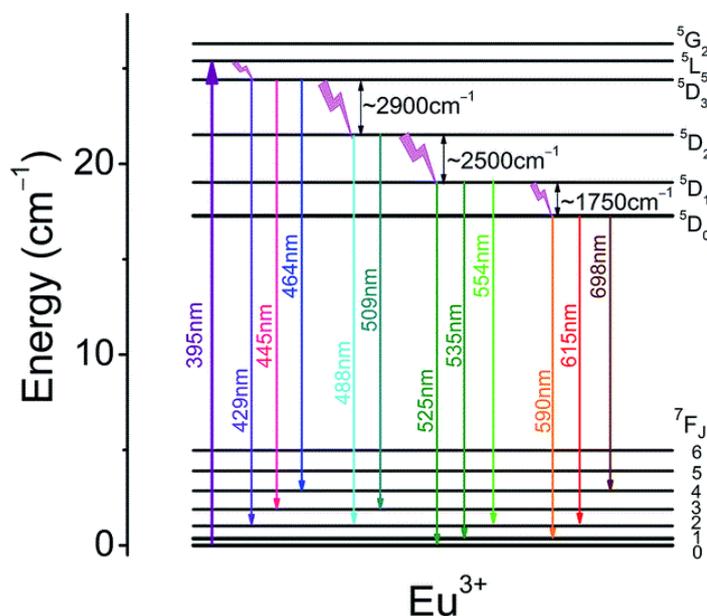


Рисунок 1.8 – Энергетическая диаграмма уровней ионов Eu^{3+} с указаниями оптических переходов с уровня 5D_0 на уровни 7F_J [41].

Кубические кристаллы $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ обычно формируют структуру типа флюорита, в которой катионы Zr^{4+} и R^{3+} занимают позиции с координационным числом восемь [42]. Образование одной или двух

кислородных вакансий приводит к снижению координационного числа катиона до семи или шести, соответственно. Таким образом, расположение катионов в структуре напрямую зависит от числа ближайших анионных вакансий. Возможные варианты ближайшего окружения катиона ионами кислорода в присутствии и отсутствии кислородных вакансий показаны на рисунке 1.9.

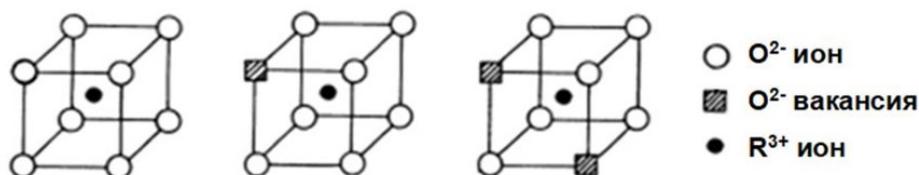


Рисунок 1.9 – Возможные варианты кристаллического окружения катионов Zr^{4+} и R^{3+} , характерные для структуры $ZrO_2-R_2O_3$ [42].

В работе [33] выявлены основные виды оптических центров ионов Eu^{3+} , характерных для твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$. Выполненные авторами [33] исследования свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации Y_2O_3 относительная доля ионов европия преимущественно занимающих восьмикоординированные позиции (CN8) с вакансией во второй координационной сфере, характеризующихся симметрией C_1 (рисунок 1.10), уменьшается, но увеличивается доля оптических центров CN7 и CN6. Конфигурации CN7 соответствует симметрия C_{3v} . Оптические центры, обозначенные в [33] как CN6 характеризуются точечной симметрией C_{3i} или C_2 .

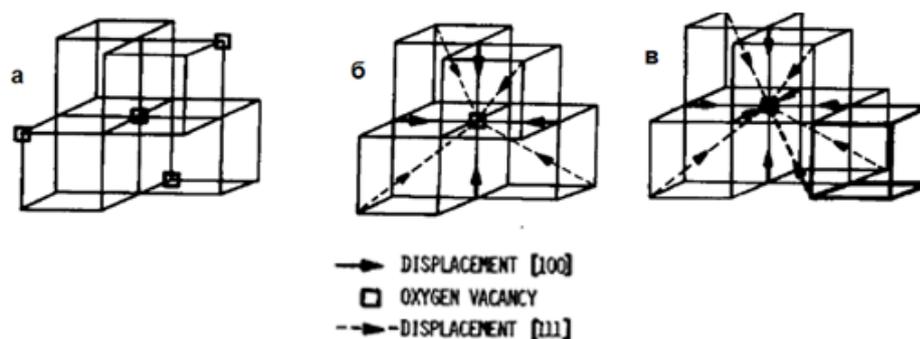


Рисунок 1.10 – Оптические центры ионов Eu^{3+} в зависимости от их ближайшего окружения: центры типа III (CN6) (а); центры типа I (CN7) (б); центры типа II (CN8) (в) [33].

В работе [34] рассмотрены спектрально-люминесцентные характеристики ионов Eu^{3+} в твердых растворах на основе $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} - \text{Y}^{3+}$ или Eu^{3+}) при разном содержании стабилизирующего оксида. Образцы синтезировали методами соосаждения, плавления световым нагревом и направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. На рисунке 1.11 приведены спектры люминесценции переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ ионов Eu^{3+} , приведенные в работе [34]. Авторами выявлены четыре типа оптических центров Eu^{3+} , три из которых соответствуют центрам, которые были описаны ранее, а четвертый обладает симметрией D_{2d} .

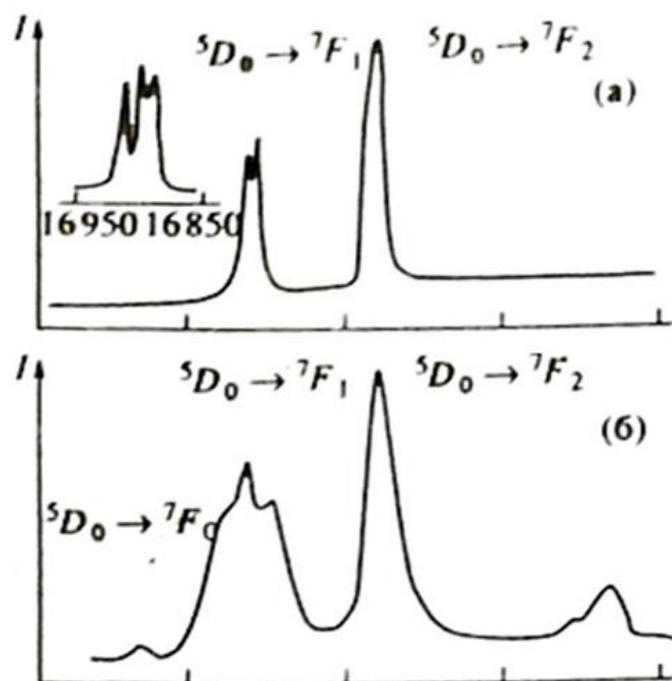


Рисунок 1.11 – Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах: $\text{ZrO}_2 - 0.1$ мол. % Eu_2O_3 при $T = 300$ К, в верхней части слева обозначены спектры люминесценции образцов $\text{ZrO}_2 - 2.5$ мол. % Eu_2O_3 при $T = 77$ К и при селективном возбуждении (а); $\text{ZrO}_2 - 7.9$ мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.1$ мол. % Eu_2O_3 , при неселективном возбуждении (б) [34].

В работах [43 - 46] использованы методы оптической спектроскопии для исследования локальной структуры монокристаллов твёрдых растворов $\text{ZrO}_2 - x$ мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.1 \text{Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - x$ мол. % $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 0.1 \text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x \sim 3 - 40$ мол. %). Ионы Eu^{3+} в этих кристаллах выступали в качестве спектроскопического зонда для исследования локальной структуры кристаллов твёрдых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$.

На рисунке 1.12 приведены спектры люминесценции при лазерном возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм уровня $^5\text{D}_1$ при $T = 300$ и 77 К, представленные в работе [43,46]. Авторы работы [43] отмечают, что число штарковских компонент для перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ превышает максимально возможное, поэтому соответствующий спектр представляет собой суперпозицию линий нескольких оптических центров ионов европия.

Авторы работы [43], анализируя спектры, соответствующие кристаллам с различными содержаниями Y_2O_3 , выявили закономерности изменения относительных интенсивностей линий, принадлежащих различным оптическим центрам. Так, относительная интенсивность линии с максимумом 585,5 нм, приписанная авторами [43,46] оптическому центру типа I (данный центр в работе [33] обозначен как центр (CN7) иона Eu^{3+} с одной кислородной вакансией), возрастает при увеличении концентрации Y_2O_3 от 2.7 до 30 мол. % по отношению к интенсивности линий с максимумами 586.5 – 587.4 нм, характерных для центров типа II, в которых кислородные вакансии расположены во второй координационной сфере (оптический центр иона Eu^{3+} (CN8) в работе [33]). При увеличении содержания стабилизирующего оксида (выше 16 мол. %) в спектрах появляется линия с максимумом около 585.2 нм, которая соответствует модифицированному центру I', имеющему вакансии не только в первой координационной сфере, но и в соседних сферах.

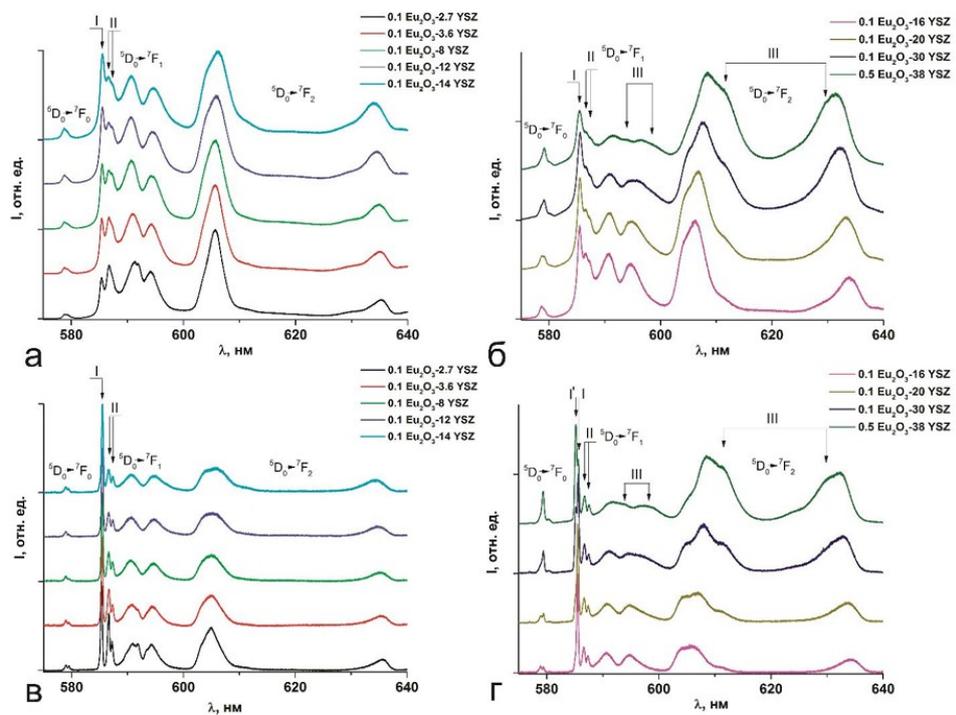


Рисунок 1.12 – Спектры люминесценции кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}}=532$ нм, $T=300$ К (а, б) и $T=77$ К (в, г) [43].

Для кристаллов с более высоким содержанием Y_2O_3 (20 - 38 мол. %) в спектрах, зарегистрированных при температурах 300 К и 77 К, авторы [43,46] наблюдали дополнительные линии: 593.8 – 593.9 нм и 598.2 – 598.6 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) и 611.5 – 611.6 нм, 629,8 - 630,0 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Эти линии они приписали оптическим центрам типа III, для которых характерны две кислородные вакансии в первой координационной сфере [33].

Сравнительный анализ спектров люминесценции кристаллов концентрационного ряда $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ (рисунок 1.13) и спектров люминесценции кристаллов системы $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ выявил их близкое соответствие по форме контуров [45].

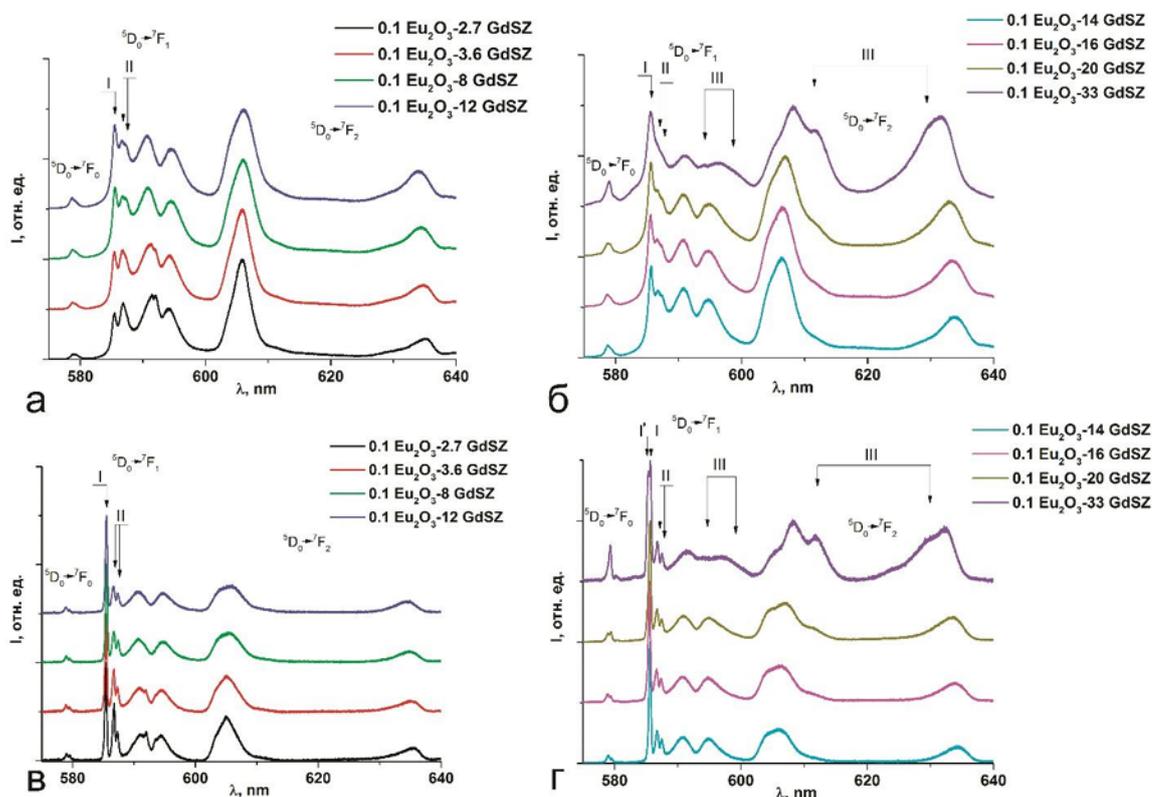


Рисунок 1.13 – Спектры люминесценции кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ при $\lambda_{возб}=532$ нм, $T=300$ К (а, б) и $T=77$ К (в, г) [45].

Таким образом, автором диссертационной работы [46] был сделан вывод о том, что локальное окружение ионов европия в твердых растворах

ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃, формируемое с участием кислородных вакансий, определяется главным образом концентрацией стабилизирующего оксида. При этом вид стабилизирующего оксида Y₂O₃ или Gd₂O₃ не оказывает существенного влияния на характер координационного окружения.

Авторы работ [47-50] методом оптической спектроскопии с использованием ионов Eu³⁺ в качестве спектроскопического зонда исследовали локальную структуру кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃-Eu₂O₃. Спектры люминесценции кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃-Eu₂O₃ показаны на рисунке 1.14. В работе отмечается, что для кристаллов содержащих 8 и 9 мол.% Sc₂O₃ спектры люминесценции при T = 77 и 300 К практически совпадали по форме контура и представляли собой суперпозицию линий, выявленных в работах [43,45,46] и описанных выше оптических центров Eu³⁺ типов I, II. Кроме того авторы [50] отмечают в спектре люминесценции присутствие оптического центра типа IV', который соответствует ионам Eu³⁺ с кислородными вакансиями в дальних координационных сферах. При увеличении содержания Sc₂O₃ до 10 - 12 мол.% наблюдалась трансформация спектров, связанная с появлением ромбоэдрической β-фазы (структура Sc₂Zr₇O₁₇), формирование которой изменяет локальное окружение ионов Eu³⁺ и влияет на их спектральные характеристики.

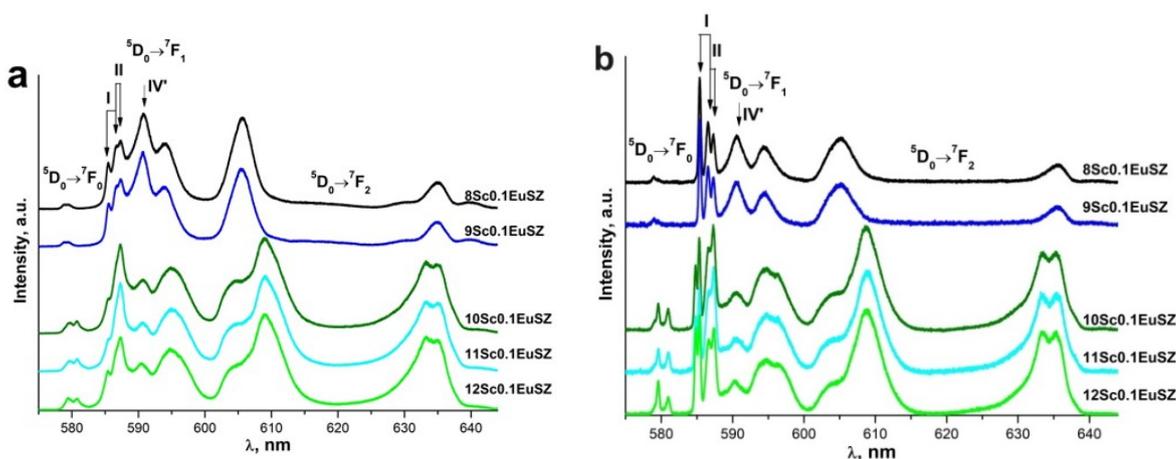


Рисунок 1.14 – Спектры люминесценции кристаллов 8Sc0.1EuSZ-12Sc0.1EuSZ при $\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм, T = 300 К (a) и T = 77 К (b) [50].

В работе [51] представлены результаты исследований люминесцентных свойств и кристаллической структуры нанокристаллов диоксида циркония, легированных ионами европия ($\text{ZrO}_2:\text{Eu}$), полученных гидротермальным методом, концентрация легирующего компонента в которых варьировалась от 0.1 at.% до 10 at.%.

Авторы [51] при возбуждении ионов Eu^{3+} лазерным излучением с длиной волны 266 нм через полосу переноса заряда наблюдали быстро затухающую люминесценцию в синей области спектра (рисунок 1.15).

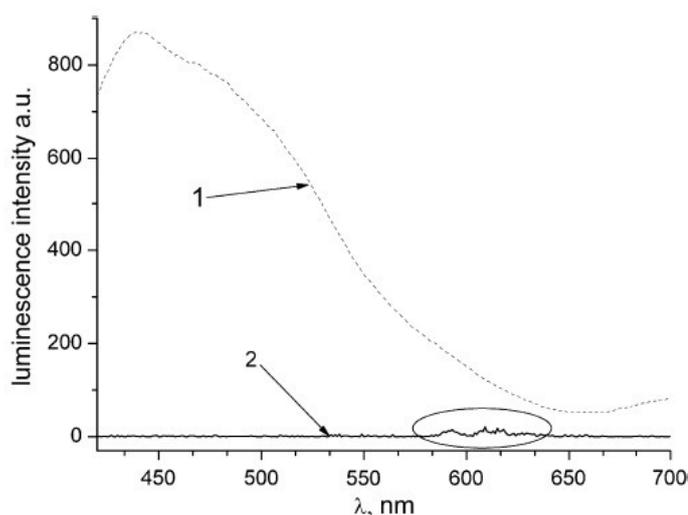


Рисунок 1.15 – Спектры люминесценции $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ 5 ат.‰: 1 – без задержки относительно импульса возбуждения, 2 – с задержкой 32 нс относительно импульса возбуждения [51].

Данная широкая полоса в работе [51] отнесли к люминесценции дефектов структуры ZrO_2 , связанных с кислородными вакансиями. При этом в работе отмечается, что люминесценция Eu^{2+} , характерная для той же спектральной области, не была зарегистрирована. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида, авторами были зарегистрированы спектры, соответствующие различным полиморфным модификациям $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ (рисунок 1.16).

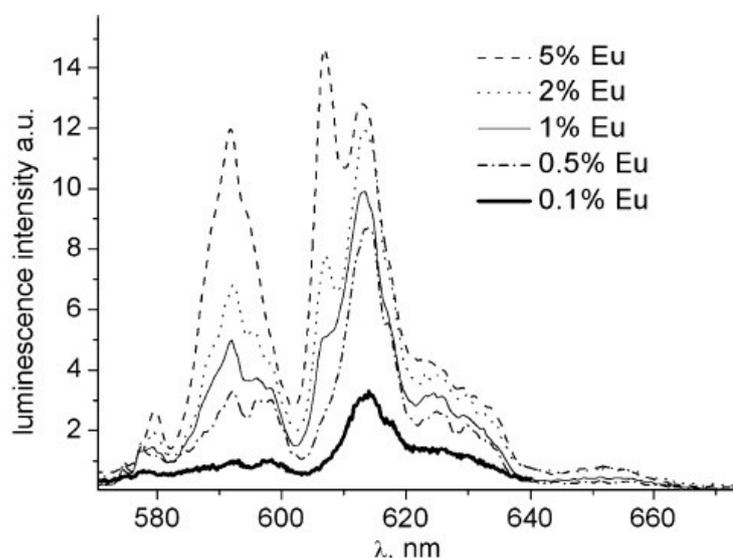


Рисунок 1.16 – Спектры люминесценции нанокристаллов $ZrO_2:Eu$ с концентрацией ионов Eu от 0,1 до 5 at.% [51].

При малых концентрациях Eu_2O_3 наблюдается полоса с максимумом ~ 613 нм, обусловленная переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, характерная для моноклинной фазы диоксида циркония. При дальнейшем увеличении концентрации Eu_2O_3 зарегистрирована линия для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с максимумом ~ 607 нм, характерная для тетрагональной структуры $ZrO_2 - Eu_2O_3$. Спектры кубической фазы, по мнению авторов [51], наблюдаются для $ZrO_2 - Eu_2O_3$ с концентрацией Eu_2O_3 выше 10 at.%.

В работе [52] выполнены исследования спектров люминесценции нанопорошков $ZrO_2 - Eu_2O_3$ с различным содержанием Eu_2O_3 , полученных методом гидротермального синтеза. На рисунке 1.17 представлены спектры люминесценции в зависимости от концентрации легирующего оксида Eu_2O_3 . При малых концентрациях Eu_2O_3 авторы [52] наблюдают доминирование полос, относящихся к моноклинной структуре, при дальнейшем увеличении концентрации Eu_2O_3 проявляются, а затем и доминируют полосы, характерные для тетрагональной и кубической структур диоксида циркония.

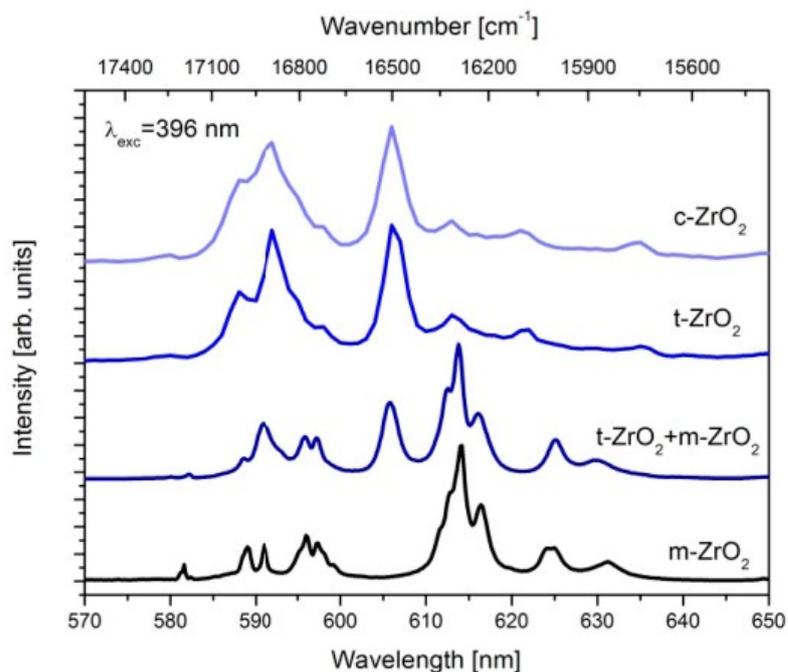


Рисунок 1.17 – Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в m, t и c- ZrO_2 .
Образцы ZrO_2 с концентрацией Eu_2O_3 , равной 0, 2, 4, 10 mol% (снизу вверх)
[52].

Влияние температуры термической обработки на характеристики нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 , полученных методом гидротермального синтеза, исследовалось в работе [53]. Авторы работы выявили, что при увеличении температуры термообработки от 200 до 400 °C размер частиц увеличивается от < 5 нм до > 20 нм. Также отмечается, что от температуры термообработки зависит кристаллическая структура нанопорошков. Так при концентрации $\text{Eu}_2\text{O}_3 \sim 5$ mol.% при температуре термообработки $T = 400$ °C формируется кубическая фаза ZrO_2 - Eu_2O_3 . Это подтверждается данными рентгеновской дифракции и спектрами люминесценции (рисунок 1.18).

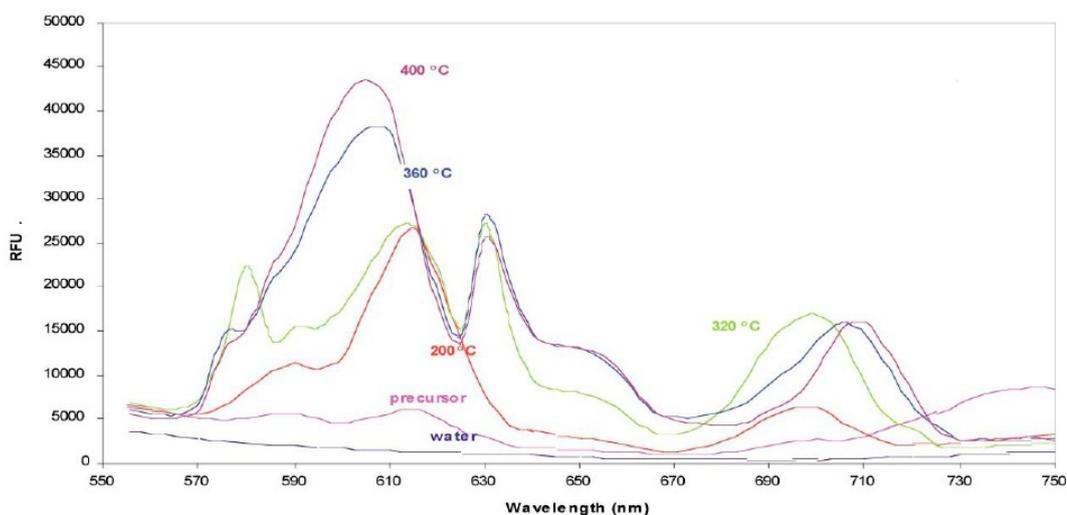


Рисунок 1.18 – Спектры флуоресценции наночастиц $ZrO_2 - Eu_2O_3$ с термообработкой с различной температурой [53].

