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

На правах рукописи

ВОЛКОВА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЛОКАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Рябочкина П.А.

Саранск 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
1.1 Особенности кристаллической структуры твердых растворов на основе
диоксида циркония
1.2 Характеристика оптических центров ионов Eu ³⁺ в твердых растворах на
основе диоксида циркония
1.3 Ионная проводимость твердых растворов на основе диоксида
циркония
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И ОПИСАНИЕ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ63
2.1 Методы синтеза кристаллов стабилизированного и частично
стабилизированного диоксида циркония63
2.2 Методы исследования структуры и фазового состава кристаллов
стабилизированного и частично стабилизированного диоксида циркония68
2.3 Характеристика методов оптической спектроскопии для исследования
спектрально-люминесцентных свойств ионов Eu ³⁺ в кристаллах на основе
диоксида циркония70
2.4 Описание методов исследования транспортных свойств кристаллов на
основе диоксида циркония73
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
$ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$
3.1 Структура твердых растворов ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ и ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ 74
3.2 Фазовый состав твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 -
Eu ₂ O ₃
ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ
Eu ³⁺ В КРИСТАЛЛАХ ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ И ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ 95
4.1 Особенности формирования оптических центров ионов Eu ³⁺ в твердых
растворах ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ 95

4.2 Особенности формирования оптических центров ионов Eu ³⁺ в твердых
растворах ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ 112
4.3 Сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств ионов Eu ³⁺
в твердых растворах ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ и ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ 122
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ
$ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ // $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$
5.1 Ионная проводимость твердых растворов ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ и ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃ -
Eu ₂ O ₃
5.2 Взаимосвязь транспортных свойств с особенностями фазового состава и
локальной кристаллической структуры твердых растворов ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ ,
$ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3.$
ЗАКЛЮЧЕНИЕ147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ152

введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Монокристаллы на основе диоксида циркония с кубической структурой впервые были получены в конце 1960-х гг. в ФИАН СССР методом направленной кристаллизации расплава в «холодном контейнере» И получили название «фианиты» [1-4]. Они представляют собой твердые растворы диоксида циркония и различных оксидов: оксидов магния, кальция, стронция, бария, скандия, лантана, иттрия и редкоземельных элементов. Характерные для диоксида циркония фазовые переходы приводят к разрушению материала нагрева охлаждения. Введение В цикле И стабилизирующих оксидов в процессе синтеза ZrO₂ предотвращает это Гетерогенное замещение разрушение. ионов циркония катионами стабилизирующих оксидов приводит к образованию кислородных вакансий в твердом растворе, количество которых определяется видом и концентрацией вводимого оксида.

Позднее тем же методом из расплава были синтезированы монокристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ), характеризующиеся тетрагональной структурой, в которых концентрации оксида-стабилизатора были ниже, чем концентрации, требуемые для образования кубических твердых растворов на основе ZrO₂. Результаты исследований физико-химических свойств синтезированных кристаллов представлены в [4-7].

Керамические материалы частично стабилизированного диоксида циркония были получены в более ранний период времени по сравнению с монокристаллами. На их примере было показано, что они обладают рядом таких важных для практических применений свойств, как высокая температура плавления, химическая инертность в агрессивных средах, биосовместимость, высокие механические характеристики и др. [4, 6, 7]. В то же время, свойства керамических материалов существенно зависят от способов и условий их получения, качественных характеристик исходных

наноразмерных оксидов, что существенно удорожает их производство. Также необходимо отметить, что исследования зависимости «состав – структура – свойство» с целью оптимизация характеристик определенных для применений вызывают существенные трудности. Свойства керамики зависят от ряда дополнительных факторов, связанных с их особенностями – наличием зерен и границ между ними, что обуславливает влияние на свойства материала состава, структуры и размеров зерен, а также состава и структуры границ зерен. Монокристаллические материалы позволяют проводить исследование структурных характеристик и свойств материалов в зависимости от химического состава, кристаллографических направлений, что существенно облегчает установление корреляции «состав – структура – свойство». В работах [4, 6, 7] было показано, что по ряду характеристик кристаллы ЧСЦ превосходят керамические аналоги. Наличие уникальных физико-химических свойств обусловило широкие перспективы ИХ практического применения и необходимость дальнейших исследований с целью получения материалов с заданными свойствами.

настоящее время кубические кристаллы стабилизированного В диоксида циркония, являющиеся оптически изотропными и прозрачными в широком диапазоне спектра, нашли свое применение в качестве оптического материала при изготовлении элементов оптики и в лазерной физике. Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония обладают высокими механическими характеристиками, что позволяет использовать их качестве конструкционного И функционального В материала ДЛЯ изготовления режущих медицинских инструментов, элементов триботехнического назначения и т.д.

Материалы на основе диоксида циркония уже более ста лет используются в качестве твердых электролитов с кислород-ионной проводимостью. Данное свойство обусловлено наличием в анионной подрешетке кислородных вакансий, образующихся из-за необходимости

зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении ионов Zr⁴⁺ катионами стабилизирующего оксида с валентностью 3+ или 2+ [7, 8].

Наличие кислородных вакансий и их расположение в кристаллической структуре кристаллов на основе диоксида циркония определяет многие физические свойства данных материалов, в том числе значительным образом влияет на их ионную проводимость [9-11].

Применение материалов на основе диоксида циркония в качестве твердого электролита для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [2, 5, 7] связано с необходимостью решения целого ряда научных и технологических проблем. В частности, среди них можно выделить: получение материалов с повышенной проводимостью в диапазоне средних (500-700°C), температур a также повышение стабильности электрофизических характеристик твердого электролита при рабочих температурах в течение длительного времени. Поэтому выявление различных факторов, таких, как фазовый состав и локальная кристаллическая структура, влияющих на величину кислород-ионной проводимости твердых растворов на основе диоксида циркония, является актуальной темой исследования.

В настоящее время выполнен значительный объем исследований, направленных на изучение особенностей формирования структуры, фазового состава, механических, оптических характеристик, ионной проводимости твердых растворов на основе диоксида циркония с различными стабилизирующими оксидами, результаты которых обобщены в обзорах и монографиях [6, 7].

Однако, несмотря на значительное количество оригинальных научных работ и обзоров, посвященных исследованию фазового состава твердых растворов на основе диоксида циркония, актуальной остается задача определения фазового состава твердых растворов, соответствующих переходной области между кристаллами с тетрагональной и кубической структурами. Особую актуальность имеет выявление влияния фазового состава данных твердых растворов на их ионную проводимость.

Наряду с этим, важной задачей, имеющей как фундаментальную научную, так и практическую значимость, является выявление особенностей формирования локальной кристаллической структуры твердых растворов на основе диоксида циркония с различными видами стабилизирующих оксидов и изучение ее влияния на физические свойства данных материалов.

Широко распространённым методом изучения локальной кристаллической структуры является метод оптической спектроскопии. Относительно простая схема энергетических уровней иона Eu³⁺ по сравнению с другими редкоземельными ионами, позволяет выбрать его в качестве спектроскопического зонда при проведении исследований по изучению особенностей локальной структуры кристаллов.

В настоящее время в научной литературе представлены работы по изучению особенностей локальной кристаллической структуры твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ на основе диоксида циркония с наиболее распространенным стабилизирующим оксидом Y₂O₃ [9, 12-13]. Однако в данных работах в качестве объектов исследования выступали либо 12-13], поликристаллические образцы ZrO_2 - $YO_{1.5}$ - $EuO_{1.5}$ [9, либо монокристаллы отдельных составов, которые были получены различными методами, включая методы кристаллизации из расплава с использованием светового нагрева [12, 13] и направленной кристаллизации расплава в «холодном контейнере» [13].

Следует заметить, что в качестве стабилизирующего оксида наряду с оксидом иттрия активно используются оксиды редкоземельных и щелочноземельных элементов. Это обусловлено тем, что использование различных стабилизирующих оксидов значительным образом может влиять на физические свойства твердых растворов на основе диоксида циркония. Среди стабилизирующих оксидов РЗ-элементов следует особо выделить Gd₂O₃. Ион Gd³⁺ интересен тем, что в ряду лантаноидов он является условной границей между ионами с относительно большим ионным радиусом и ионами, характеризующимися малым ионном радиусом.

Анализ имеющихся на данный момент литературных данных показал, что существуют работы, которые посвящены изучению структуры, фазового состава и физических свойств поликристаллов на основе диоксида циркония со стабилизирующим оксидом Gd_2O_3 [14, 15], а также монокристаллов ZrO_2 - Gd_2O_3 единичного состава [7, 16-18]. При этом в доступных нам литературных источниках не было обнаружено работ по выявлению особенностей локальной структуры монокристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидом гадолиния, при изменении Gd_2O_3 в широком диапазоне концентраций, полученных с использованием технологии направленной кристаллизации расплава в «холодном контейнере». Кроме того, отсутствуют работы по исследованию влияния дефектных комплексов, образованных с участием кислородных вакансий в кристаллах диоксида циркония, стабилизированных Gd_2O_3 , на ионную проводимость данных материалов.

В соответствии с этим, <u>целью</u> настоящей диссертационной работы являлось исследование особенностей фазового состава, локальной кристаллической структуры монокристаллов твердых растворов ZrO₂-R₂O₃ (R – Y, Gd), и выявление их влияния на ионную проводимость данных материалов.

Для достижения поставленной цели ставились и решались следующие задачи:

выявление особенностей структуры твердых растворов ZrO₂-R₂O₃ (R – Y, Gd) методом ПЭМ;

2. исследование фазового состава кристаллов ZrO₂-R₂O₃ (R – Y, Gd) при изменении концентрации оксида-стабилизатора в широком диапазоне значений (2.7–38 мол.% Y₂O₃; 2.7–33 мол.% Gd₂O₃);

3. выявление особенностей локальной структуры кристаллов ZrO_2 - R_2O_3 (R – Y, Gd) с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда;

 исследование зависимости ионной проводимости от концентрации стабилизирующего оксида (Y₂O₃; Gd₂O₃) в твердых растворах ZrO₂-R₂O₃ (R – Y, Gd);

5. выявление взаимосвязи между фазовым составом, локальной кристаллической структурой твердых растворов ZrO₂-R₂O₃ (R – Y, Gd) и ионной проводимостью данных материалов.

Научная новизна

1. Выполнены комплексные исследования фазового состава и локальной структуры кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидами иттрия и гадолиния в широком диапазоне составов от 2,7 до 38 мол.% R₂O₃ (где R – Y, Gd) и установлено их влияние на транспортные характеристики кристаллов этих твердых растворов.

2. Непосредственно на ориентированных кристаллах диоксида циркония, частично стабилизированных оксидом гадолиния, с концентрацией 2.7 и 3.6 мол.% Gd₂O₃, методом рентгеновской дифракции установлено присутствие трансформируемой t и нетраснформируемой t' тетрагональных фаз и определены параметры их кристаллической структуры.

3. Показано наличие двойниковой структуры, образующейся при переходе высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную фазу, в кристаллах ZrO₂ с содержанием 8 мол.% Gd₂O₃, при их исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии, электронографии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Установлено, что при таком же содержании оксида иттрия в кристаллах ZrO₂-8 мол.% Y₂O₃ отсутствует двойниковая структура, а структура кристаллов соответствует структуре t''-фазы.

4. Установлено, что локальная структура твердых растворов ZrO₂-R₂O₃-Eu₂O₃ (R – Y, Gd) определяется, главным образом, концентрацией стабилизирующих оксидов Y₂O₃ или Gd₂O₃ и практически не зависит от вида стабилизирующего оксида.

5. Показано, что снижение величины ионной проводимости в интервале концентраций стабилизирующих оксидов выше 12 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃) обусловлено увеличением относительной доли позиций катионов Y^{3+} (Gd³⁺) с кислородной вакансией в ближайшем кристаллическом окружении, а в интервале концентраций выше 20 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃) уменьшению величины ионной проводимости способствует образование двух анионных вакансий в ближайшем окружении ионов Y^{3+} (Gd³⁺).

Выявлено, что различие в значениях ионной проводимости для кристаллов ZrO₂, содержащих 8 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃), обусловлено особенностями их фазового состава.

Практическое значение. Результаты исследований, полученные в настоящей диссертационной работе, могут быть использованы при выборе оптимальных составов твердых растворов на основе диоксида циркония при их применении для изготовления ТОТЭ.

Методология и методы исследования. Диссертационная работа выполнена с использованием традиционных хорошо зарекомендовавших себя экспериментальных методов исследования.

Для исследования особенностей формирования двойниковой структуры в кристаллах частично стабилизированного диоксида циркония применялся метод просвечивающей электронной микроскопии.

Исследования особенностей фазового состава кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ при изменении концентрации оксидовстабилизаторов в широком диапазоне значений осуществлялось методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

С использованием методов оптической спектроскопии были проведены исследования особенностей их локальной кристаллической структуры.

При исследовании ионной проводимости кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ применялась методика, основанная на измерении

значений удельного сопротивления в измерительной ячейке с использованием четырехзондового метода.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Кристаллы твердых растворов ZrO_2 -2.7 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 и ZrO_2 -3.6 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 характеризуются наличием двойниковой структуры. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида Gd_2O_3 уменьшаются размеры и изменяется габитус двойников. В кристаллах ZrO_2 -8 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 с кубической структурой присутствуют двойники тетрагональной фазы.

2. Кристаллы диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом гадолиния, с концентрациями оксида-стабилизатора 2.7, 3.6 мол.% Gd₂O₃ характеризуются наличием двух тетрагональных фаз: трансформируемой t и нетраснформируемой t`.

Для кристаллов ZrO₂-8 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ характерно наличие нетрансформируемой тетрагональной фазы t^{''}, в которой ионы кислорода занимают позиции, смещенные относительно соответствующих позиций в кристаллической решетке типа флюорита.

3. С увеличением в твердых растворах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 -Eu₂O₃ концентрации стабилизирующих оксидов Y_2O_3 (Gd₂O₃) выше 8 мол.% возрастает относительная доля оптических центров ионов Eu^{3+} , имеющих кислородную вакансию в первой координационной сфере. Для области концентраций стабилизирующих оксидов Y_2O_3 (Gd₂O₃) выше 16 мол.% характерны оптические центры ионов Eu^{3+} с двумя кислородными вакансиями в ближайшем кристаллическом окружении.

4. Увеличение в твердых растворах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 относительной доли ионов Y^{3+} (Gd³⁺), характеризующихся наличием кислородной вакансии в первой координационной сфере данных ионов, способствует уменьшению подвижности ионов кислорода и приводит к снижению величины ионной проводимости в области концентраций выше 12 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃). Дальнейшее уменьшение значений ионной проводимости в интервале концентраций выше 20 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃) обусловлено образованием двух анионных вакансий в ближайшем кристаллическом окружении ионов Y^{3+} (Gd³⁺).

5. Наличие близкой к кубической t''-фазы в кристаллах ZrO₂-8 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ способствует увеличению в них ионной проводимости.

Включения тетрагональной фазы в кристаллах ZrO₂-8 мол.% Gd₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ приводят к меньшим значениям величины ионной проводимости по сравнению с кристаллами ZrO₂-8 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов, которые были представлены в настоящей диссертационной работе, обеспечиваются использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню, совокупностью хорошо апробированных экспериментальных и расчетных методов исследования, корректных теоретических представлений при анализе и интерпретации полученных экспериментальных результатов, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Проведенные в ходе диссертационной работы исследования опираются на результаты работ, опубликованных по данной тематике ранее и приведенных в списке цитируемой литературы.

Основные результаты и положения настоящей работы представлены в статьях, опубликованных в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях и неоднократно обсуждались на научных семинарах и конференциях.

Апробация работы

Результаты исследований, вошедших в настоящую диссертационную работу, были представлены в виде докладов и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: XVI International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (2015 г., Санкт-Петербург); 14, 15, 16 Международных научных конференциях-

школах «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2015-2017 гг., Саранск); XLV научной конференции «Огаревские чтения» (2016 г., Саранск); XXV Съезде по спектроскопии (2016 г., Троицк); IX Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики» (2016 г., Санкт-Петербург); XX, XXI научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (2016, 2017 гг., Саранск); XXIII Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (2017 г., Краснодар); XIV Международной конференции «Физика диэлектриков» (2017 г., Санкт-Петербург); XXI Международной молодежной научной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (2017 г., Казань), научном семинаре № 165 НЦЛМТ ИОФ РАН (2018 г., Москва, руководитель семинара – академик Осико В.В.).

Личный вклад

Основные результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, были получены автором лично, либо при непосредственном его участии. Автором лично выполнен анализ имеющихся в настоящее время литературных данных по теме диссертационной работы, осуществлены исследования фазового состава кристаллов частично стабилизированного и стабилизированного диоксида циркония методом комбинационного рассеяния света, проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств ионов Eu³⁺ в кристаллах диоксида циркония с вариацией концентрации оксидов-стабилизаторов в широком диапазоне значений, а также произведена обработка всех полученных экспериментальных данных.

Синтез исследованных в настоящей диссертационной работе кристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и гадолиния, активированных ионами Eu³⁺, был осуществлен в лаборатории «Фианит» Института общей физики РАН под руководством д.т.н. Е.Е. Ломоновой.

Исследование структуры и особенностей формирования двойниковой твердых растворов частично стабилизированного диоксида структуры просвечивающей электронной циркония методом микроскопии было осуществлено совместно с к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. (НИТУ «МИСИС», г. Москва). Эксперимент по выявлению фазового анализа твердых растворов на основе диоксида циркония методом рентгеновской дифракции был проведен совместно с к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. (НИТУ «МИСИС», г. Москва) и к.ф.м.н. Кяшкиным В.М. (МГУ им. Н.П. Огарева, г. Саранск). Измерение ионной проводимости кристаллов на основе диоксида циркония выполнены Курициной И.Е. (ИФТТ РАН, г. Черноголовка).

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

Результаты исследований, представленных в настоящей диссертационной работе, опубликованы в **13 печатных работах [A1-A13]**, из них работы **[A1-A3]** опубликованы в изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК, рекомендованных для публикации основных результатов диссертаций:

[A1] Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu³⁺ ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals / M.A. Borik, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin // Optics and spectroscopy. – 2017. – V. 122. – P. 580-587.

[A2] Borik, M.A. The impact of structural changes in ZrO_2 - Y_2O_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.

[A3] Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu³⁺ ions in ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ 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.

[A4] Volkova, T.V. Optical spectroscopy of rare-earth ions (Nd³⁺, Eu³⁺, Er³⁺, Yb³⁺) in crystals based on dioxide zirconia / T.V. Volkova, M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin // XVI International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. Book of abstracts. Saint Petersburg. – 2015. – P. 184.

Волкова, T.B. Особенности [A5] структуры И спектральносвойств люминесцентных кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония, легированных ионами Eu³⁺ / Т.В. Волкова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин, Д.В. Мягков // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»: сб. тр. 14-й Международной научной конференции-школы. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. С. 91.

[А6] Волкова, Т.В. Оптические центры ионов Eu³⁺ в кристаллах диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, с тетрагональной и кубической структурой / Т.В. Волкова, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин, Н.Ю. Табачкова // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»: сб. тр. 15-й Международной научной конференции-школы. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. С. 97.

[A7] Волкова, Т.В. Спектры люминесценции ионов Eu³⁺ в тетрагональных и кубических твердых растворах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ / Т.В. Волкова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин // XXV Съезд по спектроскопии: сб. тезисов. – Москва: МПГУ, 2016. С. 214-215.

[A8] Волкова, Т.В. Спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ / Т.В. Волкова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е.

Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин // Сборник трудов IX Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2016». – СПб: Университет ИТМО, 2016. С. 68.

[A9] Волкова, Т.В. Влияние дефектных комплексов с участием кислородных вакансий на физические свойства кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ / Т.В. Волкова, П.А. Рябочкина, М.А. Борик, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017): Материалы XIV Международной конференции. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2017. С. 85-86.

[A10] Рябочкина, П.А. Спектрально-люминесцентные свойства ионов Eu³⁺ в кристаллах диоксида циркония частично стабилизированного и стабилизированного оксидами иттрия и гадолиния / П.А. Рябочкина, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, А.Н. Чабушкин // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017): Материалы XIV Международной конференции. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2017. С. 129-130.

[A11] Борик, М.А. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ с тетрагональной и кубической структурами / М.А. Борик, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIII Международной научной конференции (под науч. ред. В.А. Исаева, А.В. Лебедева). – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. С. 258-261.

[A12] Жеряков, Д.В. Исследование локальной структуры кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ / Д.В. Жеряков, Т.В. Волкова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»: сб. тр. 16-й Международной научной конференции-школы. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. С. 105.

[A13] Рябочкина, П.А. Структура, фазовый состав и спектральнолюминесцентные свойства кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ / П.А. Рябочкина, Т.В. Волкова, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, В.М. Кяшкин, А.Н. Чабушкин // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXI Международная молодежная научная школа: сб. статей. – Казань: Издательство «ФЭН» АН РТ, 2017. С. 61-64.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 167 страниц машинописного текста, включая 60 рисунков, 16 таблиц и библиографию, содержащую 158 наименований.

Во введении обосновывается актуальность и степень разработанности выбранной темы диссертационного исследования, а также формулируются цели и задачи проведенных исследований.

Первая глава представляет собой обзор имеющихся в настоящее время литературных данных, которые посвящены исследованию структуры и свойств кристаллов на основе диоксида циркония.

В <u>параграфе 1.1</u> обсуждаются особенности кристаллической структуры твердых растворов на основе диоксида циркония.

В <u>параграфе 1.2</u> рассмотрены имеющиеся на данный момент работы, посвященные исследованию локальной кристаллической структуры твердых растворов на основе диоксида циркония.

В <u>параграфе 1.3</u> представлены данные об ионной проводимости кристаллических материалов на основе диоксида циркония, а также рассмотрены факторы, влияющие на ионную проводимость данных материалов.

Вторая глава посвящена характеристике объектов исследования и описанию экспериментальных методов их получения и исследования. Во второй главе приведено описание методов исследования структуры, фазового состава, спектрально-люминесцентных свойств твердых растворов кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , а также приводится описание методов исследования их транспортных свойств.

В третьей главе приводятся результаты исследования структуры и фазового состава твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 с различной концентрацией оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 .

В <u>параграфе 3.1</u> представлены результаты исследования структуры твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ с различной концентрацией оксида-стабилизатора Y₂O₃ и Gd₂O₃ методом просвечивающей электронной микроскопии.

В <u>параграфе 3.2</u> приведены результаты исследования фазового состава твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 с различной концентрацией оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 , полученные методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света.

Четвертая глава посвящена описанию результатов спектральнолюминесцентных характеристик ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃, полученных методами оптической спектроскопии.

В <u>параграфе 4.1</u> представлены результаты исследования особенностей формирования различных оптических центров ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ при вариации концентрации оксида-стабилизатора Y₂O₃.

В <u>параграфе 4.2</u> приведены результаты исследования особенностей формирования различных оптических центров ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ при вариации концентрации оксида-стабилизатора Gd₂O₃.

<u>Параграф 4.3</u> посвящен результатам сравнительного анализа локального кристаллического окружения ионов Eu^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ при вариации концентрации оксидов-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 соответственно.

В пятой главе приведены результаты исследования транспортных свойств кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ и выявления их взаимосвязи с особенностями фазового состава, локальной кристаллической структуры данных кристаллов.

<u>Параграф 5.1</u> посвящен обсуждению результатов исследования ионной проводимости кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃, а также в данном параграфе приведены результаты их сравнительного анализа.

В <u>параграфе 5.2</u> представлены результаты исследования взаимосвязи транспортных свойств кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ с особенностями их фазового состава и локальной кристаллической структуры.

В заключении приводятся основные выводы и результаты исследования особенностей формирования двойниковой структуры, фазового состава, локальной кристаллической структуры твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 -Eu_2O_3 и ZrO_2 -Gd_2O_3-Eu_2O_3 при изменении оксида-стабилизатора в широком интервале концентраций от 2.7 до 38 мол.% Y_2O_3 и от 2.7 до 33 мол.% Gd_2O_3, и выявления их взаимосвязи с ионной проводимостью данных материалов.

<u>РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</u>:

1) Выявлены особенности структуры твердых растворов ZrO₂-R₂O₃ (R – Y, Gd), которые заключаются в следующем. В кристаллах с концентрациями стабилизирующих оксидов до 8 мол.% имеет место двойниковая структура. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида уменьшаются размеры и изменяется габитус двойников.

В кристаллах ZrO₂-8 мол.% Gd₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃, характеризующихся кубической структурой, по данным ренгенодифракционного анализа выявлено наличие двойниковой структуры. В кристаллах ZrO₂-8 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ двойниковая структура отсутствует, выявлены отдельные дислокации.

2) Исследование фазового состава кристаллов ZrO_2 -2.7, 3.6 мол.% Y_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 показало наличие двух тетрагональных фаз: трансформируемой t и нетрансформируемой t` с параметрами тетрагональности с/ $\sqrt{2}$ а равными 1.016 (t), 1.006 (t`) и 1.014 (t), 1.005 (t`); 1.016 (t), 1.005 (t`) и 1.016 (t), 1.004 (t`) для Gd_2O_3 и Y_2O_3 , соответственно. Установлено, что при концентрации стабилизирующего оксида иттрия от 12

до 38 мол.% и оксида гадолиния от 12 до 33 мол.% кристаллы имеют кубическую структуру типа флюорита.

В кристаллах ZrO_2 -8.0 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 обнаружено присутствие тетрагональной фазы. При этом кристаллы ZrO_2 -8.0 мол.% Y_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 характеризуются фазой t'', которая отличается от кубической тем, что ионы кислорода в ней смещены относительно характерных позиций в кристаллической решетке типа флюорита.

3) Установлено, что локальное окружение ионов Eu³⁺ в твердых растворах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ (C_{Y2O3} = 2.7 – 38 мол.%) и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ $(C_{Gd2O3} = 2.7 - 33 \text{ мол.}\%)$, формируемое с участием кислородных вакансий по кислороду, определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит от вида стабилизирующего оксида (Y₂O₃, Gd₂O₃). Относительная доля позиций ионов Eu³⁺(Y³⁺, Gd³⁺), в которых кислородная вакансия находится в ближайшей координационной сфере, возрастает при концентрациях стабилизирующего оксида (Y₂O₃, Gd₂O₃) выше 8 мол.%. Для твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ в области концентраций выше 16 мол.% стабилизирующего оксида (Y₂O₃, Gd₂O₃) наблюдаются шестикоординированные позиции ионов Eu³⁺ (Y³⁺, Gd³⁺) с наличием двух кислородных вакансий в ближайшей координационной сфере, расположенных вдоль диагонали на грани кубической кристаллической ячейки, аналогичные по локальному окружению позициям ионов Eu³⁺ в кристаллах полуторных оксидов (Y₂O₃, Gd₂O₃), а также позиции катионов, характеризующиеся наличием вакансии как в первой, так и в ближайшей к ней координационных сферах.

Исследование особенностей локальной структуры кристаллов ZrO_2 -R₂O₃ (R – Y, Gd) с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда, а также спектроскопии КРС для кристаллов ZrO₂-38 мол.% Y₂O₃-0.5 мол.% Eu₂O₃ и ZrO₂-33 мол.% Gd₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ позволило выявить эффект частичного упорядочения по кислородным вакансиям.

4) Показано, что фазовый состав и локальная кристаллическая структура влияют на ионную проводимость твердых растворов ZrO₂-R₂O₃ (R – Y, Gd). Установлено, что наличие фазы t'' в кристаллах ZrO₂-8.0 мол.% мол.% Еи₂О₃ способствует увеличению $Y_2O_3-0.1$ величины ионной проводимости, а увеличение относительной доли позиций ионов Y³⁺ (Gd³⁺) с кислородной вакансией В первой координационной сфере снижает подвижность ионов кислорода, что приводит к уменьшению величины ионной проводимости в области концентраций выше 12 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃). В области концентраций выше 20 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃) снижению значений ионной проводимости способствует образование двух анионных вакансий в ближайшем кристаллическом окружении катиона.

5) Максимальное значение проводимости при содержании оксидов иттрия и гадолиния при 8 мол.% обусловлено, как преобладанием вакансий кислорода во второй координационной сфере, так и фазовым составом, характерным для t''-фазы, обнаруженной в кристаллах ZrO₂-8.0 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃. Меньшие значения величины ионной проводимости для кристаллов ZrO₂-8.0 мол.% Gd₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ по сравнению с ZrO₂-8.0 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ обусловлены тем, что в кристаллах ZrO₂-8.0 мол.% мол.% Eu_2O_3 $Gd_2O_3-0.1$ присутствует тетрагональная фаза, появляющаяся в результате фазового перехода высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную, свидетельством чего является наличие двойниковой структуры, возникающей для релаксации напряжений при фазовом переходе.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Особенности кристаллической структуры твердых растворов на основе диоксида циркония

Кристаллы ZrO₂ характеризуются наличием уникальных физикохимических свойств. К ним относятся: высокая температура плавления, высокие механические характеристики, биоинертность, химическая стойкость, которые обеспечивают их привлекательность для различных практических применений. Однако, после кристаллизации в процессе охлаждения они испытывают ряд полиморфных превращений. Кубическая кристаллическая структура ZrO₂ при T = 2340° C испытывает фазовый переход в тетрагональную, а затем при T = 1170° C – в моноклинную формы. В силу образования многочисленных трещин в кристаллах с моноклинной структурой, их практическое использование ограничено.

