

08,09

## Спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценция диоксида гафния, допированного катионами Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y

© С.Н. Шкерин<sup>1</sup>, А.Н. Мещерских<sup>1</sup>, Т.В. Ярославцева<sup>2</sup>, Р.К. Абдурахимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: shkerin@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 июля 2022 г.

В окончательной редакции 12 июля 2022 г.

Принята к публикации 12 августа 2022 г.

С использованием образцов твердых растворов на основе диоксида гафния, получение и аттестация которых уже подробно описаны ранее, проведено исследование их оптических характеристик с применением рамановских спектрометров с лазерами различной длины волны. Выделены стоковские рефлексы, как не зависящие от длины волны. Их частоты монотонно зависят от соотношения размеров допирующего катиона и катиона гафния. Все линии, не являющиеся стоковскими, сопоставлены с литературными данными как по люминесценции катионов редкоземельных металлов, так и люминесценции собственных дефектов оксидов.

**Ключевые слова:** рамановская спектроскопия, люминесценция, ГЦК-диоксид гафния, РЗМ.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53653.435

### 1. Введение

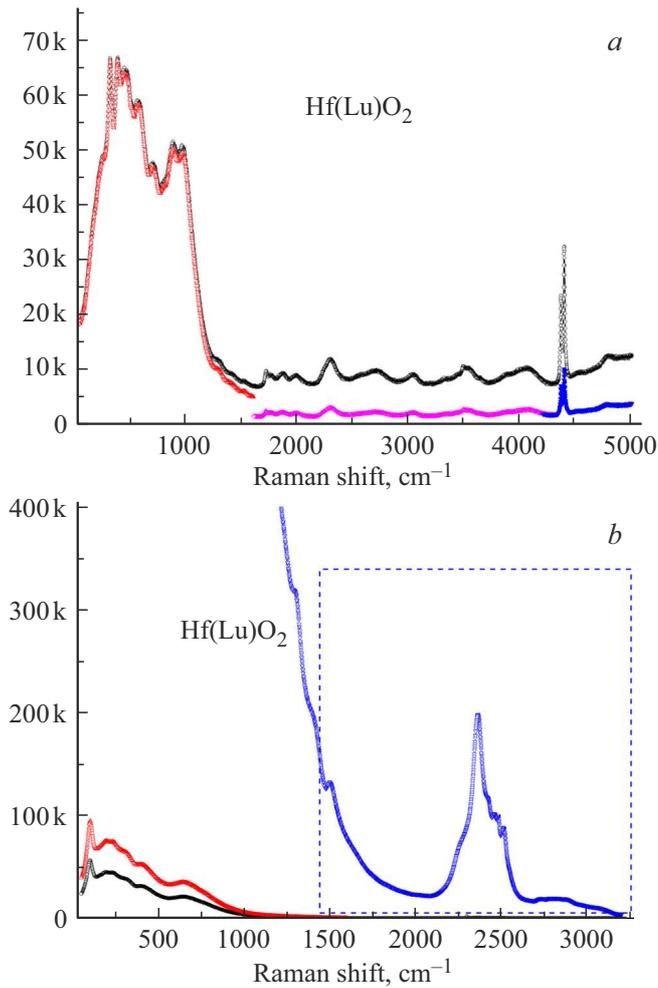
Оксидные материалы со структурой флюорита — диоксиды церия, тория, урана, твердые растворы на их основе, так же как и твердые растворы на основе диоксидов циркония и гафния — обладают дефектной решеткой с дефицитом по кислороду [1]. На настоящий момент наиболее изученными являются твердые растворы на основе допированного катионами меньшей валентности диоксида циркония, и широко применяются в качестве твердого кислород-ионного электролита для высокотемпературных электрохимических устройств [1–10]. Для прогнозирования свойств данных электролитов важно понимать их дефектную структуру и, особенно, взаимодействие точечных дефектов между собой. Такое взаимодействие создает особенности поведения приповерхностного слоя материалов [11–13], границ зерен [14,15], проводимости [16–18], включая ее стабильность во времени [19–21], аномалии теплопроводности при низких температурах [22,23].

Методов исследования ближнего порядка не так много, и часть из них малодоступна [24]. Наиболее распространенным методом, позволяющим изучать локальную структуру, является колебательная спектроскопия. Однако спектры комбинационного (рамановского) рассеяния света, которые для материалов с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой типа флюорита обычно дают одну полосу с  $T_{2g}$ -симметрией [25], в случае материалов на основе диоксида циркония показывают существенно более сложную картину. Пример таких сложных спектров, полученных для монокристаллических образцов, представлен, например, в [26]. Анализ

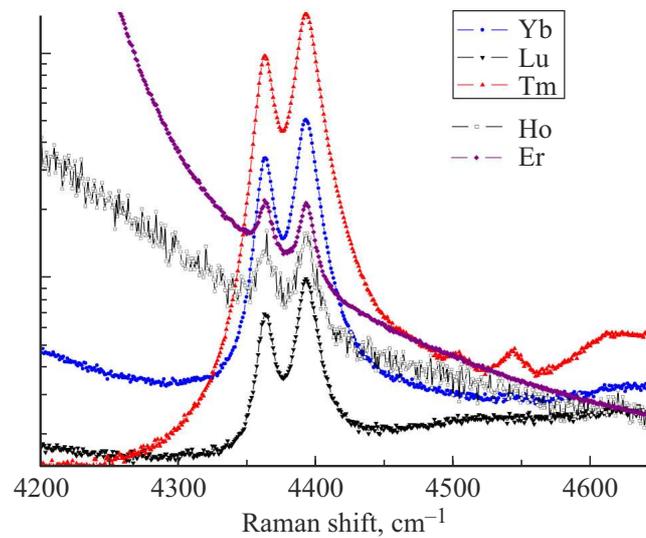
механизмов рассеяния света [27] показывает, что отделить стоковские полосы от других эффектов можно при использовании монохроматических источников с разной длиной волны, в связи с тем, что только линейные стоковские эффекты не зависят от длины волны накладываемого возмущения. В работе [28] были использованы два разных монохроматических источника света с длинами волн 532 и 785 nm, что позволило выделить достоверно стоковские рефлексы и изучить ближний порядок в материалах на основе диоксида циркония. В данной работе также использованы два разных монохроматических источника света.

