

## Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$

© П.А. Рябочкина<sup>1</sup>, М.А. Борик<sup>2</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>2</sup>, А.В. Кулебякин<sup>2</sup>, Ф.О. Милович<sup>3</sup>, В.А. Мызина<sup>2</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>3</sup>, Н.В. Сидорова<sup>1</sup>, А.Н. Чабушкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет, „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2015 г.

В окончательной редакции 5 февраля 2015 г.)

Представлены результаты исследования структуры, фазового состава и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов диоксида циркония с различным содержанием  $Y_2O_3$ , легированных  $Er_2O_3$ : 99.7 mol.%  $ZrO_2-0.3$  mol.%  $Er_2O_3$ , 97.2 mol.%  $ZrO_2-1.0$  mol.%  $Y_2O_3-1.8$  mol.%  $Er_2O_3$ , 97.2 mol.%  $ZrO_2-2.0$  mol.%  $Y_2O_3-0.8$  mol.%  $Er_2O_3$ , 97.2 mol.%  $ZrO_2-2.5$  mol.%  $Y_2O_3-0.3$  mol.%  $Er_2O_3$ , 96.3 mol.%  $ZrO_2-3.4$  mol.%  $Y_2O_3-0.3$  mol.%  $Er_2O_3$ , 86 mol.%  $ZrO_2-13.4$  mol.%  $Y_2O_3-0.6$  mol.%  $Er_2O_3$ .

Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлено наличие двойников в кристаллах с моноклинной структурой 99.7 mol.%  $ZrO_2-0.3$  mol.%  $Er_2O_3$  и в кристаллах 97.2 mol.%  $ZrO_2-2.5$  mol.%  $Y_2O_3-0.3$  mol.%  $Er_2O_3$ , 96.3 mol.%  $ZrO_2-3.4$  mol.%  $Y_2O_3-0.3$  mol.%  $Er_2O_3$  с тетрагональной структурой. В кристаллах 86 mol.%  $ZrO_2-13.4$  mol.%  $Y_2O_3-0.6$  mol.%  $Er_2O_3$  с кубической структурой двойников не обнаружено.

Методом рентгеновской дифракции исследован фазовый состав данных кристаллов. В результате данного исследования в кристаллах 97.2 mol.%  $ZrO_2-1.0$  mol.%  $Y_2O_3-1.8$  mol.%  $Er_2O_3$  обнаружена только трансформируемая тетрагональная фаза ( $t$ ), а в кристаллах 97.2 mol.%  $ZrO_2-2.0$  mol.%  $Y_2O_3-0.8$  mol.%  $Er_2O_3$ , 97.2 mol.%  $ZrO_2-2.5$  mol.%  $Y_2O_3-0.3$  mol.%  $Er_2O_3$ , 96.3 mol.%  $ZrO_2-3.4$  mol.%  $Y_2O_3-0.3$  mol.%  $Er_2O_3$  обнаружены две тетрагональные фазы с различной степенью тетрагональности ( $c/a$ ): трансформируемая ( $t$ ) и нетрансформируемая ( $t'$ ).

Из результатов экспериментов по оптической спектроскопии кристаллов диоксида циркония с различной концентрацией стабилизирующих оксидов выявлены особенности образования в них оптических центров ионов  $Er^{3+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ офи\_м, проект № 13-02-051, НИР в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 3.384.2014/К и государственного задания № 0708 0210059 611 („Организация проведения научных исследований“).

### 1. Введение

С развитием в середине 60-х годов двадцатого века методов синтеза особо тугоплавких материалов с температурами плавления выше  $2000^\circ\text{C}$  были получены монокристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония, характеризующиеся уникальными физико-химическими свойствами. В настоящее время эти материалы находят применение в электронике, приборостроении, авиакосмической, химической и электротехнической промышленности, энергетике, медицине, а также имеют большие перспективы при создании объектов новой техники и технологий.

Высокотемпературные фазы  $ZrO_2$ , имеющие важное практическое применение, можно стабилизировать, получая его твердые растворы с оксидами второй и третьей групп Периодической системы [1–4]. Широко распространенным стабилизатором диоксида циркония является оксид иттрия  $Y_2O_3$ . В зависимости от количества стабилизирующего оксида в твердом растворе  $ZrO_2-Y_2O_3$

можно получать либо кристаллы стабилизированного диоксида циркония со структурой флюорита, либо кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония с тетрагональной структурой. Кристаллы стабилизированного диоксида циркония, активированные редкоземельными (РЗ) ионами, с концентрацией стабилизирующего оксида 12–14 mol.% представляют интерес в лазерной физике для создания перестраиваемых лазеров с диодной накачкой. При концентрации стабилизирующего оксида 2–5 mol.% получают монокристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ), которые находят применение в качестве конструкционных и триботехнических материалов.

В настоящее время в научной литературе имеется значительное количество работ по исследованию структуры, фазового состава материалов на основе диоксида циркония с различным содержанием  $Y_2O_3$  [5–13]. Ряд публикаций посвящен исследованию кристаллов  $ZrO_2$  с различным содержанием стабилизирующего оксида  $Y_2O_3$ , легированных РЗ-ионами ( $Eu^{3+}$ ,

Таблица 1. Состав исследованных кристаллов и соответствующие им обозначения

| № | Состав исследованных кристаллов  | Обозначения кристалла |
|---|--|-----------------------|
| 1 | 86 mol.% ZrO <sub>2</sub> –13.4 mol.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –0.6 mol.% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.6Er–13.4Y–86Zr      |
| 2 | 97.2 mol.% ZrO <sub>2</sub> –1.0 mol.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1.8 mol.% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.8Er–1.0Y–97.2Zr     |
| 3 | 97.2 mol.% ZrO <sub>2</sub> –2.0 mol.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –0.8 mol.% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.8Er–2.0Y–97.2Zr     |
| 4 | 97.2 mol.% ZrO <sub>2</sub> –2.5 mol.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –0.3 mol.% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3Er–2.5Y–97.2Zr     |
| 5 | 96.3 mol.% ZrO <sub>2</sub> –3.4 mol.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –0.3 mol.% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3Er–3.4Y–96.3Zr     |
| 6 | 99.7 mol.% ZrO <sub>2</sub> –0.3 mol.% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.3Er–99.7Zr          |

Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) [15–17]. В то же время научный и практический интерес представляют также кристаллы на основе диоксида циркония, легированные ионами Er<sup>3+</sup> [17,18]. Однако к настоящему времени кристаллы ZrO<sub>2</sub> с различным содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированные ионами Er<sup>3+</sup>, исследованы недостаточно.