фазовых переходов обусловлено несоответствием Наличие этих кристаллической структуры ZrO_2 критериям устойчивости, сформулированным Магнусом и Гольдшмидтом для кристаллов с ионным типом связи, и позднее систематизированным и представленным Полингом в стабильной является виде пяти правил. Согласно одному из них, кристаллическая структура, в которой координационное число катиона соответствует такому отношению его радиуса к радиусу аниона (R_c/R_a), при котором наступает соприкосновение между собой и «расталкивание» соседних анионов [19]. Данные значения R_c/R_a были рассчитаны для разных кристаллических структур, исходя из их геометрических факторов. Расчет показал, что для того, чтобы кубическая кристаллическая структура являлась устойчивой должно выполняться соотношение $R_c/R_a \ge 0.732$. Однако для ZrO_2 данное соотношение соответствует значению 0.66, что приводит к тому, что расстояния между одноименно заряженными анионами – ионами кислорода становятся относительно малыми, и кристаллическая решетка искажается посредством их кулоновского взаимодействия.

Вследствие этого, как отмечалось выше, кубическая модификация кристаллов ZrO₂, образующаяся при температуре $T_{nn.} \sim 2680^{\circ}$ С, при снижении температуры ниже 2340 С [20] трансформируется в тетрагональную, а затем при 1170° С – в моноклинную. Таким образом, кубическая модификация ZrO₂ сохраняет стабильность в диапазоне температур от $T_{nn.} \sim 2680^{\circ}$ С до 2340° С. Тетрагональной модификации кристаллов ZrO₂ соответствует температурный интервал от 1170° С до 2340° С [20], моноклинной модификации – ниже 1170° С [21].

Наряду с этим, при воздействии высокого давления порядка 3-11 ГПа посредством трансформации моноклинной фазы может образовываться четвертая возможная полиморфная модификация кристаллической структуры диоксида циркония [22-25], – орторомбическая. Однако, в контексте настоящей работы ниже будут рассмотрены изменения, характерные для кристаллической структуры ZrO₂, которые осуществляются только при нормальных условиях.

На рис. 1.1 схематически представлено взаимное расположение ионов циркония Zr^{4+} и кислорода O^{2-} в элементарной ячейке: кубической (а), тетрагональной (б) и моноклинной (в) фаз, соответственно. Рассмотрим подробнее особенности кристаллических решеток для соответствующих фаз ZrO_2 .



кубической, б) тетрагональной, в) моноклинной фаз диоксида циркония [26,

a)

27]. Темными кружочками на рисунке обозначены ионы Zr^{4+} , а белыми – ионы кислорода O^{2-} .

Кубическая фаза ZrO₂ характеризуется структурой типа флюорита, которая соответствует пространственной группе симметрии $O_h^5 - Fm3m$. Как видно из рис. 1.1 а), ион циркония в элементарной кубической ячейке занимает позиции в центре граней и в вершинах углов куба и имеет окружение в виде восьми ионов кислорода. Значение параметра кристаллической решетки кубической фазы ZrO₂ составляет а ≈ 5.07 Å [4]. Ионы кислорода образуют в центре данной ячейки кубическую подрешетку и характеризуются координационным числом, равным 4 [28, 29].

В силу наличия описанных выше особенностей кристаллической структуры ZrO_2 снижение температуры приводит к искажению кислородной подрешетки и переходу в тетрагональную фазу $D^{15}_{4h} - P4_2/nmc$ (рис. 1.1 б). Авторами работ [30, 31] выявлено, что данное искажение осуществляется вдоль направления <100> таким образом, что половина ионов кислорода в ней смещается относительно другой, и элементарная ячейка удлиняется в направлении оси **c** [32]. Параметры кристаллической решетки для тетрагональной фазы ZrO_2 составляют а = b = 5.085 Å, c = 5.166 Å [33-34]. При этом значение координационных чисел циркония и кислорода не изменяется. Однако, расстояние Zr-O в данном случае соответствует двум различным значениям, равным 2.455 Å и 2.065 Å, соответственно (T = 1250° C) [33].

Дальнейшее снижение температуры приводит к тетрагональномоноклинному фазовому переходу, который сопровождается значительным изменением объема и всех параметров кристаллической ячейки (рис. 1.1 в). На рис. 1.2 представлены зависимости параметров кристаллической решетки ZrO₂ и объемов элементарной ячейки для тетрагональной и моноклинной фаз от температуры [35]. Из рис. 1.2 видно, что в области температуры фазового перехода между тетрагональной и моноклинной фазами (T ~ 1170° C) объем элементарной ячейки изменяется скачкообразно, что обусловлено

существенным различием плотностей тетрагональной и моноклинной фаз [36].



Рис. 1.2. Графики зависимостей параметров кристаллической решетки от температуры для тетрагональной и моноклинной фаз ZrO₂. a_t, b_t, c_t, a_m, b_m, c_m – параметры кристаллической решетки тетрагональной и моноклинной фаз соответственно, V – объем элементарной ячейки, β – угол между ребрами а и с элементарной ячейки [35].

Для моноклинной структуры $C_{2h}^5 - P2_1/c$ диоксида циркония параметры кристаллической решетки составляют a = 5.169 Å, b = 5.232 Å, c = 5.341 Å [29, 37-38]. Координационное число ионов циркония понижается до 7. Семикоординированное кислородное окружение для циркония с относительно небольшим наиболее ионным радиусом является что позволяет моноклинной предпочтительным, структуре оставаться стабильной при низких температурах. В соответствие с этим моноклинная фаза диоксида циркония встречается в земной коре в виде минерала бадделеита. Ионы кислорода в элементарной ячейке моноклинной фазы 25

характеризуются двумя позициями со значениями координационных чисел 3 и 4, соответственно.

в ZrO₂ Рассматриваемые $m \leftrightarrow t$ и $t \leftrightarrow c$ фазовые превращения осуществляются бездиффузионно, и по аналогии с мартенситными превращениями в стали их также называют мартенситными. Наряду с этим, для данных мартенситных превращений в ZrO₂ характерна атермическая кинетика [7], которая предполагает рост «новой» фазы с нулевой энергией активации со скоростью, близкой к скорости звука в твердом теле >10⁵ см/с [39]. Наличие в кристаллической структуре дефектов может препятствовать потребуется движению межфазной границы, поскольку для этого преодоление некоторого потенциального энергетического барьера. Это затруднит разрушительное фазовое превращение и обеспечит возможность образования устойчивых при низкой температуре высокотемпературных модификаций ZrO₂.

Описанный выше механизм стабилизации структуры ZrO₂ осуществим двумя способами: замещением части ионов циркония катионами большего радиуса или катионами меньшей валентности [6]. В качестве таких стабилизаторов структуры могут выступать оксиды элементов второй и третьей групп Периодической системы, например, MgO, CaO, Sc₂O₃, Y₂O₃ или CeO₂ [4, 40], введение которых позволяет получить устойчивые твердые растворы с кубической или тетрагональной структурами.

При образовании твердых растворов на основе диоксида циркония ион стабилизирующей примеси меньшей валентности занимает позицию катионного узла в кристаллической решетке, замещая ион Zr⁴⁺. При этом для компенсации заряда при выходе ионов кислорода из кристаллической решетки в анионной подрешетке образуется вакансия в соответствии с уравнением электронейтральности:

$$R_2 O_3 \to 2R'_{Zr} + 3O_0^x + V_0^{"}, \tag{1.1}$$

где R'_{Zr} – ион стабилизирующей примеси, который занимает регулярный катионный узел, замещая ион циркония; О₀^x – ион кислорода,

расположенный в регулярном анионном узле; V_Ö –вакансия по кислороду [41]. Образующиеся твердые растворы обозначаются общей химической формулой: Zr⁴⁺_{1-x}R³⁺_xO²⁻_{2-x/2}V_{Ox/2}, где R³⁺ – элемент стабилизирующего оксида, V_O – кислородная вакансия [6].

Согласно уравнению (1.1) введение двух трехвалентных ионов стабилизирующей примеси, эффективный заряд каждого из которых равен – 1, приводит к образованию одной вакансии кислорода с эффективным зарядом +2.

В научной литературе ведутся активные дискуссии о том, какая позиция для вакансии по кислороду относительно ионов стабилизирующей примеси R^{3+} и ионов Zr^{4+} является наиболее предпочтительной. Расположение вакансий и наиболее вероятная координация ионов Zr^{4+} , R^{3+} обсуждается в работах авторов [42-45]. Однако результаты, представленные различными авторами, в ряде случаев оказываются противоречащими друг другу.

С одной стороны, кулоновское взаимодействие иона \mathbb{R}^{3+} , замещающего $\mathbb{Z}r^{4+}$, и вакансии по кислороду предполагает, что вакансия займет позицию по отношению к иону \mathbb{R}^{3+} преимущественно в первой координационной сфере (NN), что хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [45, 46]. В то же время, как отмечалось ранее, для иона $\mathbb{Z}r^{4+}$ наиболее предпочтительной является семикоординированная позиция с наличием вакансии по кислороду в своем ближайшем окружении, и, соответственно, ион \mathbb{R}^{3+} займет восьмикоординированную позицию. В данном случае вакансия по отношению к иону \mathbb{R}^{3+} будет расположена во второй координационной сфере (NNN), что соответствует результатам работ [44, 47].

Как показал анализ литературных данных, наиболее распространённым оксидом, применяющимся в качестве стабилизатора структуры ZrO₂, является Y₂O₃. Одними из первых, анализ фазового состава систем ZrO₂-Y₂O₃ выполнили авторы [48]. Впоследствии, фазовая диаграмма, представленная Duwez, уточнялась и модифицировалась значительное количество раз

различными авторами [49-52]. Однако, в большинстве научных работ результаты исследования фазового состава данных систем противоречат друг другу, что обусловлено рядом причин.

Одной из причин является сложность определения границ равновесия различных фаз, которое труднодостижимо в области температур ниже 1200°С (область t→m перехода), поскольку диффузия катионов в данной области относительно мала [7, 53]. Наряду с этим, в области температур выше 2000 С исследование фазового состава кристаллов крайне проблематично, поэтому большинство исследований осуществлялись методом рентгеновского фазового анализа на быстро охлажденных образцах. Например, подобные методы использованы в работе [48]. Высокая скорость охлаждения, как авторами работы [51], показано может приводить К зарождению метастабильных состояний твердых растворов на основе ZrO₂.

На рис. 1.3 представлена часть фазовой диаграммы системы ZrO₂-Y₂O₃, полученной работы [50]. Анализ данной авторами диаграммы свидетельствует о том, что при низких температурах в области концентраций до 2 мол.% Y₂O₃ образуются кристаллы ZrO₂ с моноклинной структурой, в области концентраций от 2.5 до 6 мол.% Y₂O₃ – с тетрагональной структурой, получившие название кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония. Однофазная область на данной фазовой диаграмме в области концентраций Y₂O₃ выше 10 мол.% соответствует твердым растворам ZrO₂ с кубической кристаллической решеткой, которые называют кристаллами стабилизированного диоксида циркония (следует заметить, что на представленной фазовой диаграмме значение концентрации оксидастабилизатора выражено в $YO_{1.5}$).





Известно, что для тетрагональной фазы ZrO₂ характерны различные модификации, отличающиеся степенью тетрагональности, которая определяется отношением с/√2a [54]. Выделяют трансформируемую t, нетрансформируемые t' и t'' тетрагональные фазы.

Для траснформируемой тетрагональной фазы t характерно значение $c/\sqrt{2}a$, равное 1.014 – 1.015 [55-56]. Как видно из рис. 1.3, область трансформируемой тетрагональной фазы расположена в области высоких температур (выше 500° C) над узкой двухфазной областью М+T, обозначенной штрихом [4]. В соответствие с фазовой диаграммой при снижении температур в соответствующей области концентраций оксидастабилизатора она трансформируется в моноклинную.

При увеличении концентрации Y_2O_3 образуется нетрансформируемая t'-фаза, характеризующаяся бо́льшим содержанием Y_2O_3 по сравнению с трансформируемой. Значение отношения с/ $\sqrt{2}$ а для нетрансформируемой t'

тетрагональной фазы близко к 1 (~1.004) [55-56]. На фазовой диаграмме нетрансформируемой t'-фазе соответствует двухфазная область твердых растворов T+F.

Авторами работы [57] установлено, что нетрансформируемая t' фаза, обнаруженная в кристаллах состава ZrO_2 -8 мол.% Y_2O_3 , полученных гарнисажным методом, после отжига при T=1600 °C распадается на две: с низким содержанием оксида иттрия t- ZrO_2 (трансформируемая тетрагональная фаза) и с высоким содержанием оксида иттрия (кубическая фаза).

Характерной особенностью структуры кристаллов частично стабилизированного ZrO₂ является то, что переход из кубической фазы в тетрагональную в них сопровождается образованием доменов [52, 58]. Доменная структура в свою очередь испытывает двойникование, которое является следствием снятия упругих напряжений, образующихся в кристаллах в процессе роста [59].

Доменно-двойниковая структура твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$, авторами работ активно исследовалась с использованием метода электронной микроскопии [60-69]. В просвечивающей работе [61] установлено, что тетрагональная фаза t` в монокристаллах состава ZrO₂-3 мол.% Y₂O₃ представлена тремя типами доменов t₁, t₂, t₃ с различными ориентациями оси с, параллельной осям кубической исходной матрицы [100], [010], [001], соответственно. Обнаружено, что домены образуют упорядоченные колонии [62-68], ограниченные плоскостями {110}, которые являются плоскостями двойникования [61, 68].

Авторами работы [69] при исследовании монокристаллов ZrO₂-2.8–4 мол.% Y₂O₃, синтезированных с использованием технологии кристаллизации расплава в «холодном контейнере», методом просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что размеры двойников в них составляют порядка десятков нанометров, и двойники в данных структурах испытывают вторичное двойникование.

В работе [16] наличие тетрагональных доменов было обнаружено в монокристаллах ZrO_2 -6-8 мол.% Gd_2O_3 (Eu₂O₃) на основе анализа зарегистрированных экспериментально поляризованных спектров КРС, а также предположена модель расположения тетрагональных доменов A, B, C в данной структуре, представленная на рис. 1.4.



Рис. 1.4. Модель расположения тетрагональных доменов A, B, C, ориентированных по трем осям C₄ флюоритовой структуры. z – ось четвертого порядка, x, y – оси второго порядка, проходящие через боковые грани примитивной тетрагональной ячейки D¹⁵_{4h}. Угол α составляет 45°.

В области концентраций оксида-стабилизатора, близкой к переходу в кубическую фазу ZrO₂, может образовываться тетрагональная t^{''}-фаза. В соответствие с работой [51] кристаллические структуры кубической фазы и t^{''}-фазы практически идентичны, за исключением небольшого смещения ионов кислорода (в случае t^{''}-фазы). Значение отношения c/ $\sqrt{2}$ a для t^{''}-фазы составляет c/ $\sqrt{2}$ a=1.

В концентрационном интервале Y₂O₃ от 8 мол.% до 20 мол.% образуются кристаллы стабилизированного диоксида циркония, представляющие собой однофазные твердые растворы. Кристаллы

стабилизированного диоксида циркония, обладающие кубической структурой, более известны под названием фианиты, прозрачны и оптически однородны.

Авторами работы [6] установлено, что кубические кристаллы на основе ZrO₂, полученные методом направленной кристаллизации расплава в «холодном контейнере», являются устойчивыми при высоких температурах. Выявлено, что их отжиг в течении 45 дней при T=1200° С не приводит к изменению фазового состава.

В соответствии с результатами исследования, представленными авторами работ [49], [70-71], дальнейшее увеличение концентрации оксидастабилизатора, равное 40 мол.% Y₂O₃, в системе ZrO₂-Y₂O₃ приводит к образованию упорядоченных соединений, описывающихся химической формулой Zr₃Y₄O₁₂. Образование данных соединений является следствием фазовых превращений типа «порядок-беспорядок», в результате которых структура флюорита трансформируется в производную от нее структуру пирохлора с пространственной группой симметрии O_h⁷ – *Fd3m* [6] путем удаления кислорода из узла анионной подрешетки.

Фазовые диаграммы систем ZrO₂-Ln₂O₃, где Ln – элемент Периодической системы, принадлежащий к ряду лантаноидов, активно исследовались авторами работ [72]. Выявлено, что температуры фазовых превращений, а также особенности кристаллической структуры и фазового состава значительно зависят от природы и концентрации стабилизирующего оксида Ln₂O₃. Наряду с этим, по мнению авторов работы [73], на температуру фазовых превращений влияют непосредственный способ получения, чистота используемых реактивов, а также условия термообработки синтезированных образцов кристаллов.

Вопросы исследования локального окружения ионов стабилизирующих оксидов в твердых растворах на основе диоксида циркония, формирующейся с учетом рассмотренных выше особенностей их структуры и фазового состава, будут рассмотрены в параграфе 1.2.

1.2 Характеристика оптических центров ионов Eu³⁺ в твердых растворах на основе диоксида циркония

Метод оптической спектроскопии с использованием ионов Eu³⁺ в качестве спектроскопического зонда широко применяется для выявления особенностей локальной структуры кристаллических материалов [74-81]. Выбор ионов Eu³⁺ в качестве зонда при исследовании локальной кристаллической структуры обусловлен тем, что они обладают относительно простой энергетической структурой уровней частично заполненной 4f^N- оболочки, что значительно упрощает интерпретацию регистрируемых спектров люминесценции. Диаграмма с указанием ряда энергетических уровней, оптических переходов, соответствующих ультрафиолетовому и видимому диапазонам спектра, показаны на рис. 1.5.



Рис. 1.5. Диаграмма энергетической структуры уровней ионов Eu³⁺ [81]

Из рис. 1.5 видно, что нижняя часть диаграммы энергетической структуры уровней ионов Eu^{3+} представлена двумя мультиплетами 5D_J и 7F_J , каждый уровень которого в кристаллическом поле может расщепиться на 2J+1 штарковских подуровней. Переходы ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ ионов Eu^{3+} сопровождаются относительно интенсивной люминесценцией в видимой

спектральной области (преимущественно в желтой, оранжевой, красной областях), которые на рис. 1.5 обозначены стрелками.

Оптические переходы между уровнями энергии свободных РЗ-ионов могут осуществляться посредством электродипольного, магнитодипольного электроквадрупольного механизмов [82]. В зависимости от этого различают электрические дипольные (ЭД), магнитодипольные (МД) и электрические квадрупольные (ЭК) переходы, правила отбора для которых различны.

Как известно, вероятность излучательного перехода A(ab) между уровнями энергии a и b определяется силой осциллятора f_{ab} перехода, которая в свою очередь непосредственно связана с матричным элементом дипольного момента $|D_{ij}|^2$ посредством выражения:

$$f_{ij} = \frac{8\pi^2 m v_{ij}}{3h} \chi |D_{ij}|^2$$
(1.2) [83]

где D_{ij} – матричный элемент дипольного момента перехода, m – масса электрона, v_{ij} – частота перехода между уровнями a и b, χ – множитель, связанный с коэффициентом преломления n.

Таким образом, для того, чтобы излучательный переход наблюдался необходимо, чтобы величина матричного элемента перехода D_{ij} была отлична от нуля, что возможно только в случае оптических переходов между состояниями одной четности только для четного оператора дипольного момента \hat{D} . Поскольку оператор электрического дипольного момента является нечетным, то ЭД-переходы между состояниями одной четности согласно правилу Лапорта являются запрещенными. Данный запрет является следствием сферической симметрии свободного РЗ-иона, ядро которого является центром симметрии [84].

Таким образом, при возбуждении электронов 4f^N-конфигурации свободного РЗ-иона переходы между уровнями одной четности могут быть только или МД или ЭК.

При помещении РЗ-иона в кристаллическую матрицу его сферическая симметрия понижается до одной из точечных групп симметрий

кристаллического поля, что приводит к частичному снятию вырождения его энергетических уровней и их расщеплению, соответственно. Величина расщепления уровней энергии РЗ-иона в кристаллическом поле определяется его симметрией.

Для описания воздействия кристаллического поля на помещенный в него РЗ-ион часто пользуются моделью точечных зарядов, согласно которой данное воздействие является сугубо электростатическим. Согласно этой модели потенциал кристаллического поля, действующего на РЗ-ион, можно представить в виде разложения в ряд по сферическим гармоникам:

$$V_{CF} = \sum_{kq} A_{kq} \sum_{i} r_{i}^{k} Y_{kq}(\vartheta_{i}, \varphi_{i}), \qquad (1.3) [85]$$

где суммирование по і включает в себя все электроны рассматриваемого иона, A_{kq} – параметры кристаллического поля:

$$A_{kq} = -q_e \sum_i \frac{Z_i Y_{kq}(\vartheta_i, \varphi_i)}{R_i^{k+1}},$$
(1.4) [85]

где q_е –электронный заряд, Z_i – размер заряда в положении R_i,

$$A_{kq}\langle r^k \rangle = B_{kq}, \tag{1.5}$$

При этом центр симметрии РЗ-иона в кристаллической матрице уже не совпадает с его ядром, что позволяет разложить V_{CF} на две части – четную и нечетную. При наличии центра симметрии нечетная часть потенциала кристаллического поля, действующего на РЗ-тон, равна нулю и отлична от нуля при его отсутствии. Нечетная часть потенциала кристаллического поля приводит к смешиванию электронных состояний с различной четностью [84]. Вследствие этого, правило Лапорта нарушается, и в оптических спектрах становится возможным наблюдение наряду с разрешенными переходами переходов, которые были запрещены для свободного РЗ-иона.

Величина матричного элемента оператора электрического дипольного момента с учетом такого «примешивания» запишется в виде:

$$D_{ab} = \langle \psi_a | P | \psi_b \rangle = \sum_{\beta} \left\{ \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_\beta \rangle \langle \varphi_\beta | P | \varphi_b \rangle}{E_a - E_\beta} + \frac{\langle \varphi_a | P | \varphi_\beta \rangle \langle \varphi_\beta | V | \varphi_b \rangle}{E_b - E_\beta} \right\}, \quad (1.6)$$

[85]

где $\langle \psi_a | u | \psi_b \rangle$ – волновые функции начального и конечного состояния одной четности, φ_β – состояния с более высокой энергией с противоположной четностью.

матричный Как правило, элемент оператора электрического определяется дипольного момента только статическими нечетными кристаллического поля. Однако, параметрами смешивание состояний различной четности возможно И В результате электрон-фононного взаимодействия РЗ-иона с кристаллической решеткой, поскольку при данных колебаниях иона центр симметрии исчезает. В данном случае при расчете D_{ii} учитывается вклад динамической части потенциала кристаллического поля. В случае ионов Eu³⁺ их связь с кристаллической решеткой мала, поэтому этот вклад не учитывается [83].

Правила отбора для таких «вынужденных» электрических дипольных переходов РЗ-ионов в кристаллах были получены авторами работ [86, 87]. В общем случае правила отбора для различных видов переходов в кристаллическом поле записываются в виде:

$$\begin{cases} \Delta J \le 6, \Delta J = 2, 4, 6 (J \text{ или } J' = 0); \ \Delta L \le 6; \ \Delta S = 0 (\exists \mathcal{A}) \\ \Delta J = 0, \pm 1; \ \Delta L = 0; \ \Delta S = 0 (M \mathcal{A}) \\ \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \ \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2; \ \Delta S = 0 (\exists \mathcal{K}) \end{cases}$$
(1.7)

Правила отбора для переходов ${}^{5}D_{J} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ ионов Eu^{3+} позволяют определить характер их излучения (таблица 1.2) [83].

Терм	⁵ D ₀	⁵ D ₁	⁵ D ₂	⁵ D ₃
$^{7}F_{0}$	-	МД	ЭД	ЭД
${}^{7}F_{1}$	МД	ЭД » МД	МД, ЭД	ЭД
$^{7}F_{2}$	ЭД	МД » ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД
${}^{7}F_{3}$	-	ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД
$^{7}F_{4}$	ЭД	ЭД	ЭД	МД, ЭД
$^{7}F_{5}$	-	ЭД	ЭД	ЭД
${}^{7}F_{6}$	ЭД	ЭД	ЭД	ЭД

Таблица 1.2. Виды переходов ${}^{5}D_{J} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ ионов Eu ${}^{3+}$ [83]
Как отмечают авторы работы [83], наиболее простыми и удобными для выявления характерных оптических центров ионов Eu^{3+} в кристаллических матрицах являются переходы с уровней ${}^{5}D_{0}$ и ${}^{5}D_{1}$. Однако, как видно из таблицы 1.2, некоторые переходы с уровня ${}^{5}D_{0}$ являются запрещенными, к ним относятся ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5}$. В соответствие с этим, интенсивность линии, соответствующих данным переходам, по сравнению с линиями разрешенных переходов в спектре люминесценции относительно невелика [88].

Наряду с этим, для РЗ-ионов характерно наличие сверхчувствительных переходов, удовлетворяющих правилам отбора $|\Delta J| \le 2$ [89-91]. К их числу Eu^{3+} . переход $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{2}$ ионов Силы относится осцилляторов сверхчувствительных переходов значительным образом зависят OT кристаллического окружения. В то же время, силы осцилляторов для других оптических f-f переходов РЗ-ионов при изменении кристаллического окружения отличаются незначительно [92-94].

Выявлению особенностей локального кристаллического окружения ионов Eu^{3+} в твердых растворах ZrO_2 - R_2O_3 , где $R - Y^{3+}$, Eu^{3+} , а также ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 с тетрагональной и кубической структурами при использовании ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда посвящены работы [9, 12-13, 95-97].

Как отмечалось ранее, структура типа флюорита, характерная для кубических кристаллов ZrO_2 - R_2O_3 , где $R - Y^{3+}$, Eu^{3+} предполагает, что ионы катионов Zr^{4+} и R^{3+} в ней характеризуются координационным числом, равным 8. Присутствие вакансий по кислороду приводит к понижению координационного числа для отдельных катионов (поскольку замещается только часть ионов Zr^{4+}). В силу кристаллохимических особенностей кристаллов на основе ZrO_2 максимально возможное количество анионных вакансий, приходящееся на одну кубическую ячейку, не должно превышать

двух [98]. В соответствие с этим, значения координационных чисел катионов меньше, чем 6, в данной структуре не рассматриваются.

С учетом данных обстоятельств можно выделить несколько возможных вариантов кристаллического окружения катионов Zr^{4+} и R^{3+} , характерных для структуры ZrO_2 - R_2O_3 (рис. 1.6). Для неискаженной кубической структуры ZrO_2 характерны катионные позиции с отсутствием кислородных вакансий в ближайшем окружении, в которых катион занимает центр восьмивершинника, образованный ионами кислорода. Как видно из рис. 1.6, наличие одной вакансии по кислороду в кубической элементарной ячейке приводит к тому, что катион оказывается в семивершинной позиции, при наличии двух вакансий – в шестивернинной позиции, соответственно.



Рис. 1.6. Возможные варианты кристаллического окружения катионов Zr^{4+} и R^{3+} , характерные для структуры ZrO_2 - R_2O_3 .

Авторы работы [12] были одними из первых, кем были выполнены Eu^{3+} , эксперименты оптических центров ионов ПО выявлению кристаллическим различающихся локальным окружением, В поликристаллических образцах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, полученных методом соосаждения, и в монокристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, выращенных из расплава в солнечной печи Odeillo, с использованием методов селективной лазерной Спектры люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu^{3+} спектроскопии. регистрировались при T=77 К при резонансном возбуждении на данный уровень перестраиваемым лазером на красителе.

Анализ зарегистрированных спектров люминесценции, обусловленных переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,1,2}$, показал, что для кристаллов с относительно низкой концентрацией оксида-стабилизатора состава $ZrO_{0.96}Y_{0.04}O_{1.98}$:Eu³⁺

наблюдаются оптические центры ионов Eu^{3+} , которые представляют собой восьмивершинники (CN₈) с вакансией по кислороду во второй координационной сфере. Точечная симметрия данного оптического центра является низкой и соответствует C₁. Характерной особенностью спектров люминесценции для данного типа оптических центров ионов Eu^{3+} является относительно маленькое расщепление уровня ⁷F₁ и большое расщепление уровня ⁷F₂, равные 209 и 624 см⁻¹, соответственно.