Из результатов работы [28] очевидно, что исследование спектров комбинационного рассеяния света для оксидных материалов с ГЦК структурой сильно затруднено наличием большого количества линий, не являющихся стоковскими, это связано с люминесценцией. Можно выделить несколько причин люминесценции в этих материалах. Первая связана с собственной дефектной структурой [29–33], что делает материалы данного структурного типа уникальными. Наблюдаемые эффекты имеют невысокую интенсивность и повышенную чувствительность к условиям эксперимента [34], и, по-видимому, из-за этого мало изучены. Вторая — люминесценция  $f$ -элементов (редкоземельных металлов, РЗМ), используемых в качестве допанта в этих материалах [35–46].

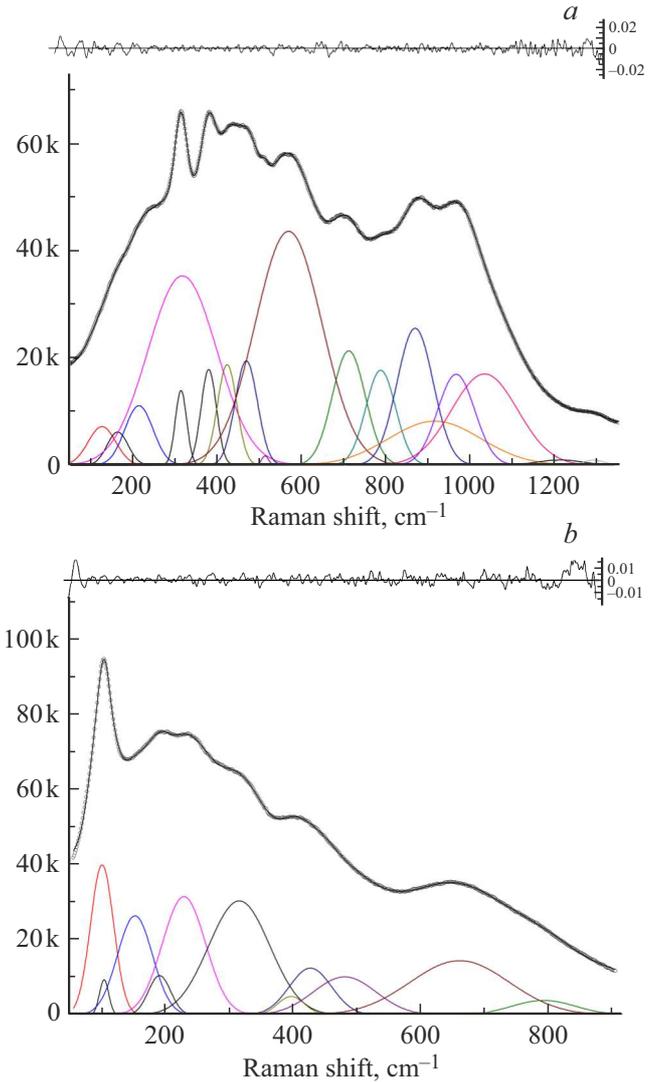
Твердые растворы с ГЦК-структурой на основе диоксида гафния изучены существенно слабее, чем аналогичные материалы на основе диоксида циркония [47]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что электропроводность [48–50] и скорость электродных процессов [51,52]



**Рис. 1.** Спектры комбинационного рассеяния света для твердого раствора  $\text{Hf(Lu)}\text{O}_2$ , полученные в *a*) зеленом и *b*) красном излучениях.



**Рис. 2.** Фрагменты спектров комбинационного рассеяния света в зеленом излучении.



**Рис. 3.** Разложение спектров комбинационного рассеяния света для твердого раствора  $\text{Hf(Lu)}\text{O}_2$ , полученных в *a*) зеленом и *b*) красном излучениях совокупностью гауссовых рефлексов. Вверху представлена погрешность описания экспериментальных данных (точки) фитинговой кривой.

ниже, чем у аналогичных растворов на основе диоксида циркония, несмотря на более высокую стабильность в восстановительных условиях. Сравнение оптических характеристик также показало подобие между диоксидами циркония и гафния [53].

При исследовании керамических образцов оксида гафния, допированного Lu, Yb, Tm, Er, Ho и Y, источниками с разной длиной волны, в спектрах комбинационного рассеяния света удалось выделить стоксовские полосы. Сравнение спектров фотолюминесценции материалов на основе диоксида гафния с различным допированием и диоксида циркония дает возможность получить люминесценцию именно дефектной структуры этих материалов.

**Таблица 1.** Результаты анализа химического состава коммерческого диоксида гафния методом эмиссионно-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой („<\*\*\*“ означает „ниже указанного предела обнаружения \*\*\*“)

Определяемый параметр	Результат анализа, %масс.	Определяемый параметр	Результат анализа, %масс.
Ag <sub>2</sub> O	<0.0005	Na <sub>2</sub> O	1.483
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.0004
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.004	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.002
AuO	< 0.0005	NiO	< 0.01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.002	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.04
BaO	0.0148	PbO	< 0.01
BeO	< 0.00001	Pd	< 0.001
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.006	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.0008
CO <sub>2</sub>	< 0.5	Pt	< 0.001
CaO	0.09	ReO <sub>4</sub>	< 0.04
CdO	< 0.00002	Rh	< 0.0005
CeO <sub>2</sub>	0.011	Ru	< 0.001
CoO	< 0.0002	SO <sub>3</sub>	0.24
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0155	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.003
CuO	< 0.0003	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.66
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.00008	Se <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.007
< 0.0002	< 0.0002	SiO <sub>2</sub>	11.478
< 0.00005	< 0.00005	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.0008
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.337	SnO <sub>2</sub>	< 0.002
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.005	SrO	0.002
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.0002	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.04
HfO <sub>2</sub>	73.0088	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.0002
Hg	< 0.0009	Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.002
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.0003	ThO <sub>2</sub>	< 0.0003
IO <sub>4</sub>	< 0.04	TiO <sub>2</sub>	0.051
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.002	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01
Ir	< 0.002	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.001
K <sub>2</sub> O	0.473	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	< 0.002
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.0004	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.002
Li <sub>2</sub> O	0.004	WO <sub>3</sub>	< 0.01
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.0003	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7845
MgO	0.348	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002
MnO	0.013	ZnO	0.021
MoO <sub>3</sub>	< 0.0009	ZrO <sub>2</sub>	1.8518