В соответствии с этим обстоятельством, целью настоящей работы являлось исследование структуры, фазового состава и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов диоксида циркония с различным содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных ионами Er<sup>3+</sup>, а также выявление взаимосвязи между особенностями структуры, фазового состава и спектрально-люминесцентными свойствами этих кристаллов.

## 2. Характеристика объектов и методов исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны: кристалл стабилизированного диоксида циркония 86 mol.% ZrO<sub>2</sub>–13.4 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.6 mol.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кристаллы ЧСДЦ составов 97.2 mol.% ZrO<sub>2</sub>–1.0 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–1.8 mol.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 97.2 mol.% ZrO<sub>2</sub>–2.0 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.8 mol.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 97.2 mol.% ZrO<sub>2</sub>–2.5 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.3 mol.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 96.3 mol.% ZrO<sub>2</sub>–3.4 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.3 mol.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также кристалл с моноклинной структурой 99.7 mol.% ZrO<sub>2</sub>–0.3 mol.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Составы исследованных кристаллов и соответствующие им обозначения, используемые в дальнейшем в работе, представлены в табл. 1.

Рост данных кристаллов осуществлялся на установке „Кристалл-407“ методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого индуцированного нагрева в холодном тигле диаметром 130 mm при скорости роста 10 mm/h. Рабочей атмосферой являлся воздух. В качестве исходных материалов использовали оксиды циркония, иттрия, эрбия квалификации „ОСЧ“.

Эксперименты по изучению структуры кристаллов ZrO<sub>2</sub> с различным содержанием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активированных ионами Er<sup>3+</sup>, были выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEM-2100, при ускоряющем напряжении 200 kV. Для подготовки исследуемых образцов из кристаллов были вырезаны пластины толщиной 200 μm, с последующим

формированием лунки и утонением с помощью ионного травления.

Исследования фазового состава и структуры кристаллов выполнены на кристаллических образцах с помощью рентгенодифрактометрического анализа на установке Bruker D8. Для исследования были изготовлены образцы, ориентированные по плоскости (100). Подробное описание методики приведено в работе [19].

Образцы для спектроскопических исследований представляли собой отполированные пластинки толщиной 1.5 mm для кристаллов 0.3Er–99.7Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr и толщиной 1 mm для кристаллов 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.6Er–13.4Y–86Zr.

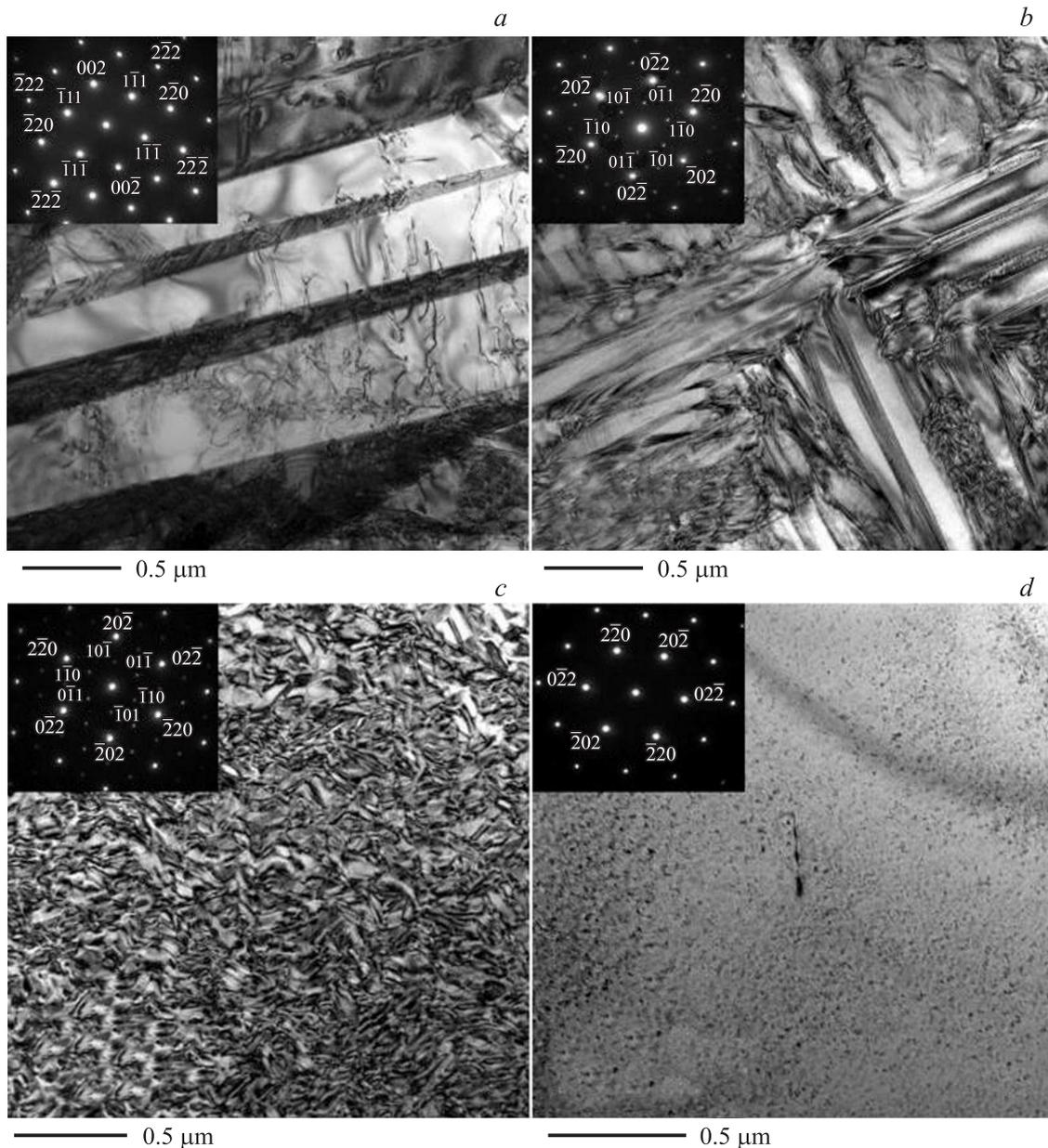
Регистрация спектров поглощения при  $T = 77$  K осуществлялась с помощью установки на базе монохроматора МДР-23. Для регистрации спектров люминесценции ионов Er<sup>3+</sup> на переходе  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  при  $T = 77$  K использовалось возбуждение на уровни  $^4S_{3/2}$  и  $^4F_{7/2}$  этих ионов.