Для кристаллических образцов $Zr_{1-x}Y_xO_{2-0.5x}$:Eu³⁺ с концентрацией стабилизирующей примеси x = 0.05, 0.25, 0.50, характеризующихся тетрагональной и кубической структурами соответственно, обнаружено, что ионы Eu³⁺ занимают преимущественно семикоординированную катионную позицию с одной кислородной вакансией в первой координационной сфере (CN₇). Авторы работы [12] отмечают, что локальная симметрия данного оптического центра может быть C_{3v} или C_{2v}. Спектр люминесценции кристаллов, для которых семивершинные позиции ионов Eu³⁺ являются преобладающими, характеризуется большим расщеплением уровня ⁷F₁ ~387 см⁻¹.

В кристаллов $Zr_{1-x}Y_{x}O_{2-0.5x}:Eu^{3+}$ спектрах люминесценции с относительно высокой концентрацией оксида-стабилизатора (x ≥ 0.50), идентифицирован оптический центр ионов Eu³⁺ (CN₆), который представляет собой шестивершинник с двумя кислородными вакансиями в первой координационной сфере. Данный тип оптических центров ионов Eu³⁺ характерен для структуры биксбиита кубических полуторных оксидов – Y₂O₃:Eu. Локальная симметрия данного типа центра может быть C_{3i} и C₂. Спектры люминесценции данного типа оптического центра ионов Eu³⁺ большим расщеплением уровня ${}^{7}F_{1}$ характеризуются И маленьким расщеплением уровня $^{7}F_{2}$, равными 248 и 518 см⁻¹, соответственно.

Наличие в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃ структурных элементов типа Y₂O₃ также обнаружено в работе [99] с использованием метода электронного рассеяния. Авторы [99] отмечают, что Y₂O₃-дефекты в ZrO₂-Y₂O₃ могут

образовывать микродомены, объем которых увеличивается с ростом концентрации Y₂O₃, начиная от 20 мол.%.

Таким образом, авторами работы [12] при исследовании спектральнолюминесцентных свойств ионов Eu³⁺ выявлена тенденция изменения локальной структуры поликристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, при вариации концентрации оксида-стабилизатора. Эта тенденция заключается в том, что при различной концентрации оксида-стабилизатора У2О3 могут появляться различные типы оптических центров ионов Eu³⁺. В области низких оксида-стабилизатора преимущественно концентраций наблюдаются Eu^{3+} , оптические центры ионов которые представляют собой восьмивершинники (CN₈). С ростом концентрации оксида-стабилизатора наряду с восьмивершинниками начинают проявляться линии в спектре, характерные для семивершинных позиций ионов Eu³⁺ (CN₇). Область высоких концентраций стабилизирующего оксида характеризуется наличием оптических центров, в которых ион Eu³⁺ занимает центр шестивершинника (CN₆). При этом следует заметить, что используемый авторами [12] способ запрещенный переход ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$ не обеспечивает возбуждения через возбуждения высокосимметричных центров с симметрией локального окружения, близкой к тетрагональной и кубической.

На рис. 1.7 представлены возможные типы оптических центров ионов Eu³⁺ в зависимости от расположения анионных вакансий в ближайших координационных сферах по отношению к иону Eu³⁺.



ионов Eu³⁺ в Рис. 1.7. Возможные типы оптических центров вакансий ближайших зависимости ОТ расположения анионных В координационных сферах по отношению к иону Eu³⁺: а) оптический центр Eu^{3+} CN_6 , занимает центр котором ИОН кислородного типа В шестивершинника с двумя вакансиями по кислороду в ближайшем окружении, б) оптический центр типа CN7, в котором ион Eu³⁺ занимает центр кислородного семивершинника с одной вакансией по кислороду в ближайшем окружении, в) оптический центр типа CN_8 , в котором ион Eu^{3+} занимает центр кислородного восивершинника с отсутствием вакансии по кислороду в первой координационной сфере, но с наличием ее во второй.

Об исследовании локальной структуры поликристаллических образцов кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ методами селективной лазерной спектроскопии, в том числе с использованием методов регистрации спектров

люминесценции при температуре жидкого гелия, сообщается в работе [9]. Авторами [9] также идентифицированы три типа оптических центров ионов Eu^{3+} в поликристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , которые ранее были обнаружены в работе [12]. Возбуждение люминесценции в данной работе осуществлялось на уровень ⁵ D_0 ионов Eu^{3+} .

На рис. 1.8 показаны спектры люминесценции поликристаллов состава ZrO_2 -19 мол.% Y_2O_3 -1 мол.% Eu_2O_3 , зарегистрированные при вариации длин волн возбуждения при T = 15 К. Спектральные линии, которые авторы работы [9] отнесли к различным типам центров ионов Eu^{3+} , на рис. 1.8 обозначены буквами A, B, C. Линии в спектре, обозначенные буквой A, соответствуют позициям ионов Eu^{3+} , находящихся в центре шестивершинника, В – восьмивершинника без вакансии в ближайшем окружении, но с наличием вакансии во второй координационной сфере, С – семивершинника с одной вакансией в первой координационной сфере.



Рис. 1.8. Спектры люминесценции поликристаллов состава ZrO_2 -19 мол.% Y_2O_3 -1 мол.% Eu_2O_3 , зарегистрированные при возбуждении на уровень 5D_0 ионов Eu^{3+} при T = 15 K.

Однако, в отличие от работы [12], авторами [9] выявлены ионы Eu³⁺, занимающие шестикоординированные позиции с двумя вакансиями по кислороду в ближайшем окружении, начиная с концентрации ZrO₂-19 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃.

В работе авторов [13] исследованы спектрально-люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} в твердых растворах на основе ZrO_2 с концентрацией стабилизирующего оксида $C_{R_2O_3} = 0.1, 1, 2, 4, 6, 8, 10$ мол.%, где $R - Y^{3+}$, Eu^{3+} , полученных различными методами, включая метод соосаждения гидроксидов, метод плавления с использованием светового нагрева и технологию получения кристаллов из «холодного контейнера». На рис. 1.9

представлены спектры люминесценции, соответствующие ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,1,2}$ переходам ионов Eu³⁺, для соответствующих составов кристаллов. Возбуждение люминесценции осуществлялось на уровень ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺.



Рис. 1.9. Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах: a) ZrO₂-0.1 мол.% Eu_2O_3 , полученных методом соосаждения, при T=300 K, вверху слева – спектры люминесценции плавленных образцов ZrO₂-2.5 мол.% Eu_2O_3 при T=77 K при селективном возбуждении, б) ZrO₂-7.9 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu_2O_3 при неселективном возбуждении.

Спектры люминесценции, приведенные на рис. 1.9 а), обозначенные авторами как T_1 , характеризуются узкими линиями порядка 3-5 см⁻¹ даже при T=300 К. При этом уровень ⁷F₁ представляет собой слабо разрешенный дублет Δv =15-20 см⁻¹ (при T=300 К), одна из полос которого при T=77 К расщепляется на две компоненты Δv =7-8 см⁻¹. В отличие от T₁-центра спектры люминесценции на рис. 1.6 б), обозначенные в [13] как T₂, характеризуются широкими перекрывающимися полосами и подобны спектрам РЗ-ионов в стеклообразных материалах [100].

Авторами работы [95] наряду с исследованием спектров люминесценции при селективном лазерном возбуждении было осуществлено исследование спектров поляризованной люминесценции. Также на основе 44

экспериментально полученных результатов осуществлен анализ характера расщепления уровней ионов Eu³⁺ в данных структурах с учетом правил отбора для соответствующих переходов между ними.

На основе рассмотрения модели из трех анизотропных центров, тетрагональные оси которых направлены вдоль трех осей C₄ кубической структуры, в работе [95] были рассчитаны степени поляризации для переходов между уровнями ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ при возбуждении люминесценции через переход ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$. Анализ полученных результатов показал, что спектры люминесценции типа T₁ принадлежат оптическим центрам ионов Eu³⁺ с тетрагональной локальной симметрией близкой к D_{2d}, которые образуются из-за смещения ионов кислорода вследствие перехода из кубической в тетрагональную фазу.

Установлено, неоднородное уширение линий спектре, ЧТО В наблюдающееся в спектрах люминесценции типа T_{2} , обусловлено многообразием образующихся оптических центров, которые формируются при различном распределении вакансий по кислороду В анионной подрешетке твердых растворов на основе ZrO₂.

Таким публикаций, образом, анализ научных посвященных исследованию спектрально-люминесцентных характеристик ионов Eu³⁺ в кристаллах на основе диоксида циркония свидетельствуют о том, что в работ большинстве В качестве объектов исследования выступали монокристаллы единичных составов или поликристаллические образцы со стабилизирующим оксидом Y₂O₃. Наряду с этим, монокристаллы твердых вариации ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 при растворов концентрации оксидастабилизатора Y₂O₃ в широком диапазоне значений, полученных одним методом, с использованием методов оптической спектроскопии детально исследованы не были.

При этом в большинстве рассмотренных работ, возбуждение люминесценции преимущественно осуществлялось резонансно на уровень ⁵D₀. Как отмечалось ранее, такой способ возбуждения в силу того, что

45

переход ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$ является запрещенным, ограничивает возбуждение высокосимметричных оптических центров ионов Eu³⁺ [13].

Интерес представляет также изучение локальной структуры кристаллов на основе ZrO_2 , в которых в качестве стабилизирующего оксида используется Gd_2O_3 . В соответствие с тем, что ион Gd^{3+} соответствует середине лантаноидного ряда и условно делит ионы с относительно большим и маленьким ионными радиусами, то представляется интересным выяснить, какой будет локальная кристаллическая структура твердых растворов на основе диоксида циркония при использовании в качестве оксидастабилизатора Gd_2O_3 . Работ, посвященных исследованию локального окружения катиона при вариации концентрации оксида-стабилизатора Gd_2O_3 в твердых растворах на основе диоксида циркония, в доступной нам научной литературе обнаружено не было.

1.3 Ионная проводимость твердых растворов на основе диоксида циркония

Кристаллы на основе ZrO₂ являются диэлектриками с достаточно широкой запрещенной зоной. Для кристаллов ЧСЦ величина запрещенной зоны составляет около 5.2 эВ [101]. В стабилизированном диоксиде циркония зазор между зонами валентности и проводимости, оцененный с использованием оптических методов, приблизительно равен 5,2-5,8 эВ [102-104].

Однако с повышением температуры кристаллы на основе ZrO₂ начинают проявлять свойства, характерные для электропроводящего материала. Установлено, что электронная проводимость кристаллических материалов на основе ZrO₂ в широком диапазоне изменения парциального давления от 100 – 200 атм. до 10⁻²⁵ – 10⁻²⁰ атм. – интервале активности для практического применения, характеризуется кислорода, важного сравнительно низкими значениями [105, 106]. В соответствии с этим возникающая при повышенных температурах проводимость кристаллических материалов на основе ZrO₂ носит преимущественно ионный характер.

Наличие ионной проводимости при отсутствии электронной является условием для твердых электролитов, применяющихся основным В твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). В соответствие с этим, еще в конце 1930-х гг. прошлого столетия авторами работы [107, 108] одними из первых было предложено использовать системы ZrO₂-Y₂O₃ для изготовления на их основе ТОТЭ. В настоящее время кристаллические материалы на основе диоксида циркония с различными стабилизирующими оксидами $(Y_2O_3, Sc_2O_3, Gd_2O_3, Ce_2O_3$ и др.) наряду с ТОТЭ активно применяются в качестве основных комплектующих В других электрохимических устройствах: датчиках кислорода в различных средах, кислородных насосах и т.д.

В общем случае ионная проводимость σ кристаллических материалов зависит от числа дефектов, имеющихся в структуре, а также их заряда и подвижности в соответствие с формулой:

$$\sigma = \sum_{i} N_{i} q_{i} u_{i}, \qquad (1.8) [109]$$

где N_j – число дефектов j-го сорта, q_j – абсолютная величина заряда дефектов j-го сорта, u_j – подвижность дефектов j-го сорта.

Ионная проводимость в кристаллических материалах на основе ZrO₂ обеспечивается присутствием вакансий по кислороду в их кристаллической структуре и осуществляется по прыжковому механизму. Ион кислорода, находясь в положении равновесия в узле анионной кристаллической подрешетки, колеблется около своего положения с частотой, равной дебаевской частоте кристалла. Взаимодействуя с электрически заряженной вакансией, он получает энергию, необходимую ему для преодоления барьера для выхода из анионного узла кристаллической подрешетки – потенциальной ямы. Наличие большого количества подобных перескоков приводит к диффузии ионов кислорода по объему образца. Вероятность данного процесса определяется выражением:

$$W = v \exp(\frac{-G_m}{kT}), \qquad (1.9) [110]$$

где ν – частота колебания (~ дебаевская частота), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура в К, G_m – свободная энергия миграции.

Свободная энергия миграции G_m в уравнении (1.9) соответствует высоте барьера между двумя эквивалентными потенциальными ямами и может быть представлена в виде:

$$\Delta G_{\rm m} = \Delta H_{\rm m} - \Delta S_{\rm m} T, \qquad (1.10) [109]$$

где ΔH_m и ΔS_m – энтальпия и энтропия миграции, соответственно.

В соответствии с уравнениями (1.9)–(1.10) осуществление процессов переноса ионов кислорода в кристаллических структурах с ионным типом проводимости возможно только при термическом воздействии, когда посредством теплового движения кислородная вакансия получает энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера между узлами анионной подрешетки и обмена местами с ионом кислорода.

Температурная зависимость ионной проводимости σ(T) для легированных оксидных проводящих материалов подчиняется уравнению проводимости Аррениуса, согласно которому ионная проводимость преимущественно определяется двумя величинами – предэкспоненциальной постоянной A и энергией активации E_a:

$$\sigma T = A e^{-\frac{E_a}{kT}},$$
 (1.11) [111]

где А – предэкспоненциальная постоянная, E_a – энергия активации, Т – абсолютная температура в К.

В области, где концентрация носителей заряда не зависит от температуры, предэкспоненциальная постоянная определяется выражением:

$$A = C\gamma(Z^2 e^2/k)a_0^2 v_0 \exp(\Delta S_m/k), \qquad (1.12)$$

где С – концентрация носителей заряда, γ – фактор, учитывающий геометрические размеры образца, Ze – заряд носителей, a₀ – расстояние прыжка, v₀ – частота колебаний (~ дебаевская частота), ΔS_m – энтропия миграции.

Энергия активации в уравнении (1.11) определяется величиной энтальпии миграции ΔH_m .

Однако, как показано авторами ряда работ [111-115], величины энергии активации кристаллических материалов на основе ZrO₂ в низкотемпературной и высокотемпературной областях могут отличаться, что обусловлено различием механизмов ионной проводимости в данных температурных интервалах.

Так, авторами работы [116] с использованием методов импедансной спектроскопии исследована ионная проводимость поликристаллов ZrO₂-Y₂O₃, в которых концентрация оксида-стабилизатора варьировалась от 4 до 16 мол.% Y₂O₃, при изменении температуры в интервале 300 – 910°C. Полученные температурные зависимости ионной проводимости (а) и энергии активации (б) представлены на рис. 1.10.



Рис. 1.10. Температурные зависимости ионной проводимости в «объеме» кристаллов образцов ZrO_2 с содержанием 10 (1), 8 (2), 4 (3) мол.% Y_2O_3 (а), энергии активации поликристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 с содержанием 3, 4, 6, 8, 10, 12 мол.% Y_2O_3 (б).

Как видно из рис. 1.10 а) температурная зависимость ионной проводимости, построенная в аррениусовских координатах, не соответствует линейной. При этом для значений энергии активации можно выделить две области: область низких температур 200-300 °C, в которой энергия активации характеризуется относительно большими значениями; и область высоких температур 500-700 °C, в которой значения энергии активации начинают резко уменьшаться (рис. 1.10 б). При этом значения ионной проводимости и энергии активации, полученные для поликристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 , существенно зависят от концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 . Рассмотрим подробнее причины наблюдаемых эффектов.

Исследования характера поведения ионной проводимости в кристаллических материалах на основе ZrO₂ в зависимости от содержания оксида-стабилизатора осуществлялись в работах авторов [117-122], которыми было показано, что фазовый состав существенно влияет на

формирование количества кислородных вакансий и подвижность ионов кислорода в данных материалах.

В соответствии с результатами, полученными в работе [121] при исследовании поликристаллов ZrO₂-Y₂O₃ методом импедансной спектроскопии, моноклинная фаза, наблюдающаяся в данных системах при низких значениях концентрации оксида-стабилизатора (< 4 вес.% Y₂O₃), является низкопроводящей.

Как установлено авторами работ [123-126], с увеличением концентрации оксида-стабилизатора в поликристаллах ZrO₂-Y₂O₃ до 8-9 мол.% Y₂O₃ значения ионной проводимости возрастают (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Зависимость проводимости поликристаллов ZrO₂-Y₂O₃ от концентрации оксида-стабилизатора [47].

При дальнейшем увеличении концентрации оксида-стабилизатора выше 10 мол.% Y_2O_3 для кристаллических материалов на основе ZrO_2 происходит резкое снижение значений проводимости для данных материалов (рис. 1.11). При этом значения энергии активации, полученные для поликристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 , соответственно увеличиваются, как показано на рис. 1.12.



Рис. 1.12. Энергия активации поликристаллов ZrO₂-Y₂O₃ с различными значениями концентрации оксида-стабилизатора. Значения энергии активации определялись в интервале температур при T=950-1050° C [127].

Авторы работы [10] при исследовании ионной проводимости поликристаллических образцов ZrO₂ со стабилизирующими оксидами Sc₂O₃ и Yb₂O₃ (с концентрацией от 6 до 12 мол.% и от 0 до 2 мол.% соответственно) также наблюдали снижение ионной проводимости, которое, по их мнению, обусловлено наличием в них низкопроводящей трансформируемой тетрагональной фазы t.

Несмотря на то, что механизмы, приводящие к снижению проводимости в данной концентрационной области оксида-стабилизатора, активно обсуждаются в научной литературе, многие вопросы, связанные с этим, остаются открытыми в настоящее время.

Среди причин снижения проводимости рассматривают взаимодействие вакансий и ионов стабилизирующей примеси, приводящее к образованию ассоциатов, поскольку, как отмечают авторы работ [114, 127-129], создаваемые ионом стабилизирующей примеси электростатическое и упругое захватывать кислородные вакансии. Как правило, для поля могут кристаллических структур ZrO₂-Y₂O₃ рассматривают два типа образующихся ассоциатов: Y_{Zr}V и 2Y_{Zr}V. Однако, по мнению авторов [114, 130], наличие электрически заряженных ассоциатов типа Y_{Zr}V является наиболее вероятным для данных структур.

В соответствие с этим предположением энергия активации в области низких температур наряду с энергией миграции ΔH_m включает в себя энергию образования данных ассоциатов – энтальпию ассоциации ΔH_a:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{a}} = \Delta \mathbf{H}_{\mathbf{m}} + \Delta \mathbf{H}_{\mathbf{a}}, \tag{1.13}$$

В области высоких температур вклад энтальпии ассоциации в общую энергию активации мал, поскольку образованные пары Y_{Zr}V при высоких температурах распадаются и подвижность ионов кислорода увеличивается [131].

Согласно работе [132] равновесие системы: «свободная вакансия + свободный катион → связанная пара вакансия-катион», в кристаллической структуре типа флюорита может быть описана следующей формулой:

$$K = \frac{n_P N_0}{n_D n_V} = \exp(\frac{G_a}{kT}), \qquad (1.14) [132]$$

где К – константа равновесия, n_P , n_D , n_V – объемные концентрации пар вакансия-катион, свободных катионов, свободных вакансий, соответственно, N_0 – общая концентрация вакансий, содержащееся в кристаллической структуре, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура в K, G_a – свободная энергия образования ассоциатов.

Свободная энергия образования ассоциатов G_a в свою очередь может также быть выражена через энтальпию и энтропию ассоциации посредством выражения:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - \Delta S_a T, \tag{1.15}$$

где ΔH_a и ΔS_a – энтальпия и энтропия ассоциации.

Наряду с этим, авторы работ [115, 133] считают, что существенную роль на ионную проводимость кристаллических материалов на основе ZrO₂ оказывает положение кислородной вакансии в анионной подрешетке кристалла по отношению к ионам циркония и стабилизирующего оксида.

Так, в работе [133] с использованием методов функционала электронной плотности, выполнен расчет для систем ZrO₂-MgO, анализ результатов которого показал, что при перемещении кислородной вакансии в

положении вблизи иона магния полная энергия кристалла увеличивается. Таким образом, по мнению авторов работы [133], вакансии, расположенные вблизи ионов магния, не являются активными. Активными являются те вакансии, которые расположены вблизи ионов циркония, поскольку именно они могут обеспечить сквозную проводимость.

В соответствие с [133], образование активной вакансии осуществляется при перемещении кислорода из ближайшего окружения циркония в окружение примесного иона. Данный процесс схематически показан на рис. 1.13. В указанной работе для системы ZrO_2 -MgO предложена модель, согласно которой энергия активации представляет собой сумму энергии образования активной вакансии E_a (процесс 1 на рис. 1.13) и энергии, равной величине потенциального барьера, который преодолевает ион кислорода при перескоке в образовавшуюся вакансию E_m (процесс 2 на рис. 1.13). Суммарная энергия активации этих процессов, рассчитанная для системы ZrO₂-MgO, составила 1-1.5 эВ.



Рис. 1.13. Схема формирования активной вакансии по кислороду (процесс 1) и перескока атома кислорода между активными вакансиями (процесс 2).

Результаты, полученные в работе [133], соответствуют результатам, представленным авторами [115] для системы ZrO₂-Y₂O₃. В [115] с использованием квантово-механического подхода осуществлено моделирование электронной структуры примесного иона и энергии

активации диффузии ионов кислорода в кубической ячейке $Zr_7YO_{1.5}$ с анионной вакансией. Согласно расчету, выполненному авторами, полная энергия системы ZrO_2 - Y_2O_3 уменьшается при перемещении вакансии вблизи иона иттрия. Зависимость полной энергии системы $Zr_7YO_{1.5}$ от смещения и ионов кислорода представлена на рис. 1.14.



Рис. 1.14. Зависимость полной энергии системы $Zr_7YO_{1.5}$ от смещения и ионов кислорода. За нуль смещения принято межузельное положение иона кислорода на ближайшем расстоянии от Y^{3+} , равном $\sqrt{2a/4}$.

Механизм ионной проводимости в системе ZrO_2 - Y_2O_3 , предложенный авторами работы [115], представлен схематически на рис. 1.15. Как видно из рис. 1.15, он также включает в себя два процесса: образование активной вакансии вблизи иона циркония и миграцию иона кислорода. При этом авторы [115] отмечают, что доля свободных вакансий в зависимости от количества ионов стабилизирующего оксида – вакансионных ловушек в системе ZrO_2 - Y_2O_3 может быть представлена в виде:

$$\binom{c_v}{c_0} = \{(1 + 4Kc_t)^{0.5} - 1\}(2Kc_t)^{-1},$$
 (1.16)

где ^{C_v}/_{C₀} – доля свободных вакансий, К – константа равновесия, c_t – концентрация вакансионных ловушек (концентрация ионов стабилизирующего оксида).



Рис. 1.15. Схема процессов образования активной вакансии и перемещения иона кислорода в системе ZrO₂-Y₂O₃.

Энергия активации процессов, описанных выше, при высоких температурах может быть выражена как: $E_a \approx E$, где E – энтальпия миграции, а при низких как: $E_a \approx E + \chi/2$, где χ – энтальпия захвата [115].

Расчетными методами авторами работы [134] показано, что при увеличении концентрации оксида-стабилизатора в системах ZrO₂-Y₂O₃ возрастает количество глубоких ловушек. В качестве таких ловушек авторы [134] рассматривают анионные позиции, имеющие в ближайшем окружении большое количество ионов легирующей примеси. Их наличие приводит к «обездвиживанию» кислородных вакансий. Также авторы отмечают, что при высоких концентрациях оксида-стабилизатора возможно образование микродоменов, состоящих из точечных дефектов, ранее наблюдающихся для систем ZrO₂-CaO. Однако, по их мнению, образование таких дефектов не может объяснить наблюдаемый эффект снижения проводимости. Данный вывод они делают на основании выполненных ими расчетов, согласно

которым концентрация точечных дефектов и ионная проводимость остаются постоянными [134].

В то же время существуют работы, где в качестве основной причины снижения проводимости кристаллических материалов на основе ZrO₂ при высоких значениях концентрации оксида-стабилизатора рассматривается вакансионное взаимодействие [43, 135-136].

Так, авторами работ [43, 135] методами электронного рассеяния выявлены три типа дефектов кристаллической структуры, характерные для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, где $0.100 \le x \le 0.241$. На рис. 1.16 a), б) характерные дефектов, формирующиеся представлены типы В кристаллической структуре ZrO₂-Y₂O₃ с участием вакансий по кислороду. В работе [43, 135] установлено, что в области концентраций до 10 мол.% Y₂O₃ преобладают изолированные вакансии со смещенными по направлению к ним катионами и анионами, как показано на рис. 1.16 а). В области значений выше 10 мол.% Y₂O₃ изолированные вакансии в данной структуре могут образовывать ассоциаты, включающие в себя две вакансии по кислороду, разделенные катионом (рис. 1.16 б). Как видно из рис. 1.16 б), анионы и катионы, расположенные в ближайшем кристаллическом окружении, также испытывают смещение по отношению к ним. При дальнейшем увеличении оксида-стабилизатора Y_2O_3 концентрации данные ассоциаты могут агрегировать с образованием в рассматриваемой кристаллической структуре включений со структурным типом пирохлора – Zr₃Y₄O₁₂, размеры которых также увеличиваются с увеличением концентрации У2О3 и для 25 мол.% У2О3 составляют порядка 15 А в диаметре. Авторы работы [43] утверждают, что увеличении размеров агрегированных областей при подвижность изолированных вакансий снижается, что, соответственно, приведет к уменьшению ионной проводимости данных материалов.



Рис. 1.16. Типы дефектов, образующихся в структуре кристаллов ZrO₂-Y₂O₃.

Авторами [9] сделано предположение о характере поведения ионной проводимости кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида иттрия. Они выделяют две области, которые характеризуются двумя различными механизмами. Первая область соответствует интервалу значений концентрации от 10 до 20 мол.% Y_2O_3 . В данной области, по их мнению, снижение проводимости происходит за счет взаимодействия вакансия – ион стабилизирующей примеси.

Вторая область в интервале выше 20 мол.% Y₂O₃ характеризуется увеличением энергии активации и уменьшением проводимости из-за вакансионного взаимодействия. При этом речь идет о взаимодействии анионных вакансий, расположенных в диагональных позициях на грани кубической кристаллической решетки. Авторы работы [137] отмечают, что механизмы, приводящие к снижению ионной проводимости для кристаллических материалов на основе ZrO₂, в которых в качестве оксида-стабилизатора выступают различные оксиды (CaO, ThO₂+YO_{1.5}, CeO₂+YO_{1.5} и др.), могут отличаться.

Зависимость ионной проводимости кристаллических материалов от вида оксида-стабилизатора исследована в [112, 51, 136, 138]. Обнаружено, что в системах ZrO₂-Ln₂O₃ наблюдается тенденция уменьшения значений проводимости по мере увеличения ионного радиуса вводимого РЗ-иона [112]. При этом увеличение ионного радиуса ионов стабилизирующей примеси в данных материалах приводит к росту значений энергии миграции и к снижению значений энергии ассоциации, соответственно (рис. 1.17).



Рис. 1.17. Графики зависимости проводимости, энергии образования ассоциатов, энергии миграции кристаллических материалов на основе ZrO_2 от ионного радиуса легирующей примеси (Sc³⁺, Yb³⁺, Y³⁺, Dy³⁺, Gd³⁺, Er³⁺, Eu³⁺).

Следует отметить, что в большинстве рассмотренных выше экспериментальных работ изучение транспортных свойств систем ZrO₂-R₂O₃ осуществлялось на поликристаллических образцах, для которых

существенное влияние на значения ионной проводимости оказывает сопротивление границ зерен.

В работе [106] для поликристаллов на основе ZrO₂ с различными стабилизирующими оксидами были получены значения общей ионной проводимости и проводимости объема зерен для значений температур от 770 до 1070 К, представленные в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Значения общей ионной проводимости и проводимости объема зерен для поликристаллов на основе ZrO₂, полученные при T=770-1070 К

Химический состав	E _a ,	σ, См/см							
	эΒ	общая				объема зерен			
		770	870	970	107	770	870	970	107
		К	К	К	0К	К	Κ	Κ	0K
$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$	1.1	2.6	3.1	1.5	5.6	4.3	5.1	2.5	9.3
	7	10-4	10-3	10-2	10-2	10-4	10-3	10-2	10-2
(ZrO ₂) _{0.90} (Y ₂ O ₃) _{0.07} (F	1.1	4.6	5.2	2.5	9.0	5.6	6.4 [.]	3.0	1.1.
e ₂ O ₃) _{0.03}	5	10-5	10-4	10-3	10-3	10-5	10-4	10-3	10-2
$(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.14}(C$	1.0	3.3.	3.2	1.3.	4.5	4.2	4.1	1.7	5.8 [.]
$e_2O_3)_{0.06}$	7	10-4	10-3	10-2	10-2	10-4	10-3	10-2	10-2
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.07}($	1.1	2.8	3.4	1.7	6.2	3.2	3.9	2.0	7.1
$Fe_2O_3)_{0.03}$	8	10-4	10-3	10-2	10-2	10-4	10-3	10-2	10-2
$(ZrO_2)_{0.80}(Sc_2O_3)_{0.14}($	1.1	7.0	8.2	4.0	1.4	9.0	1.1	5.1	1.9 [.]
$Ce_2O_3)_{0.06}$	6	10-4	10-3	10-2	10-1	10-4	10-2	10-2	10-1

Как видно из табл. 1.3, значения общей проводимости значительно ниже значений объемной проводимости зерен при различных значениях температур, и как показали расчеты [106], отношение $\sigma_{oбщ}/\sigma_{o6}$ может составлять до 60%. Данный факт обусловлен потерями проводимости на границах зерен.