## 2. Экспериментальная часть

Получение и аттестация образцов подробно изложены в [50]. Синтез Hf<sub>0.78</sub>R<sub>0.22</sub>O<sub>1.89</sub> (Hf(R)O<sub>2</sub>; R = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) проводили по многоступенчатой твердофазной технологии. В качестве исходных реактивов использовали HfO<sub>2</sub> (класс „ос. ч.“), Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.993%), Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%). Рентгеновские и РЭМ-исследования показали, что образцы являются однофазными, обладающими ГЦК-структурой типа флюорита, параметр решетки которой монотонно повышается с увеличением ионного радиуса допирующего катиона от лютеция к иттрию [50]. Химический состав диоксида

гафния определяли методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV фирмы PerkinElmer (США). Результаты аттестации представлены в табл. 1.

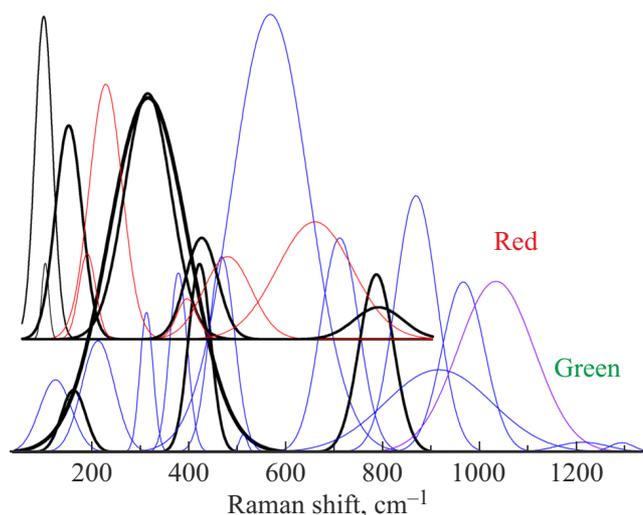
Исследования методом комбинационного (рамановского) рассеяния света проведены на двух разных приборах:

– в зеленом излучении ( $\lambda = 532$  nm) на оборудовании Renishaw U 1000 microscope-spectrometer. Мощность лазера Nd:YAG составляла 50 mW;

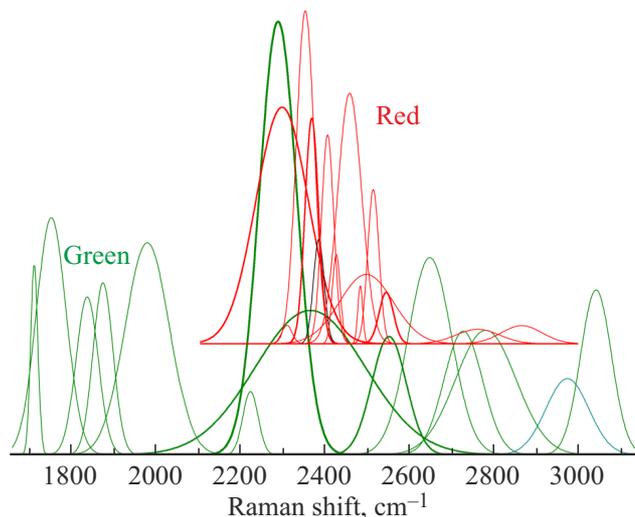
– в красном излучении ( $\lambda = 785$  nm) на InVia Reflex с микроскопом Leica DM2700. Мощность Renishaw diode laser с интегрированным плазменным фильтром составляла 300 mW.