Авторы работы [54] изучали влияние микроволновой и термической обработок на нанопорошки $ZrO_2 - Eu_2O_3$, полученные методом соосаждения (рисунок 1.19). Авторы работы отмечают наличие тетрагональной фазы после термообработке при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, при этом, размер частиц был равен 15 нм

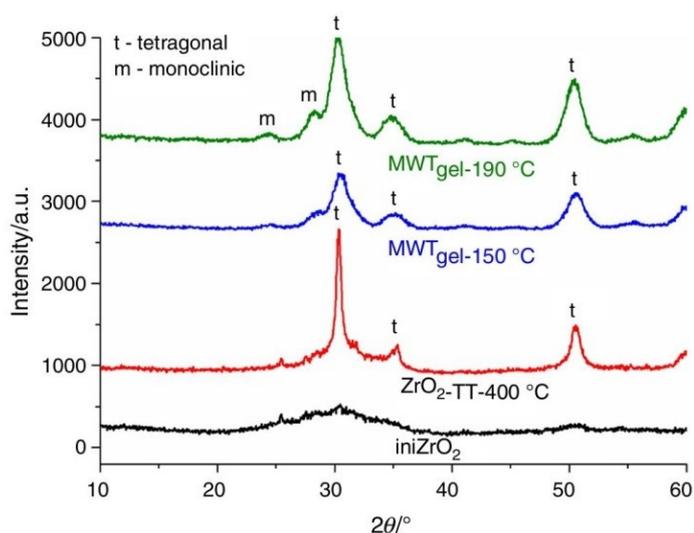


Рисунок 1.19 – Рентгенограммы образцов $ZrO_2 - Eu_2O_3$, полученных методом соосаждения: после термической (красная линия) и микроволновой (синяя, зеленая линии) обработок; до обработок (черная линия) [54].

В заключении параграфа 1.3 следует отметить, что в научной литературе имеются публикации, посвященные как изучению кристаллов $ZrO_2 - Eu_2O_3$, полученных методом высокотемпературного синтеза, так и изучению нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$, синтезированных различными методами. Однако работ, в которых были бы представлены результаты детального сравнительного анализа процессов фазообразования и изучения особенностей локальной структуры кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2 - Eu_2O_3$ с широким диапазоном концентраций Eu_2O_3 нами не обнаружены.

Заключение к главе 1:

1. Твердые растворы диоксида циркония обладают уникальными физическими характеристиками и находят широкие применения в качестве электролитических мембран ТОТЭ, термобарьерных покрытиях, элементах триботехники и т.д.

2. К настоящему времени достаточно хорошо изучены кристаллическая структура диоксида циркония и механизмы стабилизации кубической и тетрагональных фаз при комнатной температуре.

3. В научной литературе имеются публикации о влиянии размерного фактора на стабилизацию высокотемпературных фаз диоксида циркония.

4. Наиболее распространенными оксидами, стабилизирующими кубическую и тетрагональную фазы диоксида циркония, являются Y_2O_3 , Sc_2O_3 .

5. Исследована локальная структура твердых растворов $ZrO_2 - Y_2O_3$, $ZrO_2 - Sc_2O_3$ с использованием $0.1\text{ мол.}\%Eu_2O_3$ в качестве спектроскопического зонда.

6. В литературе имеются результаты исследований фазового состава и спектрально-люминесцентных характеристик как кристаллов, так и нанопорошков $ZrO_2 - Eu_2O_3$. Однако, как правило, эти исследования выполнены для единичных составов.

7. К настоящему времени в научной литературе отсутствуют результаты исследований и сравнительный анализ процессов фазообразования и спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов и нанопорошков $ZrO_2 - Eu_2O_3$ в широком диапазоне концентраций стабилизирующего оксида Eu_2O_3 .

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

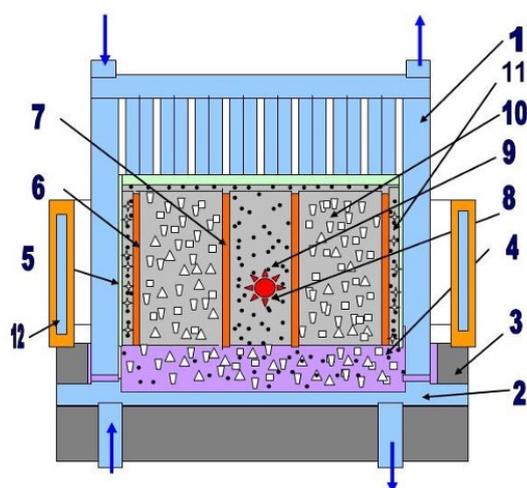
2.1 Выращивание кристаллов $ZrO_2 - Eu_2O_3$ методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере

Метод холодного контейнера (cold crucible) представляет собой технологию индукционной плавки тугоплавких материалов в водоохлаждаемом тигле, что обеспечивает отсутствие прямого контакта расплава с контейнером и минимизацию примесного загрязнения. Данный подход позволяет достигать высоких температур, недоступных для традиционных металлических тиглей, и обеспечивает равномерное распределение тепла по объему расплава, что способствует формированию однородной структуры кристаллов или стекол [2, 55].

Схема установки для роста кристаллов на основе ZrO_2 и основных процессов, обеспечивающих направленную кристаллизацию расплава методом высокочастотного нагрева в холодном контейнере, представлена на рисунках 2.1 и 2.2 [5,56].

В контейнер (тигель) загружается шихта – смесь порошков оксидов высокой степени чистоты. Температура стенок тигля стабилизируется с помощью циркулирующего водяного охлаждения через специальные трубки. Для расплавления центральной области шихты энергия подводится от высокочастотного генератора, при этом периферийная часть материала (так называемый гарнисажный слой) остаётся твёрдой и холодной, что исключает появления различных примесей со стенок тигля в исследуемых кристаллах.

Преимущества метода направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере включают высокую чистоту получаемого материала, возможность работы с коррозионно-активными и трудно плавящимися соединениями, точный контроль температуры и однородность микроструктуры материалов.



ВОДА

Рисунок 2.1 – Схема холодного контейнера: 1 – стенка; 2 – дно; 3 – скрепляющее кольцо; 4 – теплоизолирующий слой на дне контейнера; 5 – слой бумаги; 6,7 – медные обечайки; 8 – металл для стартового нагрева; 9 – порошкообразная шихта; 10 – кристаллические отходы; 11 – слой порошка и мелкокристаллических отходов, 12 – индуктор [56].

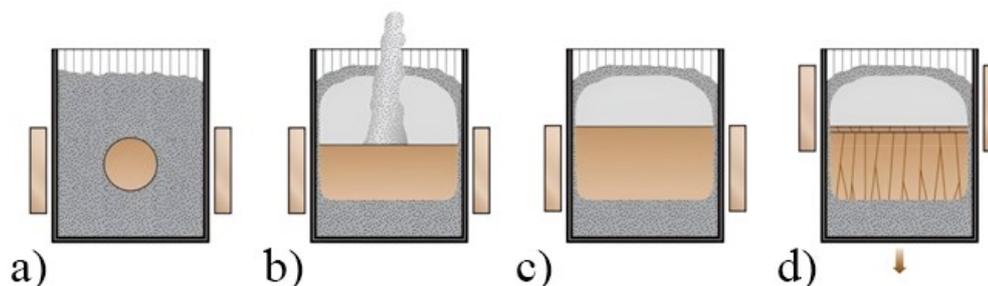


Рисунок 2.2 – Основные этапы технологии выращивания кристаллов в холодном контейнере (a – стартовое плавление, b – формирование основного объема расплава, c – гомогенизация, d – кристаллизация) [5].

В настоящей работе были выращены кристаллы концентрационного ряда $(1-x)\text{мол.}\% \text{ZrO}_2\text{-}x\text{мол.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=4,6,8,10,12,15,20,27$) с использованием описанного выше метода направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере.

Рост исследуемых кристаллов осуществлялся на установке «Кристалл-401» методом направленной кристаллизации расплава с использованием

прямого индукционного нагрева в холодном контейнере диаметром 90 мм при скорости роста 10 мм/час в воздушной атмосфере. В качестве исходных материалов использовали оксиды циркония и европия квалификации «ОСЧ».

Все кристаллы после роста имели вытянутую вдоль оси кристаллизации форму, характерную для данного метода выращивания. Размеры кристаллов составляли ~ 15-20 мм в ширину и ~ 30-40 мм в длину. После роста кристаллы имели черную окраску, которая изменялась на розовый цвет после отжига на воздухе. Черный цвет кристаллов после роста обусловлен тем, что при выращивании объемных кристаллов из расплава при высоких температурах (~ 3000 °С) происходит интенсивная потеря кислорода, появление нестехиометрических кислородных вакансий и свободных электронов в кристаллической решетке. В случае присутствия катионов с переменной валентностью взаимодействие с электронами приводит к снижению их валентного состояния и/или образованию центров окраски, что приводит при быстром охлаждении к почернению кристаллов [57].

Температура отжига кристаллов (4-27)EuSZ на воздухе составляла 750-1200 °С, а время отжига 2-4 часа. Если кристаллы после отжига не становились полностью прозрачными, то они отжигались дополнительно. Температура и время отжига зависели от размера кристаллов. Изображение кристаллов (4-20)EuSZ после роста и после отжига на воздухе приведено на рисунке 2.3.

Кристаллы 4EuSZ и 6EuSZ были однородными и непрозрачными. Кристаллы 8EuSZ были полупрозрачными и содержали в объеме кристаллов микротрещины, которые становились хорошо заметными после отжига на воздухе. Твердые растворы с содержанием $E_2O_3 \geq 10$ мол.% были однородные и прозрачные.

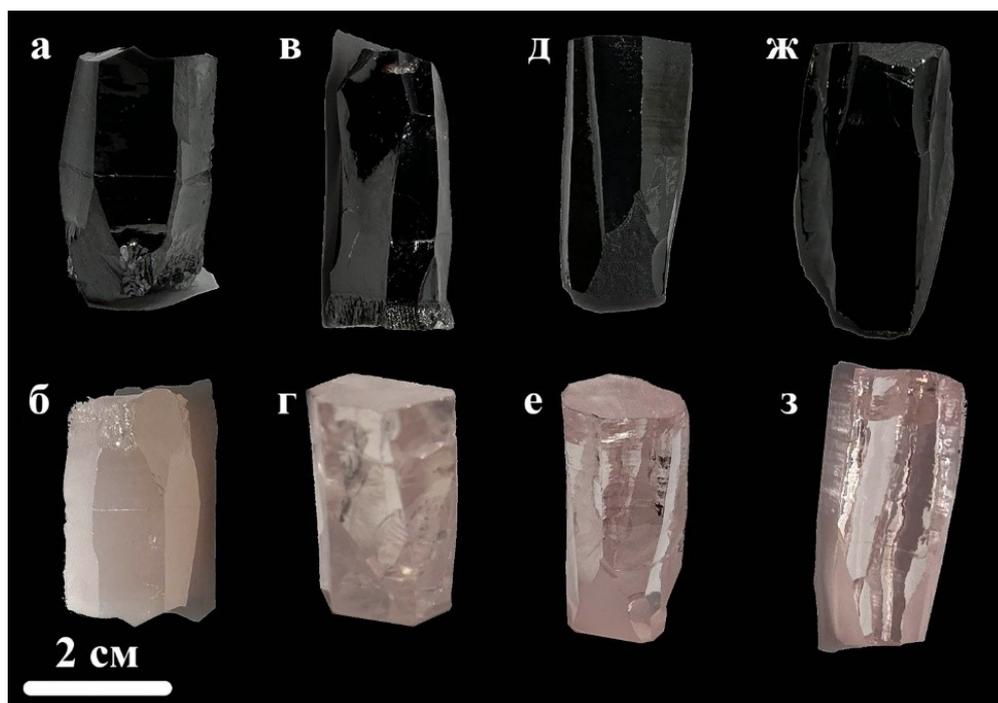


Рисунок 2.3 – Внешний вид кристаллов 4EuSZ (а, б); 8EuSZ (в, г); 15EuSZ (д, е); 20EuSZ (ж, з) после роста (а, в, д, ж) и после отжига на воздухе (б, г, е, з).

Элементный состав концентрационного ряда кристаллов (4-27)EuSZ определялся методом энергодисперсионного анализа с использованием приставки SwiftED 3000 к сканирующему электронному микроскопу Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Результаты элементного анализа концентрационного ряда кристаллов (4-27)EuSZ, а также соответствующие им обозначения, используемые в последующих главах диссертационной работы, представлены в таблице 2.1.

Погрешность в определении содержания Eu_2O_3 методом энергодисперсионного анализа не превышала 10 %.

Таблица 2.1 – Результаты элементного анализа для кристаллов концентрационного ряда 4-27EuSZ.

№	Состав кристаллов по шихте	Состав кристаллов по результатам элементного анализа	Обозначение кристалла
1	96мол.%ZrO₂- 4мол.%Eu₂O₃	96.4мол.%ZrO₂- 3.6мол.%Eu₂O₃	4EuSZ
2	94мол.%ZrO ₂ - 6мол.%Eu ₂ O ₃	94.5мол.%ZrO ₂ - 5.5мол.%Eu ₂ O ₃	6EuSZ
3	92мол.%ZrO₂- 8мол.%Eu₂O₃	92.6мол.%ZrO₂- 7.4мол.%Eu₂O₃	8EuSZ
4	90мол.%ZrO ₂ - 10мол.%Eu ₂ O ₃	90.7мол.%ZrO ₂ - 9.3мол.%Eu ₂ O ₃	10EuSZ
5	88мол.%ZrO ₂ - 12мол.%Eu ₂ O ₃	88.7мол.%ZrO ₂ - 11.3мол.%Eu ₂ O ₃	12EuSZ
6	85мол.%ZrO₂- 15мол.%Eu₂O₃	86.6мол.%ZrO₂- 13.4мол.%Eu₂O₃	15EuSZ
7	80мол.%ZrO₂- 20мол.%Eu₂O₃	82мол.%ZrO₂- 18мол.%Eu₂O₃	20EuSZ
8	73мол.%ZrO₂- 27мол.%Eu₂O₃	74мол.%ZrO₂- 26мол.%Eu₂O₃	27EuSZ

Жирным шрифтом в таблице 2.1 выделены составы кристаллов, характеристики которых в дальнейшем сравнивались с аналогичными характеристиками нанопорошков тех же составов.

Для регистрации рентгенограмм, которые использовались для проведения фазового анализа, вырезались пластины из средней части кристаллов перпендикулярно направлению $\langle 001 \rangle$.

Образцы для спектроскопических исследований представляли собой вырезанные из кристаллов после отжига на воздухе плоскопараллельные полированные пластинки толщиной 2 - 5 мм.

Образцы для исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) представляли собой прямоугольные пластины размерами 2 x 4 мм, толщиной не более 1 мм.

2.2 Синтез нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$ методом химического соосаждения

Метод обратного соосаждения (reverse co-precipitation) является одним из наиболее эффективных и широко применяемых способов синтеза нанодисперсных оксидных материалов, в том числе смешанных оксидов редкоземельных элементов и переходных металлов. В отличие от прямого соосаждения, при котором щёлочь добавляется к раствору солей, в методе обратного соосаждения раствор солей (например, $Y(NO_3)_3$ и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) медленно вводится в избыток щелочного осадителя ($NaOH$, NH_4OH), что обеспечивает более контролируемое формирование осадка и гомогенное распределение компонентов на молекулярном уровне [58,59].

Для ZrO_2 , легированного ионами Eu^{3+} , этот подход позволяет получить равномерные прекурсоры, которые при последующем термическом разложении превращаются в однофазные твердые растворы. Это особенно важно для применения таких материалов в оптоэлектронике, фотонике, катализе и сенсорах, где критичны структурная однородность и высокая степень дисперсности.

Нанопорошки твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$, составы которых аналогичны составам кристаллов (таблица 2.1), были получены методом химического соосаждения.

Процесс синтеза нанопорошков концентрационного ряда ZrO_2 -(4-27мол.%) Eu_2O_3 методом химического соосаждения схематично показан на рисунке 2.4.

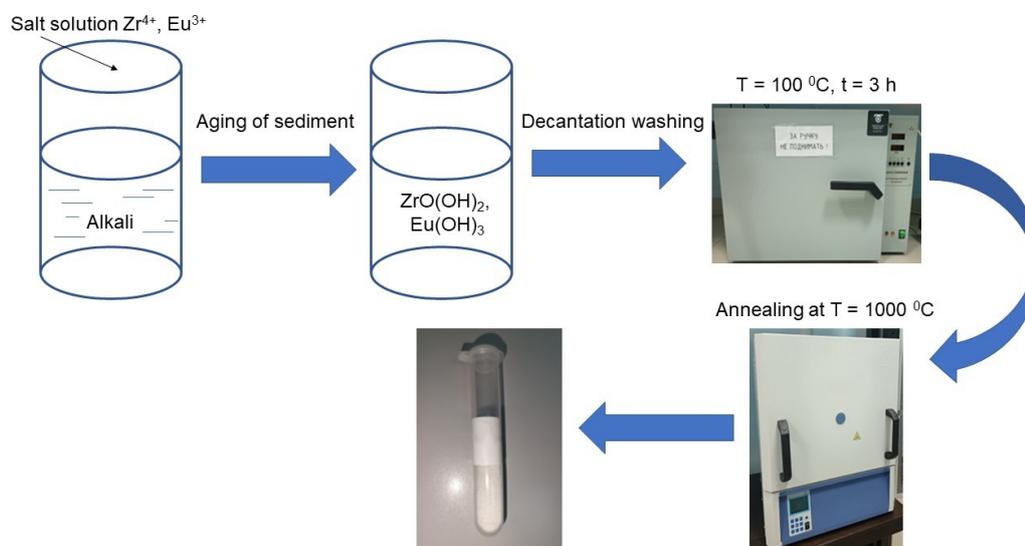


Рисунок 2.4 – Этапы синтеза нанопорошков концентрационного ряда твердых растворов ZrO_2 -(4-27мол.%) Eu_2O_3 .

Прекурсоры нанопорошков получены методом химического соосаждения с использованием следующих реактивов: аммиака водного (25 %, ОСЧ), оксихлорида октагидрата циркония (ХЧ), нитрата европия. Соль нитрата европия получали путем предварительного растворения оксида европия (ОСЧ) в избытке концентрированной азотной кислоты (65%, ХЧ) с последующим выпариванием. Раствор (0.1 М) оксихлорида циркония и нитрата европия добавляли в виде капель к разбавленному раствору аммиака водного 25% при постоянном перемешивании. После завершения процесса добавления капель раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. После процесса осаждения для удаления продуктов реакции осадок многократно промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 3 часов. Нанопорошки концентрационного ряда ZrO_2 -(4-27мол.%) Eu_2O_3 были получены при прокаливании порошков прекурсоров при температуре 1000°С в течение 4 часов в муфельной печи.

Метод химического соосаждения позволяет получать высокоомогенные смеси, так как ионы осаждаются совместно, благодаря этому можно вводить стабилизирующие добавки с равномерным распределением.

Результаты элементного анализа нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-(4-27\text{мол.}\%)\text{Eu}_2\text{O}_3$ приведены в таблице 2.2. Из сравнительно анализа результатов, представленных в таблице 2.1 и таблице 2.2, видно, что значения концентраций Eu_2O_3 в кристаллах и нанопорошках отличаются в пределах погрешности измерений.

Таблица 2.2 – Состав нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-(4-27\text{мол.}\%)\text{Eu}_2\text{O}_3$.

№	Состав нанопорошков по шихте	Состав нанопорошков по результатам элементного анализа	Обозначение
1	96мол.% ZrO_2 - 4мол.% Eu_2O_3	96.6мол.% ZrO_2 - 3.4мол.% Eu_2O_3	4EuSZ
2	92мол.% ZrO_2 - 8мол.% Eu_2O_3	92.4мол.% ZrO_2 - 7.6мол.% Eu_2O_3	8EuSZ
3	85мол.% ZrO_2 - 15мол.% Eu_2O_3	85.9мол.% ZrO_2 - 14.1мол.% Eu_2O_3	15EuSZ
4	80мол.% ZrO_2 - 20мол.% Eu_2O_3	81.8мол.% ZrO_2 - 18.2мол.% Eu_2O_3	20EuSZ
5	73мол.% ZrO_2 - 27мол.% Eu_2O_3	75.4мол.% ZrO_2 - 25.6мол.% Eu_2O_3	27EuSZ

Для исследования спектрально-люминесцентных характеристик нанопорошков концентрационного ряда 4-27EuSZ одинаковое количество порошка (0.5 г) каждого состава смешивалось с лаком на основе фторопласта

марки Ф-32ЛН, растворенного в изоамилацетате, в кювете диаметром 14 мм и высотой 5 мм. Внешний вид кювет с нанопорошками 4-27EuSZ приведен на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Внешний вид кювет с нанопорошками твердых растворов 4-27EuSZ.

2.3 Метод рентгенофазного анализа для исследования кристаллов и нанопорошков твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$

Для проведения фазового анализа концентрационного ряда кристаллов твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$ были зарегистрированы рентгенограммы с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover A25 (DaVinci Design), оснащённом сцинтилляционным детектором. В качестве источника излучения использовалось излучение $CuK\alpha$ с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Съёмка проводилась в геометрии Брэгга - Brentano при радиусе гониометра 280 мм.

Образцы ориентировали по кристаллографической плоскости $\{100\}$. Регистрация дифракционных максимумов осуществлялась в симметричном режиме $\theta - 2\theta$ с использованием точечного детектора в конфигурации параллельного пучка. Диапазон сканирования составлял $2\theta = 20-140^\circ$, шаг измерения: $0,02^\circ$, время накопления сигнала составило 1 с на точку.

Обработка экспериментальных дифрактограмм включала фазовую идентификацию и расчет параметров кристаллической решётки. Первичный анализ проводился с применением программного обеспечения EVA (версия

2.1) и базы данных ICDD PDF-2 (2011). Для определения параметров кристаллической решетки использовался метод полнопрофильного анализа, реализованный в программе TOPAS (версия 4.2). Качество аппроксимации оценивалось по значению фактора согласования R_{wp} , которое не превышало 1 %.

Рентгенограммы для анализа фазового состава нанопорошков твёрдых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 регистрировались с использованием дифрактометра Empyrean PANalytical с использованием $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Конфигурация прибора предусматривала программируемую щель расходимости первичного пучка, что обеспечивает стабильность интенсивности и необходимое угловое разрешение. Для регистрации дифрагированного излучения использовался двумерный детектор PIXcel 3D в режиме линейного сканирования.

Измерения выполнялись в интервале $2\theta = 20 - 70^\circ$ при шаге $0,02^\circ$ и времени экспозиции 1 с. Идентификация фаз и последующая обработка данных проводились в программном модуле HighScore Plus с использованием базы ICDD PDF-2 (2012). Расчет параметров решётки осуществлялось методом Ритвельда [60].

2.4 Метод просвечивающей микроскопии для исследования морфологии и определения среднего размера наночастиц

Для анализа морфологии и определения среднего размера наночастиц образцов концентрационного ряда 4-27EuSZ применялся метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Эксперименты выполнялись на микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кэВ, что обеспечивало высокое пространственное разрешение.

Подготовка образцов включала их диспергирование изопропиловом спирте с целью разрушения агломератов и получения устойчивой суспензии. Полученную дисперсию наносили на медные сетки, покрытые аморфной углеродной плёнкой, после чего образцы высушивали при комнатной

температуре. Регистрация обзорных изображений проводилась при увеличениях от 20 000 до 40 000.

На основе полученных ПЭМ – изображений строились гистограммы распределения частиц по размерам с помощью программного обеспечения ImageJ. Из кривых распределения оценивались значения среднего размера частиц.

2.5 Методы оптической спектроскопии для исследования кристаллов и нанопорошков твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$

Для регистрации спектров поглощения кристаллов $ZrO_2-Eu_2O_3$ использовался сканирующий двухлучевой спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 950 (рисунок 2.6 а).

Спектры отражения нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2 - Eu_2O_3$ регистрировались с использованием интегрирующей сферы диаметром 150 мм, являющейся дополнительной приставкой к указанному выше спектрофотометру (рисунок 2.6 б). Измерения проводились при комнатной температуре.

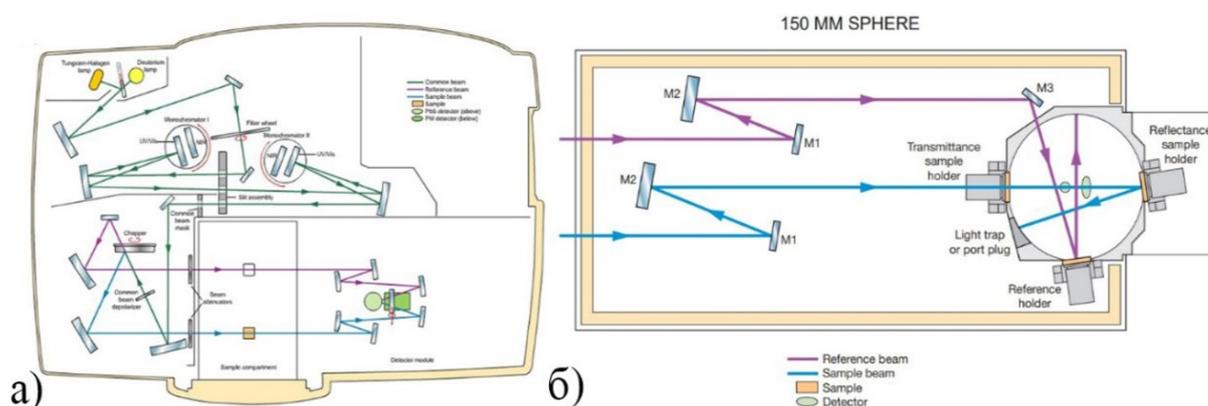


Рисунок 2.6 – Оптическая схема спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950 (а); оптическая схема спектрофотометра с интегрирующей сферой (б) [61].

Обработка экспериментальных данных, полученных использованием спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950, осуществлялись с помощью программного обеспечения Perkin Elmer UV WinLab.

Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в спектральном диапазоне 570-640 нм кристаллов твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ регистрировались с использованием спектрометра Horiba FHR 1000. Для возбуждения люминесценции использовалось лазерное излучение с длинами волн 532, 527, 351 нм. Блок-схема установки для регистрации спектров люминесценции приведена на рисунке 2.7. Лазерное излучение от источника возбуждения (1) фокусировалось на образец (2). Излучение люминесценции образца (2) собиралось с помощью зеркального конденсора (3) и направлялось на входную щель монохроматора (4). Излучение регистрировалось фотодетектором (5), с которого электрический аналоговый сигнал поступал на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) (6). Далее преобразованный в цифровой вид сигнал поступал на персональный компьютер (7), где с помощью специализированного программного обеспечения производилась обработка экспериментальных данных. Результаты выводились на монитор компьютера в виде зависимости интенсивности излучения люминесценции от длины волны [62].

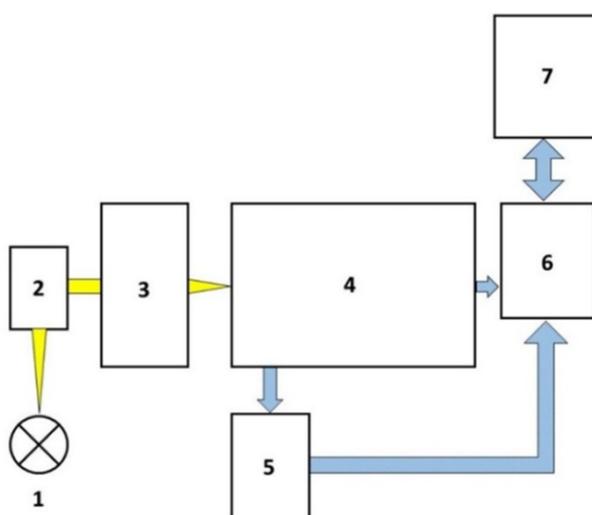


Рисунок 2.7 – Схема экспериментальной установки для регистрации спектров люминесценции на основе монохроматора Horiba FHR 1000 [62].

Для регистрации спектров люминесценции Eu^{3+} в спектральном диапазоне 570-640 нм использовалась дифракционная решётка с рабочим диапазоном 500-1300 нм (1200 штр./мм). Спектральное разрешение в данном спектральном диапазоне составляло 0,008 нм. В качестве приемника использовался фотоумножитель Hamamatsu R928 с рабочим спектральным диапазоном 200-860 нм. Временное разрешение фотоумножителя составляло 22 нс. Для возбуждения люминесценции использовались лазеры с длинами волн возбуждения 527 нм и 532 нм.

Спектры люминесценции регистрировались при температурах $T = 300$ К и $T = 77$ К. Для охлаждения до $T = 77$ К образец помещался в кювету с тремя встроенными кварцевыми световодами.

Коррекция на спектральную чувствительность спектральной установки выполнялась согласно методике, описанной в [62]. В качестве эталонного источника применялась стабилизированная по току вольфрам-галогеновая лампа SLS201L (Thorlabs), спектральный диапазон излучения которой соответствует области 360 - 2600 нм.