Для возбуждения спектров люминесценции с уровня  $^4S_{3/2}$  ионов Er<sup>3+</sup>, зарегистрированных в различных участках кинетики затухания люминесценции, использовалась вторая гармоника лазера Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd с длиной волны излучения 532 nm. Длительность импульса возбуждения составляла 10 ns. Временная задержка и временное окно регистрации спектров люминесценции выставлялись с помощью бокскар-интегратора SR-250. Значения временной задержки выставлялись равными 2 и 300 μs соответственно. Временное окно регистрации составило 15 μs.

В качестве фотоприемника при регистрации спектров люминесценции использовался фотоумножитель ФЭУ-79.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование кристаллов методом просвечивающей электронной микроскопии показало наличие в образцах составов 0.3Er–99.7Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, 0.3Er–3.4Y–96.3Zr, развитой двойниковой структуры (рис. 1a, b, c). В то же время для кристалла стабилизированного диоксида циркония 0.6Er–13.4Y–86Zr двойниковая структура отсутствует (рис. 1, d). Для данного кристалла обнаружены лишь отдельные дислокации (рис. 1, d).

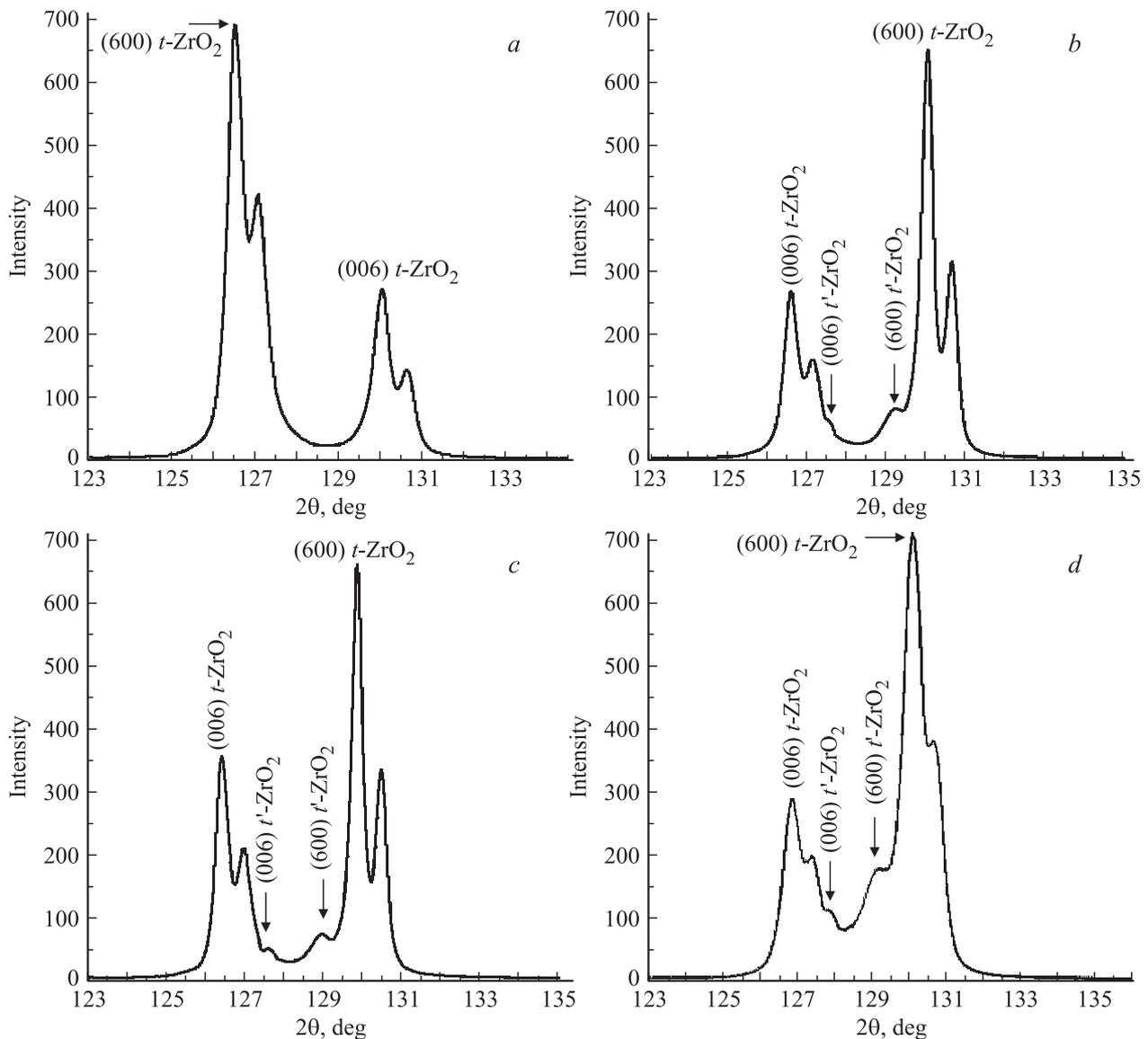


**Рис. 1.** Изображения структуры кристаллов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На врезках приведены электронограммы соответствующих кристаллов: *a*) 0.3Er–99.7Zr, *b*) 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, *c*) 0.3Er–3.4Y–96.3Zr, *d*) 0.6Er–13.4Y–86Zr.

Сравнительный анализ структуры образцов 0.3Er–2.5Y–97.2Zr и 0.3Er–3.4Y–96.3Zr показал, что увеличение суммарной концентрации стабилизирующих оксидов (оксид эрбия является стабилизирующим так же, как и оксид иттрия) приводит к более однородному характеру морфологии двойниковой структуры (рис. 1, *b, c*). Размеры двойников при увеличении суммарной концентрации стабилизирующих оксидов уменьшаются. В работе [20] сообщается, что аналогичное изменение морфологии двойниковой структуры характерно для кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3$  при увеличении концентрации стабилизирующего оксида  $Y_2O_3$  от 2.5 до 5 mol.%. Аналогичный характер изменения двойниковой структуры мы выявили

при исследовании структуры кристаллов ЧСДЦ, легированных ионами  $Nd^{3+}$  ( $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$ ). В этих кристаллах двойниковая структура становится более однородной и дисперсной при увеличении результирующей концентрации оксидов  $Y_2O_3$  и  $Nd_2O_3$  от 2.8 до 4.04 mol.% [21].