**Таблица 2.** Длины волн люминесценции собственно катионов, нм. Литературные данные — [58]

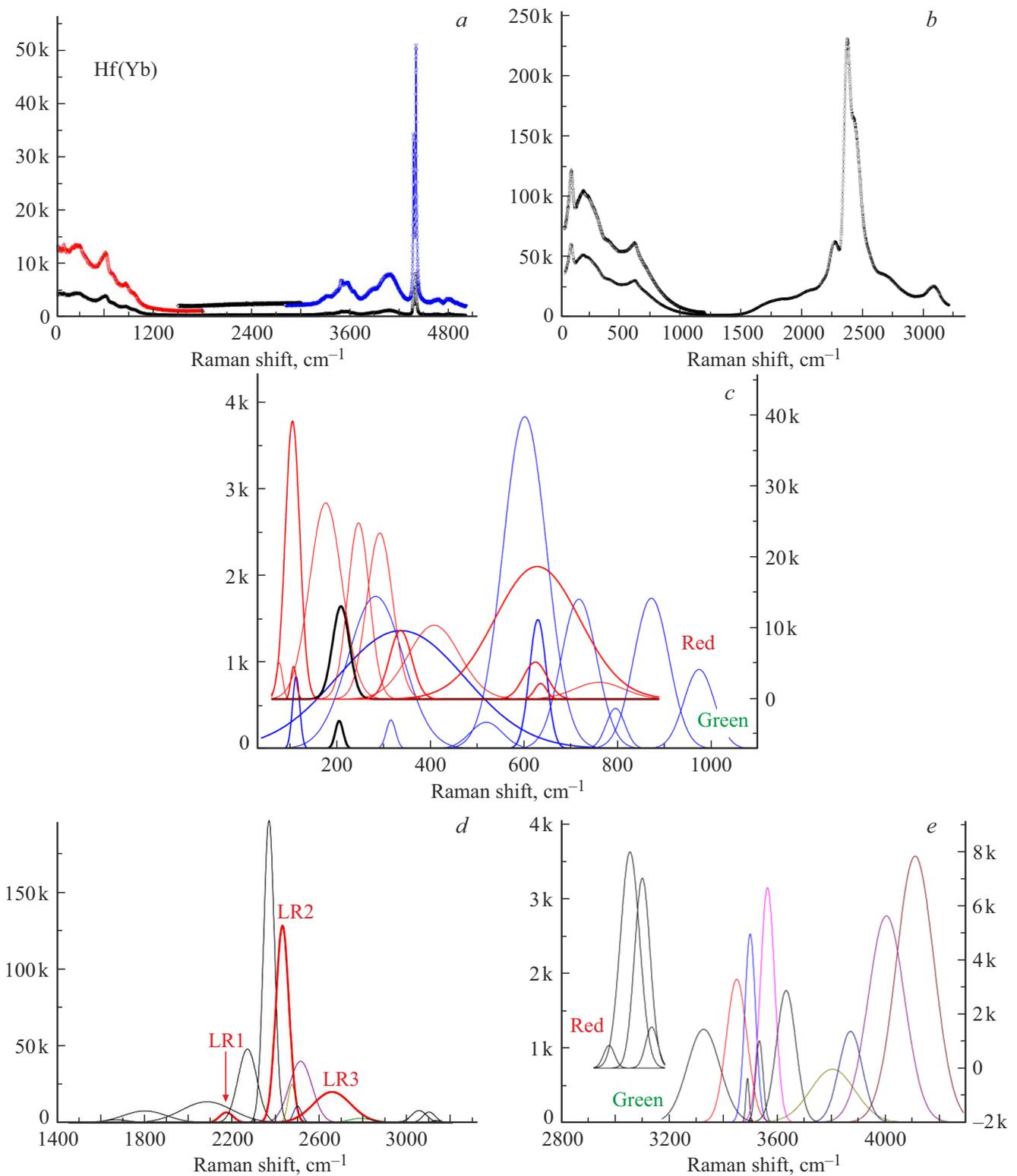
Lu		Yb		Tm		Er		Ho	
Эксп.	Лит.	Эксп.	Лит.	Эксп.	Лит.	Эксп.	Лит.	Эксп.	
545–555			–	*? [67,68]	533–534	540–550	543–548	536–554	
						555–565			
					661	647–656			
			672–701	Очень слабые		Широкие 647–684	651	Широкие 634–668	
			779–808	790–800		795–805	762	791–800	
								Широкие 798–837	
					808	812–822			
						Широкие 825–874	909		
965–975	975–1000	Триплет вблизи 970	–	965–975	975–987	969–979	–	968–978	
						Широкие 856–1034		Широкие 924–1013	



**Рис. 4.** Сравнение разложений спектров комбинационного рассеяния света для твердого раствора  $\text{Hf}(\text{Lu})\text{O}_2$ , полученных в зеленом и красном излучениях. Жирными черными линиями выделены стоксовские полосы, не зависящие от длины волны используемого излучения. Тонкими линиями представлены полосы, обусловленные люминесценцией.



**Рис. 5.** Разложение спектров комбинационного рассеяния света для твердого раствора  $\text{Hf}(\text{Lu})\text{O}_2$ , в области больших волновых чисел.



**Рис. 6.** Наблюдаемые спектры для Hf(Yb)O<sub>2</sub> в *a*) зеленом и *b*) красном источниках, и сравнение их разложений (*c*, *d* и *e*) для разных участков спектра. *d*) Выделены полосы LR1–LR3, тождественно совпадающие со спектром люминесценции катиона иттербия в матрице диоксида циркония [35].

Время накопления спектра — от 10 до 30 s при числе проходов от 5 до 16.

### 3. Результаты

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния света для твердого раствора  $\text{Hf}(\text{Lu})\text{O}_2$ , полученные в зеленом (рис. 1, *a*) и красном (рис. 1, *b*) излучении. Представлено по несколько кривых, отличающихся по времени накопления спектра и количеству проходов, что позволяет контрастнее выделить особенности его профиля.

При использовании зеленого излучения обнаруживается мультиплет узких линий, которые не зависят от природы допирующего катиона (рис. 2). Никаких особенностей спектров не обнаружено при использовании контрольных образцов; таким образом, наблюдаемые на рис. 2 линии являются отражением свойств собственно ГЦК-решетки диоксида гафния.

Как видно из рис. 1, и уже отмечалось ранее, для материалов на основе диоксида циркония [28] спектры имеют сложный профиль, который зависит от используемого излучения. Поскольку только стоксовские рефлекссы не зависят от длины волны используемого возбуждения, наблюдаемые спектры были разложены на совокупность линий гауссовой формы (рис. 3), а затем сопоставлены между собой (рис. 4). Подобный подход подробно описан ранее [28]. Таким образом было замечено наличие четырех стоксовских рефлекссов для  $\text{Hf}(\text{Lu})\text{O}_2$  (рис. 4). Все остальные линии отражают люминесценцию. На рис. 5 представлено разложение спектров в области больших волновых чисел, отражающих проявление люминесценции. Сравнение полученных и литературных данных затруднено, в связи с тем, что литературные данные по люминесценции представлены в зависимости либо от длины волны, либо от энергии квантов. Результаты пересчета в данных координатах будут представлены ниже.

На рис. 6–10 представлены первичный материал для твердых растворов иттербия, тулия, эрбия, гольмия и иттрия и результаты сравнения разложений, выполненных по методике подробно описанной выше для образца  $\text{Hf}(\text{Lu})\text{O}_2$ .