Также регистрация спектров люминесценции и спектров возбуждения кристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ осуществлялась с использованием спектрофлуориметра Edinburgh Instruments FLS 1000 при температуре $T = 300$ К и $T=77$ К. Оптическая схема прибора приведена на рисунке 2.8. Источником возбуждения являлась ксеноновая дуговая лампа мощностью 450 Вт с рабочим спектральным диапазоном 220-1000 нм. Выбор длины волны возбуждения и регистрации осуществлялся с помощью двойных монохроматоров с дифракционными решётками с количеством штрихов 1200 штр./мм. Спектральное разрешение монохроматоров в спектральном диапазоне 220-1000 нм составляло 0,01 нм. В качестве фотодетектора использовался ФЭУ модели PMT 980.

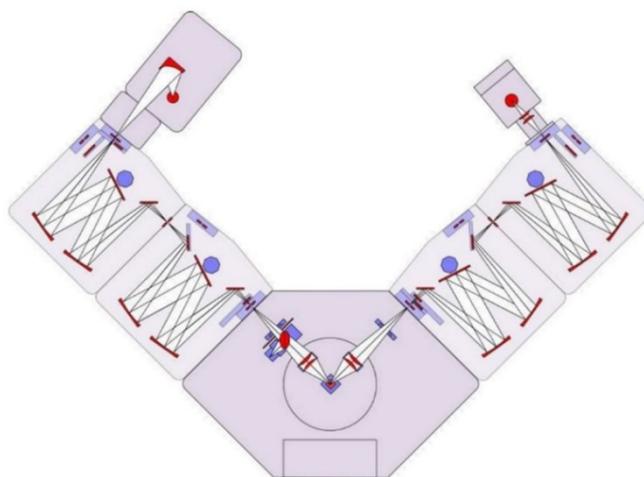


Рисунок 2.8 – Схематическое изображение оптической схемы спектрофлуориметра Edinburgh Instruments FLS 1000 [63].

Погрешность измерения при регистрации спектров люминесценции, спектров возбуждения с использованием описанного выше оборудования не превышала 5 %.

Определение квантового выхода люминесценции нанопорошков и кристаллов проводилось методом «прямого и косвенного возбуждения» с использованием спектрофлуориметра Edinburgh Instruments FLS1000 и интегрирующей сферы N-M01. На первом этапе регистрировались спектры источника возбуждения и люминесценции эталонного образца, а также спектры источника возбуждения и люминесценции исследуемого образца.

Затем осуществлялась регистрация излучения исследуемого образца в положении, когда он возбуждается излучением фотонов, которые рассеиваются на поверхности сферы перед попаданием в образец.

Расчет абсолютного квантового выхода методом «прямого и косвенного возбуждения» осуществлялся по формуле:

$$\eta = \frac{S_B(E_C - E_A) - S_C(E_B - E_A)}{(S_B - S_C)S_A} \quad (2.1)$$

где S_A и E_A - значения интегральной интенсивности регистрируемых спектров источника возбуждения люминесценции и люминесценции эталонного образца, S_B и E_B - значения интегральной интенсивности регистрируемых спектров в области возбуждения люминесценции и люминесценции исследуемого образца при прямом возбуждении, S_C и E_C - значения интегральной интенсивности регистрируемых спектров источника возбуждения и люминесценции исследуемого образца при косвенном возбуждении.

Погрешность определения квантового выхода люминесценции кристаллов не превышала 10 %, а нанопорошков не превышала 30 %.

Кинетика затухания люминесценции с уровня 5D_0 иона Eu^{3+} регистрировалась при возбуждении второй гармоникой лазера YAG:Nd ($\lambda_{\text{возб.}} = 532 \text{ нм}$) с длительностью импульса 15 нс и частотой следования 10 Гц. Регистрация кинетик затухания люминесценции проводилась на длинах волн 605, 591 и 583,5 нм при комнатной температуре.

Блок-схема экспериментальной установки для регистрации кинетик затухания представлена на рисунке 2.9.

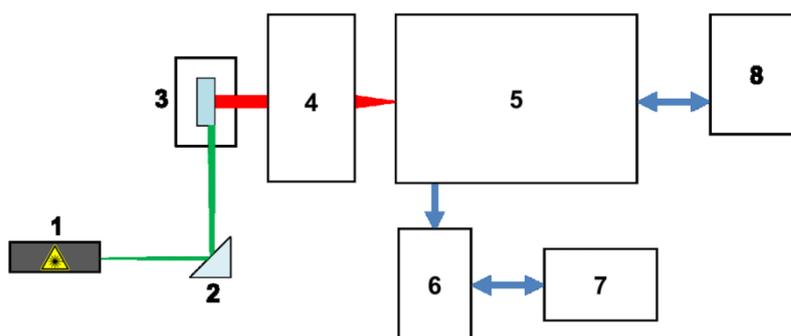


Рисунок 2.9 – Схема экспериментальной установки для регистрации кинетик затухания люминесценции [50].

Установка для регистрации кинетик затухания включала в себя: источник возбуждения – лазер YAG:Nd (1), направляющую оптику (2), исследуемый образец (3), сферический конденсор (4), монохроматор Horiba FHR 1000 (5), детектор – Hamamatsu R928 (6), цифровой осциллограф Rohde & Schwarz RTM3004 (7) и персональный компьютер (8).

Погрешность при регистрации кривых затухания люминесценции не превышала 10 %.

Заключение к главе 2:

1. Методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере выращены кристаллы концентрационного ряда ZrO_2 -хмол.% Eu_2O_3 ($x = 4 - 27$). Порошки аналогичного концентрационного ряда получены методом соосаждения.

2. Химический состав кристаллов и нанопорошков соответствует составу исходных компонентов и отличается в пределах погрешности измерений.

3. Для проведения фазового анализа кристаллов и нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 использовались методы рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

4. Для изучения морфологии наночастиц ZrO_2 - Eu_2O_3 и оценки их среднего размера использовались изображения ПЭМ.

5. Особенности локальной структуры кристаллов и нанопорошков ZrO_2 - Eu_2O_3 изучались с использованием оптической спектроскопии.

6. Для выявления степени окисления ионов европия в кристаллах и нанопорошках ZrO_2 - Eu_2O_3 использовались методы оптической спектроскопии и электронно - парамагнитного резонанса (ЭПР).

ГЛАВА 3. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ И НАНОПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO_2 - Eu_2O_3

3.1 Кристаллическая структура твердых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 , полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере

Идентификация возможных фазовых составляющих кристаллов (4-27)EuSZ и определение параметров кристаллической решетки проводилось на основе рентгенофазового анализа с использованием рентгенограмм, полученных методом рентгеновской дифракции.

В таблице 3.1 приведены данные по фазовому составу кристаллов и значения параметров кристаллической решетки концентрационного ряда кристаллов (4-27)EuSZ.

Таблица 3.1 – Фазовый состав и параметры решетки кристаллов (4-27)EuSZ.

Образец	Фазовый состав*	Пространственная группа симметрии	Параметры решетки	
			a , Å	c , Å
4EuSZ	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	3.6046(1)	5.1776(1)
	t'-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	3.6102(2)	5.1514(2)
6EuSZ	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	3.6054(1)	5.1774(1)
	t'-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	3.6137(2)	5.1498(2)
8EuSZ	t'-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	3.6423(2)	5.1678(2)
	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	5.1520(2)	
10EuSZ	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	5.1618(2)	
15EuSZ	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	5.1844(2)	
20EuSZ	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	5.2075(2)	
27EuSZ	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m	5.2402(1)	
	Zr ₂ Eu ₂ O ₇	Fd $\bar{3}$ m	10.4674(2)	

Необходимо отметить, что состав кристалла 4EuSZ находится вблизи границы устойчивости тетрагональной и моноклинной полиморфных модификаций. В таких системах возможны сосуществование или взаимные

превращения тетрагональной и моноклинной фаз, что влияет на физические свойства материала.

Рентгенофазовый анализ, выполненный для различных областей одного и того же слитка кристалла 4EuSZ выявил следующее. Образцы, вырезанные из кристалла перпендикулярно направлению $\langle 001 \rangle$, содержат одновременно две структурные модификации ZrO_2 – тетрагональную (t) и моноклинную (m) (рисунок 3.1).

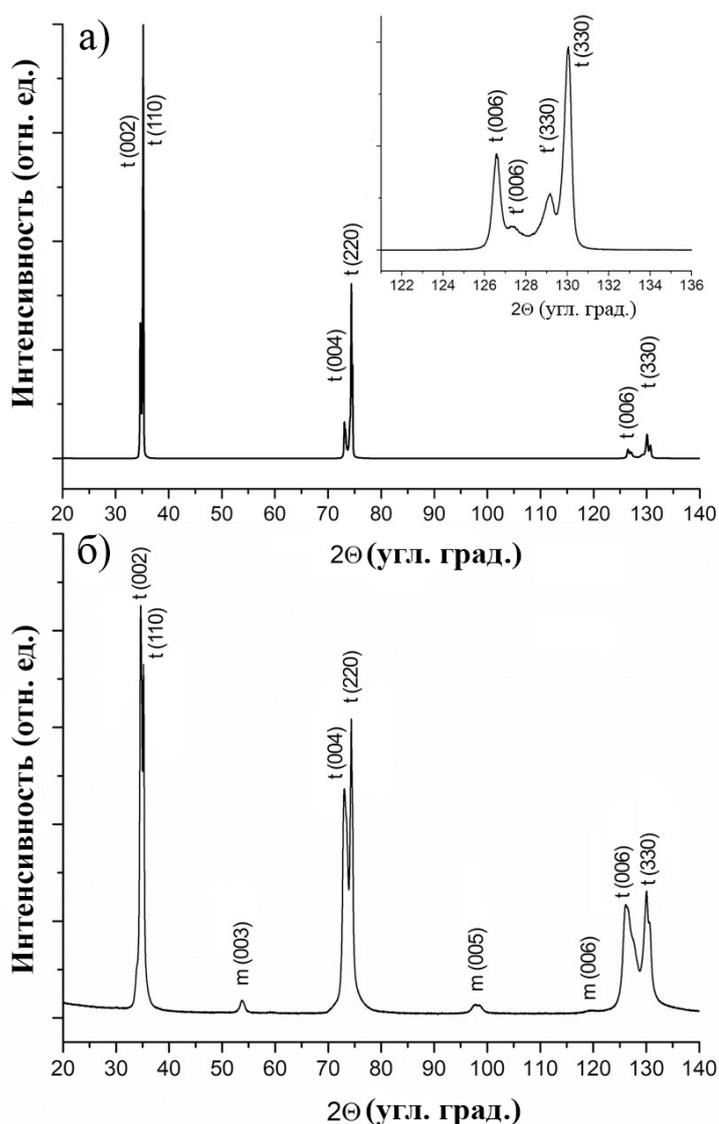


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма образца из верхней (а) и нижней (б) частей кристалла 4EuSZ, вырезанных перпендикулярно направлению $\langle 001 \rangle$.

Из рисунка 3.1 а) видно, что для тетрагональной (t) модификации присутствуют только отражения второго, шестого порядка от плоскости (001). Для моноклинной фазы (m-ZrO₂) присутствуют все порядки отражения от плоскости (100). За исключением верхней части кристалла моноклинная фаза неравномерно распределена по объему и ее содержание варьируется от 2 до 7 об.%.

На рисунке 3.2 показаны изображения, полученные для различных областей кристалла 4EuSZ методом циркулярного дифференциально - интерференционного контраста с использованием оптического микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss Axio Imager Z2 Vario.

Из рисунка 3.2 а) видно, что образец 1, соответствующий тетрагональной фазе, является однородным. На рисунках 3.2 б), в показаны изображения поверхности двух участков двухфазного образца 2, а) на рисунке 3.2 г), д) приведены изображения тех же участков на расстоянии 30 мкм ниже поверхности. На изображении, приведенном на рисунке 3.2 б), четко видны трещины на поверхности образца и просматривается область моноклинной фазы в центре изображения, которая находится вне зоны резкости.

Рисунки 3.2 в), г) иллюстрируют наличие моноклинной фазы в объеме и её выход моноклинной фазы на поверхность образца.

Объяснение существования двух фаз и их неоднородное распределение в кристаллах 4EuSZ заключается в следующем. Состав кристалла 4EuSZ соответствует области фазовой границы, где небольшие вариации условий роста или концентрации легирующей примеси могут приводить к изменению соотношения фаз.

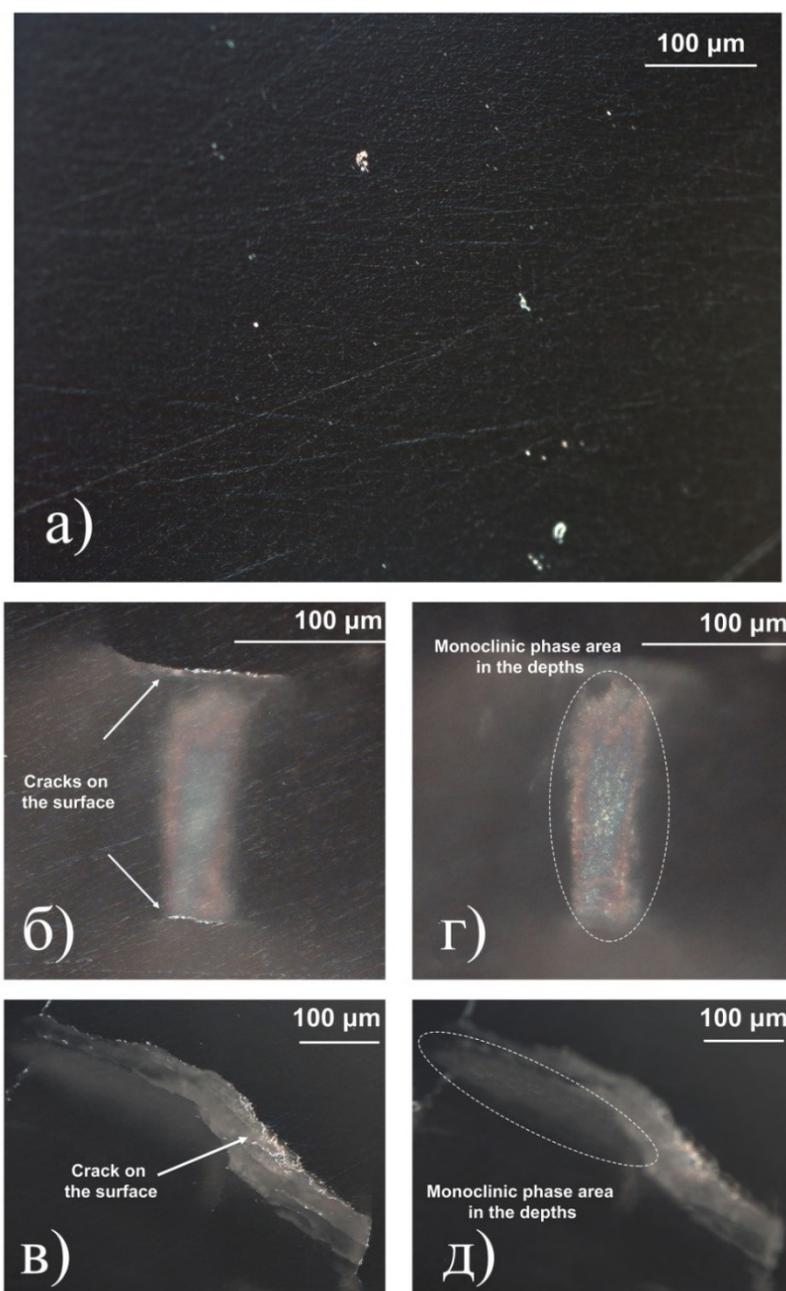


Рисунок 3.2 – Изображения образцов 1 и 2 кристалла 4EuSZ, полученные с использованием оптической микроскопии методом циркулярного интерференционно-дифференциального контраста: образец 1 (а); образец 2 (два участка; поверхность) (б,в); образец 2 (два участка; на 30 мкм ниже поверхности) (г,д).

На распределение фаз в кристаллах на основе диоксида циркония существенное влияние оказывают как состав (вид и концентрация стабилизирующих и легирующих оксидов), так и особенности роста

кристаллов методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере [57,64]. Одной из таких особенностей является многоцентровое зарождение монокристаллов на гарнисажном слое дна холодного контейнера, благодаря чему после завершения процесса слиток закристаллизованного расплава состоит из некоторого количества монокристаллов. Другая особенность заключается в зависимости скорости охлаждения кристаллов после кристаллизации от общей массы закристаллизованного расплава и от места расположения кристалла. Это приводит к тому, что скорость остывания кристаллов в верхней и периферийной частях слитка, расположенных вблизи стенок водоохлаждаемого холодного контейнера, больше по сравнению со скоростью остывания кристаллов в нижней и центральных частях слитка.

Состав выращиваемых кристаллов обуславливает возможность фазовых переходов в процессе охлаждения при достаточно высоких температурах (~ 1400 °C и выше). При медленной скорости охлаждения возможен процесс, так называемого, старения, сопровождающийся фазовыми превращениями. В работе [49,50] была показана зависимость возможных фазовых превращений от состава монокристаллов и от процессов, происходящих в различных температурных зонах при росте кристаллов на примере кристаллов диоксида циркония, совместно легированных оксидами скандия и иттербия/ церия.

Согласно диаграммам состояния, кристаллизация твердых растворов 4EuSZ из расплава приводит к получению кубических монокристаллов, которые при охлаждении попадают в двухфазную область, состоящую из двух тетрагональных фаз (трансформируемой и нетрансформируемой), отличающихся содержанием стабилизирующего оксида. Ободененная стабилизирующим оксидом трансформируемая фаза может перейти в моноклинную в результате механического или температурного воздействия.

Выполненные в [66] исследования фазовых переходов в кристаллах с малым содержанием стабилизирующего оксида иттрия показали, что

непосредственно после роста даже при наличии в кристаллах моноклинной фазы, трещины отсутствуют. Лишь в результате повторного нагрева и охлаждения появляются трещины, связанные с разницей удельных объемов моноклинной и тетрагональной фаз, что и наблюдается для кристаллов 4EuSZ после проведения их термообработки после роста.

Из таблицы 3.1 следует, что кристаллы 6EuSZ являются тетрагональными и содержат две тетрагональные фазы с близкими параметрами кристаллической структуры, но с разной степенью тетрагональности. При увеличении концентрации Eu_2O_3 в кристаллах от 4 до 6 мол.% параметры решетки «*a*» тетрагональных фаз увеличиваются, а параметры решетки «*c*» уменьшаются. Таким образом, параметры тетрагональной структуры становятся ближе к кубической модификации ZrO_2 .

При концентрации 8 мол.% Eu_2O_3 в структуре кристаллов появляется кубическая фаза, но при этом остается и тетрагональная t' -фаза со степенью тетрагональности $c/\sqrt{2} a = 1,003$. Сопряжение двух фаз с разной модификацией структуры (тетрагональной и кубической) в объеме кристалла 8EuSZ вызывает напряжения и приводит к появлению микротрещин. При концентрации $10 \text{ мол.}\% \leq \text{Eu}_2\text{O}_3 \leq 20 \text{ мол.}\%$ кристаллы $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ являются однофазными с кубической флюоритовой структурой. В качестве примера примера на рисунке 3.3 приведена дифрактограмма кристалла 10EuSZ, характеризующегося кубической структурой флюорита. Согласно данным, приведенным в таблице 3.1, параметр решетки кристаллов с кубической структурой флюорита линейно увеличивается при увеличении концентрации Eu_2O_3 .

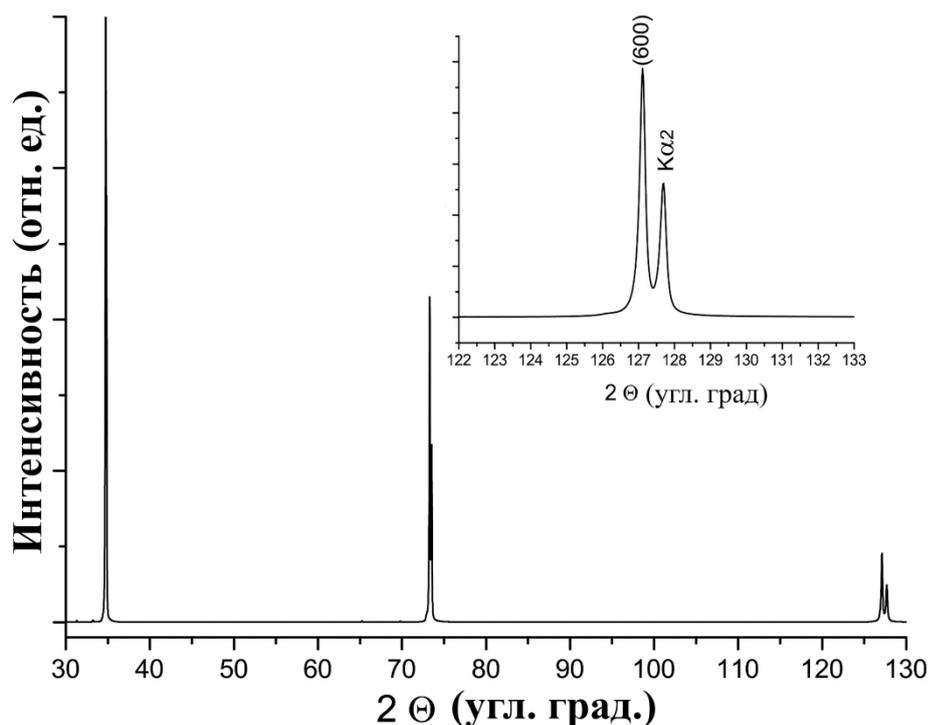


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма кристалла 10EuSZ.

Данные, представленные в таблице 3.1, свидетельствуют о том, что кристаллы 27EuSZ являются двухфазными и содержат две кубические модификации: со структурой флюорита и пирохлора ($Zr_2Eu_2O_7$).

3.2 Морфология и фазовый состав нанопорошков твердых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 , полученных методом химического соосаждения

В литературном обзоре настоящей работы отмечалось, что методом высокотемпературного синтеза кристаллы диоксида циркония с кубической и тетрагональной структурами не могут быть получены. В то же время благодаря размерному фактору, обуславливающему возникновение кислородных вакансий из-за развитой поверхности наночастиц, можно получить нанопорошки диоксида циркония с кубической и тетрагональными фазами [25-30].

С целью выявления влияния размерного фактора на процессы фазобразования в настоящей работе были синтезированы нанопорошки концентрационного ряда 4-27EuSZ.

ПЭМ-изображения наночастиц данного концентрационного ряда приведены на рисунке 3.4. Также на этом рисунке показаны распределения наночастиц соответствующих составов нанопорошков по размерам.

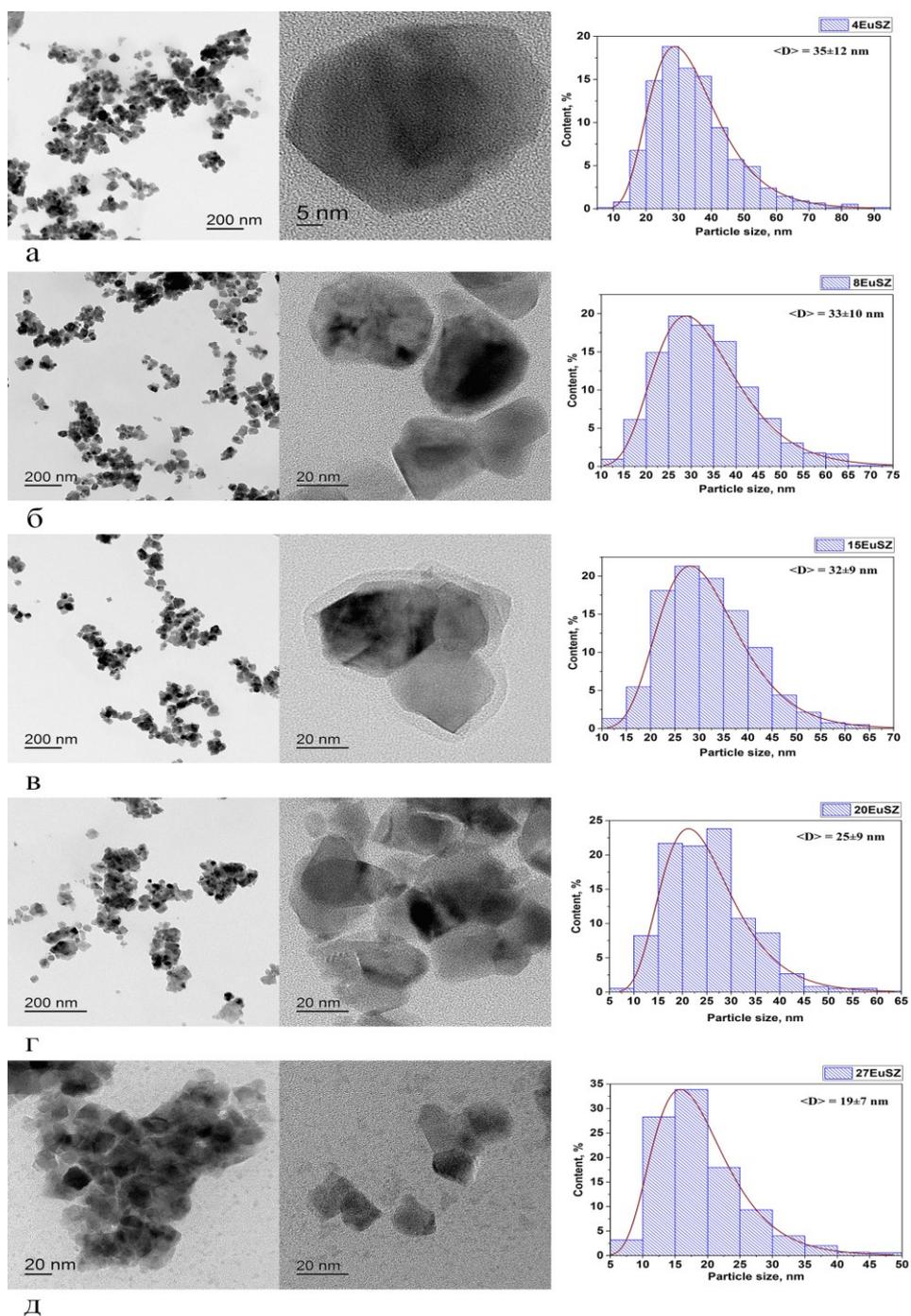


Рисунок 3.4 – ПЭМ-изображения и распределения по размерам наночастиц твердых растворов ZrO₂-Eu₂O₃: 4EuSZ (а), 8EuSZ (б), 15EuSZ (в), 20EuSZ (г), 27EuSZ (д).

Из распределений частиц по размерам видно, что средний размер наночастиц составов 4EuSZ, 8EuSZ, 15EuSZ не превышает 35 нм. С увеличением содержания Eu_2O_3 средний размер частиц уменьшается и для состава 20EuSZ равен 25 нм, а для состава 27EuSZ ~ 20 нм.

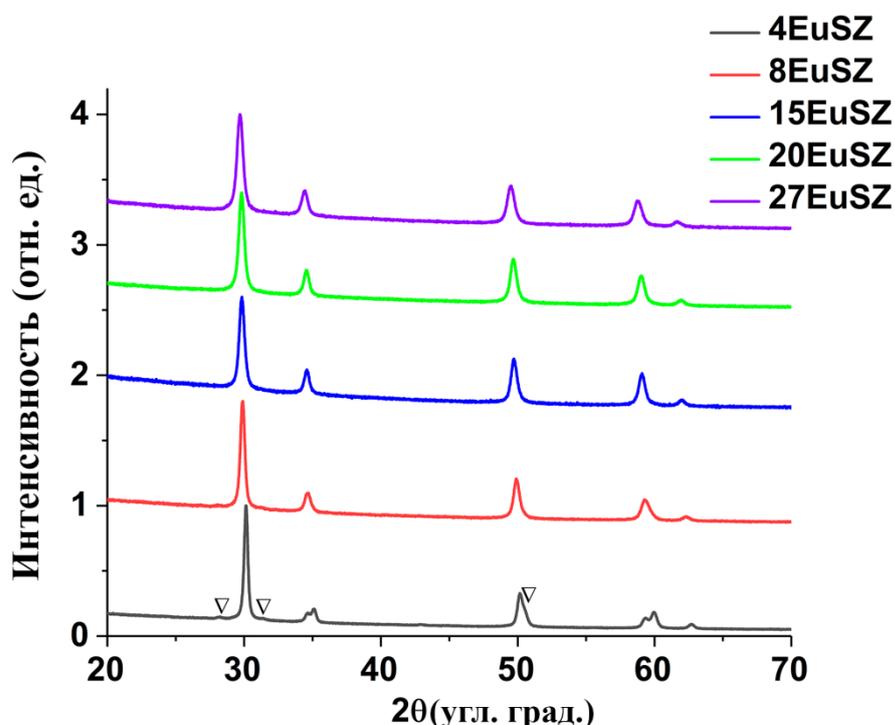


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы нанопорошков концентрационного ряда 4-27EuSZ. Символом ▽ обозначены линии, соответствующие моноклинной фазе $m\text{-ZrO}_2$.