Характерной особенностью кристаллов ЧСДЦ является наличие двух тетрагональных фаз с разной степенью тетрагональности [12,13,20]. Первая тетрагональная фаза (*t*) является „трансформируемой“, т.е. при воздействии механических напряжений может подвергаться мартенситному переходу в моноклинную фазу. Вторая тетрагональная фаза (*t'*) является „нетрансформируе-



**Рис. 2.** Участок дифрактограмм в области отражений (006) и (600) для кристаллов при использовании  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения: а) 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, б) 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, в) 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, д) 0.3Er–3.4Y–96.3Zr.

мой». Фаза  $t'$  не превращается в моноклинную фазу даже при интенсивном механическом воздействии на образец.

Определение фазового состава кристаллов ЧСДЦ является важной задачей, так как количественное соотношение фаз  $t$  и  $t'$  и их структурные особенности определяют многие физико-химические свойства этого материала, в том числе и механические [11,13].

На рис. 2, а–д представлены участки дифрактограмм в области рефлексов от плоскостей (006) и (600) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении для кристаллов ЧСДЦ составов 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, 0.3Er–3.4Y–96.3Zr. Наличие на дифрактограмме одновременно отражений от плоскостей (001) и (100) связано с наличием двойников в этих кристаллах. Из дифрактограммы, приведенной на рис. 2, а, видно, что в кристаллах 1.8Er–1.0Y–97.2Zr присут-

ствует только трансформируемая тетрагональная фаза  $t$ . В то же время, дифрактограммы, показанные на рис. 2, б, в, г, однозначно свидетельствуют о присутствии в кристаллах 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, 0.3Er–3.4Y–96.3Zr как трансформируемой  $t$ , так и нетрансформируемой  $t'$  тетрагональных фаз.

Сравнение фазового состава кристаллов ЧСДЦ, легированных оксидом эрбия и оксидом неодима [21], показывает, что при одних и тех же концентрациях иттрия и легирующих примесей эрбия и неодима, фазовые составы кристаллов могут существенно отличаться (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что влияние дополнительного количества оксидов РЗЭ на фазовый состав, структуру и свойства кристаллов частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония зависит от ви-

Таблица 2. Фазовый состав кристаллов ЧСДЦ

| Состав, mol.% |           |           | Фазовый состав | Ссылки           |
|---------------|-----------|-----------|----------------|------------------|
| $Y_2O_3$      | $Er_2O_3$ | $Nd_2O_3$ |                |                  |
| 1             | 1.8       | —         | $t$            | Настоящая работа |
| 2             | 0.8       | —         | $t + t'$       |                  |
| 2.5           | 0.3       | —         | $t + t'$       |                  |
| 3.4           | 0.3       | —         | $t + t'$       |                  |
| 13.4          | 0.6       | —         | $c$            |                  |
| 2.8           | —         | —         | $t + t'$       | [20]             |
| 1             | —         | 1.8       | $t + m$        | [21]             |
| 2             | —         | 0.8       | $t$            | [21]             |
| 2.5           | —         | 0.3       | $t + t'$       | [21]             |

Примечание.  $m$  — моноклинная фаза,  $t$  — трансформируемая тетрагональная;  $t'$  — нетрансформируемая тетрагональная;  $c$  — кубическая.

да и концентрации редкоземельных элементов. Так, в кристаллах ЧСДЦ  $ZrO_2-1 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  дополнительное введение 1.8 mol.%  $Er_2O_3$  позволяет стабилизировать трансформируемую фазу —  $t$ , а при введении оксида неодима в том же количестве в кристаллах сохранялась моноклинная фаза. При содержании оксида иттрия 2 mol.% добавление 0.8 mol.% оксида эрбия позволяет получить, как и в случае содержания только оксида иттрия 2.8 mol.%, смесь  $t$ - и  $t'$ -фаз. Аналогичное добавление к 2 mol.%  $Y_2O_3$  0.8 mol.%  $Nd_2O_3$  обеспечивает стабилизацию одной трансформируемой  $t$ -фазы, при этом  $t'$ -фаза отсутствует. Таким образом, замена в кристаллах  $ZrO_2-2.8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  части оксида иттрия на оксид редкоземельного элемента не приводит к аналогичному фазовому составу кристаллов, а зависит от концентрации оксида иттрия и вида РЗЭ. Только для кристаллов 0.8Er–2.0Y–97.2Zr фазовый состав аналогичен составу кристалла  $ZrO_2-2.8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ . При увеличении концентрации оксида иттрия до 2.5 mol.% дополнительное легирование оксидами эрбия и неодима (0.3 mol.%) также позволяет получить в кристалле  $t$ - и  $t'$ -фазы.

В работах [21,22], применяя методику, основанную на сравнении результатов оптической спектроскопии кристаллов ЧСДЦ и стабилизированного диоксида циркония, легированных редкоземельными ионами, а также учете данных дифрактометрического анализа этих кристаллов, мы выявили особенности вхождения ионов  $Nd^{3+}$  в нетрансформируемую  $t'$ , и трансформируемую  $t$  тетрагональные фазы в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Nd_2O_3$  в зависимости от содержания в них  $Nd_2O_3$ . В настоящей работе, применяя ту же методику, мы изучили закономерности образования оптических центров ионов  $Er^{3+}$  в кристаллах 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, 0.3Er–3.4Y–96.3Zr, 0.6Er–13.4Y–86Zr.

На рис. 3 представлены спектры поглощения для перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  для кристаллов 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, 0.3Er–3.4Y–96.3Zr, 0.6Er–13.4Y–86Zr,  $T = 77 \text{ K}$ .

97.2Zr, 0.3Er–3.4Y–96.3Zr, 0.6Er–13.4Y–86Zr при  $T = 77 \text{ K}$ . Из рис. 3 видно, что контуры спектров поглощения кристаллов 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr с одинаковой суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов  $Y_2O_3$  и  $Er_2O_3$ , равной 2.8 mol.%, имеют похожий вид, но в то же время выявляют и некоторые отличия. В спектре поглощения кристалла 1.8Er–1.0Y–97.2Zr по сравнению с кристаллами 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr изменяется относительная интенсивность линий с длинами волн 541 и 542.4 nm соответственно. В кристалле 0.3Er–2.5Y–97.2Zr происходит перераспределение относительных интенсивностей линий с длинами волн 544, 545 nm по сравнению с кристаллами 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr.

Форма контура спектра поглощения для кристалла 0.3Er–3.4Y–96.3Zr в целом аналогична контурам спектров поглощения кристаллов 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr. Отличие заключается в том, что для данного кристалла по сравнению с кристаллами ЧСДЦ с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 2.8 mol.% наблюдается перераспределение относительных интенсивностей линий с длинами волн 542 и 543 nm.