### 4. Обсуждение

#### 4.1. Стоксовские линии

Оптические свойства материалов на основе диоксида гафния изучены не особенно подробно [54,55] как; это обусловлено ожиданием, что в целом они аналогичны свойствам материалов на основе диоксида циркония [53]. Таким образом, люминесценция и, отчасти, рамановская спектроскопия вышеуказанных твердых растворов на основе диоксида гафния, имеющего ГЦК-решетку, изучены впервые. Как было показано для материалов

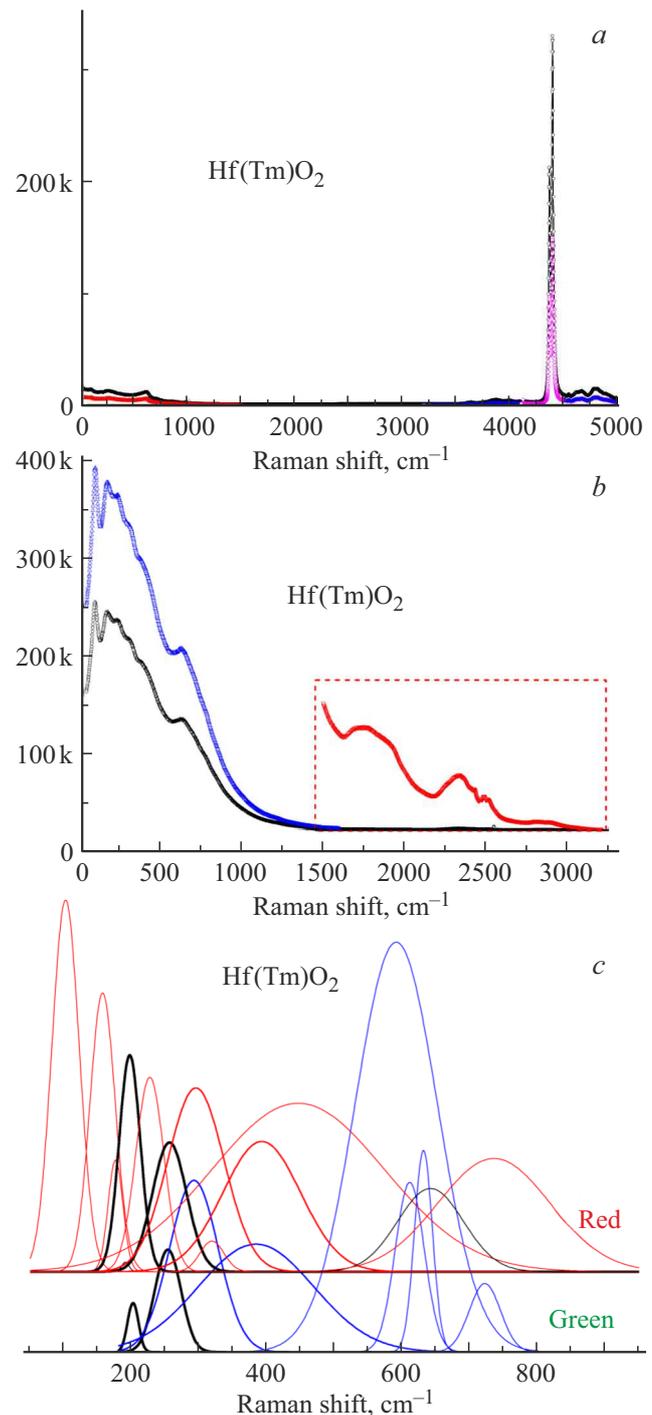


Рис. 7. Наблюдаемые спектры для  $\text{Hf}(\text{Tm})\text{O}_2$  в *a*) зеленом и *b*) красном источниках, *c*) сравнение их разложений.

на основе диоксида циркония [28], исследование спектров комбинационного (рамановского) рассеяния света в этих материалах существенно затруднено. Истинные стоксовские рефлекссы не зависят от длины волны возмущающего источника [27]. Однако для этих материалов они замаскированы добавочными рефлекссами, являющимися проявлением люминесценции. Сравнения