Наряду с этим, авторами [139] установлено, что для поликристаллов ZrO₂-Y₂O₃ в свою очередь проводимость границ зерен зависит от размера зерен. Установлено, что проводимость уменьшается с ростом размера зерна, значения которых изменяются в интервале от 90 до 800 нм.

[140] свойства Авторами работы исследованы электрические монокристаллов составов ZrO_2 - Gd_2O_3 ($C_{Gd2O3} = 10, 12.5, 15 \text{ mol.}\%$). На рис. 1.18 б) (a, представлены температурные зависимости удельной проводимости, построенные в аррениусовских координатах (а), зависимости энергии активации от концентрации оксида-стабилизатора Gd₂O₃ (б).



Рис. 1.18. а) Температурные зависимости проводимости для ZrO₂-Gd₂O₃, б) зависимости энергии активации от концентрации оксидастабилизатора Gd₂O₃.

Из рис. 1.18 видно, что энергия активации с увеличением концентрации оксида-стабилизатора Gd₂O₃ увеличивается, и, следовательно, проводимость уменьшается. Данный факт авторы работы [140] связывают с образованием ассоциатов из вакансий. При этом авторы отмечают, что значения проводимости, полученные для монокристаллов, несколько превышают аналогичные значения, полученные ранее для поликристаллических образцов в [141].

Таким образом, основываясь на выполненном нами анализе научной литературы, следует отметить, что в большей степени изучены транспортные свойства кристаллов и поликристаллов диоксида циркония, для которых в качестве стабилизирующего оксида выступает оксид иттрия, и поликристаллических образцов, для которых стабилизирующим оксидом является оксид гадолиния. Однако, характеризуя поликристаллические образцы, следует отметить, что изучение механизмов проводимости для них сопряжены со значительными трудностями, связанными с наличием границ зерен, пористости и т.д. [106, 139-144].

В настоящее время исследование характера проводимости монокристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидом гадолиния, выполнено только на единичных составах [140]. Также, анализ научных публикаций свидетельствует о том, что отсутствуют работы, в которых были бы проведены исследования, ориентированные на выявление взаимосвязи между локальной кристаллической структурой и ионной проводимостью для монокристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ стабилизирующих при изменении оксидов В широком интервале концентраций.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методы синтеза кристаллов стабилизированного и частично стабилизированного диоксида циркония

Кристаллы ZrO₂ со стабилизирующими оксидами Y_2O_3 (Gd₂O₃), активированные ионами Eu³⁺, исследуемые в настоящей работе, были получены методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого индукционного нагрева в «холодном» контейнере в лаборатории «Фианит» Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН под руководством Ломоновой Е.Е.

Данная технология синтеза кристаллов на основе ZrO₂ была разработана в конце 1960-х гг. в ФИАН СССР [1-7, 145-146]. Важной особенностью данной технологии является то, что расплав на охлаждаемых секциях контейнера образует поликристаллическую оболочку – гарниссажный слой и в процессе кристаллизации соприкасается только с ним. Это обеспечивает высокую степень чистоты получаемых кристаллов, которая определяется только чистотой исходных компонентов шихты.

Схема установки, предназначенной для выращивания кристаллов на основе ZrO₂ из «холодного» контейнера, представлена на рис. 2.1. Она состоит из высокочастотного генератора 6, контейнера, охлаждаемого водой, 3, дозатора 9, индуктора 4, выпрямителя 5, согласующего устройства 7, блока управления 8.



Рис. 2.1. Схематическое представление процесса прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере [147]: 1 – расплав, 2 – поликристаллическая оболочка, 3 – водоохлаждаемый контейнер, 4 – индуктор высокочастотного генератора, 5 – выпрямитель, 6 – генератор, 7 – согласующее устройство, 8 – электронный блок управления, 9 – дозатор.

Процесс получения кристаллов на основе диоксида циркония состоит из нескольких этапов. Изначально в контейнер 3, который состоит из электрически изолированных друг от друга секций, разделенных небольшими зазорами, через дозатор 9 загружается шихта. Шихта включает в себя высокочистые порошки ZrO₂, Y₂O₃ (Gd₂O₃), Eu₂O₃.

Поскольку диэлектрический материал шихты невозможно расплавить путем высокочастотного нагрева при комнатной температуре, применяется стартовый нагрев. В шихту погружается электропроводный материал – металлический иттрий, который, поглощая энергию высокочастотного поля 6, разогревается и окисляется воздухом, а выделенное тепло нагревает Шихта окружающую шихту. начинает его плавится В пределах гарниссажного слоя 2. Для достижения необходимого объема расплава добавляют новые порции шихты. Когда шихта полностью расплавлена и объем расплава 1 доведен до заданного, расплав выдерживается некоторое время при неизменном уровне подводимой генератором мощности для того, чтобы установилось равновесное состояние. В процессе медленного

опускания контейнера относительно индуктора с заданной скоростью, нижняя часть расплава выводится из зоны действия электромагнитного ВЧполя, и происходит направленная кристаллизация.

Рост исследуемых в настоящей работе кристаллов ZrO_2 со стабилизирующими оксидами Y_2O_3 (Gd₂O₃), активированных ионами Eu³⁺ осуществлялся на установке «Кристалл-407» (частота 5.28 МГц, мощность 60 кВт) в холодном тигле диаметром 130 мм со скоростью роста 10 мм/час. Рабочей атмосферой являлся воздух.

Фотографии полученных кристаллов частично стабилизированного и стабилизированного диоксида циркония, легированных ионами европия Eu^{3+} , в качестве стабилизирующих оксидов для которых выступают оксид иттрия Y_2O_3 и оксид гадолиния Gd_2O_3 соответственно, представлены на рис 2.2 (а, б).



a)



б)

Рис. 2.2. Фотографии кристаллов частично стабилизированного и стабилизированного диоксида циркония, легированные ионами европия Eu^{3+} , в качестве стабилизирующих оксидов для которых выступают оксид иттрия Y_2O_3 (а) и оксид гадолиния Gd_2O_3 (б), соответственно.

Составы концентрационных серий кристаллов и соответствующие им обозначения, которые будут использоваться в тексте диссертационной работы, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав исследованных в настоящей работе кристаллов и соответствующие им обозначения

N⁰	Состав исследованных кристаллов	Обозначение
серии	Состав неследованных кристаллов	кристалла
1	97.2мол.%ZrO ₂ -2.7мол.%Y ₂ O ₃ 0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -2.7YSZ
	96.3мол.%ZrO ₂ -3.6мол.%Y ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -3.6YSZ
	91.9мол.%ZrO ₂ -8мол.%Y ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -8.0YSZ
	87.9мол.%ZrO ₂ -12мол.%Y ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -12.0YSZ
	85.9мол.%ZrO ₂ -14мол.%Y ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -14.0YSZ
	83.9мол.%ZrO ₂ -16мол.%Y ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -16.0YSZ
	79.9мол.%ZrO ₂ -20мол.%Y ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -20.0YSZ

	69.9мол.%ZrO ₂ -30мол.%Y ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -30.0YSZ
	61.5мол.%ZrO ₂ -38мол.%Y ₂ O ₃ -0.5мол.%Eu ₂ O ₃	0.5Eu ₂ O ₃ -38.0YSZ
2	97.2мол.%ZrO ₂ -2.7мол.%Gd ₂ O ₃ 0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -2.7GdSZ
	96.3мол.%ZrO ₂ -3.6мол.%Gd ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -3.6GdSZ
	91.9мол.%ZrO ₂ -8мол.%Gd ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -8.0GdSZ
	87.9мол.%ZrO ₂ -12мол.%Gd ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -12.0GdSZ
	85.9мол.%ZrO ₂ -14мол.%Gd ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -14.0GdSZ
	83.9мол.%ZrO ₂ -16мол.%Gd ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -16.0GdSZ
	79.9мол.%ZrO ₂ -20мол.%Gd ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -20.0GdSZ
	66.9мол.%ZrO ₂ -33мол.%Gd ₂ O ₃ -0.1мол.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -33.0GdSZ

2.2 Методы исследования структуры и фазового состава кристаллов стабилизированного и частично стабилизированного диоксида циркония

Метод просвечивающей микроскопии

В настоящей работе эксперименты по исследованию структуры ZrO_2 co стабилизирующими Y_2O_3 $(Gd_2O_3),$ кристаллов оксидами ионами Eu^{3+} . активированных выполнены С использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС».

Подготовка образцов для исследований методом ПЭМ осуществлялась следующим образом. Изначально из кристаллов ЧСЦ и стабилизированного диоксида циркония вырезались пластины толщиной 200 мкм, ориентированные по плоскости (100). С использованием ультразвуковой резки, из пластин вырезали диск диаметром 3 мм, в центре которого формировали лунку. Утонение образца на последней стадии осуществлялось с помощью ионного травления. Контроль толщины исследуемых образцов кристаллов в процессе подготовки осуществлялся с использованием оптического микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss).

Для контроля элементного состава образцов кристаллов ЧСЦ и стабилизированного диоксида циркония использовали приставку INCAx-sight Energy.

Получение дифракционных картин и ПЭМ-изображений исследуемых кристаллов ЧСЦ и кристаллов стабилизированного диоксида циркония с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 осуществлялось при значении ускоряющего напряжения 200 кВ.

Метод рентгеновской дифрактометрии

В настоящей работе фазовый анализ кристаллов ЧСЦ и кристаллов стабилизированного диоксида циркония проводился методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 при использовании CuK_α- и CuK_β-

излучения В Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», а также на дифрактометре Empyrean PANalytical в монохроматизированном излучении медного анода (СиК_α-излучение, λ =1.5406 Å) с программируемой щелью расходимости на первичном пучке (МГУ им. Н.П. Огарева). Регистрация дифрагированного излучения осуществлялась двухкоординатным детектором PIXcel 3D в режиме линейного сканирующего детектора. Режим сканирования выбирался таким, чтобы интенсивность сильных дифракционных линий составляла не менее 50000 импульсов. Обработка полученных экспериментальных данных осуществлялась с использованием базы данных JSPDS PDF-2 1911.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света

Анализ фазового состава кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 -Eu₂O₃ с различной концентрацией оксидов-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 , осуществлялся методом комбинационного рассеяния света. Проведение эксперимента по КРС осуществлялось в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского с помощью C3M комплекса рамановской спектроскопии INTEGRA Spectra. Регистрация спектров КРС проводилось при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{воз6}$ =633 нм при T=300 K.

Погрешность измерения спектров КРС с помощью указанного выше оборудования не превышала 10 %.

Для регистрации спектров КРС использовалось излучение с $\lambda_{возб}=633$ нм, поскольку при таком возбуждении регистрация спектров КРС не сопровождается люминесценцией ионов Eu³⁺.

2.3 Характеристика методов оптической спектроскопии для исследования спектрально-люминесцентных свойств ионов Eu³⁺ в кристаллах на основе диоксида циркония

Для проведения спектроскопических исследований кристаллы соответствующих концентрационных серий $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Y_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Gd_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.036; y=0.001) были вырезаны в форме пластин толщиной 7 мм и отполированы.

Регистрация спектров люминесценции подготовленных образцов осуществлялась с использованием спектрометра фирмы Horiba FHR 1000, а также с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23.

При регистрации спектров люминесценции в видимой области спектрального диапазона использовалась дифракционная решетка 1200 штр/мм (рабочий диапазон 500-1300 нм – спектрометр фирмы Horiba FHR 1000; 350-1000 нм – автоматизированная установка на базе монохроматора МДР-23). Разрешение спектров люминесценции в видимой спектральной области при использовании спектрометра фирмы Horiba FHR 1000 составило 0.008 нм. Разрешение спектров люминесценции в видимой спектральной области при использовании автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23 составило 0.1 нм.

Блок-схема регистрации спектров люминесценции представлена на рис. 2.4. Основные элементы блок-схемы включают в себя: источник излучения (1), исследуемый образец (2), зеркальный конденсор (3), спектрометр фирмы Horiba FHR 1000 (4), приемник излучения (5), блок электроники для регистрации данных SpectrAcq2 с АЦП (6), ПК (7).

70



Рис. 2.3. Блок-схема установки для регистрации спектров люминесценции с использованием спектрометра фирмы Horiba FHR 1000.

В качестве приемника излучения использовался ФЭУ Нататаtsu R928, рабочая спектральная область которого составляет 200-860 нм. Время отклика для приемника излучения ФЭУ Нататаtsu R928 составляет 22 нс. Возбуждение ионов Eu³⁺ на уровень ⁵D₁ осуществлялось второй гармоникой излучения YVO₄:Nd ($\lambda_{B036.} = 532$ нм) и LiYF4:Nd ($\lambda_{B036.} = 527$ нм) лазеров. Возбуждение люминесценции ионов Eu³⁺ на уровень ⁵L₆ было осуществлено третьей гармоникой излучения LiYF₄:Nd лазера ($\lambda_{B036.} = 351$ нм).

Регистрация спектров люминесценции исследуемых образцов кристаллов осуществлялась при T=300 К и при T=77 К. При регистрации спектров люминесценции при T=77 К исследуемый образец помещался в кювету с встроенными в нее кварцевыми световодами.

Для учета спектральной чувствительности установок осуществлялась калибровка регистрируемых спектров люминесценции согласно методике, которая подробно описана в [148]. Для осуществления процедуры калибровки в качестве эталонного источника сплошного спектра использовалась вольфрамовая лампа ТРШ №127.

В работе настоящей для регистрации кинетик затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺ использовался цифровой Tektronix TDS осциллограф 2022C. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением лазера LX 329 на кристалле Al₂O₃:Ti с λ_{B036} = 532 нм с длительностью импульса возбуждения $\tau_{\rm имn}=10$ нс и частотой повторения 10 Гц. Длина волны $\lambda_{per.} = 585.5$ нм, на которой регистрировались кинетики затухания выделялась с помощью монохроматора МДР-23. Регистрация сигнала люминесценции осуществлялась с помощью приемника ФЭУ-79, с постоянной времени ~10 нс.

Блок-схема установки для регистрации кинетик затухания люминесценции приведена на рис. 2.4 [149]. Основными элементами данной установки являются: 1 – источник возбуждения, 2 – направляющая оптика, 3 – исследуемый образец, 4 – фокусирующая оптика, 5 – монохроматор на базе МДР-23, 6 – приемник излучения, 7 – цифровой осциллограф Tektronix TDS 2022C.



Рис. 2.4. Блок-схема установки для регистрации кинетик затухания люминесценции.

Погрешность измерения интенсивности спектров люминесценции и кинетик затухания люминесценции с помощью описанного выше оборудования не превышала 10%.
2.4 Описание методов исследования транспортных свойств кристаллов на основе диоксида циркония

Исследование транспортных свойств кристаллов соответствующих концентрационных серий $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Y_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Gd_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.036; y=0.001) в настоящей работе осуществлялось методом импедансной спектроскопии. Исследования проводимости осуществлялись с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI1260 в частотном интервале 1 Hz–5 MHz в интервале температур 623–1173 К с шагом 50 К.

Измерения удельного сопротивления проводились в измерительной ячейке с использованием четырехзондового метода в высокотемпературной печи Nabertherm GmbH. Образцы для исследований представляли собой MM^2 7x7 толщиной 0.5 пластины размером MM с симметрично прикрепленными Pt-электродами. Платиновые электроды отжигались на воздухе при температуре 950° С в течение 1 часа. Амплитудный сигнал переменного тока составил 24 мВ. Спектр импеданса был подробно проанализирован с использованием программного обеспечения ZView (версия 2.8) (Scribner Associates, Inc., США).

Ионная проводимость (σ) образцов определялась на основе анализа спектров импеданса, зарегистрированных при постоянной температуре с учетом размеров образцов, используя следующую формулу:

$$\sigma = (1/R)(l/S), \tag{2.3}$$

где R – сопротивление образца, 1 – толщина образца, S – площадь контакта.

Для расчета спектров импеданса использовались эквивалентные схемы, описанные в [150].

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ И ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

3.1 Структура твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

Из работ [16, 60-69] известно, что поликристаллы и монокристаллы ЧСЦ характеризуются наличием двойниковой структуры. Как отмечалось ранее в параграфе 1.1 главы I, двойниковая структура в них образуется вследствие снятия напряжений при фазовом переходе из кубической в тетрагональную фазу. Эффективным методом выявления двойниковой структуры в данных материалах является метод просвечивающей электронной микроскопии.

В соответствие с этим, данный метод использовался в настоящей работе для изучения структуры кристаллов концентрационных серий $(ZrO_2)1$ -х-у $(Y_2O_3)x$ (Eu₂O₃)y (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и (ZrO₂)1-х-у (Gd₂O₃)x (Eu₂O₃)y (x=0.027-0.036; y=0.001).

Полученные ПЭМ-изображения для кристаллов составов $0.1Eu_2O_3$ -2.7YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -3.6YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -8YSZ представлены на рис. 3.1.





a) 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ





б) 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ





в) 0.1Eu₂O₃-8YSZ

Рис. 3.1. ПЭМ-изображения для кристаллов составов: a) 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ, б) 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ, в) 0.1Eu₂O₃-8YSZ.

Из рис. 3.1 (а, б) видно, что для кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ характерно наличие развитой двойниковой структуры тетрагональной фазы. При этом ПЭМ-изображения, представленные на рис. 3.1, свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации оксидастабилизатора Y₂O₃ их структура характеризуется двойниками меньших размеров.

На ПЭМ-изображениях, полученных для кристалла 0.1Eu₂O₃-8YSZ (рис. 3.1 (в), двойниковой структуры не наблюдается, присутствуют лишь

отдельные дислокации, что свидетельствует о том, что для данного кристалла доминирующей является кубическая фаза.

Для кристаллов 0.1Eu₂O₃-12YSZ, 0.1Eu₂O₃-14YSZ, 0.1Eu₂O₃-16YSZ, 0.1Eu₂O₃-20YSZ, 0.1Eu₂O₃-30YSZ, 0.5Eu₂O₃-38YSZ с кубической кристаллической решеткой двойниковая структура не наблюдается.

ПЭМ-изображения для кристаллов составов 0.1Eu₂O₃-2.7GdSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ, 0.1Eu₂O₃-8GdSZ представлены на рис. 3.3.











б) 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ



в) 0.1Eu₂O₃-8GdSZ

Рис. 3.3. ПЭМ-изображения для кристаллов составов: a) 0.1Eu₂O₃-2.7GdSZ, б) 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ, в) 0.1Eu₂O₃-8GdSZ.

Из рис. 3.3 а), б) видно, что для структуры кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -2.7GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -3.6GdSZ также характерно присутствие двойников.

В отличие от кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -8YSZ, для которых двойниковая структура не наблюдается, для кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -8GdSZ выявлено наличие двойниковой структуры (рис. 3.3 в). Размер двойников для кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -8GdSZ мал по сравнению с размерами двойников, наблюдаемых для $0.1Eu_2O_3$ -2.7GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -3.6GdSZ.

Для кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -12GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -14GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -16GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -20GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -33GdSZ, характеризующихся кубической структурой, наличие двойников не наблюдается.

3.2 Фазовый состав твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

Изучение фазового состава кристаллов обеих концентрационных серий (ZrO₂)1-х-у (Y₂O₃)х (Eu₂O₃)у (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и (ZrO₂)1-х-у (Gd₂O₃)х (Eu₂O₃)у (x=0.027-0.036; y=0.001) в настоящей работе проводилось методами рентгеновской дифракции, электронографии и спектроскопии комбинационного света.

Анализ дифрактограмм для кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ и 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ свидетельствует о том, что они характеризуются тетрагональной структурой. На рис. 3.4 представлены дифрактограммы, соответствующие большим углам θ , полученные для данных кристаллов. Наличие в данных дифрактограммах одновременно отражений от плоскостей (006) и (600) свидетельствует о наличии двойников в данных кристаллах. Из рис. 3.4 видно, что в кристаллах $0.1Eu_2O_3$ -2.7YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -3.6YSZ присутствуют две тетрагональные фазы диоксида циркония (трансформируемая И t нетрансформируемая t`), которые принадлежат к пространственной группе симметрии P4₂/mnc и отличаются степенью тетрагональности ($c/\sqrt{2}a$) [54].



Рис. 3.4. Участки дифрактограмм в области рефлексов от плоскостей (006) и (600), зарегистрированных в монохроматизированном CuK_α-излучении, для кристаллов составов 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ (а) и 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ (б), соответственно.

Следует отметить, что в отличие от метода РФА, являющегося интегральным методом, метод спектроскопии КРС является наиболее чувствительным к локальному окружению ионов кислорода в данных структурах. Поэтому метод спектроскопии КРС также использовался в настоящей работе для выявления особенностей фазового состава кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃.

Для возбуждения спектров КРС в настоящей работе было выбрано излучение с $\lambda_{изл}$ =633 нм, поскольку, как следует из рис. 3.5, излучение с $\lambda_{изл}$ =532 нм приводит к возбуждению люминесценции ионов Eu³⁺ для переходов ⁵D₁ \rightarrow ⁷F_{0,1,2}.



Рис. 3.5. Спектры КРС кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ, T = 300 K, $\lambda_{возб}$ =532 нм.

На рис. 3.6 представлены спектры КРС кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -2.7YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -3.6YSZ, зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением с λ_{BO36} = 633 нм при T = 300 K.



Рис. 3.6. Спектры КРС кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -2.7YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -3.6YSZ, T = 300 K, $\lambda_{возб}$ =633 нм.

Из рис. 3.6 видно, что спектры КРС для кристаллов с малой концентрацией оксида-стабилизатора 2.7, 3.6 мол.% Y₂O₃, содержат линии с максимумами 146 см⁻¹, 262 см⁻¹, 321 см⁻¹, 464 см⁻¹, 608 см⁻¹, 644 см⁻¹, которые характерны для тетрагональной фазы кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония [16].

На рис. 3.7 представлены дифрактограммы, полученные для кристаллов 0.1Eu₂O₃-8.0YSZ, 0.1Eu₂O₃-16.0YSZ, 0.1Eu₂O₃-30.0YSZ, 0.5Eu₂O₃-38.0YSZ.



Рис. 3.7. Дифрактограммы кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -8.0YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -16.0YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -30.0YSZ, $0.5Eu_2O_3$ -38.0YSZ. Символом \blacksquare отмечены положения дифракционных максимумов, соответствующих кубической модификации диоксида циркония ZrO_{1.87}, приведенной в базе данных JSPDS PDF-2 1911.

Анализ результатов, полученных методом РФА для кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -8.0YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -12.0YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -14.0YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -16.0YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -20.0YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -30.0YSZ, $0.5Eu_2O_3$ -38.0YSZ показал, что их кристаллическая структура соответствует кубической модификации.

На основе экспериментальных данных, полученных методом РФА, для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ были рассчитаны параметры кристаллической решетки, представленные в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Фазовый состав и параметры решетки кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ, 0.1Eu₂O₃-8.0YSZ, 0.1Eu₂O₃-16.0YSZ, 0.1Eu₂O₃-30.0YSZ, 0.1Eu₂O₃-38.0YSZ

Обозначение	Фазовый состав*	Пространств енная группа симметрии	а, нм	С, НМ	c/√2a
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7YSZ	$t - ZrO_2$ t'- ZrO ₂	P4 ₂ /nmc P4 ₂ /nmc	0.3603(1) 0.3619(1)	0.5175(1) 0.5151(1)	1.016 1.006
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6YSZ	$t - ZrO_2$ t'- ZrO ₂	P4 ₂ /nmc P4 ₂ /nmc	0.3606(1) 0.3620(1)	0.5171(1) 0.5147(1)	1.014 1.005
0.1Eu ₂ O ₃ -8.0YSZ	c- ZrO ₂	$Fm^{\overline{3}}m$	0.5138(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -16.0YSZ	c- ZrO ₂	$Fm^{\overline{3}}m$	0.5159(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -30.0YSZ	c- ZrO ₂	$Fm^{\overline{3}}m$	0.5195(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -38.0YSZ	c- ZrO ₂	$Fm^{\overline{3}}m$	0.5224(1)		

*t: тетрагональная модификация ZrO₂, с: кубическая модификация ZrO₂

В то же время, с использованием метода КРС для кристалла 0.1Eu₂O₃-8YSZ, структура которого соответствует кубической, были обнаружены следующие особенности.

На рис. 3.8 представлен спектр КРС кристалла 0.1Eu₂O₃-8YSZ. Анализ данного спектра выявил, что в нем наряду с линией в области 628 см⁻¹, которая соответствует колебанию F_{2g} для кубической структуры [153], в области линии 464 см⁻¹, характерной для тетрагональных кристаллов, присутствует линия с максимумом 480 см⁻¹. В соответствии с результатами работ [27, 151] линия с максимумом 480 см⁻¹ соответствует тетрагональной нетрансформируемой t' фазе, которая характеризуется параметром тетрагональности с/а=1, характерным для кубической структуры, однако в

отличие от нее t''-фаза характеризуется небольшим смещением ионов кислорода относительно положения ионов кислорода в кристаллической решетке со структурой флюорита.



Рис. 3.8. Спектры КРС кристаллов 0.1Eu₂O₃-8YSZ, 0.1Eu₂O₃-8GdSZ, T = 300 K, λ_{возб}=633 нм.

Выявленные методом КРС особенности фазового состава для кристалла 0.1Eu₂O₃-8YSZ инициировало более детальный анализ фазового состава данных кристаллов с использованием метода электронографии.

Детальный анализ электронограмм, полученных для кристалла $0.1Eu_2O_3$ -8YSZ (рис. 3.9), показал наличие отражений типа (110), которые являются запрещенными в кубической кристаллической решетке и разрешенные в тетрагональной, что подтверждает результаты, полученные методом спектроскопии КРС о наличии в кристалле $0.1Eu_2O_3$ -8YSZ фазы t''.

83



Рис. 3.9. Электронограмма для кристалла 0.1Eu₂O₃-8.0YSZ.

Спектры КРС, полученные при возбуждении излучением с $\lambda_{\mu_{3,T}}$ =633 нм при T=300 К для концентрационного ряда кристаллов ZrO₂ со стабилизирующим оксидом Y₂O₃, представлены на рис. 3.10.



Рис. 3.10. Спектры КРС кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -2.7YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -3.6YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -8YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -12YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -14YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -16YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -20YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -30YSZ, $0.5Eu_2O_3$ -38YSZ, T=300 K, $\lambda_{\text{воз6}}$ =633 нм.

Анализ спектров КРС для кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -12YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -14YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -16YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -20YSZ, $0.1Eu_2O_3$ -30YSZ свидетельствует о том, что структура данных кристаллов соответствует кубической, поскольку в спектрах КРС наблюдается линия в области 628 см⁻¹, которая соответствует колебанию F_{2g} для кубической структуры [153].

Вместе с тем обнаружено, что кристаллов высокой для с концентрацией оксида-стабилизатора 0.5Eu₂O₃-38YSZ, структура которых согласно РФА является кубической, форма контура спектра КРС несколько отношению КРС трансформируется по к спектрам кристаллов вышеуказанных составов. Данный факт мы связываем с тем, что в кристаллах состава 0.5Eu₂O₃-38YSZ наблюдается частичное упорядочение по анионным вакансиям. Данная особенность будет исследована в дальнейшем С использованием метода оптической спектроскопии.

Анализ дифрактограмм, полученных для кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7GdSZ 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ, свидетельствует о том, что они характеризуются И тетрагональной структурой. На рис. 3.11 представлены дифрактограммы, соответствующие большим углам в для кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7GdSZ и 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ. Анализ данных дифрактограмм свидетельствует о том, что данные кристаллы, как и кристаллы 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ и 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ, тетрагональной структурой характеризуются с наличием двух циркония – трансформируемой тетрагональных фаз диоксида t И нетрансформируемой t', принадлежащих к пространственной группе симметрии P4₂/mnc и отличающихся степенью тетрагональности (с/√2а) [54].



Рис. 3.11. Участки дифрактограмм в области рефлексов от плоскостей (006) и (600), зарегистрированных в монохроматизированном CuK_{α} -излучении, для кристаллов составов $0.1Eu_2O_3$ -2.7GdSZ (a) и $0.1Eu_2O_3$ -3.6GdSZ (б), соответственно.