На рисунке 3.5 приведены рентгенограммы нанопорошков концентрационного ряда (4-27)EuSZ. Согласно данным рентгенофазового анализа, выполненного на основе соответствующих рентгенограмм, порошки 4EuSZ представляют собой смесь тетрагональной и моноклинной модификаций, при этом содержание моноклинной фазы не превышает 4 вес.%. Образцы 8EuSZ, 15EuSZ, 20EuSZ и 27EuSZ являются однофазными и кристаллизуются в кубической структуре типа флюорита

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки нанопорошков соответствующих составов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Фазовый состав и параметры решетки кристаллических структур нанопорошков 4-27EuSZ.

Состав	Фазовый состав	Параметры решетки		
		a, Å	c, Å	b, Å
4EuSZ	m-ZrO ₂	5.156(1)	5.329(1)	5.202(1)
	t-ZrO ₂	3.603	5.179 (1)	
8EuSZ	c-ZrO ₂		5.138 (1)	
15EuSZ	c-ZrO ₂		5.168 (1)	
20EuSZ	c-ZrO ₂		5.183(1)	
27EuSZ	c-ZrO ₂		5.188 (1)	

3.3 Особенности процессов фазообразования в кристаллах твердых растворов ZrO₂-Eu₂O₃, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, и нанопорошков, полученных методом химического соосаждения

Анализ данных о фазовом составе кристаллов и нанопорошков при сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида Eu₂O₃ показывает, что для нанопорошков ZrO₂-Eu₂O₃ кубическая флюоритовая структура стабилизируется при меньшей концентрации Eu₂O₃ по сравнению с кристаллами, и сохраняется в более широком диапазоне составов (таблицы 3.1 - 3.3). Так, в нанопорошках кубическая структура формируется уже при содержании Eu₂O₃ 8 мол.%, тогда как в кристаллах полная стабилизация кубической фазы по всему объёму наблюдается только при концентрации 10 мол.% Eu₂O₃. При этом кристаллы 8EuSZ остаются двухфазными, представляя собой смесь тетрагональной и кубической модификаций.

Таблица 3.3 – Фазовый состав и параметры решетки кристаллических структур нанопорошков и кристаллов (4-27)EuSZ.

Состав	Фазовый состав		Параметры решетки				
	Кристалл	Порошок	Кристалл		Порошок		
			a, Å	c, Å	a, Å	c, Å	b, Å
4EuSZ		m-ZrO ₂			5.156(1)	5.329(1)	5.202(1)
	t-ZrO ₂	t-ZrO ₂	3.605(1)	5.178(1)	3.603	5.179 (1)	
	t'-ZrO ₂		3.610 (1)	5.151 (1)			
8EuSZ	t'-ZrO ₂		3.642(1)	5.168 (1)			
	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.152(1)			5.138 (1)	
15EuSZ	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.184(1)			5.168 (1)	
20EuSZ	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.208(1)			5.183 (1)	
27EuSZ	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.240(1)			5.188 (1)	
	Zr ₂ Eu ₂ O ₇		10.467(1)			-	

Различия также наблюдаются для кристаллов и нанопорошков с высоким содержанием Eu₂O₃. Кристаллы 27EuSZ содержат две фазы – со структурами флюорита и пироклора, тогда как порошки аналогичного состава характеризуются исключительно кубической флюоритовой структурой.

В кристаллах 27EuSZ , полученных высокотемпературным синтезом, содержание фазы пирохлора согласуется с фазовой диаграммой, представленной в работе [67]. Однако фаза пирохлора не была обнаружена в нанопорошках 27EuSZ . По нашему мнению, это связано с тем, что температура термообработки нанопорошков 27EuSZ при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ является недостаточной для упорядочения катионной подрешетки и перехода флюорит – пирохлор.

Представленные выше результаты свидетельствуют о том, что условия синтеза твердых растворов существенно влияют на фазовую стабильность ZrO_2 . Для нанопорошков развитая поверхность приводит к образованию значительного количества дефектов, в том числе кислородных вакансий, которые способствуют стабилизации кубической фазы при меньших значениях концентрации стабилизирующего оксида Eu_2O_3 .

На рисунке 3.6 приведены зависимости параметров решетки для нанопорошков и кристаллов с кубической кристаллической структурой от концентрации стабилизирующего оксида.

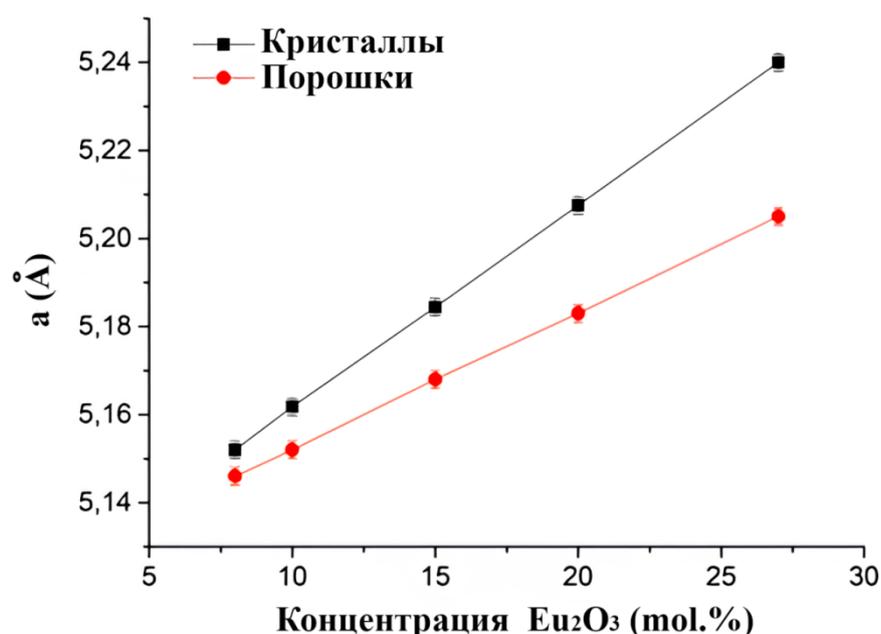


Рисунок 3.6 – Концентрационная зависимость параметров решетки кубических кристаллов и порошков.

Параметры решетки нанопорошков и кристаллов с флюоритовой кубической структурой линейно увеличиваются при увеличении концентрации Eu_2O_3 . Однако из рисунка 3.6 видно, что зависимость параметров решетки от концентрации Eu_2O_3 для кристаллов и нанопорошков характеризуется различными значениями тангенса угла наклона, а также значения параметров кристаллической решетки для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ выше аналогичных значений для нанопорошков.

Причиной этому является наличие развитой поверхности у нанопорошков, что обуславливает значительное количество поверхностных дефектов, включая дефекты вакансионного типа, которые оказывают влияние на параметры кристаллической решетки.

Также значения параметра решетки могут зависеть от степени окисления ионов европия в узлах кристаллической решетки. Анализ степени окисления ионов европия в кристаллах и нанопорошках $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ будет выполнен в следующей главе диссертационной работы.

Заключение к главе 3:

1. Исследование структуры концентрационного ряда твердых растворов кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-xmol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4\text{-}27$), 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 $\text{ZrO}_2\text{-xmol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ 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 $\text{ZrO}_2\text{-xmol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4\text{-}27$), 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.

ГЛАВА 4 СПЕКТРАЛЬНО - ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ И НАНОПОРОШКОВ $ZrO_2-Eu_2O_3$

4.1 Спектрально-люминесцентные характеристики концентрационного ряда кристаллов твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере

Как отмечалось в параграфе 2.1 главы 2 кристаллы концентрационного ряда твердых растворов $xEuSZ$ ($x = 4-27$) имели черный цвет, что обусловлено наличием в этих кристаллах центров окраски. После термообработки в воздушной атмосфере кристаллы $xEuSZ$ ($x = 4-27$) приобретали розовый цвет. На рисунке 4.1 представлены спектры поглощения кристаллов концентрационного ряда $(8-27)EuSZ$ после проведения термообработки на воздухе при $T = 1200$ °C, $t = 2$ ч.

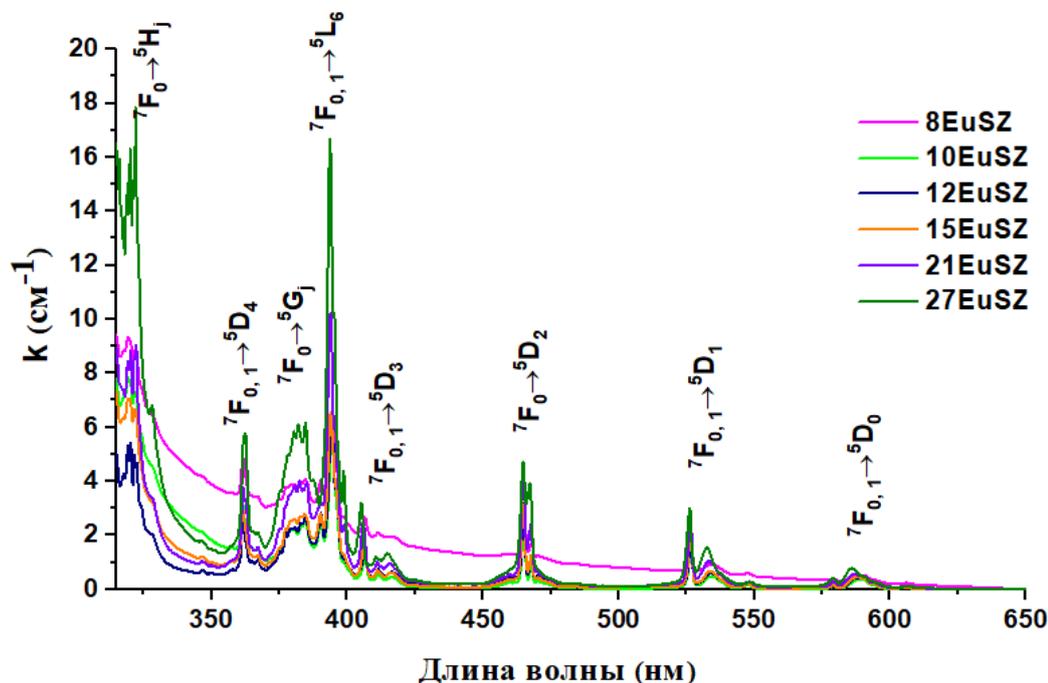


Рисунок 4.1 – Спектры поглощения кристаллов $(8-27)EuSZ$ после термообработки на воздухе при $T = 1200$ °C, $t = 2$ ч, $T = 300$ К.

На рисунке 4.2 показан спектр поглощения кристалла 20EuSZ, который после промежуточной термообработки на воздухе при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,5\text{ ч}$ был частично прозрачным и характеризовался широкими полосами поглощения в УФ и видимой областях спектра.

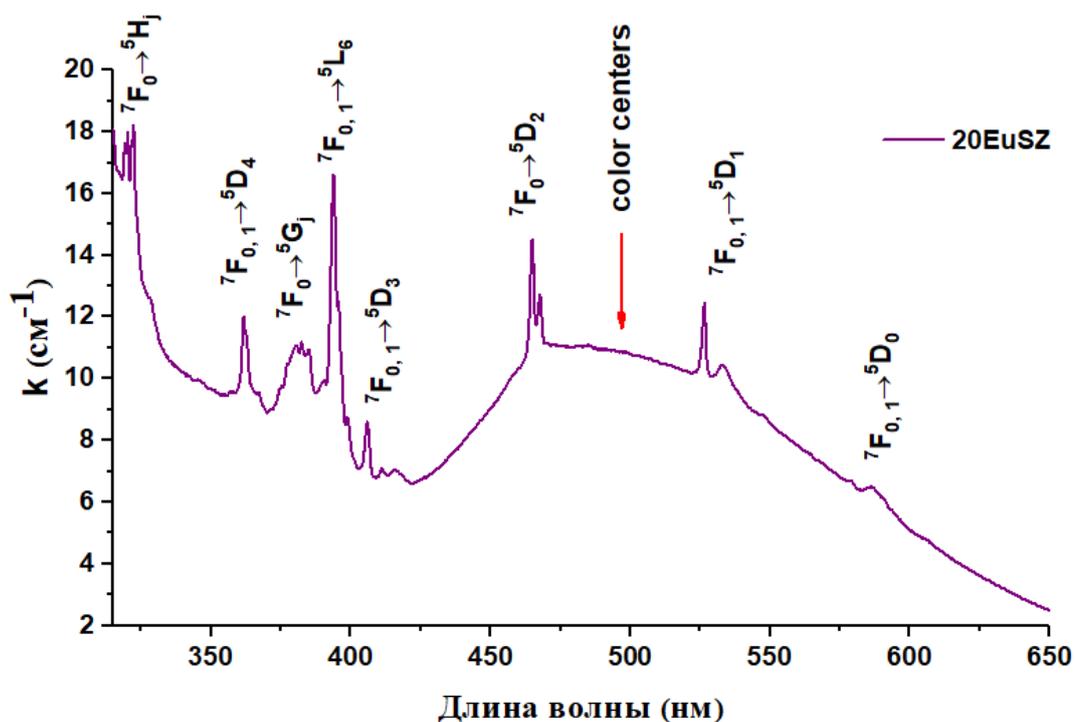


Рисунок 4.2 – Спектр поглощения кристаллов 20EuSZ после промежуточной термообработки на воздухе при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,5\text{ ч}$ на воздухе, $T=300\text{ K}$.

В спектрах поглощения прозрачных кристаллов (8-27)EuSZ после термообработки на воздухе присутствуют полосы, обусловленные переходами из основного состояния 7F_0 , а также термически заселенного при комнатной температуре состояния 7F_1 в возбужденные состояния, относящиеся к электронным термам 5H_j , 5G_j , 5L_6 и ${}^5D_{0-4}$ ионов Eu^{3+} . Как уже отмечалось выше, в спектре кристалла 20EuSZ после роста и промежуточной термообработки на воздухе присутствует широкая полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом $\sim 475\text{ нм}$, которая обусловлена наличием в этих кристаллах центров окраски.

Центры окраски характерны для кристаллов стабилизированного диоксида циркония, содержащих ионы с переменной валентностью, об их наличии в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Tb_2O_3$ ранее сообщалось в работе [65].

Центры окраски в кристаллах диоксида циркония представляют собой дефекты структуры, связанные с кислородными вакансиями, характеризующимися энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Расчет ширины запрещенной зоны и электронная структура дефектов, связанных с кислородными вакансиями для моноклинной, тетрагональной и кубической фаз ZrO_2 , рассчитанная в рамках спин-поляризационной теории функционала плотности с использованием кода моделирования *ab initio* QUANTUM ESPRESSO с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP представлены в работе [66]. Авторы этой работы приводят положения энергетических уровней Кона-Шэма, локализованных в запрещенной зоне для трёх (3f) и четырех (4f) координированных кислородных вакансий в пяти заряженных состояниях ($q = -2, -1, 0, +1, +2$). Результаты аналогичных расчетов также представлены в работах [68,69].

В соответствии с результатами, полученными в [69] широкая полоса в области 370-650 нм в спектре поглощения кристалла 20 EuSZ, (рисунок 4.2) может быть обусловлена переходами между энергетическими уровнями дефектов, связанных с четырех координированными кислородными вакансиями V^+, V^0, V^{-1} .

На рисунке 4.3 приведены спектры возбуждения люминесценции при $\lambda_{рег.} = 606$ нм, зарегистрированные для отождённых на воздухе кристаллов (4, 12, 21, 27)EuSZ.

Из рисунка 4.3 видно, что спектр возбуждения для кристаллов 4EuSZ представлен полосами, обусловленными переходами с уровней $^7F_0, ^7F_1$ на возбужденные мультиплеты $^5D_0, ^5D_1, ^5D_2, ^5D_3, ^5L_6, ^5G_1, ^5D_0, ^5D_4, ^5H_1$ ионов Eu^{3+} и широкой ассиметричной полосой в УФ области спектра, соответствующей спектральному интервалу 225-360 нм. Широкая полоса в области 225-360 нм предположительно является суперпозицией полосы с переносом заряда

$\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ и полосы, обусловленной переходом из ${}^8\text{S}_{7/2}$ -состояния 4f^7 -конфигурации в состояние возбужденной $4\text{f}^65\text{d}^1$ -конфигурации ионов Eu^{2+} . Полоса с максимумом около 260 нм соответствует полосе переноса заряда $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ [70, 71]. Полоса поглощения ионов Eu^{2+} смещена в более длинноволновую область спектра по отношению к полосе с переносом заряда. Из рисунка 4.3 видно, что при увеличении концентрации Eu_2O_3 относительная интенсивность полосы с переносом заряда уменьшается по отношению к интенсивности полосы, соответствующей более длинноволновой области спектра.

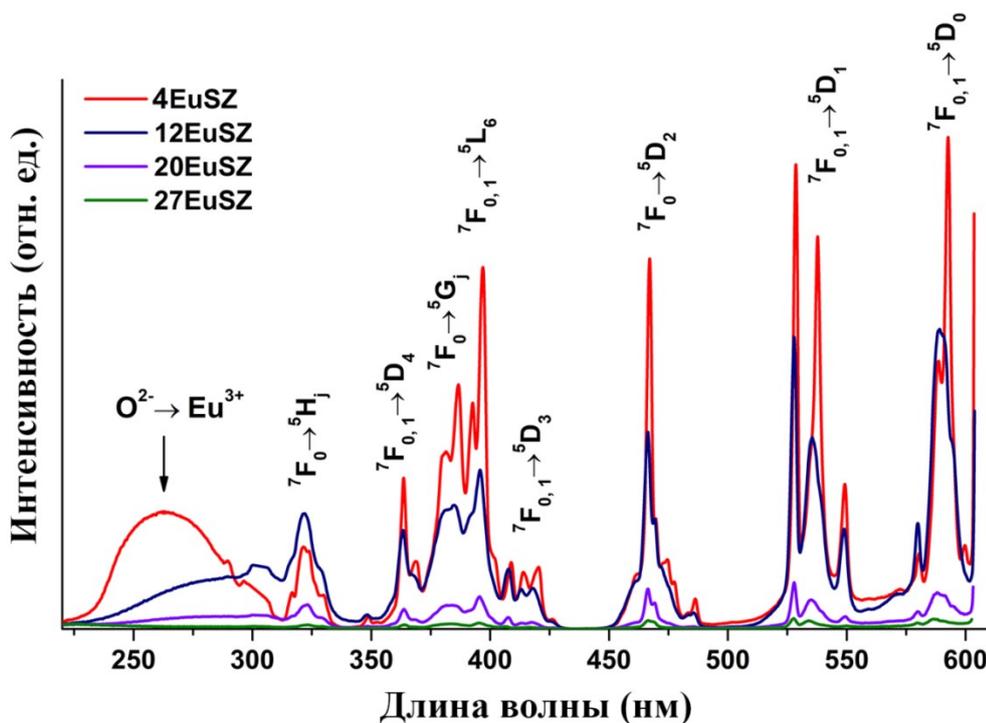


Рисунок 4.3 – Спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} в кристаллах (4, 12, 20, 27)EuSZ, $\lambda_{\text{рег.}} = 606$ нм, $T=300$ К.

Уменьшение интенсивности линий в спектрах возбуждения кристаллов концентрационного ряда кристаллов (4, 12, 20, 27)EuSZ, по-видимому, свидетельствует о наличии процессов концентрационного тушения ионов европия. Об этом свидетельствуют кривые затухания люминесценции с

уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{рег}}=605$ нм), зарегистрированные при возбуждении на уровень 5D_1 ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{возб}}=532$ нм), приведенные на рисунке 4.4.

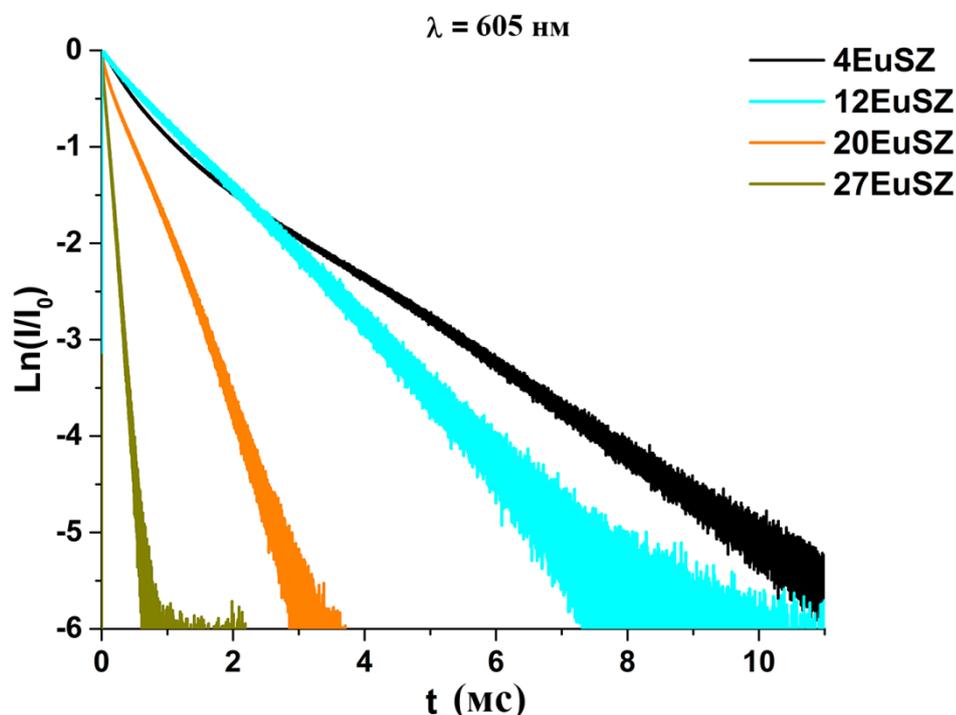


Рисунок 4.4 – Кинетики затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах $(4, 12, 20, 27)\text{EuSZ}$, $\lambda_{\text{рег.}} = 605$ нм, $T=300$ К.

Для проверки наличия в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ионов Eu^{2+} были проведены исследования их люминесцентных характеристик при возбуждении излучением третьей гармоники $\text{LiYF}_4\text{:Nd}$ лазера с $\lambda_{\text{возб.}}=351$ нм, Люминесценция не была обнаружена в кристаллах после роста, что может быть связано с поглощением ими излучения люминесценции, так как все кристаллы после роста имели черный цвет (рисунок 2.3). Однако, для отожженных на воздухе кристаллов $(6-27)\text{EuSZ}$ при данном способе возбуждения зарегистрированы низкоинтенсивные широкие полосы люминесценции с максимумом около 425 нм (рисунок 4.5), которые приписаны нами оптическому переходу с возбужденной $4f^65d^1$ -конфигурации в основное $^8S_{7/2}$ -состояние $4f^7$ -конфигурации ионов Eu^{2+} . «Провалы» на фоне

широкой полосы люминесценции ионов Eu^{2+} в кристаллах (6-27)EuSZ обусловлены реабсорбцией ионов Eu^{3+} . Низкая интенсивность полос люминесценции на наш взгляд может быть обусловлена малым содержанием ионов Eu^{2+} в кристаллах (6 - 27)EuSZ после отжига на воздухе, а также неоптимальным возбуждением люминесценции в край полосы поглощения.

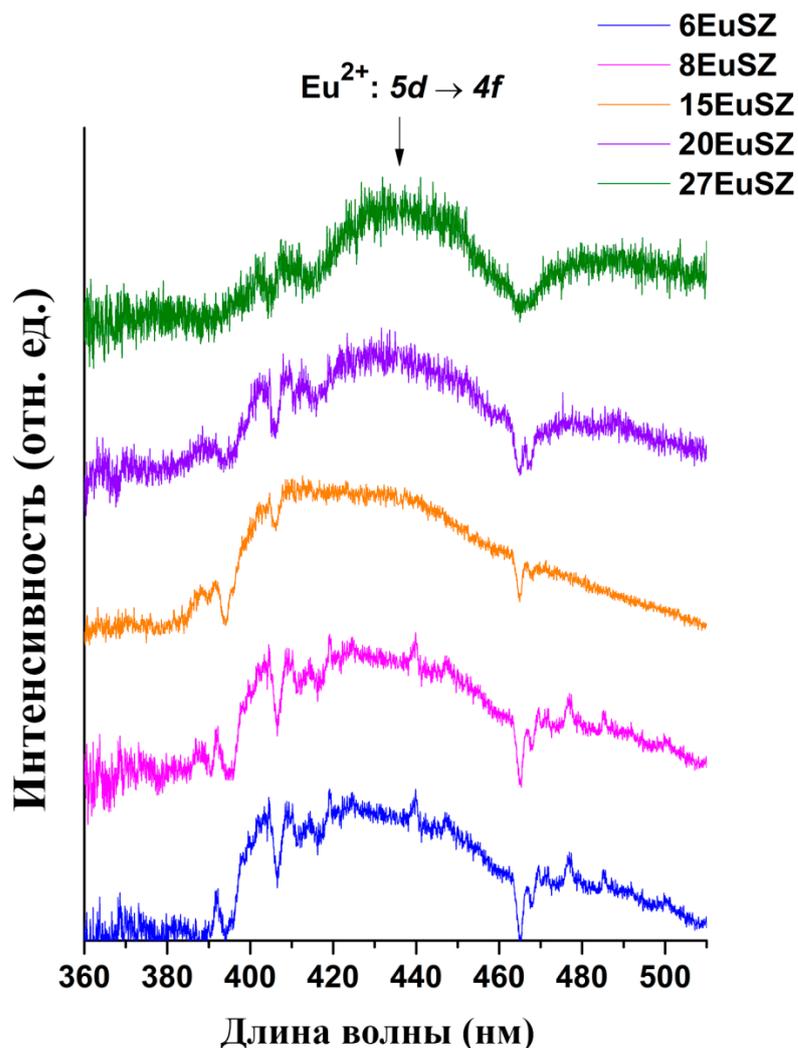


Рисунок 4.5 – Спектры люминесценции ионов Eu^{2+} в кристаллах (6-27)EuSZ, $\lambda_{\text{возб.}} = 351$ нм, $T = 300$ К.

Так как методом люминесцентного анализа не удалось выявить наличие ионов Eu^{2+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ после роста, для них были выполнены дополнительные исследования с использованием метода электронного парамагнитного резонанс (ЭПР). На рисунке 4.6 а показан спектр ЭПР, зарегистрированный при $T=77$ К для кристаллов 15EuSZ после роста. Аналогичные спектры ЭПР были получены для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ других составов. Сигнал ЭПР для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$, отожженных на воздухе, отсутствовал (рисунок 4.6 б).

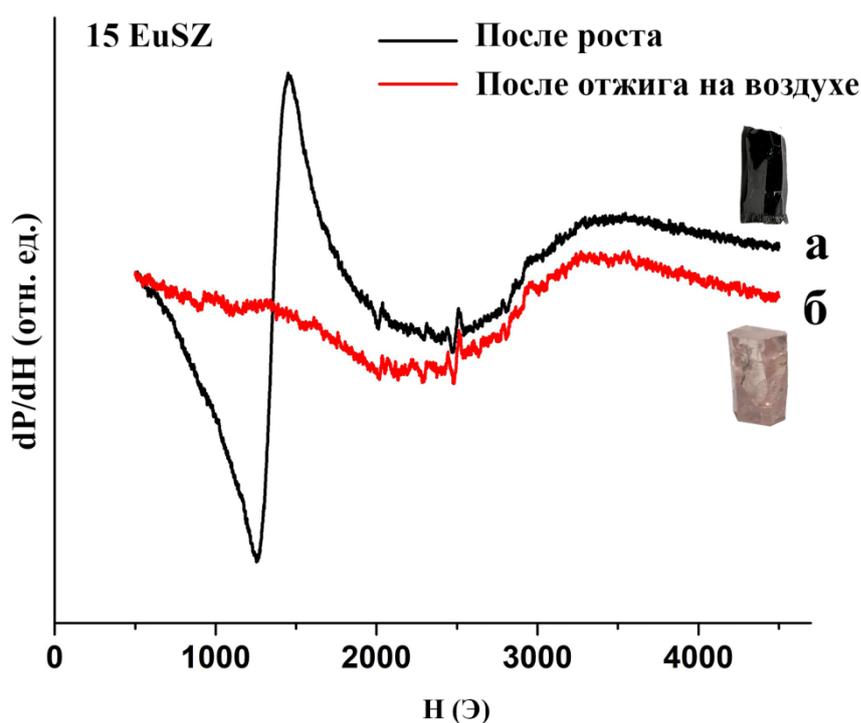


Рисунок 4.6 – Спектры ЭПР кристалла 15EuSZ после роста (а) и отжига на воздухе (б), $T=77$ К.