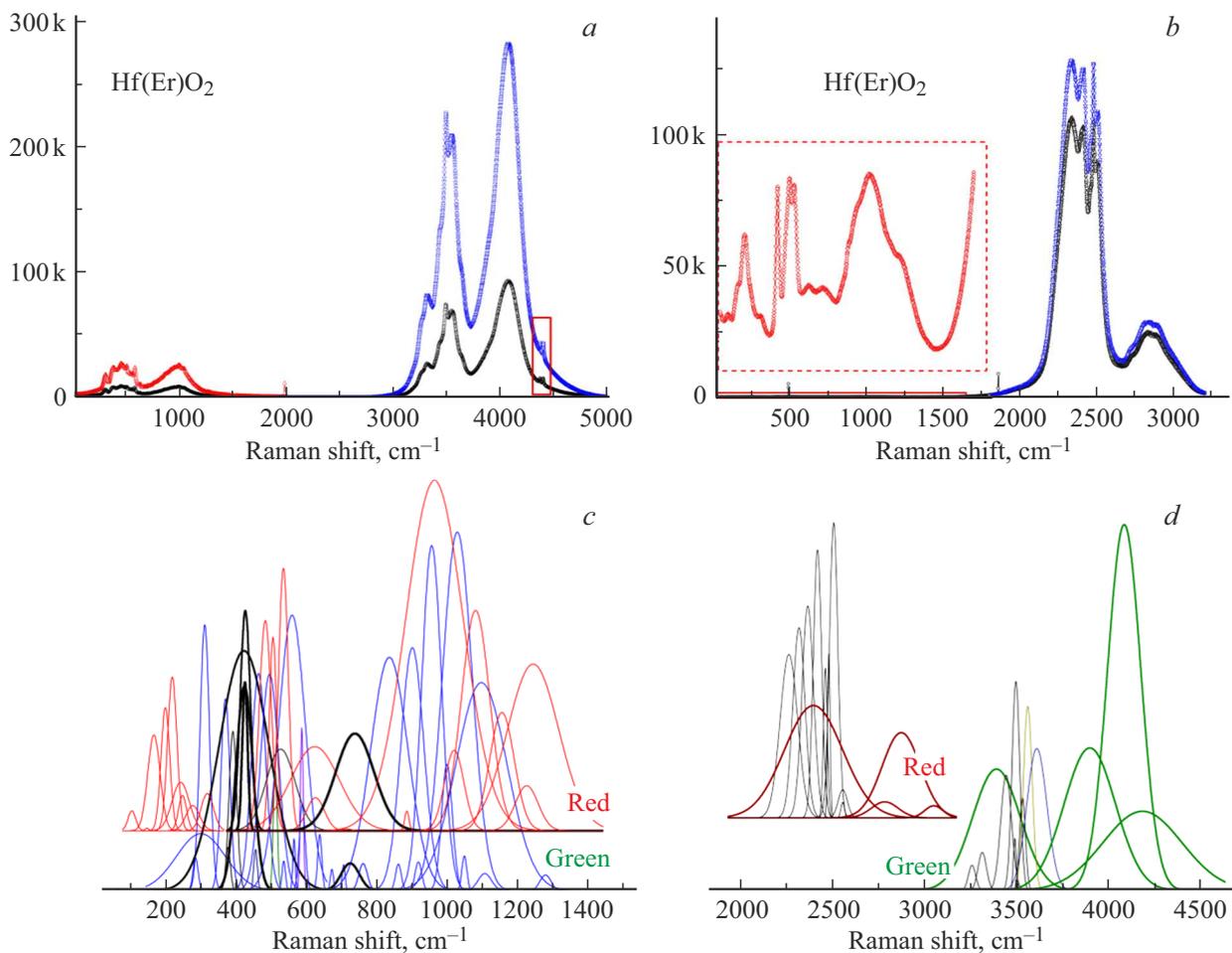


Рис. 8. Наблюдаемые спектры для  $\text{Hf(Er)O}_2$  в *a*) зеленом и *b*) красном источниках, и сравнение их разложений (*c* и *d*).

рефлексов, полученных с применением красного и зеленого источников излучения, представлены на рис. 4 и 6, *c*–10, *c*. Рефлексы, выделенные на этих рисунках черными жирными линиями, не зависят от длины волны использованного излучения. Частоты их проявления представлены на рис. 11, в зависимости от соотношения радиусов допирующего катиона к радиусу катиона гафния в октаэдрическом окружении.

Согласно данным рентгенофазового анализа, структура материалов является ГЦК типа флюорита. Для нее в спектрах комбинационного (рамановского) рассеяния света должна наблюдаться только одна линия [25]. В полном согласии с ранее полученными результатами для материала на основе диоксида циркония, мы наблюдаем ряд линий, который удается трактовать как проявление структуры типа пироклора [35]. Данная структура — родственная ГЦК-структуре типа флюорита и является результатом взаимодействия дефектов с изменением симметрии ближнего окружения.

Результаты рис. 11 могут быть интерпретированы так, что волновые числа, при которых проявляются соответствующие полосы, уменьшаются с повышением радиуса допирующего катиона, в согласии с представле-

ниями о том, что при увеличении напряжения прочность решетки должна понижаться. Отметим, что для катионов эрбия и гольмия существенен вклад люминесценции, поэтому надежное выделение стоксовских рефлексов в некоторых областях волновых чисел осложнено.

#### 4.2. Люминесценция

Все линии на рис. 4 и 6, *c*–10, *c* результатом проявления люминесценции. Для удобства сравнения наших результатов с литературными данными мы перестроили их в зависимости от длины волны регистрируемого излучения (рис. 12) — стоксовские линии из рассмотрения исключены.

Наиболее ожидаемым источником люминесценции являются переходы с участием энергетических уровней *f*-электронов РЗМ. Такие спектры изучались при помещении катионов в кристаллические матрицы фторидов кальция [56] и лантана [57], а также в водных растворах [58]. Для оксидных матриц чаще всего изучают растворы катионов в матрице оксида иттрия [59–62] или лютеция [63–65]. Особо удобным объектом является катион иттербия, так как для него характерна только