Спектры КРС для кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -2.7GdSZ и $0.1Eu_2O_3$ -3.6GdSZ, представленные на рис. 3.12, содержат линии с максимумами 146 см⁻¹, 262 см⁻¹, 321 см⁻¹, 464 см⁻¹, 608 см⁻¹, 644 см⁻¹, что также свидетельствует о том, что структура данных кристаллов соответствует тетрагональной [16].



Рис. 3.12. Спектры КРС кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -2.7GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -3.6GdSZ, T = 300 K, λ_{B036} =633 нм.

На рис. 3.13 представлены дифрактограммы, полученные для кристаллов 0.1Eu₂O₃-8.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-16.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-20.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-33.0GdSZ.

Анализ результатов, полученных методом РФА для кристаллов 0.1Eu₂O₃-8.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-16.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-20.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-33.0GdSZ показал, что их кристаллическая структура соответствует кубической модификации.



Рис. 3.13. Дифрактограммы кристаллов 0.1Eu₂O₃-8.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-16.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-20.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-33.0GdSZ. Символом \blacksquare отмечены положения дифракционных максимумов, соответствующих кубической модификации диоксида циркония ZrO_{1.87}, приведенной в базе данных JSPDS PDF-2 1911.

На основе экспериментальных данных, полученных методом РФА, для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ были рассчитаны параметры кристаллической решетки, представленные в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Фазовый состав и параметры решетки кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7GdSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ, 0.1Eu₂O₃-8.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-16.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-20.0GdSZ, 0.1Eu₂O₃-33.0GdSZ

Обозначение	Фазовый состав*	Пространств енная группа симметрии	а, нм	С, НМ	с/√2а
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7GdSZ	t - ZrO ₂	P4 ₂ /nmc	0.3607(1)	0.5182(1)	1.016
	t'- ZrO ₂	P42/nmc	0.3634(1)	0.5163(1)	1.005

0.1Eu ₂ O ₃ -3.6GdSZ	t - ZrO ₂	P42/nmc	0.3607(1)	0.5181(1)	1.016
	t'- ZrO ₂	P42/nmc	0.3627(1)	0.5148(1)	1.004
0.1Eu ₂ O ₃ -8GdSZ	c- ZrO ₂	$Fm^{\overline{3}}m$	0.5152(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -16GdSZ	c- ZrO ₂	$Fm^{\overline{3}}m$	0.5186(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -20GdSZ	c- ZrO ₂	$Fm^{\overline{3}}m$	0.5197(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -33GdSZ	c- ZrO ₂	$Fm^{\overline{3}}m$	0.5246(1)		

*t: тетрагональная модификация ZrO₂, с: кубическая модификация ZrO₂

Анализ значений параметра решетки для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ показал, что как для кристаллов ЧСЦ, так и для кристаллов стабилизированного оксидами иттрия и гадолиния диоксида циркония наблюдается тенденция увеличения значения параметра ячейки при увеличении концентрации стабилизирующих оксидов Y₂O₃ и Gd₂O₃, соответственно (таблицы 3.1 и 3.2). При этом значения параметра решетки для кристаллов диоксида циркония с аналогичными значениями концентрации стабилизирующего оксида гадолиния несколько выше соответствующих значений для кристаллов со стабилизирующим оксидом иттрия, что обусловлено тем, что ион Gd³⁺ характеризуется большим значением ионного радиуса по сравнению с ионом Y^{3+} .

В тоже время детальный анализ дифрактограмм, зарегистрированных для кристалла 0.1Eu₂O₃-8.0GdSZ, свидетельствует о том, что линия в области 127, характерная для кубической структуры характеризуется некоторой ассиметрией (рис. 3.14). Кроме того, в параграфе 3.1 было показано, что исследование структуры данных кристаллов методом ПЭМ выявило в этих кристаллах наличие двойниковой структуры.



Рис. 3.14. Участок дифрактограммы, зарегистрированной в CuK_αизлучении, для кристалла состава 0.1Eu₂O₃-8GdSZ.

На рис. 3.15 представлен спектр КРС кристалла $0.1Eu_2O_3$ -8GdSZ. Анализ результатов, полученных методом спектроскопии КРС для кристалла $0.1Eu_2O_3$ -8GdSZ, показал, что в нем наряду с линией в области 628 см⁻¹, соответствующей кубической структуре, отчетливо проявляются линии в области 146 см⁻¹, 262 см⁻¹, 321 см⁻¹, характерные для тетрагональной структуры.



Рис. 3.15. Спектры КРС кристаллов 0.1Eu₂O₃-8YSZ, 0.1Eu₂O₃-8GdSZ, T = 300 K, $\lambda_{возб}$ =633 нм.

Полученная для кристалла 0.1Eu₂O₃-8GdSZ электронограмма, представленная на рис. 3.16, свидетельствует о наличии отражений, характерных для тетрагональной фазы. Данный факт позволяет заключить, что кристаллическая структура данного образца характеризуется наличием включений тетрагональной фазы.



Рис. 3.16. Электронограмма для кристалла 0.1Eu₂O₃-8.0GdSZ.

На рис. 3.17 представлены спектры КРС для кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -12GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -14GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -16GdSZ, $0.1Eu_2O_3$ -20GdSZ, анализ которых свидетельствует о том, что структура данных кристаллов кубическая.

В то же время, анализ спектра КРС кристалла $0.1Eu_2O_3$ -33GdSZ показал сходство по форме со спектром КРС кристалла ZrO₂-33 мол.% Eu₂O₃, полученным авторами в работе [153] и идентифицированным ими как спектр структуры пирохлора (O^h₇). Как было отмечено ранее, данная структура образуется в процессе фазового перехода «беспорядок-порядок». Таким образом, полученный в настоящей работе результат свидетельствует о том, что в кристаллах $0.1Eu_2O_3$ -33GdSZ наблюдается частичное упорядочение структуры по кислородным вакансиям. Аналогично кристаллу $0.5Eu_2O_3$ -38YSZ данная особенность будет исследована методом оптической спектроскопии.

Следует отметить, что для кристаллов $0.5Eu_2O_3$ -38YSZ наблюдается менее структурированный спектр КРС, что обусловлено тем, что эффект упорядочения по кислородным вакансиям в них выражен в меньшей степени (рис. 3.10).



Рисунок 3.17. Спектры КРС кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7GdSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ, 0.1Eu₂O₃-8GdSZ, 0.1Eu₂O₃-12GdSZ, 0.1Eu₂O₃-14GdSZ, 0.1Eu₂O₃-16GdSZ, 0.1Eu₂O₃-20GdSZ, 0.1Eu₂O₃-33GdSZ, T=300 K, λ_{B036} =633 нм.

ГЛАВА 4. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ Eu³⁺ В КРИСТАЛЛАХ ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ И ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

4.1 Особенности формирования оптических центров ионов Eu³⁺ в твердых растворах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃

Как уже отмечалось в настоящей работе (глава I, параграф 1.2), ионы Eu³⁺ активно используются в качестве спектроскопического зонда для исследования локальной кристаллической структуры. Это обусловлено тем, что для ионов Eu³⁺ характерна относительно простая структура энергетических уровней, что в свою очередь приводит к тому, что их оптические спектры более однозначны в интерпретации по сравнению со спектрами других РЗ-ионов.

В настоящей работе использовалось возбуждение на уровни ${}^{5}L_{6}$ и ${}^{5}D_{1}$, соответственно. Спектры люминесценции были зарегистрированы и анализировались для переходов ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺ (рис. 4.1). Рассмотрим подробнее особенности возбуждения на уровень ${}^{5}D_{1}$ ионов Eu³⁺ при T=300 K и T=77 K.

Выполненная нами на основе спектров люминесценции оценка энергетического зазора между уровнями ${}^{7}F_{0}$ и ${}^{7}F_{1}$ для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ составила ~200 см⁻¹. С учетом того, что населенность энергетических уровней ${}^{7}F_{0}$ и ${}^{7}F_{1}$ определяется в соответствие с законом распределения Больцмана, была сделана оценка отношения населенностей для уровней ${}^{7}F_{1}$ и ${}^{7}F_{0}$ при T=300 K и T=77 K. Соответствующие значения составили 0.37 при T=300 K и 0.02 при T=77 K. Данный факт свидетельствует о том, что при T=77 K населенность уровня ${}^{7}F_{1}$ ионов Eu³⁺ является крайне малой.



Рис. 4.1. Часть диаграммы энергетических уровней ионов Eu³⁺.

В таблице 4.1 представлены виды возможных оптических переходов между энергетическими термами ионов Eu^{3+} , расположенных в различных позициях кристаллической решетки без центра инверсии. Из таблицы видно, что переходы ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ разрешены только в магнитодипольном приближении. При этом переход ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ для иона Eu^{3+} , взаимодействующего с кристаллическим полем, будет разрешен как в электродипольном, так и в магнитодипольном приближениях.

Терм	⁵ D ₀	⁵ D ₁	⁵ D ₂	⁵ D ₃
$^{7}F_{0}$	-	МД	ЭД	ЭД
$^{7}F_{1}$	МД	ЭД » МД	МД, ЭД	ЭД
$^{7}F_{2}$	ЭД	МД » ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД
$^{7}F_{3}$	-	ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД
$^{7}F_{4}$	ЭД	ЭД	ЭД	МД, ЭД

Таблица. 4.1. Виды переходов ${}^{5}D_{J} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ ионов Eu ${}^{3+}$ [83].

⁷ F ₅	-	ЭД	ЭД	ЭД
${}^{7}F_{6}$	ЭД	ЭД	ЭД	ЭД

Представленные выше рассуждения позволяют заключить, что при возбуждении ионов Eu³⁺ при T=300 К через переход ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{1}$, который разрешен как в магнитодипольном, так и в электродипольном приближениях, и через переход ${}^{7}F_{1}\rightarrow{}^{5}D_{1}$, который является электродипольным, могут возбуждаться как более высокосимметричные центры ионов Eu³⁺, так и более низкосимметричные. При T=77 К при возбуждении только через магнитодипольный переход ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{1}$, который не чувствителен к кристаллическому окружению, низкосимметричные центры могут быть возбуждены в меньшей степени.

Спектры люминесценции, обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺ при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ ($\lambda_{воз6}$ =532 нм) при T=300 К и T=77 К, соответственно, для кристаллов концентрационной серии (ZrO₂)_{1-x-y} (Y₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) представлены на рис. 4.4.



Рис. 4.4. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO₂ с различной концентрацией стабилизирующего оксида Y_2O_3 , легированных ионами Eu³⁺, обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu³⁺ при возбуждении на уровень 5D_1 ($\lambda_{воз6}=532$ нм) при T=300 K (a, б) и T=77 K (в, г): а) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Y₂O₃, T=300 K; б) 14, 16, 20, 38 мол.% Y₂O₃, T=300 K; в) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Y₂O₃, T=77 K; г) 14, 16, 20, 38 мол.% Y₂O₃, T=77 K.

Из рис. 4.4 а), б) видно, что количество линий в спектре люминесценции, обусловленного переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ ионов Eu³⁺, больше числа максимально возможного расщепления данного уровня на штарковские компоненты, равного 3. Данный факт свидетельствует о том, что соответствующие спектры представляют собой суперпозицию спектральных линий, принадлежащих различным оптическим центрам ионов Eu³⁺.

Анализ спектров люминесценции, приведенных на рис. 4.4 а), б), в), г) выявляет следующие закономерности. В спектрах люминесценции,

зарегистрированных как при T=300 К, так и при T=77 К для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ ионов Eu³⁺, относительная интенсивность линии с максимумом 585.5 нм увеличивается по отношению к линиям с максимумами 586.5 нм, 587.4 нм для кристаллов в диапазоне концентраций от 2.7 до 30 мол. % Y₂O₃.

В спектрах люминесценции с концентрацией 20, 30 и 38 мол. % У₂О₃, зарегистрированных при T=300 К, ширина линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ увеличивается по сравнению со спектрами люминесценции кристаллов с меньшей концентрацией Y_2O_3 . Также В спектрах люминесценции ионов Eu³⁺ для этих кристаллов можно выделить дополнительные линии, положения которых соответствуют значениям длин волн 593.9 нм, 598.6 нм для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и дополнительные линии с длинами волн 611.6 нм и 629.8 нм для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, соответственно.

Анализируя спектры люминесценции, зарегистрированные при возбуждении с $\lambda_{возб}$ =532 нм через переход ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ ионов Eu³⁺ при T=77 К можно отметить следующее. В спектрах люминесценции для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 с концентрацией Y_2O_3 от 2.7 до 8 мол. % относительная интенсивность линии с максимумом 585.5 нм увеличивается относительно интенсивности линии с максимумами 586.7 нм и 587.3 нм. Для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 с концентрациями Y_2O_3 в интервале от 12 до 16 мол. % не наблюдается явного относительных интенсивностей изменения ЛЛЯ соответствующих полос.

При возбуждении люминесценции с $\lambda_{воз6}$ =532 нм при T=77 К для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ со значениями концентрации стабилизирующего оксида Y₂O₃-20, 30, 38 мол. % характерны следующие особенности: появляются дополнительные полосы с максимумами 585.2 нм, 593.8 нм, 598.2 нм для перехода ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁ и дополнительные полосы с максимумами 611.5 нм, 630.0 нм для перехода ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂.

Обобщая выявленные нами и описанные выше особенности изменения спектров люминесценции, зарегистрированных при T=300 K и T=77 K для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ с

различным содержанием Y₂O₃, и сопоставляя их с результатами, полученными в работе [12], мы идентифицировали следующие типы оптических центров ионов Eu³⁺ в данных кристаллах.

В соответствии с обозначением, предложенным авторами [12], линия с максимумом 585.5 нм соответствует оптическому центру типа I. Этот тип центра соответствует иону Eu^{3+} , в ближайшем окружении которого имеется одна кислородная вакансия, т.е. ион находится в окружении кислородного семивершинника. Точечная симметрия окружения иона Eu^{3+} в этом случае должна быть тригональной (C_{3v}), а уровень ⁷F₁ в этом случае должен быть расщеплен на две штарковских компоненты. Так как авторы [12] выявили для типа центра I наличие трех штарковских компонент, они делают вывод о том, что в действительности локальная симметрия центра I должна быть ниже, чем C_{3v} . В нашем случае из-за того, что спектры люминесценции на рис. 4.4 а), б), в), г) представлены суперпозицией оптических центров ионов Eu^{3+} с неоднородно уширенными спектральными линиями, не представлялось возможным однозначно определить какое именно число штарковских компонент соответствует уровню ⁵D₁ для центра типа I.

Линии с максимумами 586.5 нм и 587.4 нм в спектрах люминесценции кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 при T=300 K и с максимумами 586.7 нм и 587.3 нм в спектрах люминесценции при T=77 K, мы отнесли к оптическим центрам ионов Eu^{3+} , обозначенными авторами работы [12] типом II. Характерной особенностью центров типа II является отсутствие кислородных вакансий в первой кислородной сфере, но наличие кислородных вакансий во второй координационной сфере. Локальная симметрия этих центров C₁, а расщепление уровня ⁷F₁ ионов Eu^{3+} кристаллическим полем меньше по сравнению с расщеплением данного уровня для центров типа I.

Дополнительная линия с максимумом 585.2 нм, характерная для спектров люминесценции кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 с λ_{B036} =532 нм при T=77 K, которая появляется в них, начиная с 16 мол. % Y_2O_3 в области спектра, где при T=300 K наблюдается одна линия с максимумом 585.5 нм,

по-видимому, обусловлена тем, что при увеличении концентрации Y_2O_3 для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 характерны оптические центры ионов Eu^{3+} типа I, имеющие вакансию как в первой координационной сфере, так и в ближайших к ней сферах (далее тип I').

Дополнительные линии, которые появляются спектрах В люминесценции для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, начиная с 20 мол. % Y₂O₃, и соответствуют значениям длин волн 593.9 нм, 598.6 нм (переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$), 611.6 нм, 629.8 нм (переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$) при T=300 К и 593.8 нм, 598.2 нм (переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$), 611.5 нм, 630.0 нм (переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$) при T=77 К, принадлежат оптическим центрам ионов Eu³⁺ типа III [12], симметрия локального окружения которых соответствует С₂. Данные типы центров ионов Eu³⁺ характеризуются наличием двух кислородных вакансий, расположенных вдоль диагонали на грани кубической кристаллической ячейки, И аналогичны по кристаллическому окружению оптическим центрам ионов Eu³⁺ в структуре $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Как отмечалось выше, переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ ионов Eu $^{3+}$ запрещен в электродипольном и разрешен в магнитодипольном приближении. Сила осциллятора данного перехода не чувствительна к кристаллическому окружению ионов Eu $^{3+}$.

Переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu $^{3+}$ в кристаллических матрицах разрешен в электродипольном приближении и является сверхчувствительным.

Сверхчувствительными называются оптические переходы между энергетическими уровнями 4f-оболочки РЗ-ионов, которые удовлетворяют правилу отбора $\Delta J \le 2$ [89-91]. Сила осциллятора данных переходов значительным образом зависит от симметрии РЗ-иона в кристаллической матрице [92-94].

В соответствие с этим, анализ отношения интенсивностей переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu^{3+} в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида в твердых растворах ZrO_{2} - $Y_{2}O_{3}$ - $Eu_{2}O_{3}$ и ZrO_{2} -

Gd₂O₃-Eu₂O₃ может свидетельствовать об изменении относительной доли оптических центров ионов Eu³⁺, характеризующихся низкой симметрией локального окружения.

В таблице 4.2 представлены значения отношений интегральных интенсивностей для сверхчувствительного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и онов Eu³⁺, оцененные из спектров люминесценции, зарегистрированных при T=300 K и T=77 K с λ_{B036} =532 нм, для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃.

Таблица 4.2. Отношение интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, оцененное из спектров люминесценции с $\lambda_{B036.} = 532$ нм при T=300 К и T=77 К

Образец	Отношение интегральных интенсивностей для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2} \text{ и } {}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$			
	λ _{в03б} =5	32 нм		
	Т=300 К	Т=77 К		
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7YSZ	1.1	0.9		
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6YSZ	1.1	0.9		
0.1Eu ₂ O ₃ -8YSZ	1.1	0.9		
0.1Eu ₂ O ₃ -12YSZ	1.3	1.1		
0.1Eu ₂ O ₃ -14YSZ	1.3	1.2		
0.1Eu ₂ O ₃ -16YSZ	1.4	1.1		
0.1Eu ₂ O ₃ -20YSZ	1.6	1.5		
$0.1\overline{\mathrm{Eu}_{2}\mathrm{O}_{3}}$ -30YSZ	2.1	2.0		
0.5Eu ₂ O ₃ -38YSZ	2.7	3.3		

Из таблицы 4.2 видно, что значения отношений для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ выше для соответствующих спектров, зарегистрированных при

T=300 К (возбуждение люминесценции с уровня ⁵D₁ происходит через переходы ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ и ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$), по сравнению с аналогичными значениями, оцененными из спектров, которые зарегистрированы при T=77 К (возбуждение люминесценции с уровня ${}^{5}D_{1}$ происходит через переход $^{7}F_{0}\rightarrow ^{5}D_{1}$). что позволяет заключить, что при возбуждении через переход ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ преимущественно возбуждаются магнитодипольный оптические центры ионов Eu³⁺ с более высокой симметрией локального окружения.

При этом следует отметить, что значения отношения интегральных интенсивностей для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ значительным образом увеличиваются для значений концентраций стабилизирующего оксида 30 мол.% $Y_{2}O_{3}$ и 38 мол.% $Y_{2}O_{3}$ по сравнению с аналогичными значениями для кристаллов с меньшей концентрацией $Y_{2}O_{3}$, что свидетельствует об увеличении в этих кристаллах доли низкосимметричных центров.

Анализ спектров люминесценции для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ при T=77 К (рис. 4.5) позволил получить дополнительную информацию в возможных оптических центрах ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃.

Переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ионов Eu³⁺ по правилам отбора является запрещенным как в магнитодипольном, так и в электродипольном приближениях. Термы ${}^{5}D_{0}$ и ${}^{7}F_{0}$ ионов Eu³⁺ не являются вырожденными, поэтому полоса в спектре свечения, связанная с переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ этих ионов, дополнительно не расщепляется кристаллическим полем. Данный переход в кристаллическом поле разрешается в электродипольном приближении только в случае, если точечная симметрия ионов Eu³⁺ содержит единственную поворотную ось (C_n или C_{nv}).

С учетом особенностей перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ионов Eu³⁺, описанных выше, а также сделанных ранее выводов о существовании возможных оптических центров ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, линии в спектрах люминесценции для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ионов Eu³⁺ при T=300 K и при T=77 K, представленных на рис. 4.5, можно идентифицировать следующим образом.



Рис. 4.5. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO_2 с различной концентрацией стабилизирующего оксида Y_2O_3 , легированных ионами Eu^{3+} , обусловленные переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 (λ_{B036} =532 нм): a) 2.7, 3.6, 8.0, 12, 14, 16, 20, 38 мол.% Y_2O_3 , T=300 K; б) 2.7, 3.6, 8.0, 12, 14, 16, 20, 38 мол.% Y_2O_3 , T=77 K.

Из рис. 4.5 видно, что переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ионов Eu³⁺ характеризуется наличием трех спектральных линий. Линии с максимумами 578.8 нм (Т=300 К) и 578.9 нм (Т=77 К) наблюдаются в спектрах люминесценции для кристаллов с различной концентрацией стабилизирующего оксида Y₂O₃, и их относительная интенсивность уменьшается ПО мере увеличения концентрации оксида-стабилизатора выше 20 мол.% Y₂O₃ (при T=300 K) и 16 мол.% Y₂O₃ (при T=77 K). В соответствие с этим, мы приписываем ее оптическому центру ионов Eu³⁺ типа II, который представляет собой восьмивершинник с наличием вакансии во второй координационной сфере и характеризуется симметрией С₁. При этом в области высоких концентраций в спектрах люминесценции увеличивается относительная интенсивность линии с максимумом 579.1 нм (Т=300 К) и 579.3 нм (Т=77К), соответственно. Спектры люминесценции для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ионов Eu³⁺, в силу того, что он является запрещенным, должны соответствовать низкосимметричным оптическим центрам ионов Eu³⁺. В соответствие с этим, с нашей точки зрения, линии 579.1 нм (T=300 K) и 579.3 нм (T=77K) соответствуют ионам

Eu³⁺, которые расположены в центре семивершинника, обусловленного наличием кислородной вакансии в первой координационной сфере, а также с присутствием кислородной вакансии в ближайших к ней сферах (тип центра I').

Данный тип центра ионов Eu³⁺, с нашей точки зрения, и является ответственным за появление дополнительной полосы с максимумом 585.2 нм, которая наблюдается в спектрах люминесценции для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ при T=77 К для кристаллов 0.1Eu₂O₃-20YSZ, 0.1Eu₂O₃-30YSZ и 0.5Eu₂O₃-38YSZ.

Наряду с этим, для значений концентрации оксида-стабилизатора 20, 30 и 38 мол.% Y_2O_3 в спектрах люминесценции, обусловленных переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, как при T=300 K, так и при T=77 K, наблюдается появление линии с максимумами 580.1 нм (T=300 K) и 580.4 нм (T=77K), которые мы относим к оптическому центру ионов Eu³⁺ типа III. Эти центры образуют ионы Eu³⁺, кристаллическое окружение которых аналогично ионам Eu³⁺ в структуре Y_2O_3 :Eu, имеющие две кислородные вакансии вдоль диагонали грани кубической кристаллической решетки.

На рис. 4.6 представлены спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах концентрационной серии $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Y_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) при возбуждении на уровень ⁵D₁ ионов Eu^{3+} с $\lambda_{B036}=527$ нм при T=300 K и при T=77 K соответственно.



Рис. 4.6. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO₂ с различной концентрацией стабилизирующего оксида Y_2O_3 , легированных ионами Eu³⁺, обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu³⁺ при возбуждении на уровень 5D_1 (λ_{B036} =527 нм) при T=300 K (a, б) и T=77 K (в, г): а) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Y₂O₃, T=300 K; б) 14, 16, 20, 38 мол.% Y₂O₃, T=300 K; в) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Y₂O₃, T=77 K; г) 14, 16, 20, 38 мол.% Y₂O₃, T=77 K.

Анализ спектров, представленных на данных рисунках, позволяет заключить, что при возбуждении через переходы ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ и ${}^{7}F_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ при T=300 К возбуждаются преимущественно оптические центры ионов Eu³⁺ типа II.

При возбуждении через переход ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ при T=77 К (рис. 4.4 в, г), наряду с центрами Eu³⁺ типа II, также возбуждаются оптические центры Eu³⁺ типа I.

Интенсивность линии с максимумом 585.4 нм, принадлежащая центру Eu^{3+} типа I возрастает с увеличением концентрации стабилизирующего оксида от 2.7 мол. % до 16 мол. % Y₂O₃, относительно интенсивности линии с максимумом 587.8 нм, которая, как отмечалось выше, относится к центрам типа II. В спектрах люминесценции кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ с концентрациями стабилизирующего оксида 20, 30, 38 мол. % Y₂O₃, зарегистрированных как при T=300 K, так при T=77 K, появляются линии, которые мы сопоставили оптическим центрам Eu³⁺ типа III. Наиболее отчетливо линии, принадлежащие этим центрам, проявляются для перехода ⁵D₀—⁷F₂ ионов Eu³⁺ и соответствуют длинам волн 611.4 нм и 631 нм.

Анализ оцененных из спектров люминесценции с $\lambda_{возб.} = 527$ нм при T=300 K и T=77 K отношений интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ также, как и в случае возбуждения с $\lambda_{возб.} = 532$ нм, свидетельствует о том, что при T=300 K относительная доля возбуждаемых низкосимметричных центров ионов Eu³⁺ выше по сравнению со случаем возбуждения ионов Eu³⁺ при T=77 K (таблица 4.3). С ростом концентрации оксида-стабилизатора выше 20 мол. % Y₂O₃ значения отношений интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ возрастают как для случая возбуждения при T=300 K, так и при T=77 K, что обусловлено появлением более низкосимметричных оптических центров.

Таблица 4.3. Отношение интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, оцененное из спектров люминесценции с $\lambda_{B036.} = 527$ нм при T=300 К и T=77 К

Образец	Отношение интегральных интенсивностей для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2} \text{ и } {}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$		
	λ _{возб} =527 нм		
	Т=300 К	T=77 K	
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7YSZ	1.0	0.9	

107

0.1Eu ₂ O ₃ -3.6YSZ	1.0	0.9
0.1Eu ₂ O ₃ -8YSZ	1.0	0.9
0.1Eu ₂ O ₃ -12YSZ	1.1	1.0
0.1Eu ₂ O ₃ -14YSZ	1.1	1.0
0.1Eu ₂ O ₃ -16YSZ	1.1	1.0
0.1Eu ₂ O ₃ -20YSZ	1.3	1.2
0.1Eu ₂ O ₃ -30YSZ	1.7	1.5
0.5Eu ₂ O ₃ -38YSZ	2.3	1.9

На рис. 4.7 представлены спектры люминесценции ионов Eu³⁺ в кристаллах концентрационной серии $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Y_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) при возбуждении на уровень ⁵L₆ ионов Eu³⁺ с $\lambda_{воз6}=351$ нм при T=300 К и при T=77 К соответственно.


Рис. 4.7. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO₂ с различной концентрацией стабилизирующего оксида Y_2O_3 , легированных ионами Eu³⁺, обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu³⁺ при возбуждении на уровень 5L_6 ($\lambda_{воз6}$ =351 нм) при T=300 K (a, б) и T=77 K (в, г): a) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Y₂O₃, T=300 K; б) 14, 16, 20, 38 мол.% Y₂O₃, T=300 K; в) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Y₂O₃, T=77 K; г) 14, 16, 20, 38 мол.% Y₂O₃, T=77 K.

Из рис. 4.7 а), б), в), г) видно, что для кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ и 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ в спектрах хорошо просматриваются линии для центров Eu^{3+} с симметрией локального окружения близкой к D_{2d}, соответствующей структуре тетрагональной фазы, обозначенные нами как центры типа IV. Подобные оптические центры ионов Eu^{3+} были зарегистрированы в работе [13] для кристаллов ZrO₂-Eu₂O₃ с тетрагональной структурой, полученные методом соосаждения.