Анализ спектров ЭПР для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ проводился с учетом того, что дефекты кристаллической структуры, связанные в этих кристаллах с кислородными вакансиями V^+ и V^- , характеризуются неспаренными электронами, и могут иметь линии поглощения в спектре ЭПР. Согласно литературным данным [72,73], g-фактор для такого рода дефектов, определенный из спектров ЭПР, должен быть равен или близок к значению 2,0023. Однако эффективный g- фактор, определенный по значению

резонансного магнитного поля доминирующего пика поглощения в спектре ЭПР для кристаллов 15EuSZ после роста (рисунок 4.5 а), составляет 4,9. Приведенный в работе [73] спектр ЭПР алюмоборосиликатного стекла с европием после воздействия на него γ -излучением содержит 4 линии, относящиеся к ионам Eu^{2+} . Значения g-фактора, определенные по значениям резонансных магнитных полей, соответствующим этим линиям значения g фактора составили 6; 4,6; 2,8; 2,3. В нашем случае спектр ЭПР представлен одной линией с эффективным g-фактором, равным 4,9. По-видимому, это можно объяснить в соответствии с результатами работ [74-76], в которых отмечается, что доминирование в спектре ЭПР сигнала с $g \approx 4,9$ и отсутствие сигналов с $g=2,0$ и $g=2,8$ свидетельствует о более сильном взаимодействии ионов Eu^{2+} с лигандами по сравнению с Зеемановским взаимодействием. На основании представленных выше рассуждений, был сделан вывод о том, что линии поглощения в спектре ЭПР, зарегистрированные для кристалла $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ после роста, соответствуют ионам Eu^{2+} .

Отметим, что при изменении температуры от 77 К до 300 К, значение резонансного поля ($H_{\text{rez}}=1351$ Э), а следовательно, и эффективного g-фактора не изменялись, ширина линии поглощения ΔH_{pp} возрастала от 194 Э до 420 Э.

После отжига на воздухе концентрация ионов Eu^{2+} мала, о чем свидетельствует малая интенсивность линии в спектре люминесценции, и чувствительность метода ЭПР недостаточна для их обнаружения.

Следует также заметить, что косвенным доказательством существования в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ после роста ионов является уменьшение значений параметра кристаллической решетки этих кристаллов после термообработки на воздухе (рисунок 3.6).

На рисунке 4.7 приведены спектры люминесценции, обусловленные переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+} , при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб.}}=532$ нм уровня ${}^5\text{D}_1$ этих ионов для кристаллов (4-27) EuSZ .

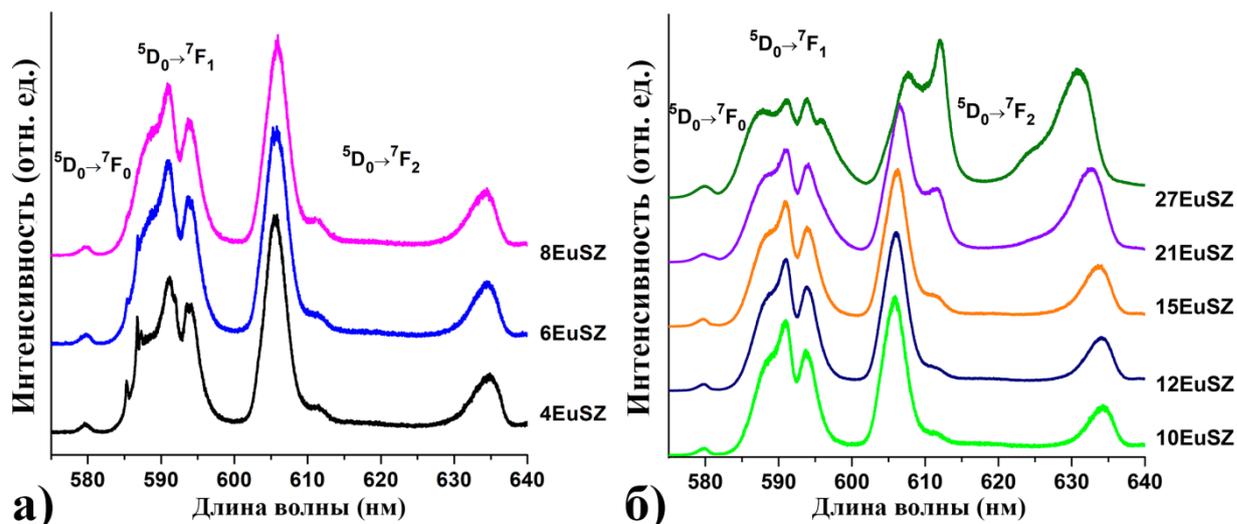


Рисунок 4.7 – Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах (4-8)EuSZ (а) и (10-27)EuSZ (б), $\lambda_{\text{возб.}} = 532 \text{ нм}$, $T = 77 \text{ К}$.

На рисунке 4.8 приведены спектры люминесценции этих кристаллов, а также аналогичные спектры для кристаллов ZrO_2 -(3.6;12; 20; 33)мол.% Gd_2O_3 -0.1мол.% Eu_2O_3 , представленные ранее в работах [46].

Согласно [46] спектры люминесценции кристаллов ZrO_2 - Gd_2O_3 -0.1мол.% Eu_2O_3 , приведенные на рисунке 4.8, представляют собой суперпозицию полос люминесценции, относящихся к различным оптическим центрам ионов Eu^{3+} . Линию с максимумом около 585.5 нм авторы [46] отнесли к оптическому центру типа I. Этот тип центра соответствует иону Eu^{3+} , который в ближайшем окружении имеет одну кислородную вакансию и находится в окружении кислородного семивершинника.

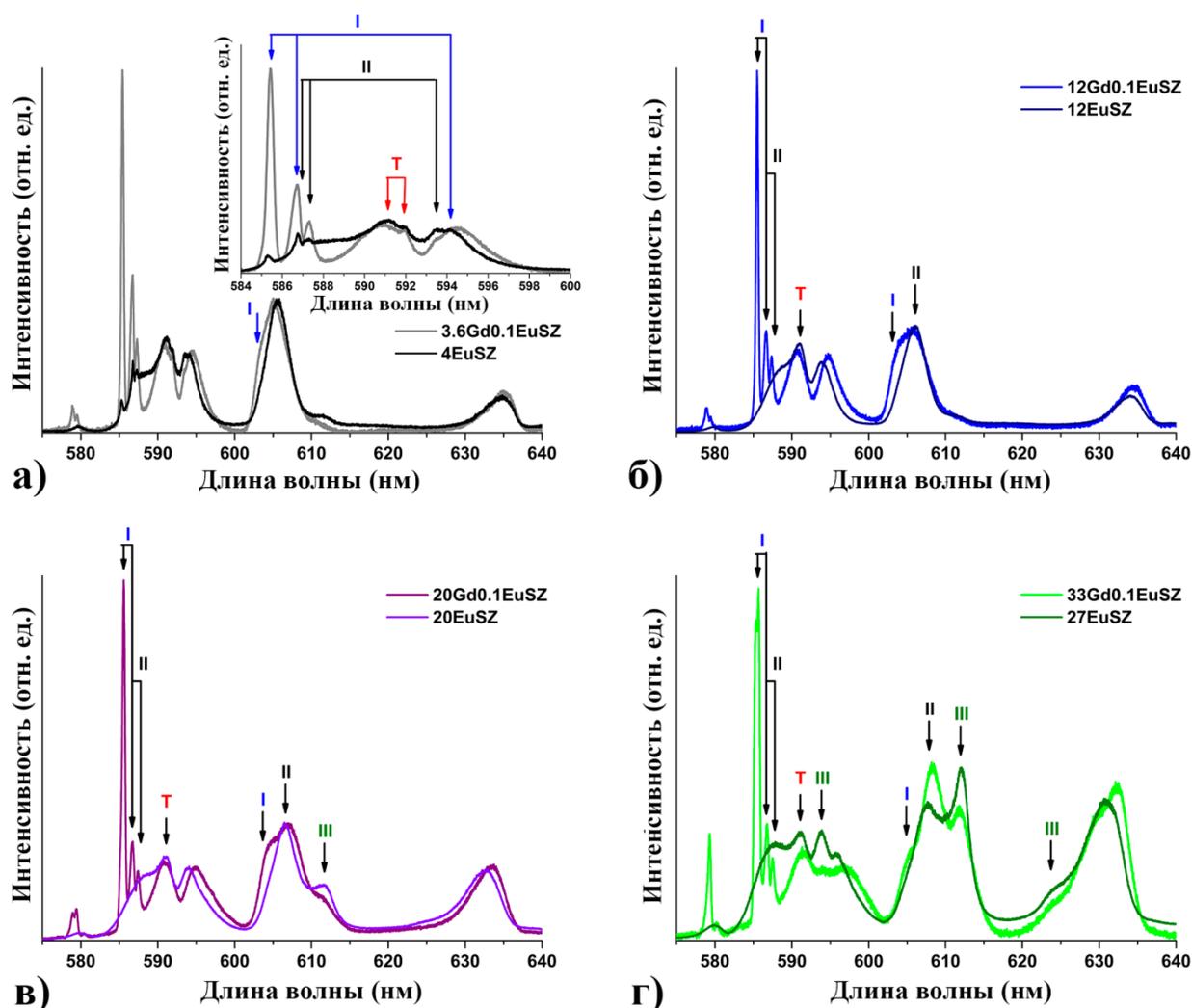


Рисунок 4.8 – Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах 3.6Gd0.1EuSZ и 4EuSZ (а); 12Gd0.1EuSZ и 12EuSZ (б); 20Gd0.1EuSZ и 20EuSZ (в); 33Gd0.1EuSZ и 27EuSZ (г), $\lambda_{\text{возб.}} = 532$ нм, $T = 77$ К.

Как отмечалось выше, спектры люминесценции, представленные на рисунке 4.8 для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, являются суперпозицией спектров для различных оптических центров ионов Eu^{3+} с неоднородно уширенными спектральными линиями. Поэтому, как отмечают авторы работ [45,46], не представлялось возможным однозначно определить число штарковских компонент, соответствующих уровню $^5\text{D}_1$, для оптического центра Eu^{3+} типа I.

Линии с максимумами 586.6 нм и 587.3 нм в спектрах люминесценции при $T=300$ К для концентрационных рядов кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$, а также линии с максимумами 586.7 нм и 587.3 нм в спектрах люминесценции при $T=77$ К, авторы [45,46] отнесли к оптическим центрам ионов Eu^{3+} типа II. Для данного типа центров кислородные вакансии в первой координационной сфере отсутствуют, но присутствуют во второй. Локальная симметрия таких центров соответствует C_1 . В соответствии с результатами работы [33], для данных центров Eu^{3+} расщепление уровня 7F_1 кристаллическим полем меньше по сравнению с расщеплением для центров типа I. Спектральный диапазон, соответствующий расщеплению на штарковские подуровни для оптических центров Eu^{3+} типа I и II, приведенный в соответствии с [33], показан на вставке к рисунку 4.8 а).

В работе [46] отмечается, что дополнительная линия в спектрах люминесценции для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu^{3+} с максимумом 597.4 нм, и перераспределение относительных интенсивностей линий с максимумом 605.4 нм, 608.4 нм, 611.9 нм для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} для кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ с концентрацией стабилизирующих оксидов выше 20 мол.% обусловлено появлением в данных кристаллах оптических центров типа III. Эти центры относятся к ионам Eu^{3+} , имеющим две кислородные вакансии вдоль диагонали на грани кубической кристаллической решетки. Симметрия локального окружения этих центров соответствует C_2 [33].

Линии, обозначенные на рисунке 4.8 символом T, соответствуют наиболее высоко симметричным центрам, у которых кислородные вакансии находятся в дальних координационных сферах.

Сравнительный анализ спектров для кристаллов $ZrO_2-(3.6-33)$ мол.% $Gd_2O_3-0.1$ мол. Eu_2O_3 , представленных в [46], и $ZrO_2-(4-27)$ Eu_2O_3 , полученных в настоящей работе, выявил следующее. В кристаллах $ZrO_2-4Eu_2O_3$ относительные интенсивности линий, соответствующих семикоординированным по кислороду ионам Eu^{3+} , значительно ниже интенсивности линий, относящихся к другим оптическим центрам ионов

Eu^{3+} по сравнению с кристаллами ZrO_2 -(3.6; 12; 20; 33) мол.% Gd_2O_3 -0.1мол. Eu_2O_3 .

Данный факт можно объяснить следующим образом. После роста в кристаллах ZrO_2 -(4-27) Eu_2O_3 присутствуют ионы Eu^{2+} , ионный радиус которых значительно выше радиуса ионов Eu^{3+} . Ионный радиус Eu^{3+} составляет 1.066 Å (координационное число (кч) 8); 1.01 Å (кч 7) и 0.947 Å (кч 6), а ионный радиус Eu^{2+} - 1.25 Å (координационное число 8), 1.2 Å (кч 7) и 1.17 Å (кч 6). В соответствии с этим, наиболее вероятно, что ионы после роста Eu^{2+} в кристаллах ZrO_2 - Eu_2O_3 будут занимать восьмикоординированные по кислороду позиции. После термообработки на воздухе ионы Eu^{2+} переходят в трехвалентное состояние, оставаясь в восьмикоординированных по кислороду позициях, что и объясняет уменьшение доли семикоординированных оптических центров ионов Eu^{3+} в кристаллах ZrO_2 -(4-27) Eu_2O_3 по сравнению с кристаллами ZrO_2 -(3.6-33)мол.% Gd_2O_3 -0.1мол. Eu_2O_3 .

Из спектров люминесценции, показанных на рисунке 4.8 в, г видно, что относительная доля шестикоординированных по кислороду ионов Eu^{3+} в кристаллах ZrO_2 -20, 27 Eu_2O_3 значительно выше по сравнению с кристаллами ZrO_2 (20; 33)мол.% Gd_2O_3 -0,1мол. Eu_2O_3 .

На рисунке 4.9 приведены спектры люминесценции для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ионов Eu^{3+} для кристаллов ZrO_2 -(4-27) Eu_2O_3 и ZrO_2 -(3.6-33)мол.% Gd_2O_3 -0.1мол. Eu_2O_3 . В соответствии с правилами отбора переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ запрещен и снятие запрета возможно только, если ионы Eu^{3+} занимают позиции с низкой точечной симметрией (C_s , C_n и C_{nv}). Так как энергетические уровни ${}^5\text{D}_0$ и ${}^7\text{F}_0$ не расщепляются кристаллическим полем, то количество линий в спектре люминесценции для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ионов Eu^{3+} соответствуют количеству оптических центров.

Из рисунка 4.9 видно, что характер спектров для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ионов Eu^{3+} для кристаллов ZrO_2 -(4,12,20,27) Eu_2O_3 и ZrO_2 -(3.6; 12; 20; 33)мол.% Gd_2O_3 -0.1мол. Eu_2O_3 отличается значительным

образом. Спектр кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-(3.6;12)мол.}\% \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-0.1мол.}\text{Eu}_2\text{O}_3$ содержит две полосы, в то время как спектр $\text{ZrO}_2\text{-(4,12)Eu}_2\text{O}_3$ представлен одной широкой полосой, максимум которой смещен в длинноволновую область спектра.

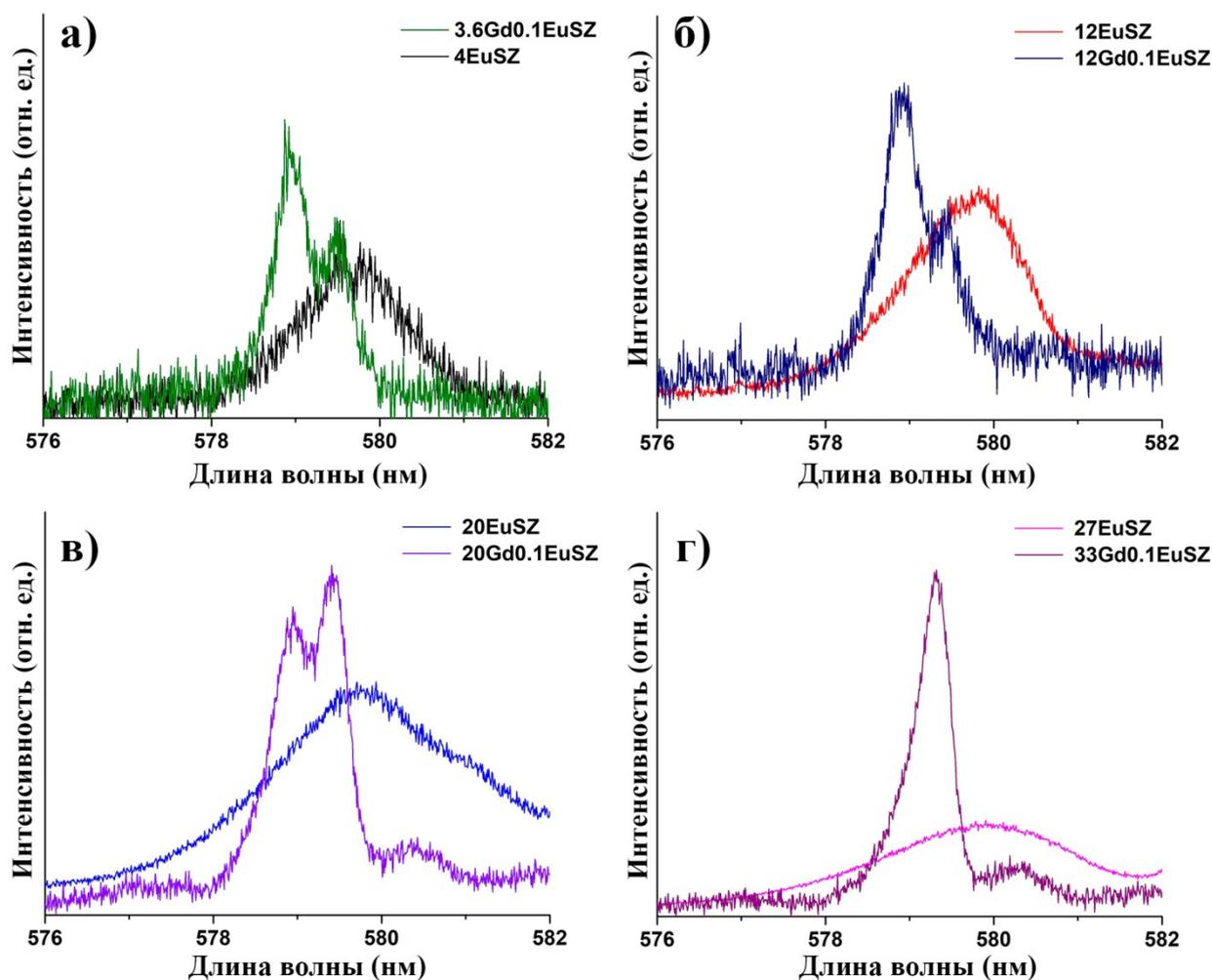


Рисунок 4.9 – Спектры люминесценции кристаллов 3.6Gd0.1EuSZ и 4EuSZ (а); 12Gd0.1EuSZ и 12EuSZ (б); 20Gd0.1EuSZ и 20EuSZ (в);

33Gd0.1EuSZ и 27EuSZ (г), переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ионов Eu^{3+} ,

$$\lambda_{\text{возб.}} = 532 \text{ нм}, T = 77 \text{ К.}$$

Полоса в более коротковолновой области с максимумом около 578.9 нм в спектре кристаллов Gd0.1EuSZ соответствует семикоординированным по кислороду оптическим центрам ионам Eu^{3+} . Полоса в области 579.5 нм

относится к оптическому переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ионов Eu^{3+} , у которых вакансии в первой координационной сфере нет, но имеются вакансии во второй и дальних координационных сферах. Полоса в самой длинноволновой области (580.3 нм) относится к шестикоординированным по кислороду ионам Eu^{3+} . Спектры, приведенные на рисунке 4.8, подтверждают тот факт, что относительная доля восьмикоординированных по кислороду ионов Eu^{3+} с вакансиями во второй и дальних координационных сферах в кристаллах 4EuSZ, 12EuSZ выше по сравнению с кристаллами 3.6Gd0.1EuSZ и 12Gd0.1EuSZ. Также в кристаллах 20EuSZ и 27EuSZ по отношению к кристаллам 20Gd0.1EuSZ и 33Gd0.1EuSZ выше относительная доля шестикоординированных по кислороду оптических центров ионов Eu^{3+} .

На рисунке 4.10 приведены зависимости кинетик затухания люминесценции с уровня 5D_0 , зарегистрированные на длинах волн 585.3 нм и 605 нм при возбуждении на уровень 5D_1 ионов Eu^{3+} в координатах $\ln(I/I_0)$ от t .

Из рисунка 4.10 видно, что кинетика затухания люминесценции для всех кристаллов неэкспоненциальна, что указывает на наличие миграционно-ускоренного процесса безызлучательного переноса энергии в этих кристаллах. О наличии процесса миграции свидетельствует уменьшение времени жизни ионов Eu^{3+} , рассчитанное на конечных участках кривых затухания люминесценции. Полученные значения, определённые на конечных участках кинетических кривых для кристаллов (4-27) EuSZ при длинах волн 585.3 и 605 нм, составили 1.7, 1.6, 1.6, 1.5, 0.9, 0.1 мс и 2.2, 1.9, 1.7, 1.6, 0.9, 0.1 мс, соответственно.

Безызлучательный перенос энергии в $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ может быть обусловлен как взаимодействием ионов Eu^{3+} , занимающих неэквивалентные кристаллические позиции, так и взаимодействием с дефектами структуры, связанные с кислородными вакансиями, энергетическая структура которых в твердых растворах диоксида циркония описана в [62].

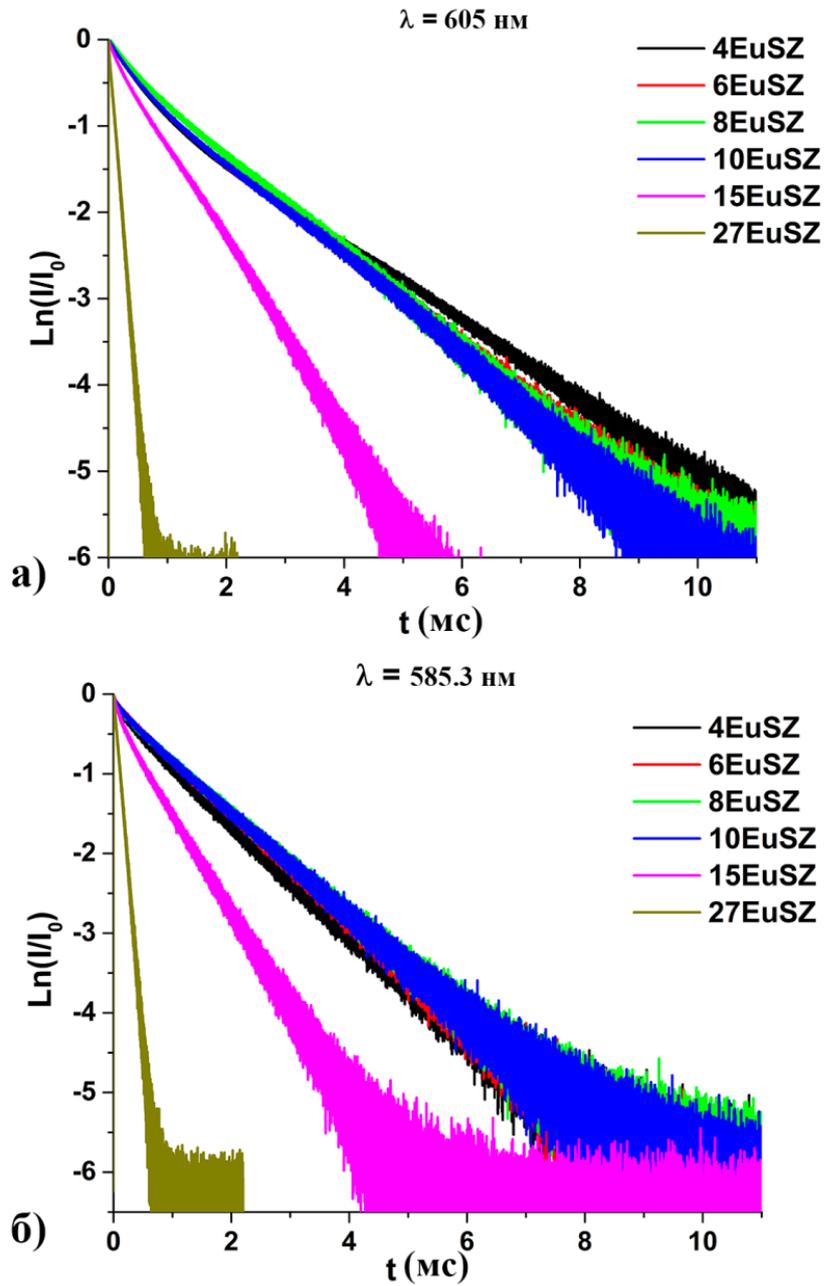


Рисунок 4.10 – Кинетики затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах (4, 8, 15, 27)EuSZ: $\lambda_{\text{рег.}} = 605$ нм (а), $\lambda_{\text{рег.}} = 585.3$ (б) нм, $T=300$ К.

Схема процесса взаимодействия с дефектами структур показана на рисунке 4.11.

Подтверждением процесса взаимодействия ионов Eu^{3+} с дефектами структуры в кристаллах (4-27) EuSZ является появление слабых полос

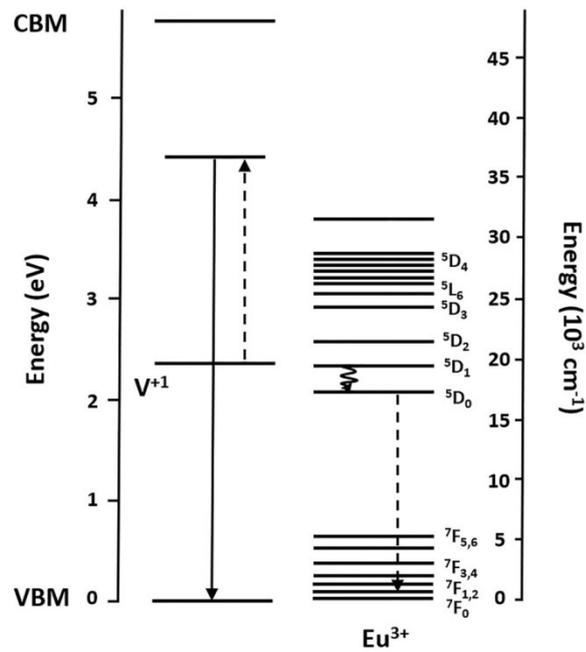


Рисунок 4.11 – Схема процесса безызлучательного переноса энергии между ионами Eu^{3+} и дефектом в структуре V^{+1} (кислородная вакансия, захватывающая один электрон) в кристаллах (4-27) EuSZ .

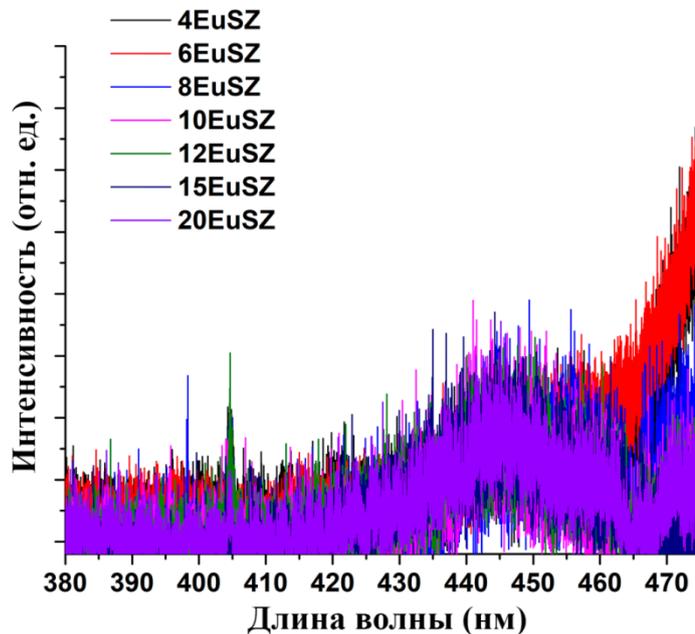


Рисунок 4.12 – Люминесценция структурных дефектов V^{+1} в кристаллах (4-20) EuSZ , $\lambda_{\text{возб.}} = 532 \text{ нм}$, $T = 300 \text{ К}$.