В спектре поглощения кристалла 0.6Er–13.4Y–86Zr контур линии с длиной волны 541 nm по форме совпадает с контуром аналогичной линии в спектрах поглощения кристаллов 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, 0.3Er–3.4Y–96.3Zr. В спектральном диапазоне 542–555 nm контур спектра поглощения кристалла 0.6Er–13.4Y–86Zr отличается от соответствующих контуров кристаллов ЧСДЦ, легированных ионами  $Er^{3+}$ .

Наблюдаемые различия в спектрах поглощения исследованных в работе кристаллов можно объяснить

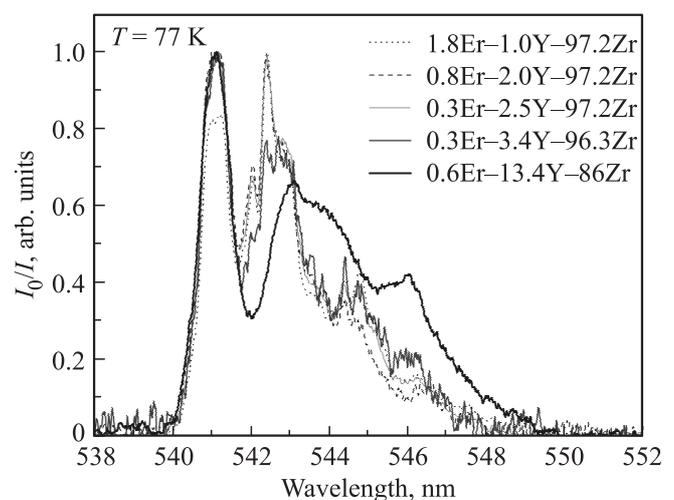
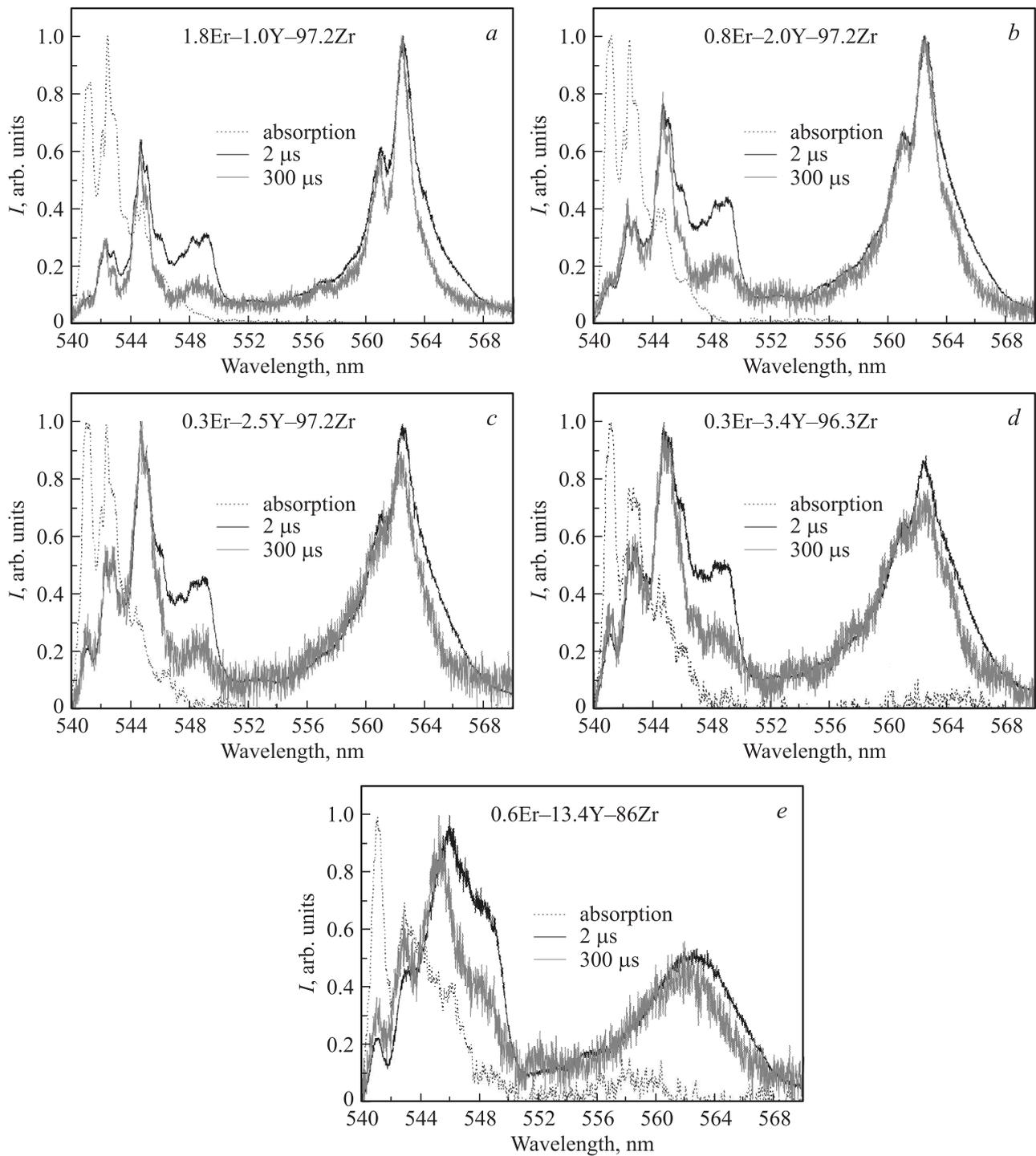