На рис. 4.8 а), б), в), г) представлены кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu $^{3+}$ при возбуждении излучением с $\lambda_{возб.}$ = 532 нм, зарегистрированные на длине волны $\lambda_{per.}$ = 585.5 нм для кристаллов $0.1 Eu_2O_3 - 2.7 YSZ$, $0.1Eu_2O_3-3.6YSZ$, $0.1 Eu_2O_3$ -8YSZ, $0.1Eu_2O_3-14YSZ$, 0.1Eu₂O₃-20YSZ, 0.5Eu₂O₃-38YSZ при T=300 К и при T=77 К. Из рис. 4.8 видно, что кривые затухания люминесценции для кристаллов с содержанием от 2.7 до 14 мол.% Y₂O₃ близки к экспоненциальным. В то же время, кривые затухания люминесценции для кристаллов 0.5Eu₂O₃-38YSZ выявляют неэкспоненциальность, что связано с тем, что при увеличении концентрации стабилизирующего Y_2O_3 увеличивается оксида количество низкосимметричных оптических центров ионов Eu³⁺, в том числе, как отмечалось выше, оптических центров ионов Eu³⁺, имеющих кислородные вакансии как в первой, так и в ближайших к ней координационных сферах.



Рис. 4.8. Кривые затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺ для кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7YSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6YSZ, 0.1Eu₂O₃-8YSZ, 0.1Eu₂O₃-14YSZ, 0.1Eu₂O₃-20YSZ, 0.5Eu₂O₃-38YSZ: а) $\lambda_{возб.} = 532$ нм, $\lambda_{per.} = 585.5$ нм при T=300 K; б) $\lambda_{возб.} = 532$ нм, $\lambda_{per.} = 585.5$ нм при T=77 K.

В таблице 4.4 представлены значения времени жизни τ уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺ для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, определенные из кривых затухания люминесценции (рис. 4.8), зарегистрированных при T=77 K и T=300 K. Время жизни в данном случае определялось как характерное время, за которое интенсивность люминесценции уменьшается в е раз. Из таблицы

4.4 видно, что для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 значения времени жизни уровня 5D_0 отличаются незначительно в интервале концентраций стабилизирующего оксида Y_2O_3 до 20 мол.%. Уменьшение времени жизни уровня 5D_0 для кристалла 0.5 Eu_2O_3 -38 YSZ обусловлено увеличением в данном кристалле относительной доли низкосимметричных оптических центров ионов Eu^{3+} .

Следует обратить внимание на тот факт, что выявленная при больших концентрациях ионов Eu³⁺ неэкспоненциальность кривых затухания обусловлена именно возрастанием относительной доли низкосимметричных оптических центров и не связана с процессами безызлучательного переноса энергии, так как концентрация ионов Eu³⁺ с целью минимизации данных процессов выбиралась малой (0.1 мол.%) и являлась постоянной при увеличении концентрации стабилизирующего оксида.

Таблица 4.4. Значения	времени	жизни	τ	уровня	$^{5}D_{0}$	ионов	Eu^{3+}	для
кристаллов ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃								

Кристалл	λ _{per} , нм	τ, ms	τ, ms
	$\lambda_{\text{bog6.}} = 532 \text{ HM}$	Т=300 К	Т=77 К
0.1 Eu ₂ O ₃ -2.7 YSZ	585.5	2.0	2.4
0.1 Eu ₂ O ₃ -3.6 YSZ	585.5	2.1	2.4
0.1 Eu ₂ O ₃ -8 YSZ	585.5	2.2	2.5
0.1 Eu ₂ O ₃ -14 YSZ	585.5	2.1	2.5
0.1 Eu ₂ O ₃ -20 YSZ	585.5	1.9	2.3
0.5 Eu ₂ O ₃ -38 YSZ	585.5	1.3	1.3

4.2 Особенности формирования оптических центров ионов Eu³⁺ в твердых растворах ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

Спектры люминесценции ионов Eu³⁺ в кристаллах концентрационной серии $(ZrO_2)_{1-x-y}$ (Gd₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (x=0.027-0.33; y=0.001) при возбуждении на уровень ⁵D₁ ионов Eu³⁺ с λ_{BO36} =532 при T=300 К и при T=77 К соответственно, представлены на рис. 4.7.



Рис. 4.7. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO₂ с различной концентрацией стабилизирующего оксида Gd₂O₃, легированных ионами Eu³⁺, обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺ при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ ($\lambda_{воз6}$ =532 нм) при T=300 K (a, б) и T=77 K (в, г): а) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Gd₂O₃, T=300 K; б) 14, 16, 20, 33 мол.% Gd₂O₃, T=77 K; в) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Gd₂O₃, T=77 K; г) 14, 16, 20, 33 мол.% Gd₂O₃, T=77 K.

Сравнительный анализ спектров люминесценции, зарегистрированных для кристаллов концентрационной серии ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ показал явные сходства со спектрами люминесценции, зарегистрированных для кристаллов

ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, где в качестве оксида-стабилизатора выступал оксид иттрия. В частности, форма контуров спектров люминесценции для кристаллов с аналогичными значениями концентраций оксида-стабилизатора является идентичной.

В спектрах люминесценции кристаллов ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃ с концентрацией оксида-стабилизатора в интервале от 2.7 до 14 мол.% Gd₂O₃, также как и для кристаллов ZrO_2 -Y₂O₃-Eu₂O₃, зарегистрированных с λ_{B036} =532 нм как при T=300 K, так и при T=77 K для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu³⁺ наблюдается увеличение относительной интенсивности линии с максимумом 585.5 нм относительно линий в области 586.6 нм.

При этом для кристаллов $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$ -20 GdSZ и $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$ -33 GdSZ в спектрах люминесценции для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ионов Eu³⁺ как при T=300, так и при T=77 К появляются дополнительные линии с максимумом 596.5 нм, а для перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ – линия с максимумом 611.7 нм. Ширина линий соответствующих переходов ионов Eu³⁺ в данных кристаллах увеличивается.

Однако анализ спектров люминесценции, зарегистрированных при возбуждении с излучением $\lambda_{B036} = 532$ нм через переход ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ при T=77 K, показал, что для кристаллов с относительно высокой концентрацией 33 мол.% Gd₂O₃ характерно наличие двух линий с максимумами 585.3 и 585.6 нм в отличие от кристаллов с меньшей концентрацией оксида-стабилизатора, где наблюдается линия 585.5 нм. При этом для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu³⁺ появляется дополнительная полоса с максимумом 597.4 нм, а для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu³⁺ происходит перераспределение относительных интенсивностей линий в области 605.4 нм, 608.4 нм, 611.9 нм.

Обобщая выявленные нами закономерности в спектрах люминесценции кристаллов ZrO_2 с различным содержанием Gd_2O_3 , зарегистрированных при возбуждении излучением с λ_{B036} =532 нм при T=300 К и T=77 К, с учетом результатов, представленных авторами [12], а также выявленных нами ранее особенностей локальной структуры кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ с различным содержанием Y₂O₃, можно идентифицировать

следующие типы оптических центров ионов Eu^{3+} в кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 - Gd_2O_3 .

Линия с максимумом 585.5 нм, также, как и в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ соответствует оптическому центру типа I. Этот тип центра характеризуется тем, что ион Eu^{3+} имеет в ближайшем окружении одну кислородную вакансию и находится в окружении кислородного семивершинника. Точечная симметрия данного оптического центра иона Eu^{3+} должна быть тригональной (C_{3v}) или ниже (C_{2v}).

Однако, поскольку спектры люминесценции, представленные на рис. 4.7 для кристаллов ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃, также, как и для кристаллов ZrO_2 -Y₂O₃-Eu₂O₃, являются суперпозицией спектров для различных оптических центров ионов Eu³⁺, то не представлялось возможным однозначно определить число штарковских компонент, соответствующих уровню ⁵D₁ для оптического центра Eu³⁺ типа I.

Линии с максимумами 586.6 нм в спектрах люминесценции кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ при T=300 К и с максимумами 586.7 нм в спектрах люминесценции при T=77 К, относятся 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 .

Из зарегистрированных спектров люминесценции для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ были рассчитаны отношения интегральных интенсивностей линий для сверхчувствительного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и магнитодипольного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, которые представлены в таблице 4.4. Видно, что отношение интегральных интенсивностей линий для сверхчувствительного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и магнитодипольного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ с соответствующей концентрацией Gd₂O₃, полученное из спектров люминесценции, зарегистрированных при T=77 K, также как и для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, ниже аналогичной величины полученной из спектров люминесценции, зарегистрированных при T=300K. Данный факт позволяет заключить, что при возбуждении через магнитодипольный переход ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{1}$ при T=77 К преимущественно возбуждаются оптические центры ионов Eu³⁺ с более высокой симметрией локального окружения типа I и в меньшей степени возбуждаются низкосимметричные центры к которым относятся оптические центры Eu³⁺ типа II.

Таблица 4.4. Значение отношения интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, оцененное из спектров люминесценции с $\lambda_{B036.} = 532$ нм и с $\lambda_{B036.} = 527$ нм при T=300 К и T=77 К

Кристалл	Отношение интегральных интенсивностей						
	для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$						
	λ _{возб.} =	532 нм	λ _{возб.} =	527 нм			
	Т=300 К	Т=77 К	Т=300 К	Т=77 К			
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7GdSZ	1.1	1.0	1.1	0.9			
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6GdSZ	1.1	0.9	1.1	0.9			
0.1Eu ₂ O ₃ -8GdSZ	1.2	1.0	1.1	0.9			
0.1Eu ₂ O ₃ -12GdSZ	1.2	1.0	1.1	0.9			
0.1Eu ₂ O ₃ -14GdSZ	1.3	1.1	1.1	1.0			
0.1Eu ₂ O ₃ -16GdSZ	1.4	1.3	1.2	1.0			
0.1Eu ₂ O ₃ -20GdSZ	1.5	1.4	1.3	1.1			
0.1Eu ₂ O ₃ -33GdSZ	2.1	1.9	1.7	1.4			

Дополнительные линии в спектрах люминесценции кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -33GdSZ относятся к оптическим центрам ионов Eu^{3+} типа III, для которых характерно наличие двух кислородных вакансий вдоль диагонали на грани кубической кристаллической решетки. Симметрия локального окружения этих центров соответствует C₂. Появление таких центров в кристаллах с высокой концентрацией стабилизирующего оксида Gd₂O₃ приводит к увеличению отношений интегральных интенсивностей

сверхчувствительного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, определенных как при T=300 K, так и при T=77 K (табл. 4.4).

На рис. 4.8 представлены спектры люминесценции для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ионов Eu^{3+} , зарегистрированные при T=300 K и T=77 K, для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃.



Рис. 4.8. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO_2 с различной концентрацией стабилизирующего оксида Gd_2O_3 , легированных ионами Eu^{3+} , обусловленные переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 (λ_{B036} =532 нм): a) 2.7, 3.6, 8.0, 12, 14, 16, 20, 33 мол.% Gd_2O_3 , T=300 K; б) 2.7, 3.6, 8.0, 12, 14, 16, 20, 33 мол.% Gd_2O_3 , T=77 K.

Из рис. 4.8 видно, что в спектре люминесценции, обусловленным переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ионов Eu³⁺, как и в случае кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, наблюдается три линии. Причем тенденция изменения их относительных интенсивностей также аналогична наблюдаемой для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃. Относительная интенсивность линии с максимумом 579.3 нм возрастает относительно линии с максимумом 578.8 нм с увеличением концентрации оксида-стабилизатора, начиная с 20 мол.% Gd₂O₃. Данный факт, также, как и в случае кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, свидетельствует о том, что линия в области 578.8 нм относится к оптическому центру типа II, а линия в области 579.3 нм – оптическому центру типа I'. Дополнительная

для кристалла с концентрацией 33 мол.% Gd_2O_3 , соответствует оптическому центру ионов Eu^{3+} типа III.

Полученные результаты идентификации оптических центров ионов Eu^{3+} в твердых растворах $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ на основе спектров люминесценции, зарегистрированных при возбуждении с $\lambda_{Bo36.} = 527$ нм, как при T=300 K, так и при T=77 K, свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации стабилизирующего оксида Gd_2O_3 увеличивается количество низкосимметричных оптических центров ионов Eu^{3+} , имеющих кислородные вакансии как в первой, так и в ближайших к ней координационных сферах.

Данное обстоятельство также подтверждается кинетиками затухания люминесценции с уровня ⁵D₁ ионов Eu³⁺, полученными для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ при возбуждении излучением с $\lambda_{возб.} = 532$ нм и зарегистрированными на длине волны $\lambda_{per.} = 585.5$ нм при T=300 K и при T=77 K, которые представлены на рис. 4.10 для кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7GdSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ, 0.1Eu₂O₃-8GdSZ, 0.1Eu₂O₃-14GdSZ, 0.1Eu₂O₃-20GdSZ, 0.1Eu₂O₃-33GdSZ. Из полученных кинетик затухания люминесценции для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ были оценены значения времени жизни т уровня ⁵D₁ ионов Eu³⁺ как характерного времени, за которые интенсивность люминесценции уменьшается в е раз. Полученные значения времени жизни представлены в таблице 4.5.

Из таблицы 4.5 видно, что увеличение концентрации оксидастабилизатора до 33 мол.% Gd_2O_3 приводит к уменьшению времени жизни ионов Eu^{3+} , что обусловлено увеличением в этих кристаллах относительной доли ионов Eu^{3+} с низкой симметрией локального окружения.



Рис. 4.10. Кривые затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺ для кристаллов 0.1Eu₂O₃-2.7GdSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6GdSZ, 0.1Eu₂O₃-8GdSZ, 0.1Eu₂O₃-14GdSZ, 0.1Eu₂O₃-20GdSZ, 0.1Eu₂O₃-33GdSZ: a) $\lambda_{B036.} = 532$ нм, $\lambda_{per.} = 585.5$ нм при T=300 K; б) $\lambda_{B036.} = 532$ нм, $\lambda_{per.} = 585.5$ нм при T=77 K.

Таблица 4.5. Значения времени жизни τ уровня 5D_1 ионов Eu^{3+} для кристаллов $ZrO_2\text{-}Gd_2O_3\text{-}Eu_2O_3$

Кристалл	λ _{рег} , нм	τ, ms	τ, ms
	$\lambda_{\text{bogd.}} = 532 \text{ HM}$	Т=300 К	Т=77 К
0.1 Eu ₂ O ₃ -2.7 GdSZ	585.5	2.0	2.3
0.1 Eu ₂ O ₃ -3.6 GdSZ	585.5	2.0	2.3
0.1 Eu ₂ O ₃ -8 GdSZ	585.5	2.1	2.4
0.1 Eu ₂ O ₃ -14 GdSZ	585.5	2.1	2.4
0.1 Eu ₂ O ₃ -20 GdSZ	585.5	1.9	2.4
0.1 Eu ₂ O ₃ -33 GdSZ	585.5	1.5	1.4

На рис. 4.8 представлены спектры люминесценции ионов Eu³⁺ в кристаллах концентрационной серии $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Gd_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.33; y=0.001) при возбуждении на уровень ⁵D₁ ионов Eu³⁺ с λ_{B036} =527 при T=300 К и при T=77 К, соответственно.



Рис. 4.8. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO₂ с различной концентрацией стабилизирующего оксида Gd₂O₃, легированных ионами Eu³⁺, обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺ при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ ($\lambda_{возб}=527$ нм) при T=300 K (a, б) и T=77 K (в, г): a) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Gd₂O₃, T=300 K; б) 14, 16, 20, 33 мол.% Gd₂O₃, T=300 K; в) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Gd₂O₃, T=77 K; г) 14, 16, 20, 33 мол.% мол.% Gd₂O₃, T=77 K.

Анализ спектров люминесценции кристаллов ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃, зарегистрированных при возбуждении излучением с λ_{B036} =527 нм при T=300 К, свидетельствует о том, что в них, как и в кристаллах ZrO_2 -Y₂O₃-Eu₂O₃, присутствуют низкосимметричные оптические центры типа II.

Регистрация спектров люминесценции при той же длине возбуждения, но температуре 77 К приводит к тому, что в спектрах люминесценции наряду с оптическими центрами типа II, появляются линии, относящиеся к более высокосимметричным центрам типа I. В соответствие с этим в спектре люминесценции кристаллов ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃, зарегистрированных при T=77 K с λ_{B036} =527 нм, наблюдается линия с максимумом 585.4 нм (I), относительная интенсивность которой возрастает по мере увеличения концентрации оксида-стабилизатора. Линии в области спектра 588.0 нм относятся к оптическим центрам типа II, поскольку их относительная интенсивность уменьшается с ростом концентрации стабилизирующего оксида, что также соответствует результатам работы [9].

Также, как и в случае возбуждения люминесценции излучением с λ_{B036} =532 нм, при возбуждении спектров люминесценции излучением с λ_{B036} =527 нм в спектрах кристаллов 0.1 Eu₂O₃-33 GdSZ появляются линии, соответствующие оптическим центрам типа III.

Следует отметить, что в спектрах люминесценции ионов Eu^{3+} для кристаллов с высокой концентрацией Gd_2O_3 (20, 33 мол.%) линии, которые мы приписываем оптическим центрам типа III проявляются в большей степени по сравнению с кристаллами с аналогичными значениями стабилизирующего оксида Y_2O_3 . Данный факт хорошо коррелирует с данными, полученными из спектров КРС, согласно которым эффект частичного упорядочения по кислородным вакансиям в кристаллах 0.1 Eu_2O_3 -33 GdSZ выражен более ярко по сравнению с кристаллами 0.1 Eu_2O_3 -38 YSZ.

Полученные результаты идентификации линий, соответствующих различным оптическим центрам ионов Eu^{3+} , в спектрах люминесценции кристаллов ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃, зарегистрированных при возбуждении через магнитодипольный переход ⁷F₀ \rightarrow ⁵D₁ ионов Eu^{3+} с $\lambda_{BO36.} = 527$ нм при T=77 K, также подтверждают расчеты отношений интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ и ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁, оцененные из данных спектров люминесценции (таблица 4.4).

На рис. 4.9 представлены спектры люминесценции ионов Eu³⁺ в кристаллах концентрационной серии (ZrO₂)_{1-х-у} (Gd₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (x=0.027-

0.33; y=0.001) при возбуждении на уровень ${}^{5}L_{6}$ ионов Eu $^{3+}$ с $\lambda_{BO36}=351$ при T=300 K и при T=77 K соответственно.

Из рис. 4.9 видно, что для кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -2.7GdSZ и $0.1Eu_2O_3$ -3.6GdSZ в спектрах хорошо просматриваются линии, принадлежащие оптическим центрам ионов Eu^{3+} типа IV с симметрией локального окружения близкой к D_{2d} . Данные типы центров, как упоминалось ранее, соответствуют структуре тетрагональной фазы.



Рис. 4.9. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO₂ с различной концентрацией стабилизирующего оксида Gd₂O₃, легированных ионами Eu³⁺, обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺ при возбуждении на уровень ${}^{5}L_{6}$ ($\lambda_{воз6}=351$ нм) при T=300 K (a, б) и T=77 K (в, г): a) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Gd₂O₃, T=300 K; б) 14, 16, 20, 33 мол.% Gd₂O₃, T=300 K; в) 2.7, 3.6, 8.0, 12 мол.% Gd₂O₃, T=77 K; г) 14, 16, 20, 33 мол.% Gd₂O₃, T=77 K.

4.3 Сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств ионов Eu³⁺ в твердых растворах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

Сравнительный анализ спектров люминесценции кристаллов ZrO_2 -Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃, зарегистрированных при возбуждении различными длинами волн ($\lambda_{возб.} = 532$ нм, $\lambda_{возб.} = 527$ нм, $\lambda_{возб.} = 351$ нм) при T=300 К и при T=77 К, свидетельствует об их значительном сходстве по форме и положению линий для кристаллов с аналогичными значениями концентрации оксида-стабилизатора Y₂O₃ и Gd₂O₃, соответственно.

Обобщая результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов ZrO_2 -Gd $_2O_3$ -Eu $_2O_3$ и монокристаллов ZrO_2 -Y $_2O_3$ -Eu $_2O_3$, полученных методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого индукционного нагрева в холодном контейнере, представленные в параграфах 4.1, 4.2, можно заключить, что для них характерно наличие четырех основных типов оптических центров ионов Eu³⁺.

Для тетрагональных кристаллов с относительно малыми концентрациями оксида-стабилизатора (2.7 мол. % и 3.6 мол. % Y_2O_3 и Gd₂O₃, соответственно) выявлены оптические центры ионов Eu³⁺ с симметрией локального окружения близкой к D_{2d}, характерной для тетрагональной структуры (центры типа IV). Данный тип центров представляет собой восьмивершинники с отсутствием вакансий по кислороду в ближайших координационных сферах.

Также для малых значений концентрации оксида-стабилизатора в кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 И ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 (тетрагональные кристаллы) характерно образование оптических центров Eu³⁺, которые представляют собой искаженные восьмивершинники с вакансией во второй координационной сфере, которой наличие существенно понижает оптического центра до С₁ (центры симметрию данного II). типа Восьмивершинные позиции ионов Eu³⁺ доминируют для кристаллов ZrO₂-

 Y_2O_3 -Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ с концентрациями Y_2O_3 и Gd₂O₃ 2.7 и 3.6 мол.%, соответственно.

При увеличении концентрации оксида-стабилизатора от 8 до 38 мол.% Y_2O_3 и от 8 до 33 мол.% Gd_2O_3 в спектрах люминесценции возрастает относительная интенсивность линий, характерных для оптических центров типа I. Для данных типов центров характерно наличие вакансии в первой координационной сфере и ионы Eu^{3+} находятся в центре кислородного семивершинника с симметрией локального окружения C_{3v} или ниже (центры типа I).

Увеличение концентрации оксида-стабилизатора до значений 20, 30, 38 мол.% Y_2O_3 и 20, 33 мол.% Gd_2O_3 приводит к появлению наряду с I и II оптических центров типа III, которые имеют две кислородные вакансии в диагональных позициях в кубической кристаллической решетке. Позиции центров ионов Eu^{3+} типа III аналогичны позициям ионов Y^{3+} с точечной симметрией C_2 в структуре Y_2O_3 (центры типа III). Также в кристаллах с концентрациями выше 16 мол.% возрастает доля оптических центров ионов Eu^{3+} , имеющих кислородные вакансии как в первой, так и в ближайших к ней координационных сферах (центры I').

Следует отметить, что наряду с выделенными основными типами оптических центров в исследованных кристаллах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , присутствуют оптические центры ионов Eu^{3+} с кислородными вакансиями в более дальних координационных сферах. Такое многообразие оптических центров в тетрагональных и кубических кристаллах частично стабилизированного и стабилизированного диоксида циркония приводит к значительному неоднородному уширению линий.

Представленные выше результаты анализа спектральнолюминесцентных свойств ионов Eu^{3+} в твердых растворах монокристаллов (1-х-у) мол.% ZrO₂-х мол.% Y₂O₃-у мол.% Eu₂O₃ (x=2.7–38; y=0.1; 0,5) и (1-ху) мол.% ZrO₂-х мол.% Gd₂O₃-у мол.% Eu₂O₃ (x=2.7–33; y=0.1), полученных методом кристаллизации расплава в холодном контейнере, позволяют сделать вывод о том, что ближайшее кристаллическое окружение ионов Eu^{3+} , которое формируется с участием вакансий по кислороду, не зависит от вида стабилизирующего оксида Y_2O_3 или Gd_2O_3 .

Кристаллическая структура растворов при данных твердых статистическом распределении вакансий позволяет присутствовать катионам введенных примесей в различном дополнительно окружении ионов кислорода, которые в зависимости от координационного числа меняют свой радиус (таблица 4.6). Наличие в структуре ZrO_2 - R_2O_3 (R – Y, Gd) соответствующих кристаллических позиций, связанных с образованием компенсирующих гетеровалентное замещение кислородных вакансий, при изменении концентрации стабилизирующего оксида приводит лишь к изменению типа преобладающего центра.

Таблица 4.6. Радиус катиона в твердых растворах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ в зависимости от координационного числа

Ионный радиус, Å						
Координационное	6	7	8			
число						
Zr^{4+}	0,72	0,78	0,84			
Y ³⁺	0,90	0,96	1,02			
Gd^{3+}	0,94	1,00	1,05			
Eu ³⁺	0,95	1,01	1,07			

Описанные выше результаты исследования спектральнолюминесцентных свойств концентрационных рядов кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ позволяют заключить о существовании в них катионных позиций с различной координацией по кислороду. На основании исследования спектрально-люминесцентных свойств данных твердых растворов нами выявлена тенденция изменения позиций катионов с различным кислородным окружением в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида (Y_2O_3 , Gd_2O_3). Но при этом также представлялось 124

интересным оценить для выбранных нами составов твердых растворов ZrO_2 , стабилизированных оксидами Y_2O_3 и Gd_2O_3 , относительных концентраций катионов, находящихся в окружении кислородных восьми-, семи- и шестивершинников. Для этого мы применили следующую методику.

Из [154] известно, что период решетки d твердых растворов на основе диоксида циркония можно рассчитать по формуле:

$$d = A \left[R_{Zr} + R_o + \frac{\sum P_k m_k \Delta R_k}{100 + \sum_{k=1}^{n} m_k (P_k - 1)} \right],$$
(4.5) [154]

где A=2.31, R_{Zr} и R₀ – радиусы ионов циркония и кислорода, P_k – количество ионов каждого из стабилизирующих элементов в молекуле оксида, m_k – количество k-го стабилизирующего оксида, выраженное в мол. %, ΔR_k – разность радиусов k-го стабилизирующего элемента и циркония, n – количество стабилизирующих добавок.

В нашем случае n=2, P₁=2, P₂=2, следовательно, формула (4.5) применительно к нашему случаю будет иметь вид:

$$d = 2.31 \left[R_{Zr} + R_0 + \frac{2m_1 \Delta R_1 + 2m_2 \Delta R_2}{100 + m_1 + m_2} \right],$$
(4.6)

По формуле (4.6) были рассчитаны значения периода кристаллической решетки для концентрационных рядов твердых растворов на основе диоксида циркония, исследованных в настоящей работе для случаев, если катионы занимают восьми-, семи- и шестикоординированные позиции.

Значения периода решетки, рассчитанные по формуле (4.6) для восьми-, семи- и шестикоординированных катионных позиций, а также значения периода решетки, определенные экспериментально, для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ представлены в таблицах 4.7, 4.8.

Таблица 4.7. Рассчитанные и определенные из экспериментально зарегистрированных дифрактограмм значения периода решетки для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃

Кристалл	d _{расч} , период решетки	d _{эксп} ,
	Координационное число	период

				решетки
	8	7	6	
				5.175
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7YSZ	5.151	5.012	4.874	5.151
				5.171
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6YSZ	5.158	5.019	4.881	5.147
0.1Eu ₂ O ₃ -8YSZ	5.190	5.052	4.914	5.138
0.1Eu ₂ O ₃ -12YSZ	5.218	5.080	4.941	5.148
0.1Eu ₂ O ₃ -14YSZ	5.231	5.093	4.954	5.154
0.1Eu ₂ O ₃ -16YSZ	5.243	5.105	4.967	5.159
0.1Eu ₂ O ₃ -20YSZ	5.267	5.129	4.990	5.170
0.1Eu ₂ O ₃ -30YSZ	5.320	5.182	5.044	5.195
0.5Eu ₂ O ₃ -38YSZ	5.359	5.222	5.083	5.224

Таблица 4.8. Рассчитанные и определенные из экспериментально зарегистрированных дифрактограмм значения периода решетки для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

Кристалл	d _{pacч} , пер	d _{расч} , период решетки					
	Коорди	Координационное число					
	8	7	6				
				5.182			
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7GdSZ	5.155	5.017	4.878	5.163			
				5.181			
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6GdSZ	5.163	5.026	4.887	5.148			
0.1Eu ₂ O ₃ -8GdSZ	5.202	5.066	4.927	5.152			
0.1Eu ₂ O ₃ -12GdSZ	5.234	5.099	4.960	5.170			
0.1Eu ₂ O ₃ -14GdSZ	5.250	5.115	4.975	5.176			

0.1Eu ₂ O ₃ -16GdSZ	5.265	5.131	4.991	5.186
$0.1 Eu_2O_3$ -20GdSZ	5.293	5.160	5.020	5.197
$0.1 Eu_2O_3$ -33GdSZ	5.373	5.242	5.101	5.246

Для оценки долей катионных позиций с различным окружением по кислороду, характерных для выбранных нами концентрационных рядов твердых растворов, мы применили методику, описанную в [153].

В работе [153] оценка относительной доли катионных позиций, занимающих восьми-, семи- и шестикоординированные позиции, оценивалась для двух разных случаев – равновероятного и неравновероятного распределений кислородных вакансий:

1) Равновероятный случай распределения кислородных вакансий, когда координация катионов может быть любой от 8 до 0, соответствует распределению Бернулли, и относительные концентрации восьми-, семи- и шестивершинников определяются формулой:

$$\alpha_{8-i} = C_8^i \gamma^i (1-\gamma)^{8-i}, \tag{4.7}$$

где i – число кислородных вакансий вблизи катиона (0, 1 или 2), γ – относительная концентрация вакансий по кислороду.