люминесценции с максимумом $\sim 446 \text{ нм}$, зарегистрированные при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм (рисунок 4.12).

4.2 Спектрально-люминесцентные характеристики тетрагональных кристаллов $ZrO_2-4\text{mol.}\%Eu_2O_3$ с включениями моноклинной фазы

Согласно результатам, приведенным в параграфе 3.1 главы 3 кристаллы твердых растворов 4EuSZ, 8EuSZ, 27EuSZ являются двухфазными.

Для областей кристаллов 4EuSZ, содержащих только тетрагональную фазу, а также тетрагональную с включениями моноклинной фазы были выполнены исследования спектрально-люминесцентных характеристик.

Из кристаллов 4EuSZ были вырезаны плоскопараллельные пластины. Пластина, вырезанная из кристалла перпендикулярно оси роста, была обозначена, как образец 1, а пластина, вырезанная вдоль оси роста – образец 2.

Для исследуемых образцов 1 и 2 кристалла 4EuSZ были зарегистрированы спектры отражения, представленные на рисунке 4.13.

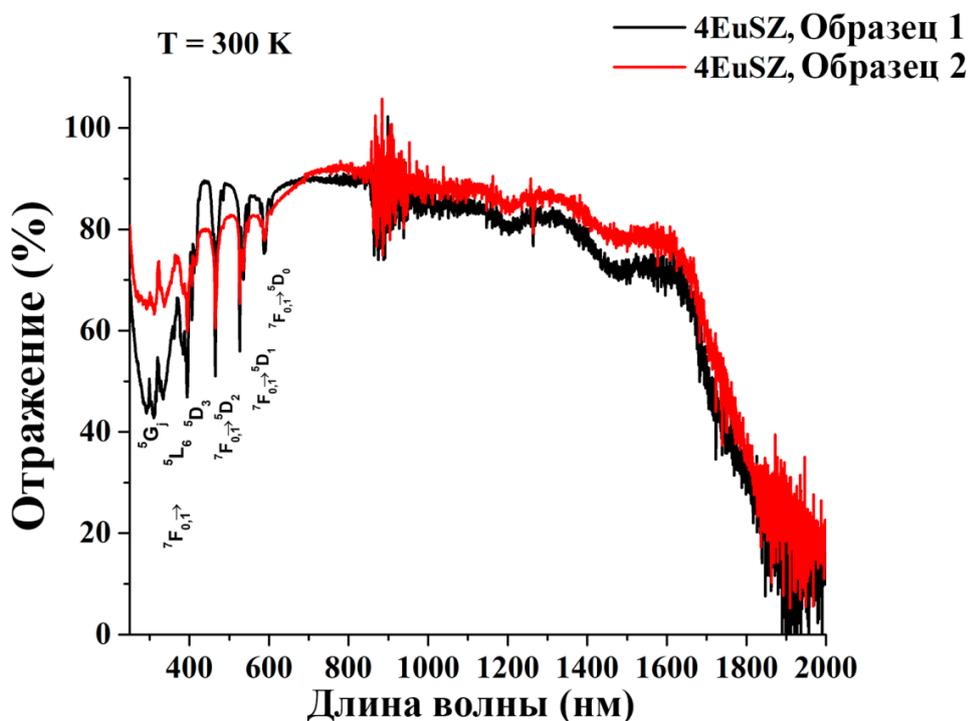


Рисунок 4.13 – Спектры отражения образцов 1 и 2, вырезанных перпендикулярно и параллельно оси роста из кристаллов 4EuSZ.

Из рисунка 4.13 видно, что в длинноволновой области спектра для образцов 1 и 2 кристалла 4EuSZ значительных различий не выявлено. Различие в коротковолновой области спектра связано с рассеянием излучения образцом 2, обусловленным включениями моноклинной фазы.

На рисунке 4.14 а), б) представлены спектры люминесценции образцов 1 и 2 кристалла при возбуждении излучением с длинами волн 532 и 527 нм. Излучение с длинами волн возбуждения 527 и 532 нм выбирались для селекции оптических центров ионов Eu^{3+} с различным кристаллическим окружением.

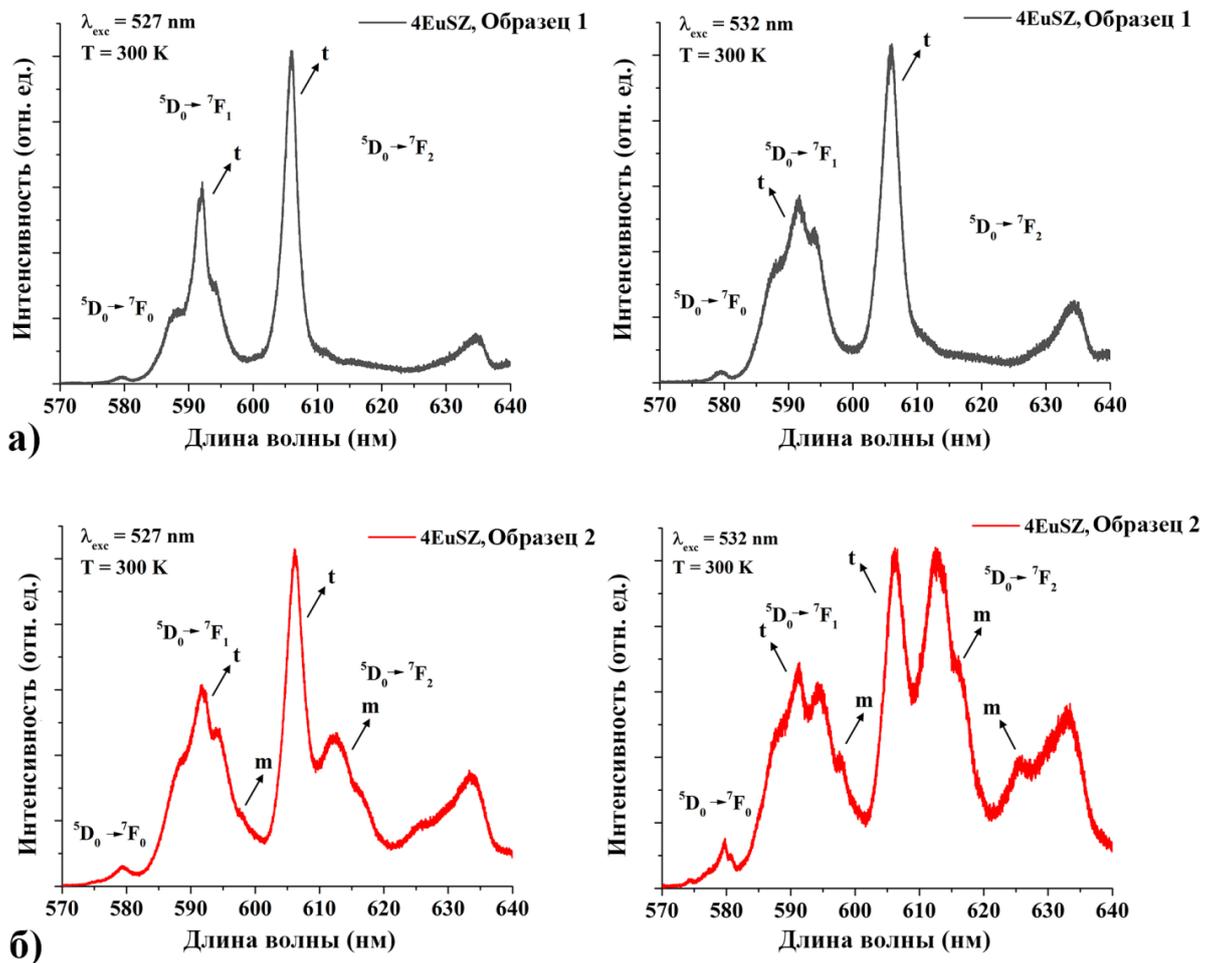


Рисунок 4.14 – Спектры люминесценции кристаллов 4EuSZ для оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , $\lambda_{\text{возб.}} = 527 \text{ нм}$, 532 нм , $T = 300 \text{ К}$: образец 1 (а); образец 2 (б).

Спектр люминесценции образца 1 (рисунок 4.14 а) представлен полосами, обусловленными переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , характерными для кристаллов диоксида циркония с тетрагональной структурой [п.4.1].

Спектр люминесценции образца 2 (рисунок 4.14 б) отличается по форме от спектра образца 1 и для каждого из оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ представляет собой суперпозицию полос люминесценции, характерных для тетрагональной и моноклинной фаз $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ [78]. Следует заметить, что в большей степени полосы люминесценции для оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , соответствующих моноклинной фазе, проявляются в спектре образца 2 при его возбуждении излучением с $\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм.

На рисунке 4.15 приведены спектры возбуждения люминесценции, зарегистрированные для длин волн 606 и 612 нм (1, 2), соответствующих максимумам полос люминесценции перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} для тетрагональной и моноклинной фаз образца 2 при $T = 300$ К. На вставке к рисунку 4.15 отдельно показан переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ионов Eu^{3+} .

Из рисунка 4.15 видно, что в спектре образца 1 доминируют полосы, соответствующие оптическим переходам ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_j$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_j$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ионов Eu^{3+} для тетрагональной фазы кристаллов 4EuSZ, а спектр образца 2 содержит полосы для аналогичных оптических переходов моноклинной фазы, присутствующей в этих кристаллах. Важной особенностью спектров 1 и 2 является то, что максимум полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ для моноклинной фазы, соответствующий длине волны ~ 289 нм, сдвинут относительно аналогичного максимума полосы переноса заряда для тетрагональной фазы кристаллов 4EuSZ (~ 260 нм).

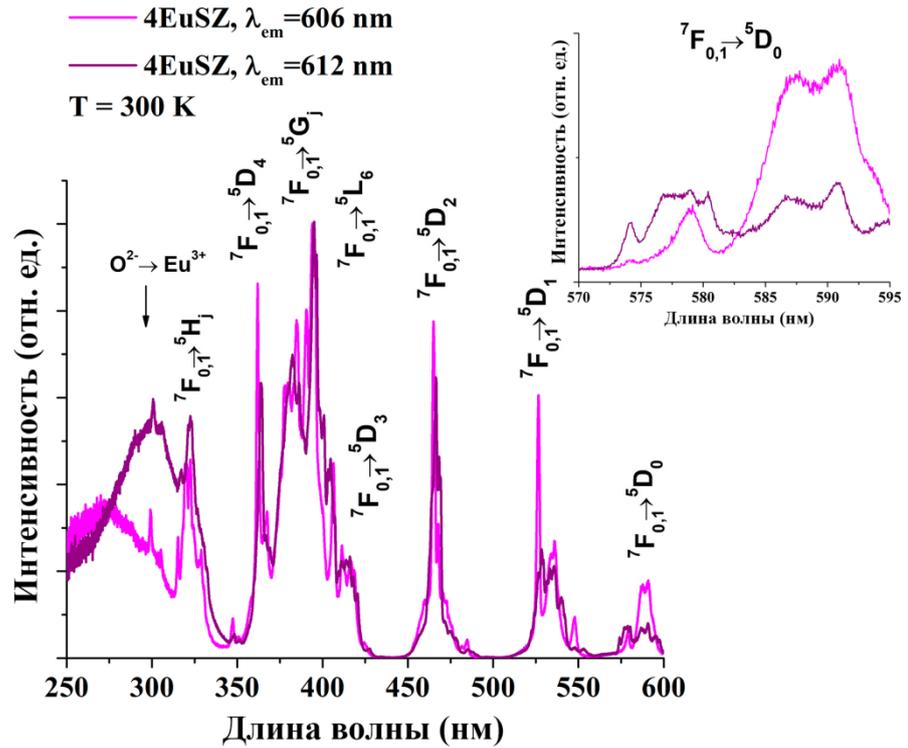


Рисунок 4.15 – Спектры возбуждения люминесценции для образца 2 кристаллов 4EuSZ, $\lambda_{\text{рег.}} = 606$ нм (1), $\lambda_{\text{рег.}} = 612$ нм (2), $T = 300$ К.

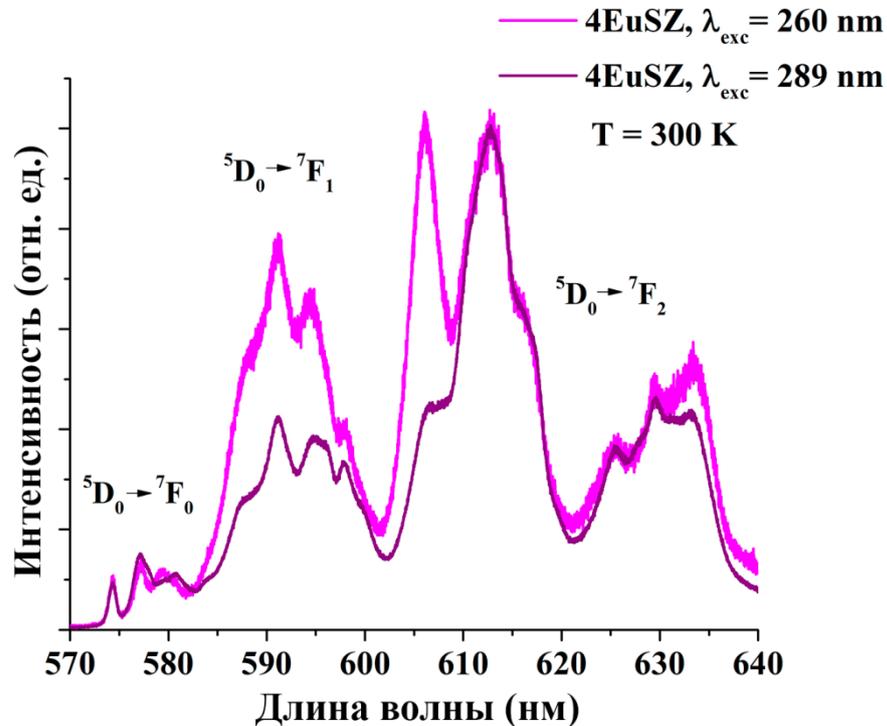


Рисунок 4.16 – Спектры люминесценции образца 2 кристаллов 4EuSZ для оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , $\lambda_{\text{возб.}} = 260$ нм (1), $\lambda_{\text{возб.}} = 289$ нм (2), $T = 77$ К.

О том, что эти полосы относятся к моноклинной и тетрагональной фазам, свидетельствует тот факт, что при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 289 нм зарегистрирован спектр, характерный для моноклинной фазы, а излучение с длиной волны 260 нм возбуждает спектр люминесценции, представляющий суперпозицию тетрагональной и моноклинной фаз кристаллов 4EuSZ (рисунок 4.16).

На рисунке 4.17 показаны спектры люминесценции, обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , зарегистрированные для образцов 1 и 2 при возбуждении уровня 5D_0 излучением с длинами волн 577.0, 578.8, 579.4, 580.2 нм.

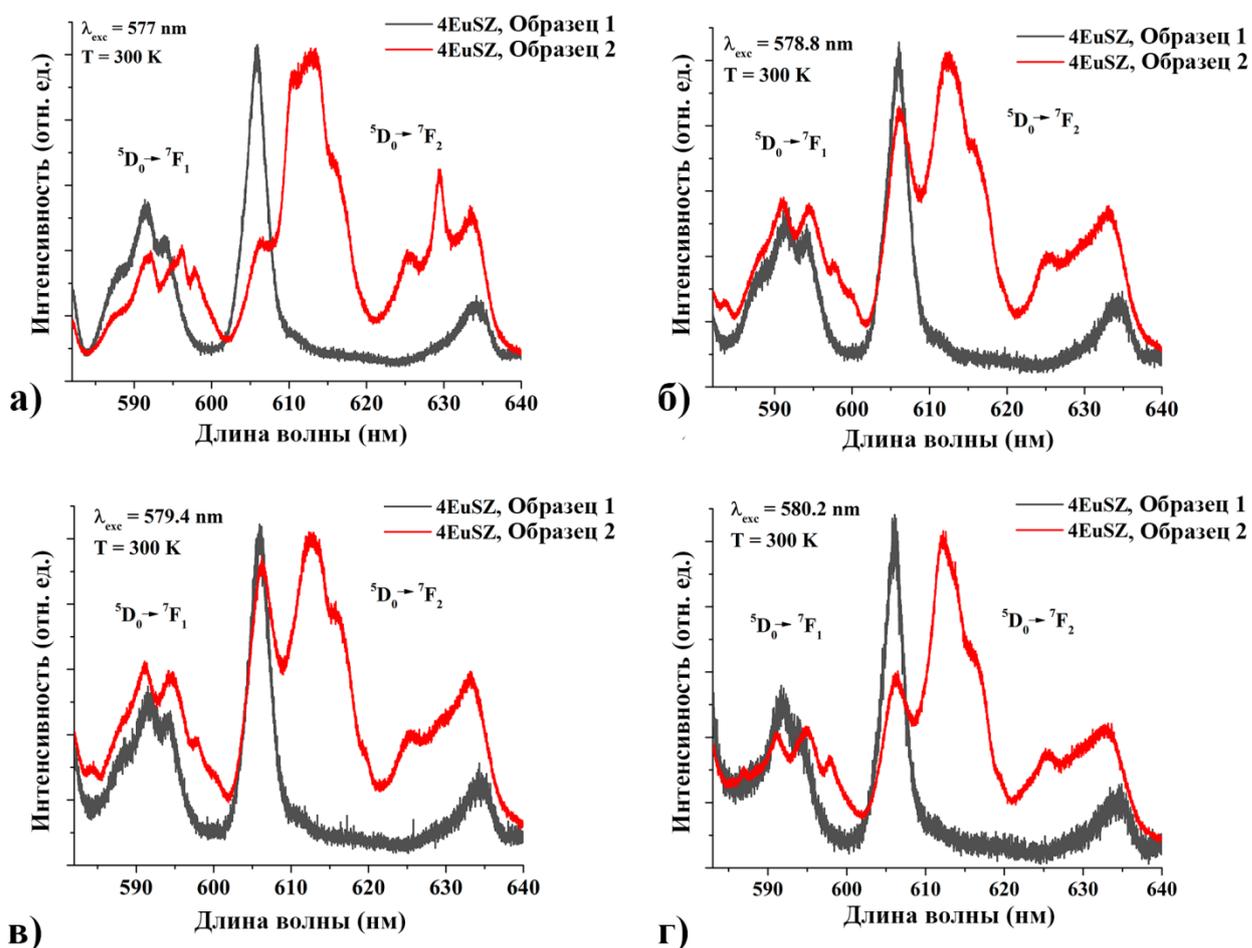


Рисунок 4.17 – Спектры люминесценции образцов 1 и 2 кристаллов 4EuSZ для оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , $\lambda_{\text{возб.}} = 577.0$ нм (а), 578.8 нм (б), 579.4 нм (в), 580.2 нм (г), T = 300 К.

Из рисунка 4.17 видно, что при возбуждении образца 1 излучением с указанными выше длинами волн регистрируются спектры, соответствующие тетрагональной фазе. Сравнительный анализ спектров люминесценции, зарегистрированных для образца 2, выявил, что при его возбуждении излучением с длинами волн 577 нм и 580.2 нм спектр ионов Eu^{3+} для моноклинной фазы является доминирующим. Объяснением этому является то, что в соответствии со спектром возбуждения, приведенном на рисунке 4.15 (вставка к рисунку 4.15), значения длин волн 577 нм и 580.2 нм излучения возбуждения соответствуют краю полосы поглощения перехода ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} для тетрагональной фазы и являются близкими к максимумам полос поглощения ионов Eu^{3+} для моноклинной фазы.

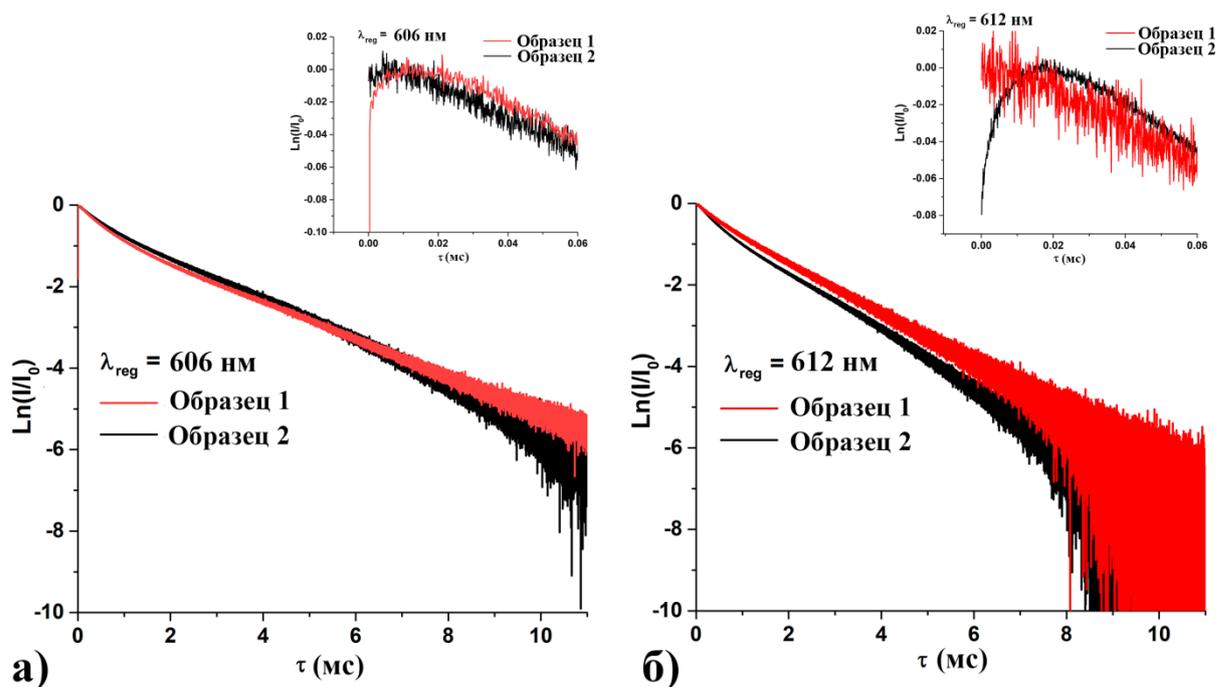


Рисунок 4.18 – Кривые затухания люминесценции уровня ${}^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} для образцов 1 и 2, зарегистрированные при $\lambda_{\text{рег.}} = 606 \text{ нм}$ (а) и $\lambda_{\text{рег.}} = 612 \text{ нм}$ (б).

На рисунке 4.18 приведены кривые затухания люминесценции для образцов 1 и 2, зарегистрированные на длинах волн 606 и 612 нм, которые

соответствуют максимумам полос люминесценции перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} для тетрагональной и моноклинной фаз, соответственно. На вставках к рисунку 4.18 показаны начальные участки соответствующих кривых затухания.

Из рисунка 4.18 видно, что кривые затухания люминесценции образцов 1 и 2 при возбуждении излучением с длиной волны 606 нм имеют неэкспоненциальный характер, что указывает на наличие безызлучательной передачи энергии между ионами Eu^{3+} , находящимися в позициях с неэквивалентным кристаллическим окружением.

Отличительной особенностью кривой затухания люминесценции уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} для образца 2 при возбуждении излучением с длиной волны 612 нм является наличие участка разгорания продолжительностью до 17 мкс. Этот эффект, по-видимому, обусловлен безызлучательной передачей энергии от ионов Eu^{3+} , находящихся в тетрагональной фазе, к ионам, расположенным в моноклинной фазе.

На рисунке 4.19 показаны спектры люминесценции образцов 1 и 2 кристалла 4EuSZ , полученные при возбуждении излучением с длинами волн 260 нм, 280 нм и 351 нм при $T = 300 \text{ K}$.

Из рисунка 4.19 видно, что при данном способе возбуждения спектры люминесценции образцов 1 и 2 являются различными. Широкая полоса с максимумом в области 420 - 430 нм соответствует межконфигурационному d-f переходу ионов Eu^{2+} [79]. Эта полоса отчетливо проявляется в спектре люминесценции образца 2 при его возбуждении излучением с $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ нм}$. На наш взгляд это связано с тем, что при наличии моноклинной фазы в кристаллах 4EuSZ ионы Eu^{2+} (1.25 \AA) с большим по сравнению с ионами Eu^{3+} (1.066 \AA) ионным радиусом преимущественно занимают позиции в моноклинной структуре. Об этом также свидетельствует тот факт, что при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ нм}$ образца 1 в кристаллах 4EuSZ данная полоса менее выражена, но при этом в отличие от образца 2 в его спектре наблюдаются полосы люминесценции, характерные для ионов Eu^{3+} .

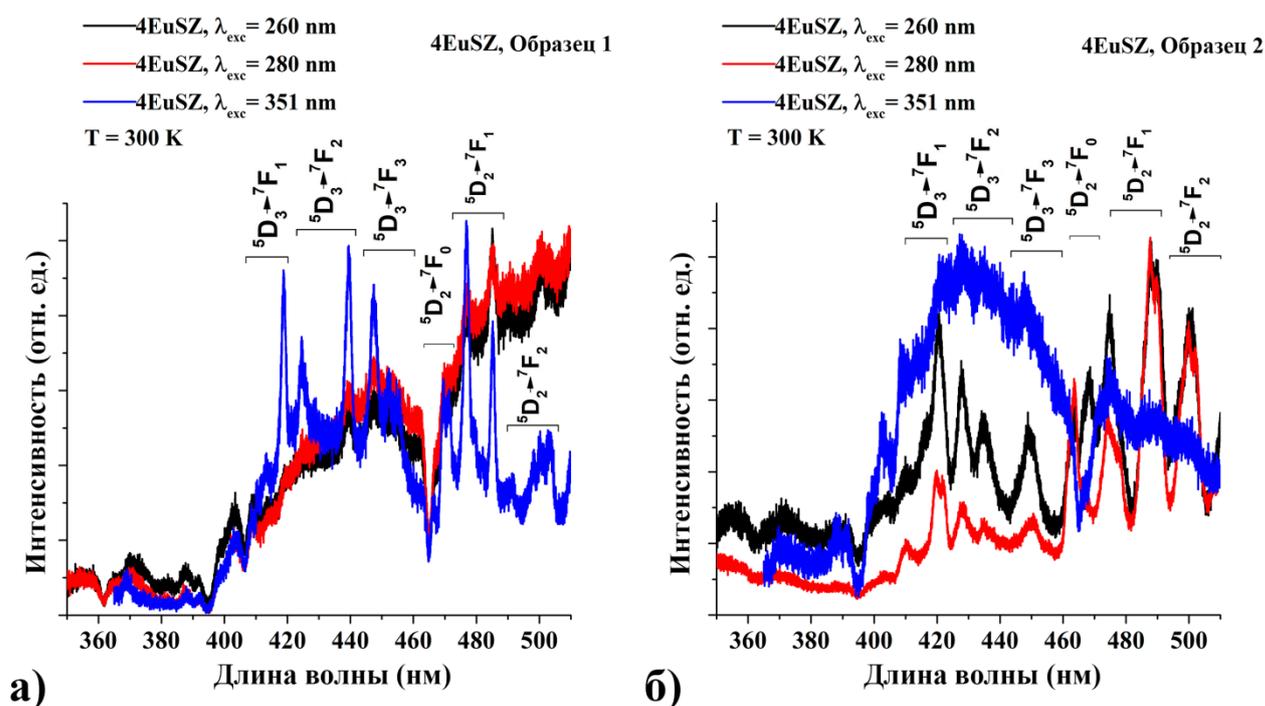


Рисунок 4.19 – Спектры люминесценции образцов 1 (а) и 2 (б) кристалла 4EuSZ , $\lambda_{\text{возб.}} = 260 \text{ нм}, 280 \text{ нм}, 351 \text{ нм}$, $T = 300 \text{ К}$.

При возбуждении образца 1 излучением с $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ нм}$ и 280 нм наблюдается широкая полоса люминесценции, обусловленная дефектами, связанными с кислородными вакансиями [62]. При аналогичном возбуждении образца 2 в спектре присутствуют полосы, характерные для ионов Eu^{3+} в моноклинной фазе.