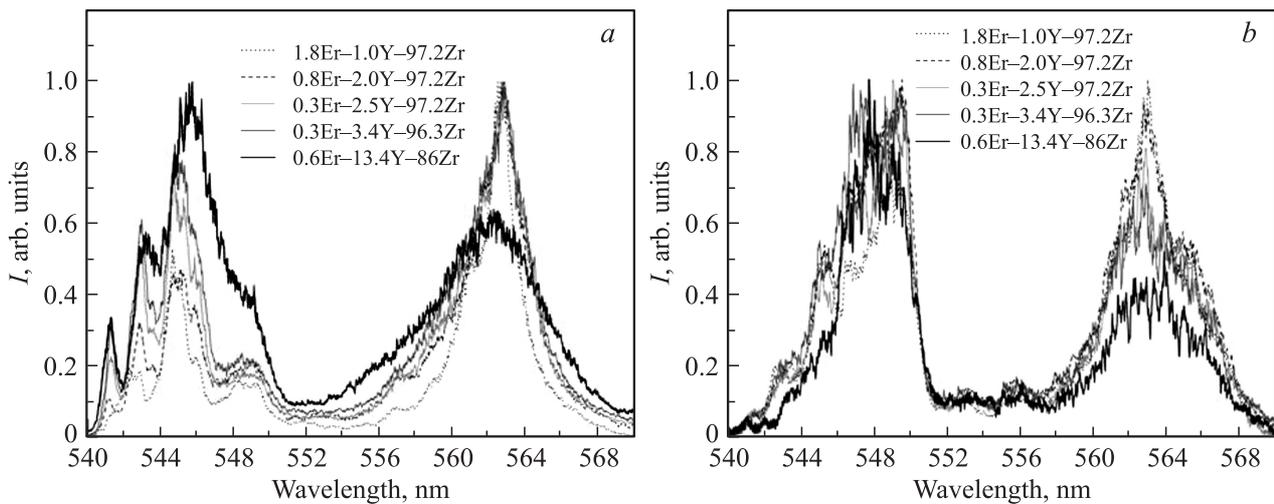
Рис. 3. Спектры поглощения для перехода  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  кристаллов 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, 0.8Er–2.0Y–97.2Zr, 0.3Er–2.5Y–97.2Zr, 0.3Er–3.4Y–96.3Zr, 0.6Er–13.4Y–86Zr,  $T = 77 \text{ K}$ .



**Рис. 4.** Спектры люминесценции для перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  при возбуждении на уровень  ${}^4S_{3/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  с временной задержкой  $t_1 = 2 \mu\text{s}$ ,  $t_2 = 300 \mu\text{s}$  и соответствующие спектры поглощения для перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  для кристаллов а) 1.8Er-1.0Y-97.2Zr, б) 0.8Er-2.0Y-97.2Zr, в) 0.3Er-2.5Y-97.2Zr, г) 0.3Er-3.4Y-96.3Zr, д) 0.6Er-13.4Y-86Zr,  $T = 77 \text{ K}$ .

наличием в них оптических центров  $\text{Er}^{3+}$  с различным кристаллическим окружением. Для выявления основных типов оптических центров  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах 1.8Er-1.0Y-97.2Zr, 0.8Er-2.0Y-97.2Zr, 0.3Er-2.5Y-97.2Zr, 0.3Er-3.4Y-96.3Zr, 0.6Er-13.4Y-86Zr были

зарегистрированы их спектры люминесценции для перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  при возбуждении на уровень  ${}^4S_{3/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  второй гармоникой YAG:Nd-лазера с  $\lambda_{\text{em}} = 532 \text{ nm}$  с различными значениями временной задержки, равными 2 и 300  $\mu\text{s}$  при  $T = 77 \text{ K}$ . Полученные



**Рис. 5.** Спектры люминесценции на переходе  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  при селективном лазерном возбуждении на уровень  ${}^4F_{7/2}$ ,  $T = 77\text{ K}$ .  $\lambda_{em}$ , nm: *a* — 440, *b* — 445.

спектры люминесценции и соответствующие спектры поглощения для всех исследованных кристаллов представлены на рис. 4, *a–e*.

Из рис. 4, *a–d* отчетливо видна трансформация спектров люминесценции всех исследованных кристаллов ЧСДЦ, зарегистрированных при различных значениях временной задержки. Из сравнения контуров спектров люминесценции этих кристаллов, зарегистрированных при значениях времени задержки 2 и 300  $\mu\text{s}$ , следует, что при увеличении времени задержки уменьшается относительная интенсивность, и трансформируются контуры спектральных линий в области 546–550 nm, а также уменьшается ширина полосы в области 560–570 nm.

Спектры люминесценции, зарегистрированные для кристалла стабилизированного диоксида циркония 0.6Er–13.4Y–86Zr (рис. 4, *e*) при обоих значениях временной задержки менее структурированы по сравнению с соответствующими спектрами кристаллов ЧСДЦ, легированных ионами  $Er^{3+}$ . Максимумы линий в спектре люминесценции кристалла 0.6Er–13.4Y–86Zr незначительно смещаются в длинноволновую область спектра. При увеличении времени задержки от 2 до 300  $\mu\text{s}$  увеличивается относительная интенсивность линий в коротковолновой области спектра и уменьшается относительная интенсивность спектральных линий в длинноволновой области спектра люминесценции кристалла стабилизированного диоксида циркония.

Из рис. 4, *a–e* следует, что по мере увеличения концентрации стабилизирующего оксида в исследованных кристаллах трансформация спектральных линий в области 546–549 nm их спектров проявляется в большей степени. Этот факт можно объяснить, если предположить, что линии в области длин волн 546–550 nm соответствуют оптическим центрам ионов  $Er^{3+}$ , имеющим дефекты структуры в ближайшем координационном окружении с симметрией локального окружения ниже тетраго-

нальной. Относительная концентрация таких центров будет увеличиваться по мере увеличения суммарной концентрации стабилизирующих оксидов  $Y_2O_3$  и  $Er_2O_3$  и связанных с ними анионных вакансий.

Относительная интенсивность спектральных линий с длинами волн 541, 542.4, 542.8, 544.6 nm при различных значениях временной задержки в исследованных кристаллах ЧСДЦ, легированных ионами  $Er^{3+}$ , либо не изменяется, либо изменяется в меньшей степени по сравнению с линиями в спектральной области 546–550 nm. На основании этого сделано предположение о том, что соответствующие спектральные линии в спектрах люминесценции этих кристаллов соответствуют оптическим центрам  $Er^{3+}$ , в ближайшем окружении которых отсутствуют структурные дефекты (анионные вакансии или ассоциаты из ионов  $Er^{3+}$ ), вследствие чего кристаллическое поле этих центров искажено в меньшей степени.