2) Случай, распределение вакансий кислородных когда неравновероятно, рассматривается в соответствии с термодинамической предложенной в работе [158]. Согласно данной модели, моделью, рассматривается равновесие ассоциация-диссоциация катионов и различного числа кислородных вакансий в первой координационной сфере. Данное равновесие представляется в виде многоуровневой энергетической схемы, нижний уровень которой соответствует случаю расположения одной кислородной вакансии вблизи катиона. Вышележащие уровни соответствуют катионам, характеризующимися более низкими координационными числами. В соответствие с этим, отношение концентраций α_{n-1}/α_n выражается как отношение заселенностей уровней:

$$\alpha_{n-1}/\alpha_n = k_{n-1}/k_n \exp(-\Delta E_n/kT), \qquad (4.8)$$

127

где ΔE_n — разность энергий образования катионных окружений с координацией n и n-1; k_n , k_{n-1} — статистические веса соответствующих уровней, k — постоянная Больцмана, T — температура термодинамического равновесия.

Значения долей каждой из катионных позиций, рассчитанных с использованием формул (4.7) и (4.8) для кристаллов ZrO₂-R₂O₃-Eu₂O₃, где R – Y, Gd, приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9. Значения относительных долей восьми-, семи-, шестикоординированных катионных позиций, рассчитанные для соответствующих концентраций кристаллов ZrO₂-R₂O₃-Eu₂O₃, где R – Y, Gd

Кристалл	Расчет по формуле (4.7)			Расчет по формуле (4.8)			
ZrO ₂ -R ₂ O ₃ -Eu ₂ O ₃ , где R – Y, Gd	α ₈	α ₇	α ₆	α_8	α ₇	α ₆	α_7/α_8
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7 R ₂ O ₃	0.9	0.1	0.0	0.9	0.1	0.0	0.1
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6 R ₂ O ₃	0.9	0.1	0.0	0.9	0.1	0.0	0.1
$0.1 Eu_2O_3 - 8 R_2O_3$	0.7	0.3	0.0	0.7	0.3	0.0	0.4
$0.1 \text{Eu}_2 \text{O}_3$ -12 R ₂ O ₃	0.6	0.3	0.1	0.6	0.3	0.1	0.5
0.1Eu ₂ O ₃ -14 R ₂ O ₃	0.6	0.3	0.1	0.6	0.3	0.1	0.5
0.1Eu ₂ O ₃ -16 R ₂ O ₃	0.6	0.3	0.1	0.5	0.4	0.1	0.8
0.1Eu ₂ O ₃ -20 R ₂ O ₃	0.5	0.4	0.1	0.4	0.4	0.2	1.0
0.1Eu ₂ O ₃ -30 R ₂ O ₃	0.4	0.4	0.2	0.3	0.5	0.2	1.7
0.1Eu ₂ O ₃ -33 R ₂ O ₃	0.4	0.4	0.2	0.3	0.5	0.2	1.7

С учетом полученных в ходе расчета долей восьми-, семи-, шестивершинников были рассчитаны значения параметров кристаллической решетки и построены зависимости значений параметра кристаллической решетки от концентрации оксида-стабилизатора для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃, соответственно.

На рис. 4.10-4.11 представлены зависимости значений параметра решетки от содержания стабилизирующего оксида Y₂O₃ (Gd₂O₃),

рассчитанные по формуле (4.6) для случаев 1) и 2), и определенные из экспериментально зарегистрированных дифрактограмм.



Рис. 4.10. Зависимость значений периода решетки от концентрации оксида-стабилизатора для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , рассчитанные по формуле (4.6), и определенные из экспериментально зарегистрированных дифрактограмм: -1, -2).



Рис. 4.11. Зависимость значений периода решетки от концентрации оксида-стабилизатора для кристаллов ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃, рассчитанные по формуле (4.6), и определенные из экспериментально зарегистрированных дифрактограмм: -1, -2).

Из рис. 4.10-4.11 видно, что как для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, так и для ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ наилучшее соответствие экспериментальных значений параметров кристаллической решетки наблюдается для значений параметров кристаллической решетки, рассчитанных по формуле (4.6) для случая 2), который соответствует случаю неравновероятного распределения вакансий по узлам кристаллической решетки.

Аналогичная методика была применена нами для сравнения расчетных и экспериментальных значений плотности для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃.

Расчет значений плотности осуществлялся по формуле:

$$\rho = \left\{ A_{Zr} + 2A_0 + \frac{\sum_{k=1}^{n} p_k m_k \left[\Delta A_k + (\frac{p_{0k}}{p_k} - 2)A_0 \right]}{100 + \sum_{k=1}^{n} m_k (p_k - 1)} \right\} \frac{6.64}{d^3},$$
(4.9)

где A_{Zr}, A₀, A_k – атомные веса циркония, кислорода и k-го стабилизирующего элемента (k₁ – атомный вес иттрия, k₂ – атомный вес европия), d – период кристаллической решетки.

В качестве d в формуле (4.9) брались расчетные значения для соответствующих катионных позиций с различными координационными числами (8, 7, 6), приведенные выше в таблицах 4.7-4.8.

С учетом рассчитанных по формулам (4.7), (4.8) долей катионных восьми-, семи- и шестикоординированных катионных позиций для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 были построены зависимости значений плотности от концентрации оксида-стабилизатора (Y_2O_3 , Gd_2O_3).

На рис. 4.12-4.13 представлены зависимости значений плотности, полученных экспериментально и путем расчета по формуле (4.9) для случаев

1) и 2), от концентрации оксида-стабилизатора для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 -Eu₂O₃ и ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃, соответственно.



Рис. 4.13. Зависимость значений плотности, полученных экспериментально и путем расчета по формуле (4.9), от концентрации оксида-стабилизатора для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃: _____ - 1), _____ - 2).



Рис. 4.14. Зависимость значений плотности, полученных экспериментально и путем расчета по формуле (4.9), от концентрации 131

оксида-стабилизатора для кристаллов ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 : -1), -2).

4.13-4.14 видно, что, как и в случае соответствия Из рис. экспериментальных и расчетных значений периода решетки кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , И наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных значений плотности наблюдается для значений плотности данных концентрационных рядов кристаллов, рассчитанных по формуле (4.6) для случая 2) в соответствии с вариантом неравновероятного распределения вакансий по узлам кристаллической решетки.

Таким образом, результаты, полученные методами оптической спектроскопии для твердых растворов кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , свидетельствуют о том, что как для ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , так и для ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , характерно наличие катионных позиций с различной координацией по кислороду. При этом при увеличении концентрации оксида-стабилизатора (Y_2O_3 , Gd_2O_3) соотношение оптических центров ионов Eu^{3+} в данных структурах изменяется. Доминирующий тип оптических центров ионов Eu^{3+} в твердых растворах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 определяется концентрацией оксида-стабилизатора и не зависит от вида (Y_2O_3 , Gd_2O_3) стабилизирующего оксида.

Результаты, полученные методами оптической спектроскопии для твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , а также данные по оценке относительных долей восьми-, семи-, шестикоординированных катионных позиций при рассмотрении случая неравновероятного распределения кислородных вакансий по узлам кристаллической анионной подрешетки, позволяют выделить два следующих граничных значения концентрации оксида-стабилизатора – 8 и 16 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃), для которых изменение значения отношения α_7/α_8 проявляется в большей степени.

В области концентраций выше 16 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃) в данных структурах возрастает относительная доля катионных позиций с шестикоординированным кислородным окружением.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ И ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

5.1 Ионная проводимость твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

Наиболее распространенным методом исследования транспортных характеристик кристаллических материалов на основе диоксида циркония является метод импедансной спектроскопии. Данный метод получил широкое распространение в силу того, что позволяет оценить вклад элементарных процессов, протекающих в электрохимических системах, в общее сопротивление кристаллического материала [155-157].

В настоящей работе для исследования свойств проводимости кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 также использовался метод импедансной спектроскопии. На рис. 5.1, 5.2 приведены температурные зависимости проводимости, построенные в аррениусовских координатах для кристаллов соответствующих концентрационных серий $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Y_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и $(ZrO_2)_{1-x-y}$ (Gd₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и (ZrO₂)_{1-x-y} (Gd₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и (ZrO₂)_1-x-y (Sd₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и (ZrO₂)_1-x-y (Sd₂O₃)_y (x=0.027-0.036; y=0.001), согласно методике, описанной в параграфе 2.4 Главы 2.

Исходные данные для данных зависимостей представляли собой значения удельного сопротивления, измеренные в измерительной ячейке с использованием четырехзондового метода в интервале температур 623–1173 К.



Рис. 5.1. Температурные зависимости проводимости в аррениусовских координатах для кристаллов ZrO₂ с содержанием оксидастабилизатора 2.7, 3.6, 8, 12, 15, 35 мол.% Y₂O₃ и 0.1 мол.% Eu₂O₃.



Рис. 5.2. Температурные зависимости проводимости в аррениусовских координатах для кристаллов ZrO₂ с содержанием оксидастабилизатора 2.7, 8, 20, 33 мол.% Gd₂O₃ и 0.1 мол.% Eu₂O₃.

Из рис. 5.1, 5.2 видно, что для зависимостей проводимости от температуры для данных кристаллов можно выделить две области, где функция $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ является линейной. Это низкотемпературный интервал T=623-823 К и высокотемпературный интервал T=823-1173 К. Энергия активации, определенная из температурных зависимостей проводимости для данных температурных интервалов, для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ согласно формуле (4.9), представлена в таблице 5.1.

$$\sigma = AT^{-1}\exp(E_a/kT), \tag{4.9}$$

где где А – предэкспоненциальная постоянная, E_a – энергия активации, Т – абсолютная температура в К.

Таблица 5.1. Значения энергии активации, рассчитанные для температурных интервалов T=623-823 К и T=823-1173 К для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

Кристалл	E _a , эB		Кристалл	E _a ,	эВ
	350-	700-900		350-	700-
	550 C	С		550 C	900 C
	623-	973-1173		623-	973-
	823 K	К		823 K	1173 K
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7 YSZ	0.638	0.902	0.1Eu ₂ O ₃ -2.7 GdSZ	0.943	0.885
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6 YSZ	0.693	0.850	0.1Eu ₂ O ₃ -8 GdSZ	1.147	1.014
0.1Eu ₂ O ₃ -8 YSZ	0.781	0.813	0.1Eu ₂ O ₃ -20 GdSZ	1.365	1.348
0.1Eu ₂ O ₃ -12 YSZ	0.859	1.170	0.1Eu ₂ O ₃ -33 GdSZ	1.252	1.209
0.1Eu ₂ O ₃ -15 YSZ	0.911	1.286			
0.1Eu ₂ O ₃ -35 YSZ	1.062	1.455			

Из таблицы 5.1 видно, что для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 с увеличением концентрации оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 соответственно, значение энергии активации увеличиваются, что приводит к уменьшению ионной проводимости данных материалов.

Как видно из рис. 5.3, 5.4, величина ионной проводимости для кристаллов с относительно малой концентрацией оксида-стабилизатора 2.7 и 3.6 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃) как для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 -Eu₂O₃, так и для кристаллов ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃ мала. С увеличением концентрации стабилизатора Y_2O_3 (Gd₂O₃) до 8 мол.% в данных твердых растворах значения ионной проводимости начинают возрастать. При дальнейшем увеличении содержания Y_2O_3 (Gd₂O₃) выше 12 мол.% наблюдается снижение значений ионной проводимости для твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 -Eu₂O₃ и ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃.



Рис. 5.3. Зависимости значений проводимости от концентрации оксида-стабилизатора Y_2O_3 для кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ при температурах 973 K, 1073 K, 1123 K, 1173 K.



Рис. 5.4. Зависимости значений проводимости от концентрации оксида-стабилизатора Gd₂O₃ для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ при температурах 973 K, 1073 K, 1123 K, 1173 K.

5.2 Взаимосвязь транспортных свойств с особенностями фазового состава и локальной кристаллической структуры твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃

Выполненные нами исследования фазового состава и локальной кристаллической структуры твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , результаты которых представлены в Главах 3, 4 настоящей работы, позволили объяснить характер изменения ионной проводимости данных материалов в зависимости от концентрации оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 .

Методом ПЭМ (параграф 3.1 Главы 3) было установлено, что в области концентраций оксида-стабилизатора тетрагональные малых кристаллы 0.1Eu₂O₃-2.7 YSZ, 0.1Eu₂O₃-3.6 YSZ и 0.1Eu₂O₃-2.7 GdSZ, 0.1Eu₂O₃-2.7 GdSZ характеризуются наличием развитой двойниковой структуры. Однако наличие границ двойников в кристаллах ZrO₂ с концентрацией Y₂O₃ (Gd₂O₃) 2.7 и 3.6 мол.% не оказывает влияние на ионную проводимость данных материалов. Данный вывод сделан на основании того, что в спектрах импеданса, полученных для данных кристаллов (рис. 5.5), не наблюдается дуга промежуточной частоты, которая присутствует в спектре импеданса для керамических образцов и характеризует проводимость по границам зерен. Основной причиной того, что для кристаллов В данной области концентраций стабилизирующего оксида наблюдаются относительно небольшие значения ионной проводимости, на наш взгляд, обусловлено тем, что для них характерно относительно малое содержание кислородных вакансий.



Рис. 5.5. Спектр импеданса для кристаллов 0.1Eu₂O₃-3.6 YSZ.

В области концентраций стабилизирующего оксида до 8 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃) с увеличением общей концентрации кислородных вакансий растет доля активных кислородных вакансий. Это обеспечивает то, что в данной области концентраций оксида-стабилизатора величина ионной проводимости возрастает, а энергия активации имеет близкие значения.

Однако следует отметить, что для кристаллов ZrO₂ с содержанием 8 мол.% Y_2O_3 и 8 мол.% Gd_2O_3 , соответственно, значения ионной проводимости существенно отличаются. Значения проводимости ДЛЯ кристаллов $0.1 \text{Eu}_2 \text{O}_3$ -8 YSZ выше, чем для кристаллов $0.1 \text{Eu}_2 \text{O}_3$ -8 GdSZ, что, по-нашему мнению, связано с различиями, наблюдаемыми в их фазовом составе.

С использованием метода КРС выявлено, что для кубических кристаллов $0.1Eu_2O_3$ -8 GdSZ характерно присутствие тетрагональной фазы (параграф 3.2 Главы 3). Включения двойников тетрагональной фазы в них также было обнаружено методом ПЭМ (параграф 3.1 Главы 3). В отличие от $0.1Eu_2O_3$ -8 GdSZ в кристаллах $0.1 Eu_2O_3$ -8YSZ двойниковая структура не наблюдается.

Наряду с этим кристалл 0.1 Eu₂O₃-8YSZ характеризуется наличием нетрансформируемой тетрагональной фазы t' (параграф 3.2 Главы 3), ионы кислорода в которой испытывают некоторое смещение от положения равновесия характерных для позиций ионов кислорода в кристаллической флюорита, способствует решетки co структурой что уменьшению выхода и обеспечивает подвижность потенциальной энергии ИОНОВ кислорода. Данный факт, наряду с достаточным количеством активных кислородных вакансий, обуславливает максимум значений ионной проводимости в данной концентрационной области оксида-стабилизатора.

В области концентраций 12 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃) кристаллическая структура твердых растворов ZrO₂-R₂O₃, где R – Y, Gd, полностью соответствует кубической, и общая концентрация кислородных вакансий продолжает возрастать, однако значения ионной проводимости уменьшаются, следовательно, изменение фазового состава в данной концентрационной области не может быть ответственным за снижение значений ионной проводимости в данной концентрационной области оксидастабилизатора.

Как было отмечено ранее в параграфе 1.3 Главы 1, в соответствие с расчетами, выполненными в [133], увеличение относительной доли глубоких ловушек при увеличении концентрации стабилизирующего оксида в твердых растворах на основе ZrO₂ препятствует перемещению вакансий, что снижает мобильность ионов кислорода и приводит к уменьшению величины ионной проводимости. В качестве данных вакансионных ловушек выступают позиции анионов, которые имеют в ближайшем окружении ионы стабилизирующего оксида.

В контексте данного предположения, в работе [132] путем расчета из первых принципов было показано, что кислородные вакансии, образующиеся вблизи ионов примеси в твердом растворе на основе ZrO₂, не дают вклад в величину общей ионной проводимости. Это обусловлено тем, что переход на них ионов кислорода, связанных с ионами циркония, сопровождается

повышением энергии кристалла. В то же время, при таких переходах образуются активные вакансии, окруженные ионами циркония. Миграция данных активных вакансий и определяет ионную проводимость твердых растворов стабилизированного диоксида циркония. В соответствии с этим, по мнению автора [132], перемещение ионов кислорода в твердых растворах на основе диоксида циркония, обуславливающее проводимость данных материалов, представляет собой двухступенчатый процесс.

На рис. 5.6 представлен характер изменения полной энергии в зависимости от расположения вакансии по кислороду относительно иона стабилизирующего оксида Y^{3+} и иона Zr^{4+} . Из рис. 5.6 видно, что энергетический барьер, который должна преодолеть кислородная вакансия, расположенная вблизи иона Y^{3+} , для выхода из анионного узла кристаллической решетки больше (E+ χ , где χ – энтальпия захвата) энергетического барьера для выхода вакансии, которая находится вблизи иона Zr⁴⁺ (E).



Рис. 5.6. Изменение полной энергии в зависимости от расположения вакансии по кислороду относительно иона стабилизирующего оксида Y³⁺ и иона Zr⁴⁺ [115].

С учетом выявленных в настоящей работе особенностей локальной структуры кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ с различными значениями концентраций оксида-стабилизатора Y_2O_3 И Gd_2O_3 соответственно, и, принимая во внимание результаты работ [132-133, 115], предлагаем следующее объяснение снижения ΜЫ величины ионной проводимости и увеличения энергии активации, соответственно, в области концентрации стабилизирующего оксида выше 12 мол.% в данных кристаллах.

По нашему мнению, в данной области концентраций снижение ионной проводимости происходит за счет увеличения относительной доли более глубоких ловушек, в качестве которых выступают анионные позиции с наличием иона стабилизирующего оксида Y^{3+} (Gd³⁺) в ближайшем кристаллическом окружении, поскольку при этом увеличивается энергия, необходимая кислородной вакансии для выхода из анионного узла. Другими словами, в диапазоне концентраций выше 12 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃) уменьшается относительная доля активных кислородных вакансий, что приводит к уменьшению ионной проводимости.

Сделанное предположение подтверждается представленными в Главе 4 результатами исследования локальной структуры кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ методами оптической спектроскопии, согласно которым, начиная с концентрации 8 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃) в спектрах люминесценции возрастает относительная интенсивность линий оптических центров ионов Eu³⁺ типа I с семикоординированным кислородным окружением, имеющим кислородную вакансию в ближайшем кристаллическом окружении.

Наряду с этим при концентрациях Y_2O_3 (Gd₂O₃) выше 20 мол.% в данных структурах появляются оптические центры Eu³⁺ с двумя кислородными вакансиями в первой координационной сфере, аналогичные по локальному кристаллическому окружению оптическим центрам ионов Eu³⁺ в структуре Y_2O_3 :Eu, так называемые дефекты Y_2O_3 -типа [9] (рис. 4.4

параграфа 4.1 и рис. 4.7 параграфа 4.2 Главы 4). Наличие дефектов Y_2O_3 -типа также способствует уменьшению значений ионной проводимости для данных кристаллов, поскольку при их формировании возрастает относительная доля захваченных кислородных вакансий, а относительная доля свободных вакансий уменьшается. Кроме того, на уменьшение ионной проводимости в данном интервале концентраций стабилизирующего оксида Y_2O_3 (Gd₂O₃) будут оказывать влияние позиции катионов, имеющие вакансии как в первой, так и в ближайшей к ней координационных сферах.

Сравнительный анализ значений ионной проводимости для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ свидетельствует о том, что значения ионной проводимости для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ меньше, чем для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 (рис. 5.7). Как было обнаружено в работе [112], большая разница между ионными радиусами циркония И иона стабилизирующего оксида приводит к увеличению энергии упругой деформации кристалла и увеличению энергии миграции (и энергии активации, соответственно). В нашем случае различие между ионным радиусом Y³⁺и ионным радиусом Zr⁴⁺ меньше по сравнению с различием между ионными радиусами Zr⁴⁺ и Gd³⁺, что и обуславливает меньшие значения величины ионной проводимости для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃.


Рис. 5.7. Зависимости значений проводимости от концентрации оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 -Eu₂O₃ и ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃ соответственно, при T=1173 К.

Таким образом, в области концентрации до 12 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃) характер ионной проводимости преимущественно определяется изменением фазового состава твердых растворов ZrO₂-R₂O₃, где R – Y, Gd. Тетрагональные кристаллы ZrO₂ с концентрацией оксида-стабилизатора 2.7 и 3.6 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃) характеризуются малыми значениями ионной проводимости, поскольку содержат относительно небольшое количество кислородных вакансий. Наличие границ двойников для кристаллов ZrO2 с концентрацией оксида-стабилизатора от 2.7 до 3.6 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃) не оказывает влияние на значения ионной проводимости данных материалов. В области концентраций оксида-стабилизатора 8 мол.% У2О3 (Gd_2O_3) наблюдается максимум значений ионной проводимости, поскольку кислородных вакансий количество активных В данных структурах увеличивается. При этом для кристалла 0.1Eu₂O₃-8 YSZ наблюдается наличие близкой кубической высокопроводящей тетрагональной к нетрансформируемой фазы t''.

Снижение значений ионной проводимости в области концентраций оксида-стабилизатора выше 12 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃) в твердых растворах ZrO₂-R₂O₃, где R – Y, Gd обусловлено изменением их локальной кристаллической структуры. С увеличением концентрации стабилизирующего оксида Y₂O₃ (Gd₂O₃) выше 12 мол.% наблюдается увеличение относительной доли позиций ионов Y³⁺ (Gd³⁺) с кислородной вакансией в ближайшем кристаллическом окружении, что препятствует перемещению ионов кислорода. В области выше 20 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃) в кристаллической структуре твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂- Gd_2O_3 - Eu_2O_3 возрастает количество катионных позиций с двумя кислородными вакансиями в первой координационной сфере – дефектов Y₂O₃-типа, а также количество катионных позиций, имеющих вакансию как в первой, так и в ближайшей к ней координационных сферах. Наличие таких дефектов ответственно за снижение подвижности ионов кислорода и уменьшение величины ионной проводимости в диапазоне концентраций оксида-стабилизатора выше 20 мол.% Y₂O₃ (Gd₂O₃).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе решена задача по выявлению взаимосвязи между особенностями фазового состава, локальной кристаллической структуры и транспортными свойствами твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Y_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.38; y=0.001; 0.005) и $(ZrO_2)_{1-x-y}$ $(Gd_2O_3)_x$ $(Eu_2O_3)_y$ (x=0.027-0.036; y=0.001).

В работе получены следующие основные результаты и выводы:

1) Выявлены особенности структуры твердых растворов ZrO₂-R₂O₃ (R – Y, Gd), которые заключаются в следующем. В кристаллах с концентрациями стабилизирующих оксидов до 8 мол.% имеет место двойниковая структура. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида уменьшаются размеры и изменяется габитус двойников.

В кристаллах ZrO₂-8 мол.% Gd₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃, характеризующихся кубической структурой, по данным ренгенодифракционного анализа выявлено наличие двойниковой структуры. В кристаллах ZrO₂-8 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ двойниковая структура отсутствует, выявлены отдельные дислокации.

2) Исследование фазового состава кристаллов ZrO₂-2.7, 3.6 мол.% $Y_2O_3-0.1$ мол.% Еи₂O₃ показало наличие двух тетрагональных фаз: трансформируемой t И нетрансформируемой ť с параметрами тетрагональности с/ $\sqrt{2}$ а равными 1.016 (t), 1.006 (t`) и 1.014 (t), 1.005 (t`); 1.016 (t), 1.005 (t`) и 1.016 (t), 1.004 (t`) для Gd₂O₃ и Y₂O₃, соответственно. Установлено, что при концентрации стабилизирующего оксида иттрия от 12 до 38 мол.% и оксида гадолиния от 12 до 33 мол.% кристаллы имеют кубическую структуру типа флюорита.

В кристаллах ZrO_2 -8.0 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 обнаружено присутствие тетрагональной фазы. При этом кристаллы ZrO_2 -8.0 мол.% Y_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 характеризуются фазой t^{''}, которая отличается от кубической тем, что ионы кислорода в ней смещены относительно характерных позиций в кристаллической решетке типа флюорита.

3) Установлено, что локальное окружение ионов Eu³⁺ в твердых растворах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ (C_{Y2O3} = 2.7 - 38 мол.%) и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ $(C_{Gd2O3} = 2.7 - 33 \text{ мол.}\%)$, формируемое с участием кислородных вакансий по кислороду, определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит от вида стабилизирующего оксида (Y₂O₃, Gd₂O₃). Относительная доля позиций ионов Eu³⁺(Y³⁺, Gd³⁺), в которых кислородная вакансия находится в ближайшей координационной сфере, возрастает при концентрациях стабилизирующего оксида (Y₂O₃, Gd₂O₃) выше 8 мол.%. Для твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ в области концентраций выше 16 мол.% стабилизирующего оксида (Y₂O₃, Gd₂O₃) наблюдаются шестикоординированные позиции ионов Eu³⁺ (Y³⁺, Gd³⁺) с наличием двух кислородных вакансий в ближайшей координационной сфере, расположенных вдоль диагонали на грани кубической кристаллической ячейки, аналогичные по локальному окружению позициям ионов Eu³⁺ в кристаллах полуторных оксидов (Y₂O₃, Gd₂O₃), а также позиции катионов, характеризующиеся наличием вакансии как в первой, так и в ближайшей к ней координационных сферах.

Исследование особенностей локальной структуры кристаллов ZrO_2 -R₂O₃ (R – Y, Gd) с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда, а также спектроскопии КРС для кристаллов ZrO₂-38 мол.% Y₂O₃-0.5 мол.% Eu₂O₃ и ZrO₂-33 мол.% Gd₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ позволило выявить эффект частичного упорядочения по кислородным вакансиям.

4) Показано, что фазовый состав и локальная кристаллическая структура влияют на ионную проводимость твердых растворов ZrO_2 - R_2O_3 (R – Y, Gd). Установлено, что наличие фазы t'' в кристаллах ZrO_2 -8.0 мол.% Y_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 способствует увеличению величины ионной проводимости, а увеличение относительной доли позиций ионов Y^{3+} (Gd³⁺) с

кислородной вакансией в первой координационной сфере снижает подвижность ионов кислорода, что приводит к уменьшению величины ионной проводимости в области концентраций выше 12 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃). В области концентраций выше 20 мол.% Y_2O_3 (Gd₂O₃) снижению значений ионной проводимости способствует образование двух анионных вакансий в ближайшем кристаллическом окружении катиона.

5) Максимальное значение проводимости при содержании оксидов иттрия и гадолиния при 8 мол.% обусловлено, как преобладанием вакансий кислорода во второй координационной сфере, так и фазовым составом, характерным для t''-фазы, обнаруженной в кристаллах ZrO₂-8.0 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃. Меньшие значения величины ионной проводимости для кристаллов ZrO₂-8.0 мол.% Gd₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ по сравнению с ZrO₂-8.0 мол.% Y₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃ обусловлены тем, что в кристаллах ZrO₂-8.0 мол.% $Gd_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 присутствует тетрагональная фаза, появляющаяся в результате фазового перехода высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную, свидетельством чего является наличие двойниковой структуры, возникающей для релаксации напряжений при фазовом переходе.

В заключение считаю необходимым поблагодарить главного научного сотрудника НИЛ Оптической спектроскопии лазерных материалов ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет им. Н.П. Огарева» д. ф.м. н., профессора Рябочкину П.А. за предложенную тему диссертационного исследования, руководство работой и ценные советы при обсуждении полученных результатов.

Выражаю благодарность д.т.н. Ломоновой Е.Е. (Институт общей физики РАН, г. Москва), Войцицкому В.П. (Институт общей физики РАН, г. Москва) за синтез исследованных в настоящей диссертационной работе кристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и гадолиния, активированных ионами Eu³⁺.

Благодарю к.ф.-м.н. Табачкову Н.Ю. (НИТУ «МИСИС», г. Москва) за помощь в исследовании структуры и фазового состава твердых растворов на основе диоксида циркония методом просвечивающей электронной микроскопии и методом рентгеновской дифракции, электронографии, соответственно.

Благодарю к.ф.-м.н. Кяшкина В.М. (МГУ им. Н.П. Огарева, г. Саранск) за помощь в изучении фазового анализа твердых растворов на основе диоксида циркония методом рентгеновской дифракции.

Благодарю Курицину И.Е. (ИФТТ РАН, г. Черноголовка) за помощь в проведении измерений ионной проводимости кристаллов на основе диоксида циркония.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить академика РАН, д.ф.м.н. Осико В.В. (Институт общей физики РАН, г. Москва), д.т.н. Ломонову Е.Е. (Институт общей физики РАН, г. Москва), к.ф.-м.н. Табачкову Н.Ю. (НИТУ «МИСИС», г. Москва), н.с. Мызину В.А. (Институт общей физики РАН, г. Москва) за ценные советы, сделанные в ходе обсуждения результатов настоящей диссертационной работы.