На рисунке 4.20 приведены спектры возбуждения люминесценции образцов 1 и 2 при ее регистрации на длинах волн 425 нм и $431,8 \text{ нм}$. Из рисунков видно, что для образца 1 спектр возбуждения люминесценции при регистрации на длине волны 425 нм представлен широкой полосой поглощения ионов Eu^{2+} , обусловленной переходом $^8S_{7/2} \rightarrow ^4f_65d$ и слабо выраженными полосами ионов Eu^{3+} для переходов $^7F_0 \rightarrow ^5L_8$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_{2,3}$, 5L_7 . Возбуждение люминесценции на длине волны $431,8 \text{ нм}$ преимущественно обусловлено переходами $^7F_0 \rightarrow ^5L_8$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_{2,3}$, 5L_7 ионов Eu^{3+} в тетрагональной фазе.

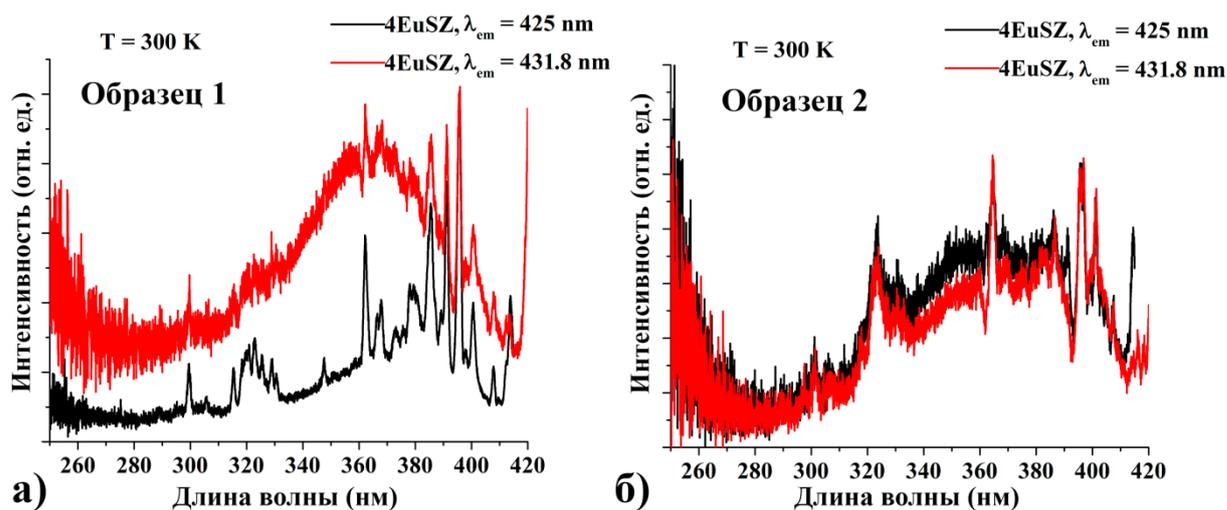


Рисунок 4.20 – Спектры возбуждения люминесценции образцов 1 (а) и 2 (б) кристаллов 4EuSZ, $\lambda_{\text{рег.}} = 425 \text{ нм}, 431.8 \text{ нм}, T = 300 \text{ К}$.

Для образца 2 спектры возбуждения люминесценции на длинах волн ее регистрации 425 нм и 431,8 нм обусловлены переходом $^8S_{7/2} \rightarrow ^4f_65d$ ионов Eu^{2+} и слабо выраженными полосами переходов $^7F_0 \rightarrow ^5L_8$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_{2,3}$, 5L_7 ионов Eu^{3+} в моноклинной фазе.

4.3 Спектрально-люминесцентные характеристики концентрационного ряда нанопорошков твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$, полученных методом химического соосаждения

Для сравнительного анализа оптических свойств нанопорошков и монокристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с различным содержанием Eu^{3+} были зарегистрированы спектры люминесценции при использовании излучения возбуждения с различными длинами волн. На рисунках 4.20 а), б) представлены спектры люминесценции нанопорошков и кристаллов концентрационного ряда 4-27EuSZ, обусловленные переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu^{3+} при их возбуждении излучением ксеноновой лампы, прошедшего через монохроматор, а также при возбуждении излучением второй гармоники лазера $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$.

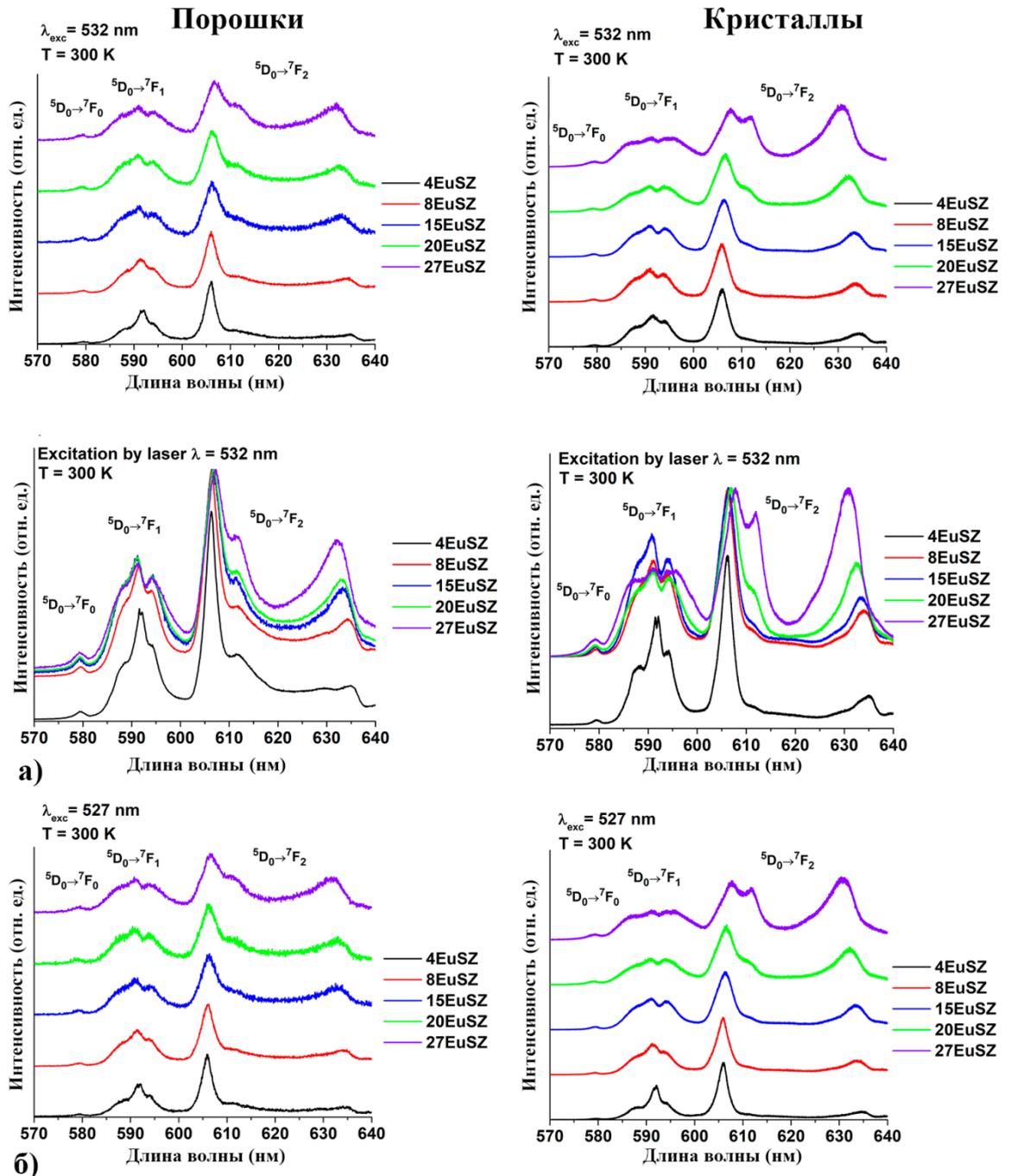


Рисунок 4.21 – Спектры люминесценции нанопорошков и кристаллов концентрационного ряда 4-27EuSZ для оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , $\lambda_{\text{возб.}} = 532 \text{ нм}$ (а), $\lambda_{\text{возб.}} = 527 \text{ нм}$ (б), $T = 300 \text{ К}$.

Сравнительный анализ спектров люминесценции нанопорошков и кристаллов 4-27EuSZ, приведенных на рисунке 4.21 а), б), выявил следующие различия. В случае нанопорошков полоса в области 612 нм, отнесенная к

шестикоординированным по кислороду позициям ионов Eu^{3+} [46,50], проявляется, начиная с концентрации стабилизирующего оксида 4 мол.% Eu_2O_3 . В спектрах кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ данная полоса начинает отчетливо проявляться только при концентрации выше 15 мол.% Eu_2O_3 .

Различие в спектрах люминесценции нанопорошков и кристаллов 27EuSZ связано с наличием в кристаллах кубической фазы со структурой пироклора и ее отсутствием в нанопорошках.

При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} в спектрах люминесценции как нанопорошков, так и кристаллов концентрационного ряда 4-27EuSZ наблюдается уширение спектральных линий. Это связано с увеличением относительной доли оптических центров ионов Eu^{3+} с различным кристаллическим окружением из-за роста числа анионных вакансий кислорода при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} .

Следует заметить, что результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о наличии в нанопорошках 4EuSZ моноклинной фазы. Однако в спектрах люминесценции этих нанопорошков не наблюдаются полосы, характерные для этой фазы. Данный факт, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Как уже отмечалось выше, развитая поверхность нанопорошков приводит к появлению дефектов вакансионного типа. Этим дефектам соответствуют ловушечные уровни энергии в запрещенной зоне. Взаимодействие с дефектами структуры ионов Eu^{3+} приводит к тушению их люминесценции. Подтверждением этому может являться то, что значения областей когерентного рассеяния (ОКР) наночастиц 4EuSZ моноклинной и тетрагональной фаз, определенные из рентгенограмм, равны 25 нм и 35 нм. Также средний размер наночастиц моноклинной фазы меньше, следовательно, они характеризуются более развитой поверхностью. Этот факт в совокупности с тем, что относительная доля наночастиц моноклинной фазы невелика, приводит к тому, что спектральные линии оптических центров ионов Eu^{3+} для моноклинной фазы

являются малоинтенсивными и не просматриваются на фоне более интенсивных линий ионов Eu^{3+} , характерных для тетрагональной фазы.

Тушение люминесценции ионов Eu^{3+} в нанопорошках концентрационного ряда (4-27)EuSZ из-за взаимодействия с дефектами структуры приводит к тому, что для них значения квантового выхода люминесценции в области 560 - 780 нм при ее возбуждении излучением с длиной волны 395 нм на порядок меньше по сравнению с аналогичными величинами для объемных кристаллов. Зависимости квантового выхода люминесценции от концентрации стабилизирующего оксида Eu_2O_3 для нанопорошков и кристаллов концентрационного ряда 4-27EuSZ приведены в таблице 4.1 и на рисунке 4.22 а), б).

Таблица 4.1 – Значения квантового выхода для кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда $\text{ZrO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$.

Обозначение исследуемых объектов	Кристаллы	Нанопорошки
	Значения квантового выхода, %	Значения квантового выхода, %
4EuSZ	57.4 ± 0.2	15.8 ± 0.3
8EuSZ	53 ± 0.2	7.7 ± 0.3
15EuSZ	28.2 ± 0.2	2.3 ± 0.3
20EuSZ	19.4 ± 0.3	1.9 ± 0.3
27EuSZ	4.8 ± 0.3	1 ± 0.3

Из рисунка 4.22 видно, что как в случае нанопорошков, так и кристаллов значения квантового выхода уменьшаются с увеличением концентрации Eu_2O_3 . Значение квантового выхода для концентрационного ряда кристаллов уменьшаются от 57 % для 4EuSZ до 5 % для 27EuSZ. Для нанопорошков 4-27EuSZ диапазон изменения квантового выхода при

изменении концентрации стабилизирующего оксида изменяется от 16 % до 1 %, что на порядок ниже аналогичных величин в кристаллах.

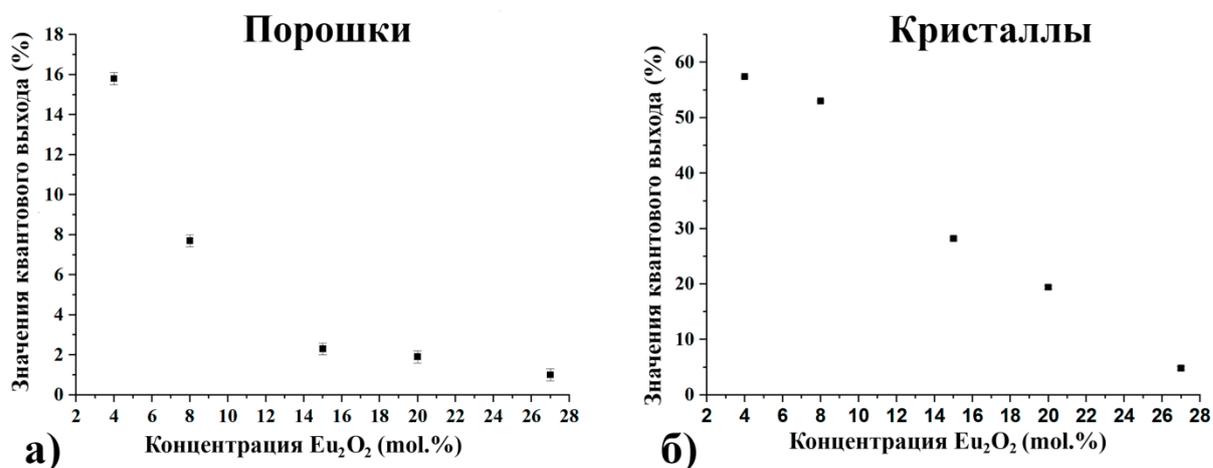


Рисунок. 4.22 – Зависимости квантового выхода от концентрации Eu_2O_3 для нанопорошков 4-27EuSZ (а) и кристаллов (4-27)EuSZ (б).

На рисунке 4.23 приведены ИК-спектры нанопорошков составов 4EuSZ и 27EuSZ. В спектрах слабо просматриваются полосы в области $3550\text{-}3650\text{ см}^{-1}$, 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.

Уменьшение квантового выхода при увеличении содержания Eu_2O_3 в кристаллах связано на наш взгляд как с безызлучательным переносом энергии между ионами Eu^{3+} , занимающими позиции с различным кристаллическим окружением так и дефектами структуры, связанными с кислородными вакансиями.

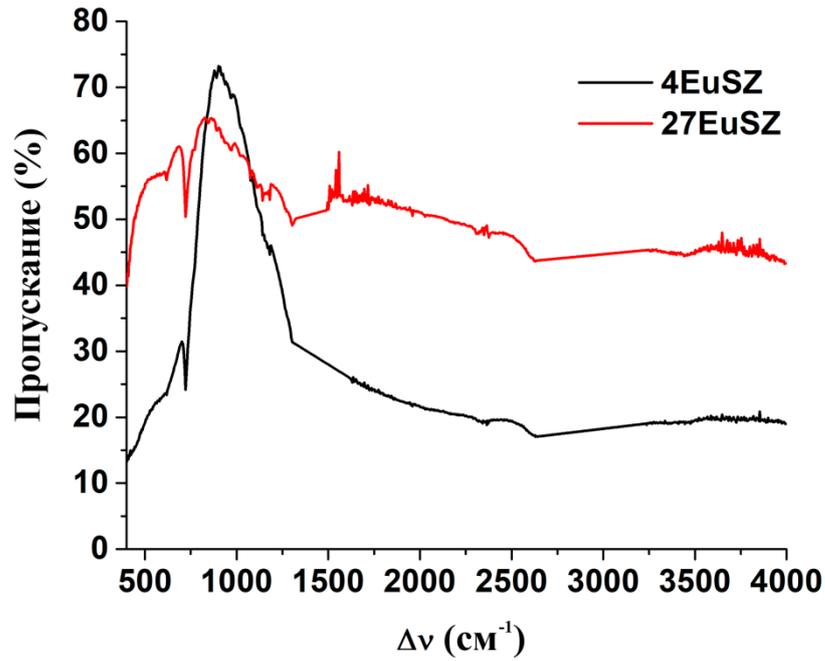


Рисунок 4.23 – ИК-спектры нанопорошков 4EuSZ и 27EuSZ.

На рисунке 4.24 приведены спектры возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{рег}} = 606$ нм для нанопорошков и кристаллов концентрационного ряда 4-27EuSZ.

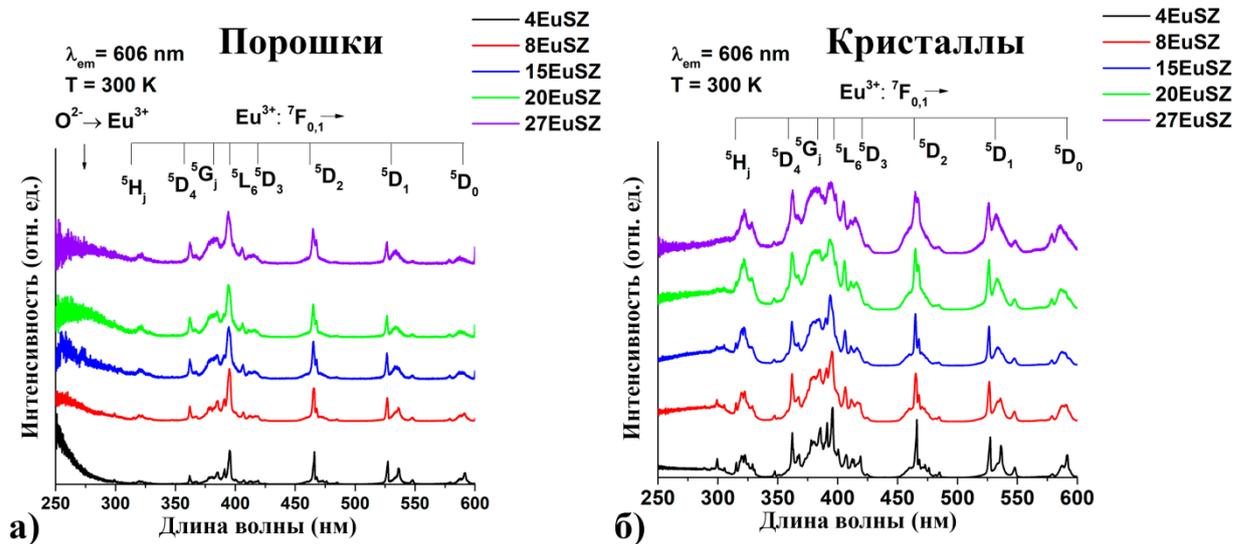


Рисунок 4.24 – Спектры возбуждения люминесценции для нанопорошков (а) и кристаллов (б) (4-27)EuSZ, $\lambda_{\text{рег.}} = 606$ нм, $T = 300$ К.

В спектрах возбуждения люминесценции нанопорошков концентрационного ряда 4EuSZ-27EuSZ (рисунок 4.24 а) в области 250-300

нм присутствует полоса с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. При увеличении концентрации Eu_2O_3 в нанопорошках данного концентрационного ряда происходит смещение максимума этой полосы в длинноволновую область, а также уменьшается ее относительная интенсивность.

Предположительно, уменьшение относительной интенсивности полосы с переносом заряда при увеличении концентрации Eu_2O_3 в нанопорошках 4EuSZ-27EuSZ связано с безызлучательной передачей энергии на дефекты структуры, связанных с кислородными вакансиями. Количество таких дефектов увеличивается с ростом концентрации стабилизирующего оксида.

Различие в спектрах возбуждения люминесценции (рисунок 4.24 а), б) для нанопорошков и кристаллов 27EuSZ обусловлено тем, что кристаллы характеризуются наличием кубической фазы со структурой флюорита и пироклора, а для нанопорошков характерна только кубическая фаза со структурой флюорита.

Кроме того, сравнительный анализ спектров возбуждения нанопорошков и кристаллов (4-27)EuSZ выявил разницу в соотношении интенсивностей спектральных линий в области длин волн 350-425 нм, соответствующих мультиплетам 5D_4 , 5G_j , 5L_6 , 5D_3 ионов Eu^{3+} . При этом соотношения интенсивностей спектральных линий для других мультиплетов 5H_j , 5D_2 , 5D_1 , 5D_0 ионов Eu^{3+} нанопорошков и кристаллов не выявляют значительных различий. Данные различия на наш взгляд связаны с присутствием в кристаллах (4-27)EuSZ как ионов Eu^{3+} , так и ионов Eu^{2+} . О наличии ионов ZrO_2 - Eu_2O_3 ранее сообщалось в параграфе 4.1. В качестве подтверждения на рисунке 4.25 приведены спектры возбуждения люминесценции, регистрируемой на длинах волн 606 нм, 425 нм и 431 нм для кристалла 4EuSZ. Из рисунка 4.25 видно, что широкая полоса в области 320 нм-410 нм, соответствующая переходу $^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d$ ионов Eu^{2+} , перекрывается с полосами $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, 5G_j , 5L_6 , 5D_3 ионов Eu^{3+} .

Наличие полосы, соответствующей переходу $^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d$ ионов Eu^{2+} , в спектре возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} ($\lambda_{exc}=606$ нм)

свидетельствует о безызлучательном переносе энергии от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} . Схема безызлучательного переноса энергии от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} в кристаллах концентрационного ряда $(4-27)\text{EuSZ}$ показана на рисунке 4.26.

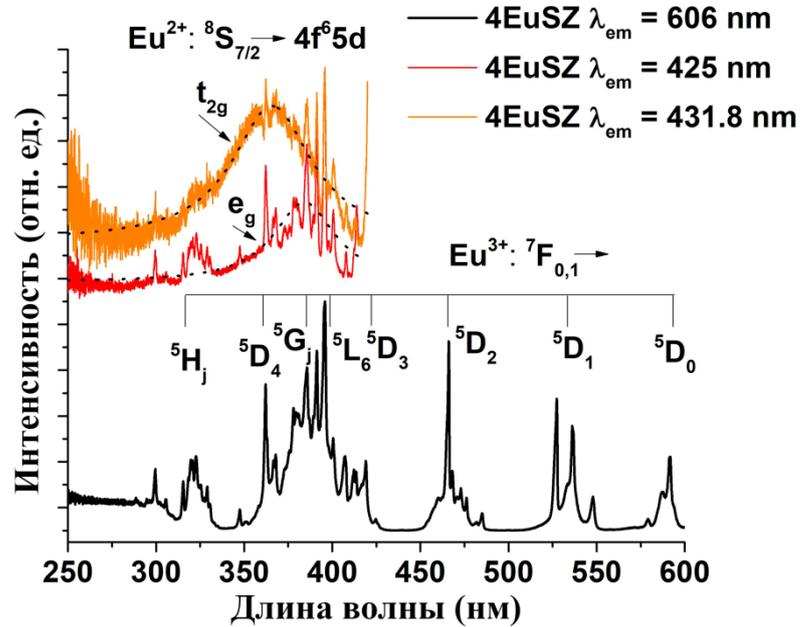


Рисунок 4.25 – Спектры возбуждения люминесценции макроскопических кристаллов 4EuSZ , $\lambda_{\text{рег.}} = 606 \text{ нм}$, 425 нм , 431 нм , $T = 300 \text{ К}$.

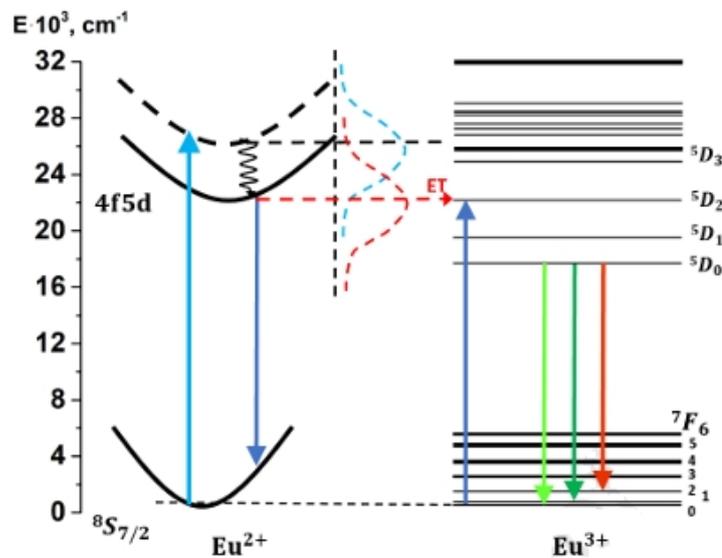


Рисунок 4.26 – Схема безызлучательного переноса энергии от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} в кристаллах концентрационного ряда $(4-27)\text{EuSZ}$.

На рисунке 4.27 приведены спектры люминесценции ионов европия в спектральном диапазоне 380 - 640 нм при возбуждении люминесценции излучением с длинами волн 351 нм, 362 нм, 370 нм для кристаллов 4EuSZ, 8EuSZ, 15EuSZ, 27EuSZ.

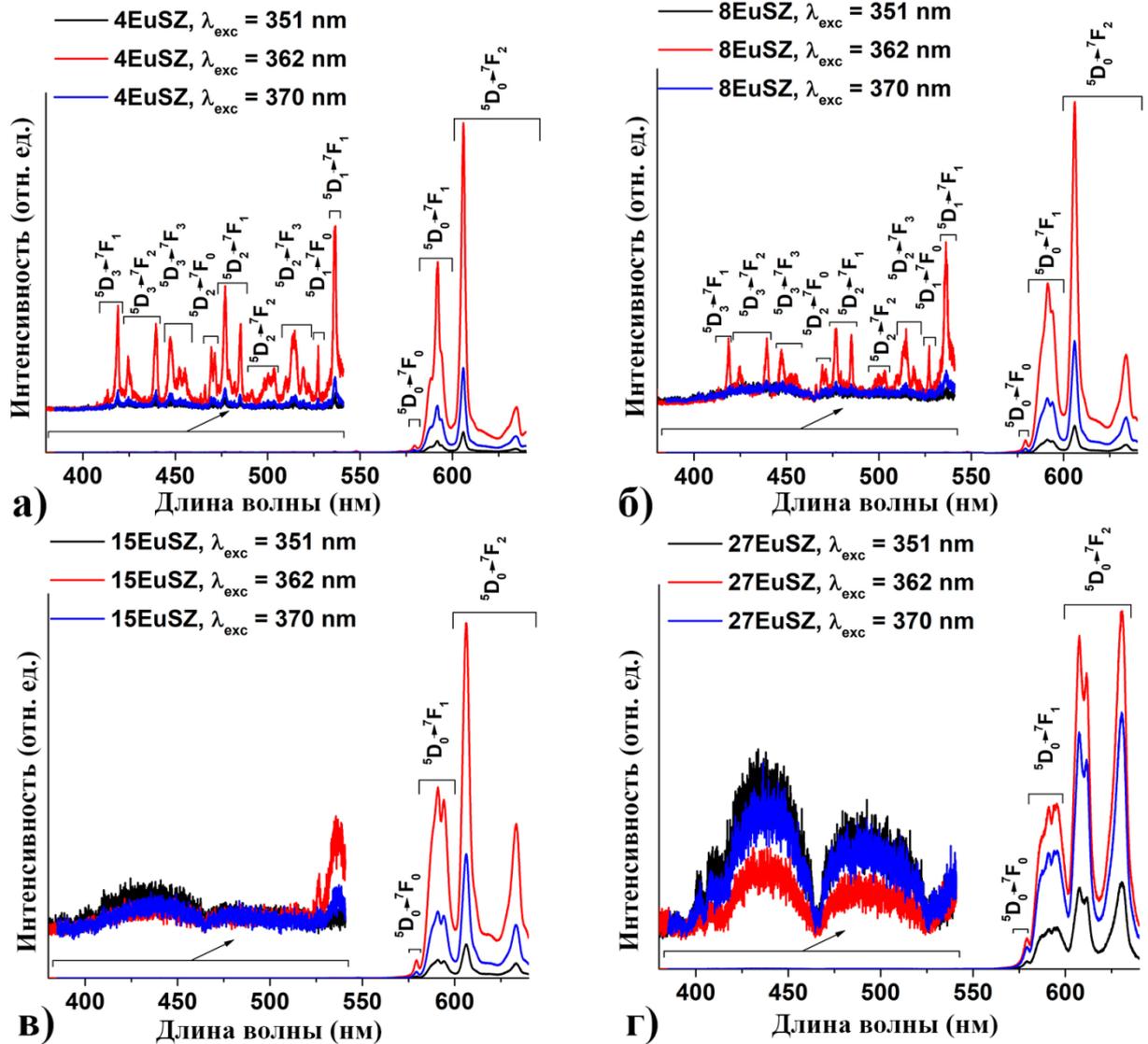


Рисунок 4.27 – Спектры люминесценции кристаллов, $\lambda_{\text{возб.}}=351$ нм, 362 нм, 370 нм, $T=300$ К: 4EuSZ (а), 8EuSZ (б), 15EuSZ (в), 27EuSZ (г).