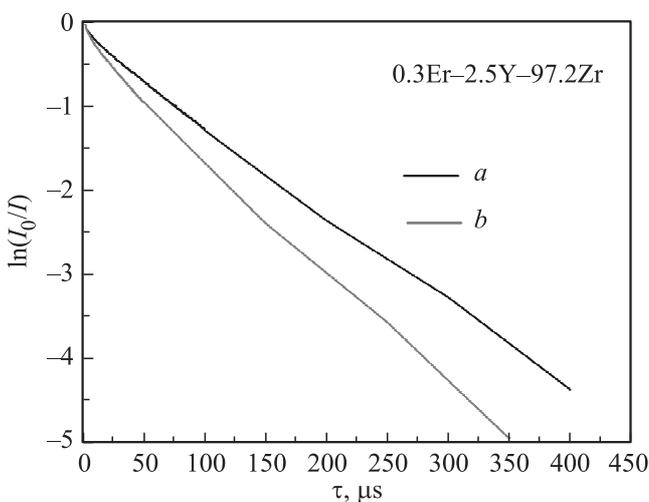
О том, что ассоциаты из РЗ-ионов в ближайшем координационном окружении иона  $Er^{3+}$  могут приводить к возникновению оптических центров  $Er^{3+}$  с более низкой симметрией локального окружения, свидетельствует следующий факт. В спектре люминесценции кристалла 1.8Er–1.0Y–97.2Zr, содержащем наибольшее количество  $Er_2O_3$ , зарегистрированным при времени задержки 2  $\mu\text{s}$ , относительная интенсивность линии с длиной волны 542.8 nm выше по сравнению с аналогичной линией в спектре люминесценции этого кристалла, зарегистрированного при времени задержки 300  $\mu\text{s}$ . В кристаллах ЧСДЦ с меньшим содержанием  $Er_2O_3$  этого явления не наблюдается.

Спектры люминесценции на переходе  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  более симметричных оптических центров  $Er^{3+}$  в исследованных кристаллах преимущественно возбуждаются при селективном лазерном возбуждении на уровень  ${}^4F_{7/2}$  с длиной волны излучения  $\lambda_{em} = 440\text{ nm}$

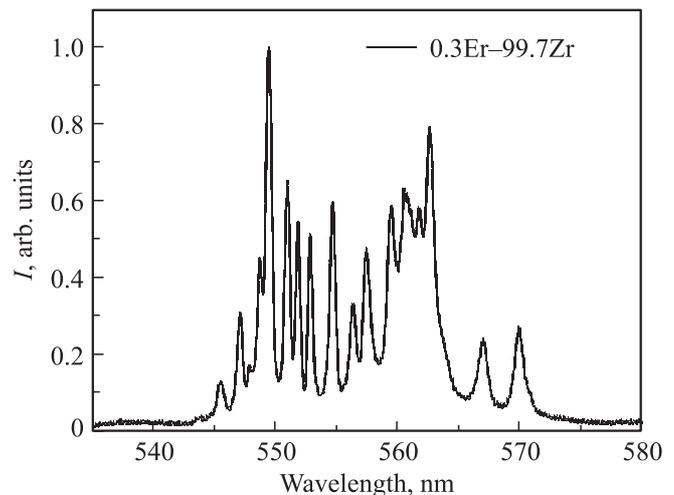
(рис. 5, а). При селективном лазерном возбуждении с  $\lambda_{em} = 445 \text{ nm}$  (рис. 5, б) этих кристаллов в спектрах люминесценции отчетливо проявляются линии, соответствующие низкосимметричным оптическим центрам  $\text{Er}^{3+}$ , для которых характерны структурные дефекты в ближайших координационных сферах.

Из представленных выше результатов следует, что для кристаллов ЧСДЦ составов  $1.8\text{Er}-1.0\text{Y}-97.2\text{Zr}$ ,  $0.8\text{Er}-2.0\text{Y}-97.2\text{Zr}$ ,  $0.3\text{Er}-2.5\text{Y}-97.2\text{Zr}$  с одинаковой суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и одинаковым содержанием связанных с ними анионных вакансий, наблюдаются некоторые различия, как в спектрах поглощения (рис. 3), так и спектрах люминесценции (рис. 4, 5). Эти различия могут быть обусловлены следующими факторами. Во-первых, кристаллы  $1.8\text{Er}-1.0\text{Y}-97.2\text{Zr}$  содержат только трансформируемую ( $t$ ) тетрагональную фазу, поэтому ионы  $\text{Er}^{3+}$  в этих кристаллах занимают позиции только в этой фазе. В кристаллах  $0.8\text{Er}-2.0\text{Y}-97.2\text{Zr}$ ,  $0.3\text{Er}-2.5\text{Y}-97.2\text{Zr}$  выявлены как трансформируемая ( $t$ ), так и нетрансформируемая ( $t'$ ) тетрагональные фазы. Так как эти две фазы содержат различное количество  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а, следовательно, и различное количество анионных вакансий [20], то оптические центры  $\text{Er}^{3+}$ , входящие в каждую из этих фаз, могут иметь различное ближайшее кристаллическое окружение. Во-вторых, как было отмечено выше, большее количество  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в кристаллах  $1.8\text{Er}-1.0\text{Y}-97.2\text{Zr}$  по сравнению с кристаллами  $0.8\text{Er}-2.0\text{Y}-97.2\text{Zr}$ ,  $0.3\text{Er}-2.5\text{Y}-97.2\text{Zr}$  может приводить к возникновению оптических центров  $\text{Er}^{3+}$ , в окружении которых образуются структурные дефекты, представляющие собой ассоциаты из ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

На рис. 6 приведены кинетики затухания люминесценции с уровня  $^4\text{S}_{3/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  для кристалла  $0.3\text{Er}-2.5\text{Y}-97.2\text{Zr}$ , зарегистрированные при  $T = 77 \text{ K}$



**Рис. 6.** Кинетики затухания люминесценции с уровня  $^4\text{S}_{3/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $0.3\text{Er}-2.5\text{Y}-97.2\text{Zr}$ .  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{reg}$ , nm: а — 545, б — 549.



**Рис. 7.** Спектр люминесценции для перехода  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  для кристалла  $0.3\text{Er}-99.7\text{Zr}$ .  $T = 77 \text{ K}$ ,  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ .

при возбуждении второй гармоникой лазера YAG : Nd с длиной волны излучения  $532 \text{ nm}$ , при регистрации на длинах волн  $545$  и  $549 \text{ nm}$  соответственно.

При возбуждении излучением с  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$  и регистрации кинетики затухания люминесценции на длине волны  $\lambda_{reg} = 545 \text{ nm}$  на начальном участке кривой распада затухание в  $e$  раз наблюдается за  $80 \mu\text{s}$ . Во втором случае, при возбуждении с  $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$  и регистрации кинетики с  $\lambda_{reg} = 549 \text{ nm}$  на начальном участке кривой распада затухание в  $e$  раз наблюдалось за  $55 \mu\text{s}$ . Этот факт является подтверждением того, что спектральная линия с  $549 \text{ nm}$  соответствует более низкосимметричным центрам ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

Следует заметить, что в исследованных кристаллах  $1.8\text{Er}-1.0\text{Y}-97.2\text{Zr}$ ,  $0.8\text{Er}-2.0\text{Y}-97.2\text{Zr}$ ,  $0.3\text{Er}-2.5\text{Y}-97.2\text{Zr}$ ,  $0.3\text{Er}-3.4\text{Y}-96.3\text{Zr}$ ,  $0.6\text{Er}-13.4\text{Y}-86\text{Zr}$  нами не обнаружено присутствие моноклинной фазы. Спектр люминесценции, зарегистрированный для перехода  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  при  $T = 77 \text{ K}$  для кристаллов  $0.3\text{Er}-99.7\text{Zr}$  с моноклинной структурой, имеет особую форму контура, которая приведена на рис. 7.