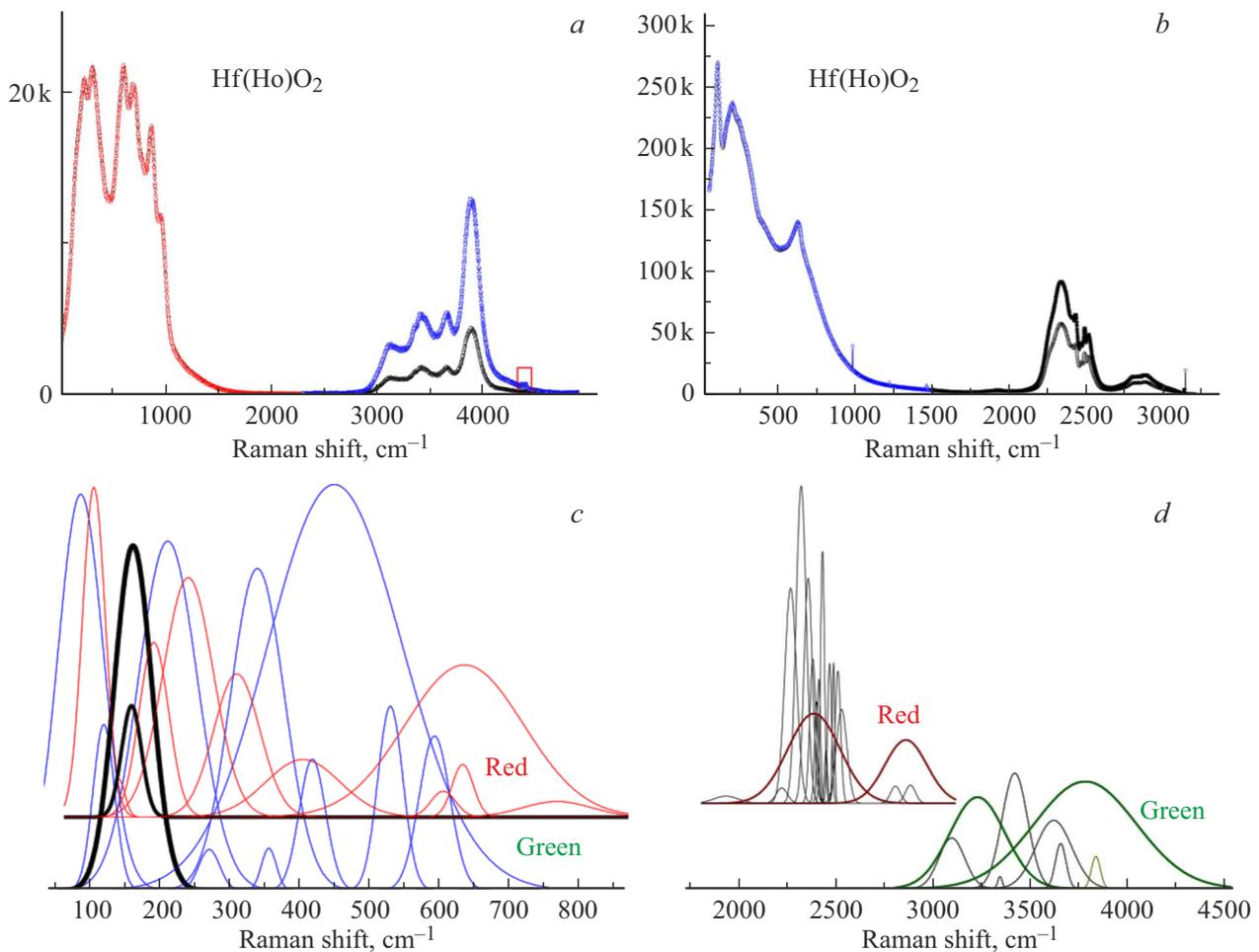


Рис. 9. Наблюдаемые спектры для  $\text{Hf(Ho)O}_2$  в а) зеленом и б) красном источниках, и сравнение их разложений (с и d).

одна линия [56–58]. Изучение люминесценции иттербия в матрице монокристалла  $\text{KBaGd(MoO}_4)_3$  и подробный обзор по ее проявлению в матрицах оксидов приведен в [66]. Люминесценция катиона иттербия в матрице диоксида циркония также изучалась в работах [35,37].

Для материалов на основе диоксида циркония было показано, что кроме люминесценции, обусловленной катионами РЗМ, существует и люминесценция, обусловленная собственными дефектами материала [29–35]. Она имеет меньшую интенсивность, чем люминесценция РЗМ-катионов, но ее существование сомнений не вызывает. В связи с этим, в полученных результатах особое внимание привлекает полоса с длиной волны порядка 690 нм (рис. 2); она является общей для всех исследованных образцов, вне зависимости от природы допирующего катиона. Анализ примесей (таблица 1) не позволил выделить загрязнение, которое могло бы быть причиной этих рефлексов. Отметим, что интенсивность этой полосы много ниже, чем интенсивность полос, достоверно обусловленных люминесценцией катионов (Ho и Er на рис. 2). Предположим, что данные рефлекс являются собственным свойством дефектов в допиро-

ванном диоксиде гафния. Они наблюдаются впервые. Для исключения природы примеси в нашем реактиве (табл. 2) как причины возникновения этих линий были исследованы спектры комбинационного рассеяния света в монокристаллах на основе диоксида гафния, использованных в работе [51]. Они получены из особо чистого сырья в ФИАН. Там также наблюдаются линии, аналогичные приведенным на рис. 2. Это указывает на то, что данные рефлекс являются собственным свойством дефектов в допированном диоксиде гафния. Они наблюдаются впервые.

Сравнение (рис. 1 для зеленого лазера) интенсивности полос в малых волновых числах (вблизи 550 нм на рис. 12) и полосы на 690 нм позволяет ожидать, что для лютеция присутствует люминесценция в области 550 нм. Кроме того, предполагается люминесценция вблизи 970 нм (рис. 12), что мы ниже рассмотрим подробнее.

В отличие от лютеция, для катиона иттербия действительно наблюдается только одна полоса вблизи 970 нм (рис. 12). Наблюдаемый триплет (выделен красным на рис. 12 и рис. 6, d) абсолютно совпадает с триплетом, по-