Видно, что для кристаллов концентрационного ряда 4-27EuSZ в области 380-549 нм при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{exc}}=351$ нм и $\lambda_{\text{exc}}=370$ нм наблюдается слабая по интенсивности широкая полоса люминесценции, соответствующая переходу $4f^65d \rightarrow ^8S_{7/2}$ ионов Eu^{2+} . «Провал» на контуре этой полосы в спектральном диапазоне 450 - 480 нм, по-видимому,

свидетельствует о безызлучательном переносе энергии от ионов Eu^{2+} к ионам Eu^{3+} (рисунок 4.26).

При возбуждении кристаллов 4EuSZ и 8EuSZ излучением с $\lambda_{\text{exc}}=351$ нм наблюдаются полосы, обусловленные переходами ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ионов Eu^{3+} . Для кристаллов 15EuSZ и 27EuSZ на фоне широкой полосы люминесценции ионов Eu^{2+} , линии люминесценции ионов Eu^{3+} , обусловленных переходами ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ионов Eu^{3+} , не наблюдаются. Как отмечалось выше, данный факт может быть обусловлен как взаимодействием ионов Eu^{3+} , занимающих позиции с различным кристаллическим окружением [46,50], так и безызлучательным переносом энергии на дефекты кристаллической структуры, связанные с кислородными вакансиями [62].

4.4 Параметры интенсивности Ω_x ($x=2,4,6$) ионов Eu^{3+} в кристаллах и нанопорошках твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с кубической кристаллической структурой

В рамках феноменологической теории Джадда-Офельта имеется возможность полного описания интенсивностей f-f оптических переходов редкоземельных ионов (РЗ) только тремя величинами, известными как параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$). Они являются важными для количественной оценки вероятностей излучательного оптического перехода и коэффициентов ветвления. Значения данных величин необходимы для потенциальной оценки использования кристаллов с РЗ-ионами в качестве люминофоров и активных сред твердотельных лазеров. Экспериментальное определение параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) также важно для выявления особенностей локального окружения РЗ-иона [80-84].

В современной литературе накоплены довольно обширные данные по параметрам Джадда-Офельта для широкого круга оптических матриц, что позволило установить определённые закономерности их изменения в

зависимости от структуры и природы кристаллического поля. Так, параметр, Ω_2 рассматривается как наиболее чувствительный индикатор асимметрии локального окружения. Параметр Ω_6 , напротив, в большей степени отражает изменение электронной плотности в 4f- и 5d-оболочек. В это же время параметр Ω_4 занимает промежуточное положение: он изменяется под воздействием сразу нескольких факторов. В том числе данный параметр зависит от изменения параметров Ω_2 и Ω_6 , что существенно усложняет однозначную интерпретацию причины его изменения [85].

Уникальной особенностью иона Eu^{3+} является возможность экспериментального определения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) 4f-4f оптических переходов непосредственно из спектра излучения. Для иона Eu^{3+} экспериментальное определение параметров интенсивности упрощается благодаря структуре его энергетических уровней. Так как полный угловой момент для энергетического уровня 5D_0 равен нулю, то в соответствии с правилами отбора интенсивность ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода определяется только параметром Ω_2 , интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ – параметром Ω_4 , а интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ – параметром Ω_6 [81,82].

Кроме того, ионы Eu^{3+} характеризуются переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, который является магнитодипольным. В соответствии с этим, интенсивность данного перехода практически не зависит от кристаллического поля лигандов. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ можно использовать в качестве внутреннего эталона для расчета вероятностей спонтанного излучения переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$). Отношения интенсивностей оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ $R_{21} = \frac{I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}}{I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}}$ определяет степень асимметрии кристаллического поля.

Для ионов Eu^{3+} параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) можно вычислить из спектров люминесценции, используя интенсивности переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2, {}^7F_4, {}^7F_6$ и перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ следующим образом (формула 3.1):

$$\Omega_t = \frac{S_{md} \bar{k}_1^3}{e^2 \bar{k}_t^3 U(t)} * \frac{9n^3}{n(n+2)^2} * \frac{J_t}{J_1}, \quad (3.1)$$

где $t = 2, 4, 6$; J_1 – интегральная интенсивность перехода с 5D_0 на 7F_1 ; J_t – интегральная интенсивность перехода 5D_0 на 7F_t ; e – элементарный заряд; \bar{k}_1^- и \bar{k}_t^- – средние волновые числа переходов 7F_1 и 7F_t , соответственно; $S_{md} = 9.6 * 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$ [81].

В настоящей работе были определены параметры Джадда-Офельта для ионов Eu^{3+} в кристаллах и нанопорошках твердых растворов ZrO_2 - 15мол.% Eu_2O_3 и ZrO_2 - 20мол.% Eu_2O_3 , характеризующихся кубической флюоритовой структурой. Оценка параметров Джадда-Офельта производилась по формуле 3.1 с использованием полученных спектров люминесценции, приведенных на рисунке 4.28.

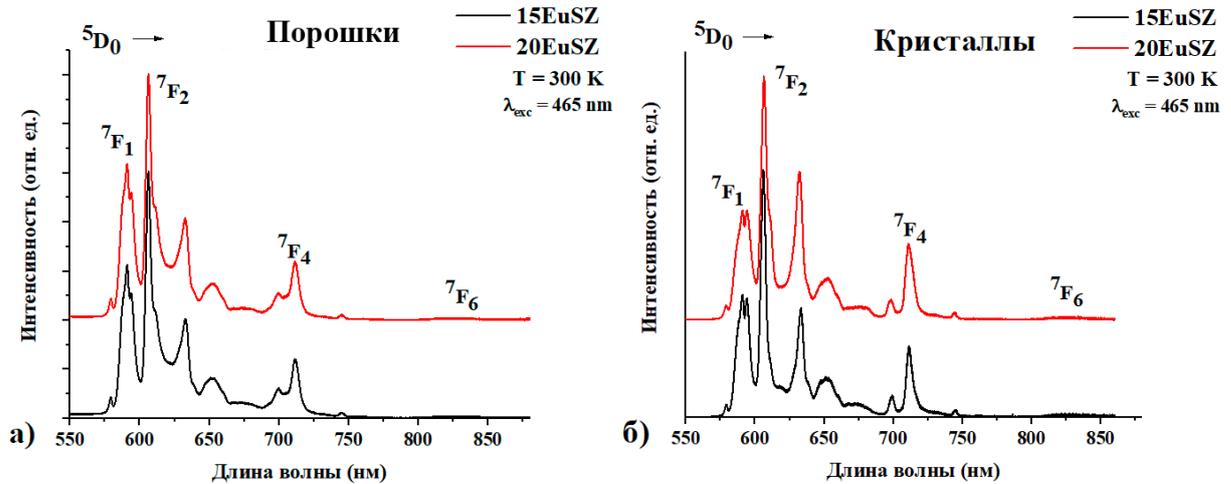


Рисунок 4.28 – Спектры люминесценции твердых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 с кубической структурой при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб.}} = 465 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$: нанопорошки (а), кристаллы (б).

Следует заметить, что так, как в кристаллах и нанопорошках присутствует несколько типов оптических центров ионов Eu^{3+} , то найденные нами значения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) с использованием

формулы 3.1 являются средними или соответствуют доминирующему типу оптического центра.

Из спектров люминесценции определялись интегральные интенсивности переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 7F_4 , 7F_6 и перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Значение показателя преломления (n) для кристаллов $ZrO_2 - Eu_2O_3$ был равен 2,15. Квадраты матричных элементов были взяты из [82] и, соответственно, равны: $U^2 = 0.0032$, $U^4 = 0.0023$, $U^6 = 0.0002$.

Рассчитанные параметры Джадда - Офельта Ω_t ($t = 2, 4, 6$) для кристаллов и нанопорошки 15EuSZ и 20 EuSZ в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры Джадда-Офельта для кристаллов и наночастиц $ZrO_2 - Eu_2O_3$.

К-ция Eu ₂ O ₃ , мол.%	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 4.3 приведены значения коэффициента асимметрии R_{21} .

Таблица 4.3 – Значения коэффициентов асимметрии R_{21} для кристаллов и нанопорошков 15EuSZ, 20EuSZ.

Кристаллы		Нанопорошки	
К-ция Eu ₂ O ₃ , mol.%	R_{21}	К-ция Eu ₂ O ₃ , mol.%	R_{21}
15	2	15	2.1
20	2.3	20	2.0

Из таблиц 4.2 и 4.3 видно, что параметры Ω_t ($t = 2, 4, 6$) и значения коэффициентов асимметрии для состава 15EuSZ отличаются в пределах погрешности измерений. Значительно большее различие для данных величин

характерно для кристаллов и нанопорошков 20EuSZ . С нашей точки зрения это обусловлено влиянием на формирование оптических центров ионов Eu^{3+} в нанопорошках кислородных вакансий на поверхности наночастиц. Это приводит к тому, что несмотря на то, что в кристаллах и нанопорошках одинаковых составов формируются одни и те же типы оптических центров их относительные доли будут различны.

Заключение к главе 4:

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

2. Выявлено, что в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-}x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4\text{-}27$) доминирующими оптическими центрами являются восьмикоординированные по кислороду ионы Eu^{3+} , имеющие кислородные вакансии во второй и дальней координационных сферах. В кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-}x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ при $x = 20,27$ выявлены шестикоординированные по кислороду оптические центры ионов Eu^{3+} .

3. В кристаллах твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ выявлено наличие безызлучательного переноса энергии между ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} , а также между ионами Eu^{3+} , занимающими неэквивалентные кристаллические позиции.

4. Для кристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-}x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4\text{-}27$) 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 значение квантового выхода люминесценции нанопорошков $\text{ZrO}_2\text{-}$

Eu_2O_3 обусловлены безызлучательным переносом энергии между ионами Eu^{3+} и дефектами структуры.

5. 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 $20\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$: $\Omega_2 = 2.9$, $\Omega_4 = 1.6$, $\Omega_6 = 1.8$.

6. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе выполнены исследования процессов фазообразования и спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов и нанопорошков твёрдых растворов ZrO_2 - Eu_2O_3 . Основные результаты и выводы работы представлены ниже.

Основные результаты работы

1. Исследование структуры концентрационного ряда твердых растворов кристаллов ZrO_2 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$), 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 - $xmol.\%Eu_2O_3$ 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 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$), 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 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$) 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 - $xmol.\%Eu_2O_3$ ($x = 4-27$) доминирующими оптическими центрами являются восьмикоординированные

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

6. В кристаллах твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ 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 $\text{ZrO}_2\text{-}x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 4\text{-}27$) 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 $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ обусловлены безызлучательным переносом энергии между ионами Eu^{3+} и дефектами структуры.

8. Для кристаллов и нанопорошков $\text{ZrO}_2\text{-}x\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 15,20$) определены значения параметров интенсивности Джадда-Офельта Ω_t ($t=2,4,6$). Для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-}15\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ значения Ω_t ($t=2,4,6$) равны: $\Omega_2 = 2.8$, $\Omega_4 = 1.6$, $\Omega_6 = 2.1$. Для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-}20\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$: $\Omega_2 = 3.4$, $\Omega_4 = 1.8$, $\Omega_6 = 2.2$. Для нанопорошков $\text{ZrO}_2\text{-}15\text{mol.}\%\text{Eu}_2\text{O}_3$: $\Omega_2 = 3.0$, $\Omega_4 = 1.7$, $\Omega_6 = 1.9$. 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 $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ обусловлено влиянием на формирование оптических центров ионов Eu^{3+} кислородных вакансий на поверхности нанопорошков.

В заключении хотелось выразить искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Полине Анатольевне Рябочкиной за предложенную тему, ценные рекомендации и неоценимую поддержку на всех этапах выполнения диссертационной работы.

Автор работы благодарен д.т.н. Е.Е. Ломоновой (Институт общей физики РАН, г. Москва) за синтез исследованных в настоящей диссертационной работе кристаллов концентрационного ряда $ZrO_2-Eu_2O_3$, а также А.С. Алексеевой (МГУ им. Н.П. Огарёва) за синтез нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-Eu_2O_3$.

Особую признательность автор выражает сотрудникам кафедры фотоники НИ МГУ им. Н.П. Огарёва, в частности, к.ф.-м.н. А.А. Ляпину, к.ф.-м.н. Т.В. Волковой, к.ф.-м.н. Н.А. Лариной, к.ф.-м.н. С.В. Гущину, А.О. Арискину за помощь в проведении ряда экспериментальных исследований.

Также автор работы благодарен к.ф.-м.н. Н.Ю. Табачковой (НИТУ МИСИС, г. Москва) за проведение экспериментов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии кристаллов концентрационного ряда кристаллов $ZrO_2-Eu_2O_3$.

Автор работы выражает благодарность к.ф.-м.н. М.В. Герасимову (МГУ им. Н.П. Огарёва) за помощь при проведении экспериментов по изучению микроструктуры методом оптической микроскопии.

Автор работы также выражает благодарность к.ф.-м.н., доценту В.М. Кяшкину (МГУ им. Н.П. Огарева) за проведение экспериментов рентгеновской дифрактометрии нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$.

Также автор работы выражает благодарность д-р физ.-мат. наук, профессору А.М. Зюзину (МГУ им. Н.П. Огарева) за проведение исследований методом ЭПР.

СПИСОК 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 ZrO_2 / V.G. Keramidas, W.B. White // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1974. – V. 57, № 1. – P. 22–24
13. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука. – 1971. – 400 с.
14. Han, Y. Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts / Y. Han, J. Zhu // *Topics in Catalysis*. – 2013. – V. 56. – P. 1525–1541.
15. Li, P. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization - An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants / P. Li, I-Wei Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – V. 77, № 5. – P. 1281–1288.
16. Molina-Reyes J. Physical and electrical characterization of yttrium stabilized zirconia (YSZ) thin films deposited by sputtering and atomic-layer deposition / H. Tiznado, G. Soto, M. Vargas-Bautista, D. Dominguez, // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – V. 29, № 3. – P. 15349–15357.
17. Крёгер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – М. : Мир, 1969. – 654 с.
18. Li, X. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia / X. Li, B. Hafskjold // *J. Phys. Condens. Matter*. – 1995. – V. 7. – P. 1255–1271
19. Gao, P. Dynamic Mechanical Analysis of Phase Transformations and Anelastic Relaxation in Stabilized Zirconias / P. Gao, E. Lara-Curzio, R. Trejo, M. Radovic // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162, № 1. – P.14–22.
20. Bolon, A. M. Effect of dopant size on anelastic relaxation in solid state ionics with fluorite structure. Dissertation of doctor of philosophy at Texas A&M University. – Texas, USA. – 2016.
21. Morikawa, H. Local Structures Around Y Atoms in Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal ZrO_2 / H. Morikawa, Y. Shimizugawa, F. Marumo, T. Harasawa,

- H. Ikawa, K. Tohji, Y. Udagawa // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 1988. – V. 96. – P. 253-258.
22. Catlow, C.R.A. EXAFS Study of Ytria-Stabilized Zirconia / C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves, L.M. Moroney // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1986. – V. 69, № 3. – P. 272–277.
23. Shimojo, F. Molecular Dynamics Studies of Ytria Stabilized Zirconia. I. Structure and Oxygen Diffusion / F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kobayashi, H. Okazaki // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1992. – V. 61. – P. 2848-2857.
24. Stapper, G. Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia / G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso, M. Parrinello // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 797-810.
25. Garvie, R.C. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect / R.C. Garvie // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1965. – V. 69. – P. 1238–1243.
26. Garvie, R.C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals / R.C. Garvie // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1978. – V. 82, № 2. – P. 218–224.
27. Tsunekawa, S. Size of the Phase Transition from Cubic to Tetragonal in Pure Zirconia Nanoparticles S. Ito, Y. Kawazo, J.-T. Wang. – *Nano Letters.* 3, 2003.– P. 871- 875.
28. 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.
29. Gao, L. Influence of Y₂O₃ Doping on Phase Evolution and Dielectric Characteristics of ZrO₂ Ceramics / L. Gao, Y. Shao, Y. Xin, D. Yang, H. Zhang, M. Zhu, L. Zhang, X. Lu // *Micromachines.* – 2024. – V. 15, № 8.
30. Mayo, M. J. Thermodynamics for Nanosystems: Grain and Particle-Size Dependent Phase Diagrams / M. J. Mayo, A. Suresh, W. D. Porter // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. – V. 5, № 2. – P. 100-109.

31. Гастев, С.В. Лазерная спектроскопия кубического центра Eu^{3+} в объемном монокристалле CaF_2 / С.В. Гастев, J.K. Choi, R.J. Reeves // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – С. 43-47.
32. Driesen, K. Eu^{3+} as a probe for rare-earth dopant site structure in nanoglass-ceramics / K. Driesen, V.K. Tikhomirov, C. Görrler-Walrand // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102. – P. 024312.
33. Dexpert-Ghys, J. Site selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconias / J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro // J. Solid State Chem. – 1984. – V. 54. – P. 179-192.
34. Воронько, Ю.К. Спектроскопия и строение активаторных центров Eu^{3+} в частично стабилизированных диоксидах циркония и гафния / Ю.К. Воронько, М.А. Зуфаров, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 4. – С. 452–464.
35. Гайдук, М.И. Спектры люминесценции европия / М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. – М. : Наука, 1974. – 195 с.
36. Van der Voort, D. Luminescence of the Eu^{3+} Ion in Zr^{4+} Compounds / D. Van der Voort, G. Blasse // Chem. Mater. – 1991. – V. 3. – P. 1041-1045.
37. Van Vleck, J.H. The puzzle of rare-earth spectra in solids / J.H. Van Vleck // J. Phys. Chem. – 1937. – V. 41. – P. 67-80.
38. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. – М.: Гос. изд-во технико теоретической литературы. – 1953. – 456 с.
39. Bünzli, J.-C.G. The Europium (III) Ion as Spectroscopic Probe in Bioinorganic Chemistry / J.-C.G. Bünzli // Inorg. Chim. Acta. – 1987. – V. 139. – P. 219-222
40. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra / K. Binnemans // Coord. Chem. Rev. – 2015. – V. 295. – P. 1–45.
41. Shi, H. Wide visible-range fluorescence of Eu^{3+} located in the macroscopic bi-layer ceramic/glass composite / H. Shi, J. Yang, Z. Yu, Y. Song, E.Y.B. Pun, X. Zhao, H. Lin // RSC Adv. – 2020. – V. 10. – P. 19474–19481.

42. Воронков, А.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов / А.А. Воронков, Н.Г. Шумяцкая, Ю.А. Пятенко. – М.: Наука, 1978. – 182 с.
43. Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} 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.
44. Borik, M.A. The impact of structural changes in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 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.
45. 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, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin, V.M. Kyashkin // Journal of luminescence. – 2018. – V. 200. – P. 66-73.
46. Волкова, Т.В. Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Волкова Татьяна Викторовна. – Саранск, 2018. – 167 с.
47. Borik, M.A. Specific Features of the Local Structure and Transport Properties of $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ Crystals / M.A. Borik, T.V. Volkova, I.E. Kuritsyna, N.A. Larina, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova // Optics and Spectroscopy. – 2018. – V. 125. – P. 898-902.
48. Agarkov, D.A. Phase composition and local structure of scandia and yttria stabilized zirconia solid solution / D.A. Agarkov, M.A. Borik, T.V. Volkova, G.A. Eliseeva, A.V. Kulebyakin, N.A. Larina, E.E. Lomonova,

- V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu Tabachkova // *Journal of Luminescence*. – 2020. – V. 222. – P. 117170-117175.
49. Borik, M.A. Structure and phase transformations in scandia, yttria, ytterbia and ceria-doped zirconia-based solid solutions during directional melt crystallization / M.A. Borik, M.V. Gerasimov, A.V. Kulebyakin, N.A. Larina, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, N.Yu Tabachkova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 844. – P. 156040-156054.
50. Ларина, Н.А. Влияние структурных особенностей кристаллов твёрдых электролитов $ZrO_2-Sc_2O_3$, солегированных редкоземельными ионами, на ионную проводимость: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 1.3.8 / Ларина Наталья Анатольевна – Саранск, 2023. – 166 с.
51. Smits, K. Europium doped zirconia luminescence / K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, W. Lojkowski // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32. – P. 827–831.
52. Kaszewski, J. Role of Zr^{3+} in excitation of Eu^{3+} ions in stabilized $ZrO_2:Eu$ nanoparticles / J. Kaszewski, B.S. Witkowski, Ł. Wachnicki, T. Płociński, Lev-Ivan Bulyk, P. Aleshkevych, B. Kozankiewicz, H. Przybylińska, M. Godlewski // *Journal of Luminescence*. – 2024. – V. 273. – P. 120654.
53. Hobbs, H. The synthesis and fluorescent properties of nanoparticulate ZrO_2 doped with Eu using continuous hydrothermal synthesis / H. Hobbs, S. Briddon, E. Lester // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11. – P. 484–491.
54. Kucio, K. Mechanochemical and microwave treatment of precipitated zirconium dioxide and study of its physical–chemical, thermal and photocatalytic properties / K. Kucio, V. Sydorchuk, S. Khalameida, B. Charmas // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2022. – V. 147. – P. 253–262.
55. Иофис, Н.А. Синтез тугоплавких материалов в холодном контейнере / Н.А. Иофис, А.Н. Шамо́в, В.В. Осико, А.М. Прохоров // *Научно-технический прогресс: проблемы ускорения*. – 1986. – № 56. – С. 31-36.

56. Кулебякин, А.В. Синтез, структура и свойства кристаллов ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3 / Диссертация кандидата технических наук. – Москва, 2009. – 170 с.
57. Kuz'minov, Y. Cubic zirconia and skull melting / Y. Kuz'minov, E.E. Lomonova, V.V. Osiko. – UK : Cambridge International Science Publishing Ltd., 2008.
58. Lomakina, T.E. The effect of zirconyl type salt on the phase composition, particle size and sinterability of zirconia based powders obtained via reversed co-precipitation / T.E. Lomakina, Y.V. Konakov, I.Y. Archakov, O.Y. Kurapova, V.G. Konakov // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2025. – V. 113, № 3. – P. 926–941.
59. Dong, X. Preparation of nanocrystalline ZrO_2 by reverse precipitation method / X. Dong, Z. Liu, J. Yan, J. Wang, G. Hong // Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition. – 2005. – V. 20, № 3. – P. 1–4.
60. Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. Rietveld // J. Appl. Cryst. – 1969. – V. 2. – № 2. – P. 65-71.
61. Ляпин А.А. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $CaF_2:Tm$, $CaF_2:Ho$ и их применение в лазерной физике: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Саранск. – 2014. – 142 с.
62. Артемов, С.А. Влияние дефектов структуры на характеристики двухмикронной лазерной генерации на кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Pr_2O_3$: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Артемов Сергей Алексеевич – Саранск, 2022. – 128 с.
63. Гушин, С. В. Характеристики АП-конверсионной люминесценции твердых растворов MF_2-RF_3 (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} ; R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}): дис. ... канд. физ.-мат. наук: 1.3.8 / Гушин Сергей Вячеславович. – Саранск, 2024. – 156 с

64. Aboimov, M.A. Mechanical properties of zirconia crystals at 20–1200°C / M.A. Aboimov, M.A. Borik, G.A. Gogotsi, V.F. Kalabukhova, E.E. Lomonova // *Inorganic Materials*. – 1997. – V. 33. – P. 344–348.
65. Batygov, S.Kh. Spectral-luminescence properties of $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3$ crystals / S.Kh. Batygov, M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, N.A. Larina, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, A.D. Taratynova, N.Yu. Tabachkova // *Optics and Spectroscopy*. – 2022. – Vol. 130. – P. 86.
66. Perevalov, T.V. Oxygen polyvacancies as conductive filament in zirconia: first principle simulation / T.V. Perevalov, D.R. Islamov // *ECS Transactions*. – 2017. – Vol. 80. – P. 357.
67. Andrievskaya, E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides / E.R. Andrievskaya // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – V. 28, № 12. – P. 2363–2388.
68. Foster, A.S. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia / A.S. Foster, V.B. Sulimov, F.L. Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 64. – P. 224108.
69. Hur, J.-H. First principles study of oxygen vacancy states in monoclinic ZrO_2 : interpretation of conduction characteristics / J.-H. Hur, S. Park, U.I. Chung // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 112. – P. 113719.
70. Dorenbos, P. The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds / P. Dorenbos // *Journal of Luminescence*. – 2005. – Vol. 111. – P. 89–104.
71. Utt, K. Spectroscopic properties of Eu-doped Y-stabilized ZrO_2 microtubes / K. Utt, M. Part, T. Tätte, V. Kiisk, M.G. Brik, A.A. Chaykin, I. Sildos // *Journal of Luminescence*. – 2014. – Vol. 152. – P. 125–128.
72. Gionco, C. Paramagnetic defects in polycrystalline zirconia: an EPR and DFT study / C. Gionco, M.C. Paganini, E. Giamello, R. Burgess, C. Di Valentin, G. Pacchioni // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 2243–2253.

73. Malchukova, E. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation / E. Malchukova, B. Boizot // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – Vol. 45. – P. 1299–1303.
74. Iton, L.E. Electron paramagnetic resonance of rare earth ions in zeolites / L.E. Iton, J. Turkevich // *J. Phys. Chem.* – 1977. – Vol. 81. – P. 435–449.
75. Iton, L.E. EPR study of europium ions in type A zeolite. The general classification of the EPR spectra of S-state rare-earth ions in disordered polycrystalline or glassy matrices / L.E. Iton, C.M. Brodbeck, S.L. Suib, G.D. Stucky // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 79. – P. 1185–1196.
76. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst.* – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.
77. Yugami, H. Relationship between local structures and ionic conductivity in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ studied by site-selective spectroscopy / H. Yugami, A. Koike, M. Ishigame, T. Suemoto // *Phys. Rev. B*. – 1991. – Vol. 44. – P. 9214–9222.
78. Voron'ko, Yu.K. Spectral and lasing properties of Yb^{3+} ions in CaF_2 crystals / Yu.K. Voron'ko, M.A. Zufarov, A.A. Sobol', S.N. Ushakov, L.I. Tsymbal // *Inorganic Materials*. – 1997. – V. 33. – P. 379–384.
79. Ryabochkina, P.A. Luminescence properties of Er^{3+} ions in zirconia-based crystals with different degrees of structural disorder / P.A. Ryabochkina, V. Pankratov, E.E. Lomonova, N.V. Sidorova, S.A. Artemov, M.V. Gerasimov // *Optics and Spectroscopy*. – 2023. – V. 131. – P. 1342–1349.
80. Walsh, B.M. Judd-Ofelt theory: Principles and practices / B.M. Walsh // *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing* / Ed. by B. Di Bartolo, O. Forte. – Berlin : Springer Verlag, 2006. – P. 403–421.
81. Буриков, С.А. Определение фотофизических параметров твердых растворов $\text{NaGdF}_4\text{:Eu}$ в суспензиях с помощью теории Джадда–Офельта / С.А. Буриков, О.Д. Котова, О.Э. Сарманова, С.В. Кузнецов, В.Ю. Пройдакова, В.В. Воронов, П.П. Федоров, С.В. Пацаева, Т.А. Доленко // *Письма в ЖЭТФ*. – 2020. – Т. 111, № 9. – С. 625–631.

82. Werts, M.H.V. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes / M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – V. 4, Issue 9. – P. 1542–1548.
83. Raju, B.D.P. Structural and optical investigations of Eu^{3+} ions in lead containing alkali fluoroborate glasses / B.D.P. Raju, C.M. Reddy // *Optical Materials*. – 2012. – V. 34. – P. 1251–1260.
84. Ciric, A. Self-referenced method for the Judd–Ofelt parametrisation of the Eu^{3+} excitation spectrum / A. Ciric, L. Marciniak, M.D. Dramićanin // *Scientific Reports*. – 2022. – V. 12. – P. 15746.
85. Lien, N.T.Q. Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} and adjustable emission in $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ co-doped sodium aluminosilicate glasses / N.T.Q. Lien, N.N. Trac, P.V. Do, H.V. Tuyen // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – V. 164. – P. 110637.