Благодарю Тютяева Е.В. (МГУ им. Н.П. Огарева, г. Саранск), Нежданова А.В. (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород) за помощь при регистрации спектров комбинационного света.

Также благодарю Чабушкина А.Н., Ляпина А.А., Хрущалину С.А. за помощь в проведении спектрально-люминесцентных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татаринцев В.М., Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М. Новый метод получения тугоплавких монокристаллов и плавленых керамических материалов // Вестник РАН. Научные обзоры и сообщения. – 1973. – № 12. – С. 29-39.

2. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере // Успехи химии АН СССР. – 1978. – Вып. 3. – С. 385-427.

3. Aleksandrov V.I., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Tatarintsev V.M. Synthesis and crystal growth of refractory materials by RF melting in a cold container // Curr. Top. Mater. Sci., Amsterdam. – 1978. – V. 1. – P. 421–480.

4. Osiko V.V., Borik M.A., Lomonova E.E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique // Springer Handbook of Crystal Growth: Chapter 14. – 2010. – P. 433-477.

5. Aleksandrov V.I., Lomonova E.E., Majer A.A., Osiko V.V., Tatarintsev V.M., Ydovenchik V.T. Physical properties of zirconia and hafnia single crystals // Bulletin of the Lebedev Physics Institute (FIAN). – $1972. - N_{\odot} 11. - P. 3-7.$

6. Кузьминов Ю.С., Осико В.В. Фианиты. Основы технологии, свойства, применение. – М.: Наука. – 2001. – 280 с.

7. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. – М.: Наука. – 2004. – 369 с.

8. Пятенко Ю.А. // Доклады Академии наук СССР. 1967. – Т. 173. – С. 634.

9. Yugami H., Koike A., Ishigame M., Suemoto T. Relationship between local structures and ionic conductivity in ZrO_2 - Y_2O_3 studied by site-selective spectroscopy // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – P. 9214–9222.

10. Araki W., Koshikawa T., Yamaji A., Adachi T. Degradation mechanism of scandia-stabilised zirconia electrolytes: discussion based on annealing effects on

mechanical strength, ionic conductivity, and Raman spectrum // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 1484–1489.

Ding H., Virkar A.V., Liu F. Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia // Solid State Ionics. – 2012. – V.
 215. – P. 16–23.

12. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Site Selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconias // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – V. 54. – P. 179–192.

13. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Соболь А.А., Ушаков С.Н., Цымбал Л.И. Спектроскопия и строение активаторных центров Eu³⁺ в частично стабилизированных диоксидах циркония и гафния // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33. № 4. – С. 452–464.

14. Bhattacharyya S., Argawal D.C. Microstructure and mechanical properties of ZrO₂-Gd₂O₃ tetragonal polycrystals // Journal of Materials Science. – 2002. – V. 37. – P. 1387-1394.

15. Dutta S., Bhattacharyya S., Argawal D.C. Electrical properties of ZrO₂-Gd₂O₃ ceramics // Materials Science and Engineering: B. – 2003. – V. 100. – P. 191-198.

16. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Игнатьев Б.В., Осико В.В., Ломонова Е.Е., Соболь А.А. // Оптика и спектроскопия. – 1981. – Т. 51. – С. 569-571.

17. Sobol' A.A., Voron'ko Yu.K. Stress-induced cubic-tetragonal transformation in partially stabilized ZrO₂: Raman spectroscopy study // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – V. 65. – P. 1103–1112.

18. Kang T.-K., Kuk I.-H., Katano Y., Igawa N., Ohno H. Effect of gammaray irradiation on in-situ electrical conductivity of ZrO_2 -10 mol% Gd₂O₃ single crystal at elevated temperatures // Journal of Nuclear Materials. – 1994. – V. 209. – P. 321-325.

19. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука. – 1971. – 400 с.

20. Rouanet A. High temperature solidification and phase diagrams of the ZrO_2 - Er_2O_3 , ZrO_2 - Y_2O_3 and ZrO_2 - Yb_2O_3 systems // The Comptes Rendus de I'Academie des Sciences: C. – 1968. – V. 267. – P. 1581.

21. Srivastava K.K., Patil R.N., Choudhary C.B., Gokhale K. V. G. K, Subbarao E. C. Revised phase diagram of the system ZrO₂-YOsub(1.5) // Transactions and Journal of the British Ceramic Society. – 1974. – V. 73. – P. 85-91.

22. Leger J.M., Tomaszewski P.E., Atouf A., Pereira A.S. Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure // Physical Review B. – 1993. – V. 47. – P. 14075-14083.

23. Liu L.-G. New high pressure phases of ZrO_2 and HfO_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1980. – V. 41. – P. 331-334.

24. Lityagina L.M., Kabalkina S.S., Pashkina T.A., Khzyainov A.I. // Soviet Physics Solid State. – 1978. – V. 20. – P. 2009.

25. Desgreniers S., Lagarec K. High Pressure Science and Technology: Proceedings of the Joint XV AIRAPT and XXXIII EHPRG International Conference. Edited by Trzeciakowski W.A. – Singapore: World Scientific. – 1996. – P. 130.

26. Yashima M., Hirose T., Katano S., Suzuki Y., Kakihana M., Yoshimura M. Structural changes of ZrO_2 -CeO₂ solid solutions around the monoclinic-tetragonal phase boundary // Physical Review B. – 1995. – V. 51. – P. 8018.

27. Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H., Yoshimura M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO_2 -YO_{1.5} solid solutions // Acta Crystallographica: B. – 1994. – V. 50. – P. 663-672.

28. Smith D.K., Cline C.F. Verification of existence of cubic zirconia at high temperature // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – V. 45. – P. 249–250.

29. McCullough J. D., Trueblood K. N. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂) // Acta Crystallographica. – 1959. – V. 12. – P. 507-511.

30. Ji Z.-Q., Rigsbee J.M. Growth of tetragonal zirconia coatings by reactive sputter deposition // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84. – P. 2841-2844.

31. Igawa N., Ishii Y. Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K. // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84. – P. 1169-1171.

32. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – С. 343-347.

33. Teufer G. The crystal structure of tetragonal ZrO_2 // Acta Crystallographica. – 1962. – V. 15. – P. 1187.

34. Ackermann R.J., Garg S.P., Rauh E.G. Hightemperature phase diagram for the system Zr-O // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – V. 60. – P. 341–345.

35. Patil R.N., Subbarao E.C. Axial thermal expansion of ZrO_2 and HfO_2 in the range room temperature to 1400°C // Journal of Applied Crystallography. – 1969. – V. 2. – P. 281-288.

36. Канаки А.В. Структура и свойства порошков ZrO₂-MgO, синтезированных в плазме высокочастотного разряда, и керамики на их основе. Диссертация кандидата физико-математических наук. – Томск. – 2015.

37. Belov N.V. Crystallographic structure of baddeleyite // Crystallography Reports. – 1960. – V. 5. – P. 460-461.

38. Smith D.K., Newkirk H.W. The crystal structure of baddelyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 // Acta Crystallographica. – 1965. – V. 18. – P. 983–991.

Суляев А.П. Металловедение. Учебник для вузов. – М.:
 Металлургия. – 1986. – 544 с.

40. Ruff O., Ebert F. Contributions on ceramics of high refractory materials. I. The forms of zirconium dioxide // Journal of Inorganic and General Chemistry. – 1929. – V. 180. – P. 19–41.

41. Butz B. Yttria-doped zirconia as solid electrolyte for fuel-cell applications. Dipl.-Phys. Dissertation. – Karlsruhe Institute of Technology (KIT). – 2009.

42. Steele D., Tender B.E.F. // The Journal of Physical Chemistry. – 1974. – V. 7 – P. 1.

43. Veal B.W., McKale A.G., Paulikas A.P., Rothman, Nowicki L.J. // Physica B: Condensed Matter. – 1988. – V. 150. – P. 234-240.

44. Stapper G., Bernasconi M., Nicoloso N., Parrinello M. Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – P. 797-810.

45. Goff J.P., Hayes W., Hull S., Hutchings M.T., Clausen K.N. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures // Physical Review B. – 1999. – V. 59. – P. 22.

46. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta crystallographica: B. – 1969. – V. 25. – P. 925-946.

47. Muller O., Roy R. The major ternary structural families. Crystal chemistry of non-metallic materials. – Springer-Verlag, New York, Heidelberg. – 1974. – V. 4. – P. 147.

48. Duwez P., Brown J.F.H., Odell F. The Zirconia-Yttria System // Journal of the Electrochemical Society. – 1951. – V. 98. – P. 356-362.

49. Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P. Phase equilibria and ordering in the system ZrO_2 - Y_2O_3 // Journal of The American Ceramic Society. – 1978. – V. 61. – P. 17-21.

50. Scott H.G. Phase relationship in the zirconia-yttria system // Journal of material science. – 1975. – V. 10. – P. 1527-1535.

51. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86-88. – P. 1131-1149.

52. Sakuma T. Phase transformation and microstructure of partiallystabilized zirconia // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1988. – V. 29.
– P. 879-893.

53. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The tetragonalmonoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends // Journal of the American Ceramic Society. -2009. - V. 92. - P. 1901-1920.

54. Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Тимченко В.М. Влияние модификаций тетрагональной фазы поверхостных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – С. 1978-1980.

55. Борик М.А., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Серяков С.В., Табачкова Н.Ю. Структура и механические свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония после термообработки // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – С. 1578-1584.

56. Милович Ф.О. Структура и механические свойства кристаллов ZrO₂ частично стабилизированных Y₂O₃. Диссертация кандидата физикоматематических наук. – Москва. – 2013.

57. Lanteri V., Heuer A.H., Mitchell T.E. Tetragonal phase in the system ZrO_2 - Y_2O_3 // Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II. – 1985. – V. 12. – P. 118-130.

58. Alisin V.V., Borik M.A., Lomonova E.E., Melshanov A.F., Moskvitin G.V., Osiko V.V., Panov V.A., Pavlov V.G., Vishnjakova M.A. Zirconia-based nanocrystalline material synthesized by directional crystallization from the melt // Materials Science and Engineering: C. - 2005. - V. 25. - P. 577-583.

59. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. Учебное пособие. – СПб.:
 Изд-во «Лань». – 2010. – 288 с.

60. Baither D., Baufeld B., Messerschmidt U. Morphology of tetragonal precipitates in Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 // Crystals Phys. Stat. Sol. – 1993. – V. 137. – P. 569-576.

61. Baither D., Baufeld B., Messerschmidt U. Ferroelasticity of t'-zirconia: I, high-voltage electron microscopy studies of the microstructure in polydomain tetragonal zirconia // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – V. 80. – P. 1691-1698.

62. Chan C.-J., Lanne F.F., Ruhle M., Jue J.F., Vi A.V. Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals-microstructural aspects // Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – V. 74. – P. 807-813.

63. Ingel R.P., Lewis D., Bender B.A., Rice R.W. Physical, microstructural and thermomechanical properties of ZrO₂ single crystals // Advances in Ceramics, Science and Technology of Zitronia II. Edited by Claussen N., Ruhle M., Heuer A. – American Ceramic Society, Columbus, OH. – 1984. Vol. 12. – P. 408-414.

64. Prettyman K.M., Jue J.-F., Vim A.V., Hubbard C.R., Cavin O.B., Ferber M.K. Hysteresity effects in 3 mol% yttria-doped zirconia (t'-Phase) // Journal of Materials Science. – 1992. – V. 27. – P. 4167-4174.

65. Wadhawan V.K. Ferroelasticity and related properties of crystals // Phase Transitions. – Gordon and Breach Science Publishers, New York. – 1982. – V. 3. – P. 3-103.

66. Virkar A.V., Matsumoto R.L.K. Toughening mechanism in tetragonal zirconia polycrystalline (TZP) ceramics // Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III. Edited by Somiya S., Yamamoto N, Yanagida H. – American Ceramic Society, Westerville, OH. – 1988. – V. 24. – P. 653-663.

67. Jue J.F., Virkar A.V. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – V. 73. – P. 3650-3657.

68. Messerschmidt U., Baither D., Baufeld B., Bartsch M. Plastic deformation of zirconia single crystals: a review // Materials Science and Engineering: A. – 1997. – V. 233. – P. 61-74.

69. Борик М.А., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Милович Ф.О., Табачкова Н.Ю. Особенности методики исследования кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – С. 26-30.

70. Colloungues R., Lefevre J., Perez-Jorba M., Queyroux F. // Bulletin De La Societe Chimique De France. – 1962. – V. 1. – P. 149-155.

71. Pascual C., Duran P. // Journal of the American Ceramic Society. – 1983. – V. 66. – P. 23–27.

72. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // Journal of the European Ceramic Society. -2008. - V. 28. - P. 2363-2388.

73. Ломонова Е.Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония. Диссертация доктора технических наук. – Москва. – 2001.

74. Гастев С.В., Choi J.K., Reeves R.J. Лазерная спектроскопия кубического центра Eu³⁺ в объемном монокристалле CaF₂ // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – С. 43-47.

75. D'Alesio T. Optical properties and energy transfer between C_{3i} and C_2 sites of Eu^{3+} ions in Y_2O_3 nanocrystal and bulk systems. Dissertation of master of science at Concordia University Montreal. – Quebec, Canada. – 2001.

76. Zhang Wei-Wei, Xu Mei, Zhang Wei-Ping, Yin Min, Qi Ze-Ming, Xia Shang-Da, Claudine Garapon. Site-selective spectra and time-resolved spectra of nanocrystalline Y_2O_3 :Eu // Chemical Physics Letters. – 2003. – V. 376. – P. 318–323.

77. Williams D.K., Bihari B., Tissue B.M., McHale J.M. Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic $Eu^{3+}:Y_2O_3$ and comparison to $Eu^{3+}:Y_2O_3$ nanocrystals // The Journal of Physical Chemistry: B. – 1998. – V. 102. – P. 916-920.

78. Ieda L.V. Rosa, Ana Paula A. Marques, Marcos T.S. Tanaka, Fabiana V. Motta, José A. Varela, Edson R. Leite, Elson Longo. Europium (III) concentration

effect on the spectroscopic and photoluminescent properties of BaMoO₄:Eu // Journal of Fluorescence. – 2009. – V. 19. – P. 495–500.

79. Zheng Y., Zhou Y., Yu J., Yu Y., Zhang H., Gillin W.P. Electroluminescence from ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{J}$ and ${}^{5}D_{1}-{}^{7}F_{J}$ (J=0-4) transitions with a europium complex as emitter // Journal of Physics D.: Applied Physics. – 2004. – V. 37. – P. 531-534.

80. Driesen K., Tikhomirov V.K., Görller-Walrandb C. Eu^{3+} as a probe for rare-earth dopant site structure in nano-glass-ceramics // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102. – P. 024312.

81. Thangaraju D., Durairajan A., Balaji D., Moorthy Babu S., Hayakawa Y. Novel $KGd_{1-(x+y)}Eu_xBi_y$ ($W_{1-z}Mo_zO_4$)₂ nanocrystalline red phosphors for tricolor white LEDs // Journal of Luminescence. – 2013. – V. 134. – P. 244-250.

82. Van Vleck J. H. The puzzle of rare-earth spectra in solids // The Journal of Physical Chemistry. – 1937. – V. 41. – P. 67-80.

83. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. – М.: Наука. – 1974. – 195 с.

84. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. – М.: Гос. изд-во техникотеоретической литературы. – 1953. – 456 с.

85. Walsh B.M. Judd-Ofelt theory: principles and practices // Advanced in Spectroscopy for Lasers and Sensing. Bartolo B.D., Forte O., eds. – Springer, Netherlands. – 2006. – P. 403-433.

86. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // Physical Review. – 1962. – V. 127. – P. 750.

87. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // The Journal of Chemical Physics. -1962. - V. 37. - P. 511.

88. Корольков В.С., Маханек А.Г., Кузнецова В.В. // Оптика и спектроскопия. – 1967. – Т. 23. – С. 914.

89. Krupke W.F. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF₃ single crystals // Physical Review. – 1966. – V. 145. – P. 325.

90. Judd B.R. Hypersensitive transitions in rare-earth ions // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – V. 44. – P. 839.

91. Mason S.F., Peacoel R.D., Stewart B. Ligand-polarization contributions to the intensity of hypersensitive trivalent lanthanide transitions // Molecular Physics. –1975. – V. 30. – P. 1829-1841.

92. Большакова Е.В., Малов А.В., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н., Нищев К.Н. Интенсивности сверхчувствительных переходов в кристаллах гранатов, активированных ионами Er³⁺ // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110. – С. 963-969.

93. Белова И.А., Больщиков Ф.А., Воронько Ю.К., Малов А.В., Попов А.В., Рябочкина П.А., Соболь А.А., Ушаков С.Н. Интенсивность f-fпереходов редкоземельных ионов Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ в кристаллах кальцийниобий-галлиевого граната // Физика твердого тела. –2008. – Т. 50. – С. 1552-1558.

94. Ryabochkina P.A., Antoshkina S.A., Bolshakova E.V., Ivanov M.A., Kochurihin V.V., Malov A.V., Ushakov S.N., Shchuchkina N.V., Nischev K.N. Hypersensitive transitions of Tm^{3+} , Ho^{3+} and Dy^{3+} rare-earth ions in garnet crystals // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132. – P. 1900-1905.

95. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Соболь А.А., Цымбал Л.И. Поляризованная люминесценция анизотропных центров Eu³⁺ в кубических кристаллах твердых растворов ZrO₂-Eu₂O₃ и CaF₂ // Оптика и спектроскопия. – 1996. – Т. 81. – С. 814-822.

96. Dexpert-Ghys J., Faucher M. Laser-induced polarized fluorescence in cubic yttrium sesquioxide doped with trivalent europium // Physical Review: B. – 1979. – V. 20. – P. 10-20.

97. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Соболь А.А., Цымбал Л.И. Селективная спектроскопия и локальное окружение Eu³⁺ в моноклинных твердых растворах систем ZrO₂-Ln₂O₃ и HfO₂-Ln₂O₃ // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – С. 1213-1219.

98. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. – М.: Наука. – 1978. – 182 с.

99. Suzuki S., Tanaka M., Ishigame M. Structural studies on the $ZrO_2-Y_2O_3$ system by electron diffraction and electron microscopy III // Japanese Journal of Applied Physics. – 1987. – V. 26. – P. 1983-1987.

100. Rice D.K., DeShazer L.G. Spectral broadening of europium ions in glass // Physical Review. – 1969. – V. 186. – P. 387.

101. Kwok C.-K., Rubin A.C. Near-band gap optical behavior of sputter deposited α - and α + β -ZrO₂ films // Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 66. – P. 2756.

102. Camagni P., Galinetto P., Samoggia G., Zema N. Optical properties of cubic stabilized zirconia // Solid State Communications. – 1992. – V. 83. – P. 943-947.

103. Nicoloso N., Lobert A., Leibold B. Optical absorption studies of tetragonal and cubic thin-film yttria-stabilized zirconia // Sensors and Actuators B: Chemical. –1992. – V. 8. – P. 253-256.

104. Wiemhofer H.C., Harke S., Vohrer U. Electronic properties and gas interaction of LaF_3 and ZrO_2 // Solid State Ionics. – 1990. – V. 40/41. – P. 433-439.

105. Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // Solid State Ionics. – 2004. – V. 174. – P. 135-149.

106. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Gunes V., Bohnke О. Ионная и электронная проводимость оксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и скандия // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – С. 1333-1340.

107. Baur E., Preis H. // Z. Elektrochem. – 1937. – V. 43. – P. 727.
108. Baur E. // Brennstoff. Chem. – 1939. – V. 20. – P. 385.

109. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. – М.: Наука. – 1977. – 176 с.

110. Горшков О.Н., Касаткин А.П. Оптические и электронные свойства стабилизированного диоксида циркония с металлическими нанокристаллами. Учебно-методическое пособие. – ННГУ. – 2010.

111. Kilner J.A., Brook R.J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides // Solid State Ionics. – 1982. – V. 6. – P. 237-252.

112. Kilner J.A., Waters C.D. The effects of dopant cation-oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides // Solid State Ionics. – 1982. – V. 6. – P. 253-259.

113. Strickler D.W., Carlson W.G. Electrical conductivity in the ZrO₂-rich region of several M₂O₃-ZrO₂ systems // Journal of the American Ceramic Society.
– 1965. – V. 48. – P. 286-289.

114. Manning P.S., Sirman J.D., De Souza R.A., Kilner J.A. The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia // Solid State Ionics. – 1997. – V. 100. – P. 1-10.

115. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishai N. Electrical conductivity of the ZrO₂–Ln₂O₃ (Ln=lanthanides) system // Solid State Ionics. – 1999. – V. 121. – P. 133–139.

116. Токий Н.В., Перекрестов Б.И., Савина Д.Л., Даниленко И.А. Концентрационная и температурная зависимости энергии миграции кислорода в стабилизированном иттрием диоксиде циркония // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – С. 1732-1736.

117. Steele B.C.H., Drennan J., Slotwinski R.K., Bonanos N., Butler E.P. // Advances in Ceramics, Proc. Int. Conf. on the Science and Technology of Zirconia. Heuer A.H., Hobbs L.W., eds. – American Ceramic Society, Columbus, OH. – 1981. – V. 3. – P. 286.

118. Slotwinski R.K., Bonanos N., Steele B.C.H., Butler E.P. // Engineering with Ceramics. Davidge R.W., eds. – British Ceramic Society, Stoke-on-Trent. – 1982. – P. 41.

119. Bonanos N., Slotwinski R.K., Steele B.C.H., Butler E.P. Electrical conductivity/microstructural relationships in aged CaO and CaO+MgO partially-stabilized zirconia // Journal of Material Science. – 1984. –V. 19. – P. 785-793.

120. Bonanos N., Slotwinski R.K., Steele B.C.H., Butler E.P. High ionic conductivity in polycrystalline tetragonal Y_2O_3 -Zr O_2 // Journal of Material Science Letters. – 1984. – V. 3. – P. 245-248.

121. Butler E.P., Bonanos N. The characterization of ZrO₂ engineering ceramics by A.C. impedance spectroscopy // Materials Science and Engineering. – 1985. – V. 71. – P. 49-56.

122. Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Медведковская Н.И., Щербаков А.В. Перераспределение кислорода в системе ZrO₂-Y₂O₃ // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – С. 473-479.

123. Dixon J.M., LaGrange L.D., Merten U., Miller C.F., PorterII J.T. Electrical resistivity of stabilized zirconia at elevated temperatures // Journal of the Electrochemical Society. – 1963. – V. 110. – P. 276-280.

124. Strickler D.W., Carlson W.G. Ionic conductivity of cubic solid solutions in the system CaO– Y_2O_3 – ZrO_2 // Journal of the American Ceramic Society. – 1964. – V. 47. – P. 122-127.

125. Casselton R.E.W. Low field DC conduction in yttria-stabilized zirconia // Physica Status Solidi: A. – 1970. – V. 2. – P. 571-585.

126. Gibson I.R., Dransfield G.P., Irvine J.T.S. Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias // Journal of the European Ceramic Society. – 1998. – V. 18. – P. 661-667.

127. Ioffe A.I., Rutman D.S., Karyachov S.V. On the nature of the conductivity maximum in zirconia-based solid electrolytes // Electrochimica Acta. – 1978. – V. 23. – P. 141-142.

128. Bauerle J.E., Hrizo J.J. Interpretation of the resistivity temperature dependence of high purity $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1969. – V. 30. – P. 565-570.

129. Li X., Hafskjold B. Molecular dynamics simulations of yttriumstabilized zirconia // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1995. – V. 7. – P. 1255-1271.

130. Nowick A.S., Park D.S. Superionic conductors. Mahan G., Roth W., eds. – Plenum Press, New York. – 1976. – P. 395-412.

131. Колесов С.Н., Колесов И.С. Материаловедение и технология конструкционных материалов. Учебник. – М.: Высшая школа. – 2007. — 535 с.

132. Hohnke D.K. Ionic conduction in doped oxides with the fluorite structure // Solid State Ionics. -1981. - V. 5. - P. 531-534.

133. Заводинский В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – С. 441-445.

134. Catlow C.R.A. Transport in doped fluorite oxides // Solid State Ionics. - 1984. - V. 12. - P. 67-73.

135. Hull S., Farley T.W.D., Hackett M.A., Hayes W., Osborn R., Andersen N.H., Clausen K., Hutchings M.T., Stirling W.G. Quasielastic diffuse neutron scattering from yttria-stabilized zirconia at elevated temperatures // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28-30. – P. 488-492.

136. Morinaga M., Cohen J.B., Faber J. X-ray diffraction study of Zr(Ca,Y)O_{2-x}. II. Local Ionic Arrangements // Acta Crystallographica: A. – 1980. – V. 36. – P. 520-530.

137. Зайнуллина В.М., Жуков В.П., Жуковский В.М., Медведева Н.И. Электронная структура и характеристики ионной проводимости в диоксиде циркония, стабилизированном примесями кальция и иттрия // Журнал структурной химии. – 2000. – Т. 41. – С. 229-239.

138. Abbas H.A., Argirusis C., Kilo M., Wiemhöfer H.-D., Hammad F.F., Hanafi Z.M. Preparation and conductivity of ternary scandia stabilised zirconia // Solid State Ionics. – 2011. – V. 184. – P. 6-9. 139. Иванов В.В., Шкерин С.Н., Липилин А.С., Никонов А.В., Хрустов В.Р., Ремпель А.А. Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размером зерна керамики в субмикронном диапазоне // Электрохимическая энергетика. – 2010. – Т. 10. – С.3-10.

140. Thae-Khapp Kang, Takanori Nagasaki, Naoki Igawa, Kuk Il-Hiun, Hideo Ohno. Electrical properties of cubic, stabilized, single ZrO₂-Gd₂O₃ crystals // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – V. 75. – P. 2297-2299.

141. Etsell T.H., Flengas S.N. The electrical properties of solid oxide electrolytes // Chemical Reviews. – 1970. – V. 70. – P. 339-376.

142. Dijk T.A., Ouden H., Vries K.J., Burggraaf A.J. Electrical conductivity in ceramic ZrO₂-Gd₂O₃ solid solutions with fluorite and pyrochlore structure // Ber. Dtsch. Keram. Ges. – 1978. – V. 55. – P. 311-313.

143. Dijk T., Burggraaf A.J. Electrical conductivity of fluorite and pyrochlore $Ln_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ (Ln=Gd, Nd) solid solutions // Physica Status Solidi: A. – 1980. – V. 58. – P. 115-125.

144. Moztarzadeh F. Conductivity measurements of Gd₂O₃-stabilized ZrO: up to 2300 K // Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III. Edited by Somiya S., Yamamoto N., Yanagida H. – American Ceramic Society, Westerville, OH. – 1988. – V. 24. – P. 901-905.

145. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Татаринцев В.М. // Известия АН СССР: Неорганические Материалы. – 1972. – Т. 8. – С. 956-957.

146. Александров В.И., Осико В.В., Татаринцев В.М. // Приборы и техника эксперимента. – 1970. – С. 222-225.

147. Иофис Н.А., Шамов А.Н., Осико В.В., Прохоров А.М. Синтез тугоплавких материалов в холодном контейнере // Научно-технический прогресс: проблемы ускорения. – 1986. – № 56. – С. 31-36.

148. Больщиков Ф.А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов натрий-лантан (гадолиний) молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Tm³⁺. Диссертация кандидата физико-математических наук. – Саранск. – 2010. – С. 117.

149. Рябочкина П.А. Интенсивности сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов в оксидных лазерных кристаллах. Диссертация доктора физико-математических наук. – Саранск. – 2012. – С. 365.

150. Fleig J., Maier J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – V. 19. – P. 693-696.

151. Hemberger Y., Wichtner N., Berthhold C., Nickel K.G. Quantification of yttria in stabilized zirconia by raman spectroscopy // The International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2016. – V. 13. – P. 116-124.

152. Воронько Ю.К., Соболь А.А., Ушаков С.Н., Цымбал Л.И. Формирование тетрагональной структуры в частично стабилизированном диоксиде циркония // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30. – С. 803-808.

153. Воронько Ю.К., Горбачев А.В., Соболь А.А. Комбинационное рассеяние света и строение кубических твердых растворов на основе диоксида циркония и гафния // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37. – С. 1939-1952.

154. Александров В.И., Вальяно Г.Е., Лукин Б.В., Осико В.В., Раутборт А.Е., Татаринцев В.М., Филатова В.Н. Структура монокристаллов стабилизированной двуокиси циркония // Неорганические материалы. – 1976. – Т.12. – С. 273-277.

155. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. – М: Наука. – 1973. – 128 с.

156. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций. – Минск: БГУ. – 2005. – 130 с.

157. Macdonald J.R., Barsoukov E. Impedance spectroscopy theory, experiment and applications. – New Jersey: Wiley-Interscience. – 2005. – 595 p.

158. Осико В.В. Термодинамика оптических центров в кристаллах CaF₂-TR³⁺ // Физика твердого тела. – 1965. – Т. 7. – С. 1294-1302.