Полученные в работах [21,22] результаты исследования кристаллов ЧСДЦ, легированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , а также ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , свидетельствуют о том, что спектроскопическим методом можно выделить оптические центры ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , преимущественно занимающие либо нетрансформируемую ( $t'$ ), либо трансформируемую ( $t$ ) тетрагональные фазы в кристаллах  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$  различного состава. Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что в исследованных кристаллах ЧСДЦ, легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ , в которых присутствуют и трансформируемая ( $t$ ) и нетрансформируемая ( $t'$ ) тетрагональные фазы, не представляется возможным выявить оптические центры ионов  $\text{Er}^{3+}$ ,

преимущественно занимающие кристаллические позиции в одной из этих фаз. Результаты исследований, выполненных в настоящей работе, свидетельствуют о том, что доминирующим фактором, влияющим на формирование оптических центров ионов  $Er^{3+}$  во всех исследованных кристаллах, является наличие или, наоборот отсутствие структурных дефектов в окружении редкоземельного иона.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом ПЭМ исследована структура кристаллов  $0.3Er-99.7Zr$ ,  $0.3Er-2.5Y-97.2Zr$ ,  $0.3Er-3.4Y-96.3Zr$  и  $0.6Er-13.4Y-86Zr$  в кристаллах  $0.3Er-99.7Zr$ ,  $0.3Er-2.5Y-97.2Zr$ ,  $0.3Er-3.4Y-96.3Zr$  выявлена развитая двойниковая структура. В кристаллах стабилизированного диоксида циркония  $0.6Er-13.4Y-86Zr$  двойниковая структура не обнаружена.

При исследовании кристаллов ЧСДЦ состава  $1.8Er-1.0Y-97.2Zr$  методом рентгеновской дифракции обнаружено присутствие трансформируемой ( $t$ ) фазы, а в кристаллах  $0.8Er-2.0Y-97.2Zr$ ,  $0.3Er-2.5Y-97.2Zr$ ,  $0.3Er-3.4Y-96.3Zr$  выявлены как трансформируемая ( $t$ ), так и нетрансформируемая ( $t'$ ) фазы.

Методом оптической спектроскопии в кристаллах ЧСДЦ  $1.8Er-1.0Y-97.2Zr$ ,  $0.8Er-2.0Y-97.2Zr$ ,  $0.3Er-2.5Y-97.2Zr$ ,  $0.3Er-3.4Y-96.3Zr$  и кристаллах стабилизированного диоксида циркония  $0.6Er-13.4Y-86Zr$  выявлены два основных типа оптических центров ионов  $Er^{3+}$ :

- 1) оптические центры ионов  $Er^{3+}$ , не имеющие структурных дефектов в ближних координационных сферах, их кристаллическое поле искажено в меньшей степени;
- 2) оптические центры ионов  $Er^{3+}$ , имеющие структурные дефекты в ближних координационных сферах, их симметрия локального окружения будет низкой.

#### Список литературы

- [1] O. Ruff, F. Ebert. *Annorg. Allgem. Chem.* **180**, 19 (1929).
- [2] D.K. Smith, C.P. Cline. *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 5, 2-W-250 (1962).
- [3] G.M. Wollten. *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 9, 418 (1963).
- [4] M. Foex. *Sci. Ceram.* **4**, 217 (1968).
- [5] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prochorov, V.M. Tataintsev. *Current Topics Mater. Sci.* **1**, 421 (1978).
- [6] В.И. Александров, В.В. Осико, А.М. Прохоров, В.М. Татаринцев. *Успехи химии* **3**, 385 (1978).
- [7] М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико, А.М. Прохоров. *Проблемы кристаллографии / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1987). 362 с.*
- [8] D. Baither, B. Baufeld, U. Messerschmidt, A.H. Foitzik, M. Ruhle. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 7, 1691 (1997).
- [9] T. Sakuma. *J. Jpn. Inst. Met.* **29**, 879 (1988).
- [10] V.V. Alisin, M.A. Borik, E.E. Lomonova, A.F. Melshanov, G.V. Moskvitin, V.V. Osiko, V.A. Panov, V.G. Pavlov, M.A. Vishnyakova. *Mater. Sci. Eng.* **25**, 577 (2005).
- [11] М.А. Борик, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, С.В. Серяков, Н.Ю. Табачкова. *ФТТ* **55**, 8, 1578 (2013).
- [12] R.H.J. Hannink, P.V. Kelly, B.C. Muddle. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3, 461 (2000).
- [13] A.H. Heuer. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 10, 689 (1987).
- [14] Ю.К. Воронько, Н.А. Зуфаров, А.А. Соболев, Л.И. Цымбал. *Оптика и спектроскопия* **81**, 5, 814 (1996).
- [15] Ю.К. Воронько, Е.Е. Ломонова, М.А. Вишнякова, Е.Е. Ломонова, А.В. Попов, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, В.Е. Шукшин. *Неорг. материалы* **40**, 5, 585 (2004).
- [16] Ю.К. Воронько, Е.Е. Ломонова, А.В. Попов, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. *Неорг. материалы* **41**, 8, 955 (2005).
- [17] R.I. Merino, V.M. Orera, R. Cases, M.A. Chamarro. *Phys. Cond. Matter.* **3**, 8491 (1991).
- [18] П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, С.Н. Ушаков, Е.Е. Ломонова. *Квантовая электроника* **44**, 2, 135 (2014).
- [19] М.А. Борик, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Ф.О. Милович, Н.Ю. Табачкова. *Завод. лаб. Диагностика материалов* **78**, 7, 6 (2012).
- [20] Ф.О. Милович. Автореф. канд. дис. ФГОУ ВПО НИТУ „МИСиС“, М. (2013). 24 с.
- [21] М.А. Борик, Т.В. Волкова, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, М.А. Усламина, С.Н. Ушаков, А.Н. Чабушкин. *J. Alloys Comp.* **621**, 295–300 (2015).
- [22] М.А. Борик, Т.В. Волкова, А.Н. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин. *Оптика и спектроскопия* **118**, 6 (2015).