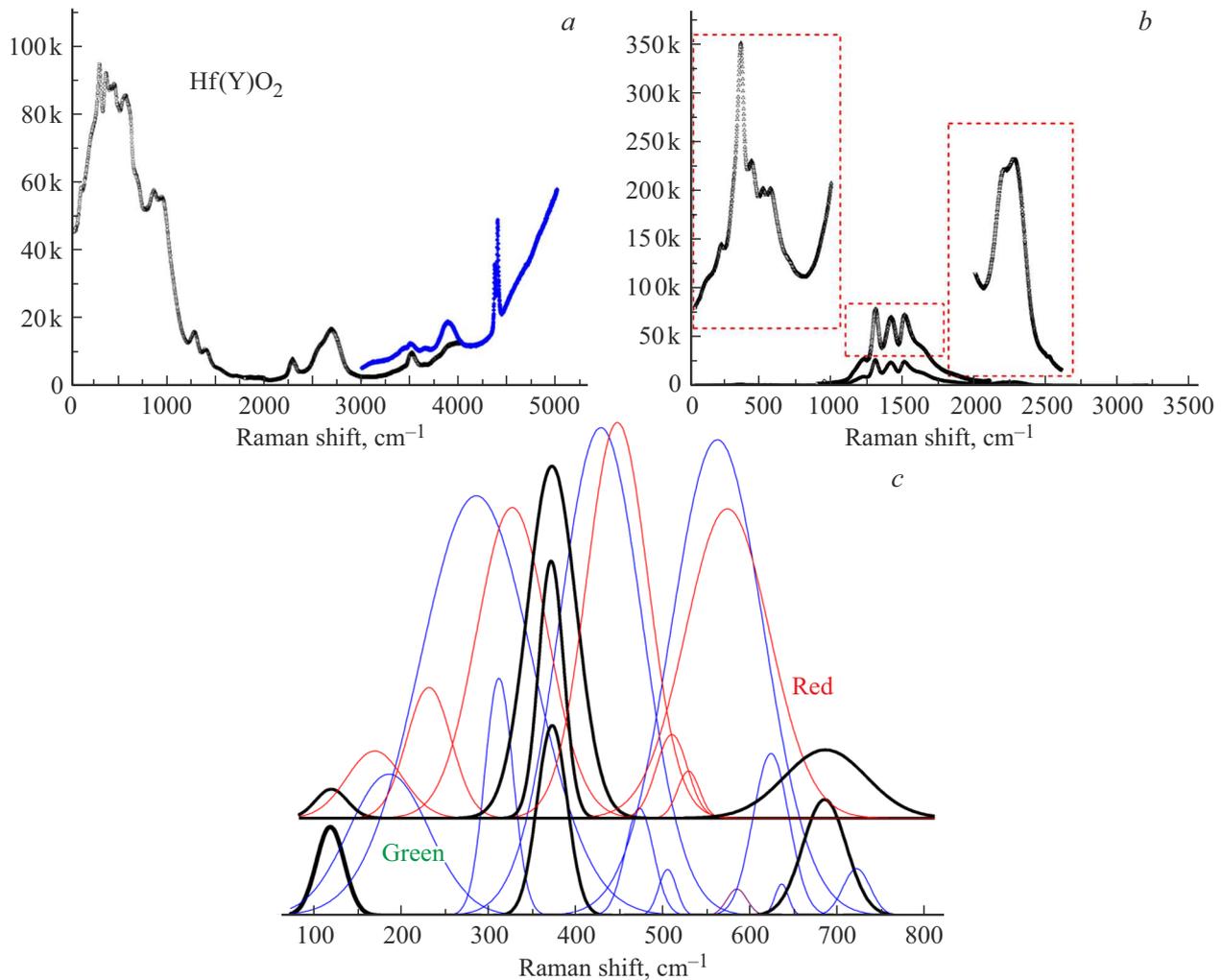


Рис. 10. Наблюдаемые спектры для  $\text{Hf(Y)O}_2$  в а) зеленом и б) красном источниках; в) сравнение их разложений.

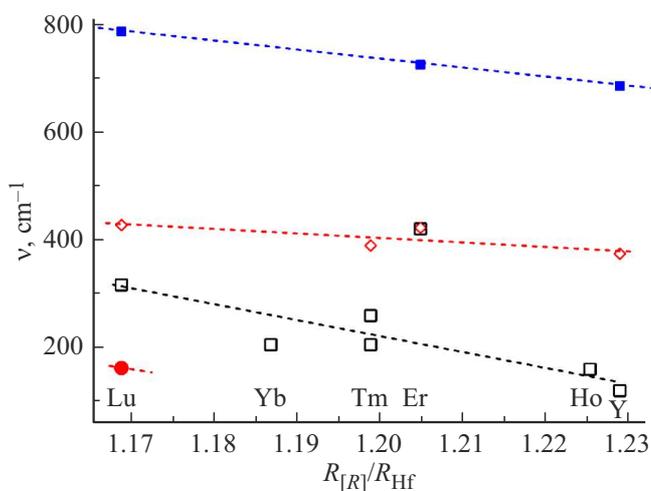


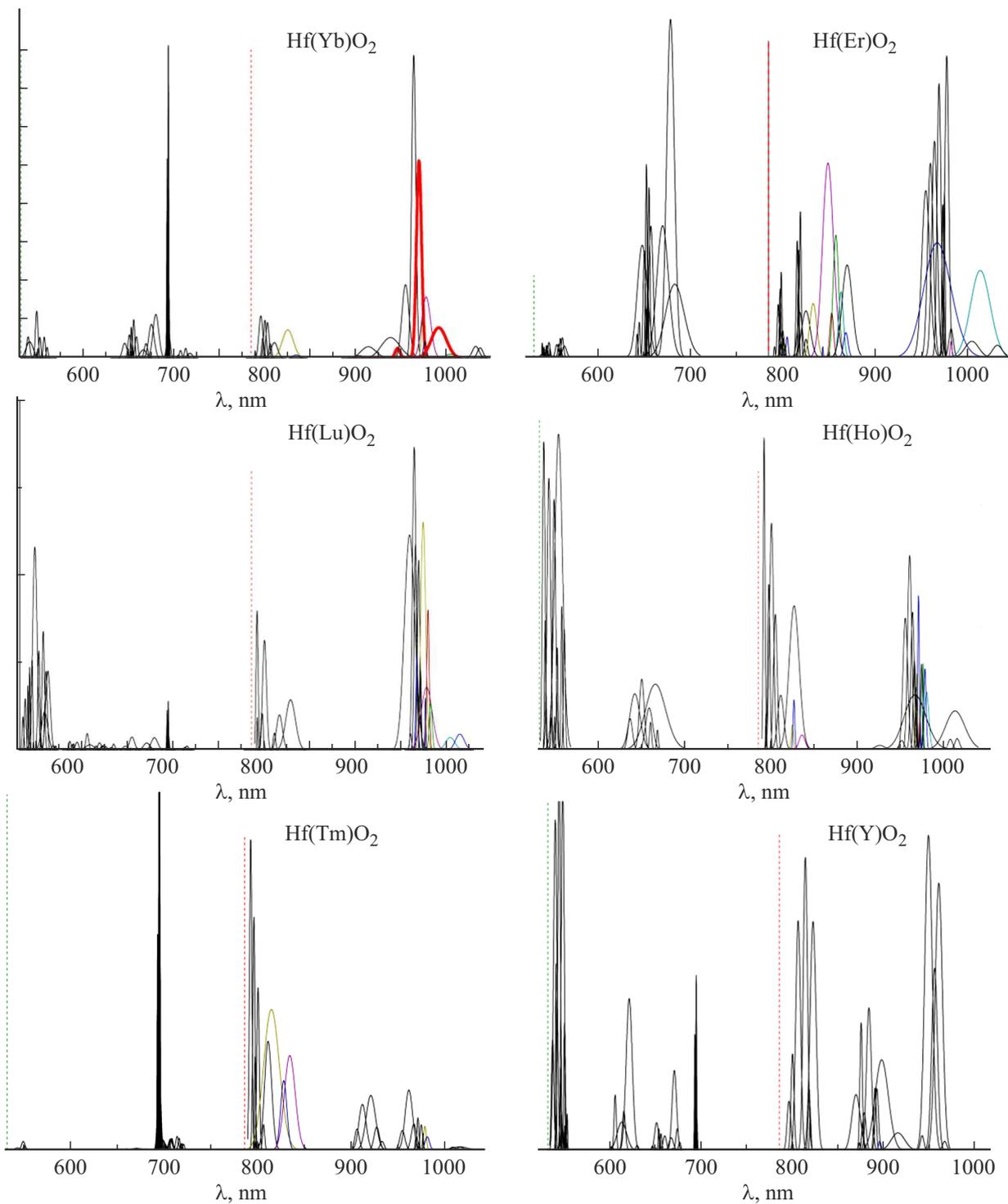
Рис. 11. Зависимость волновых чисел рефлексов, не зависящих от длины волны возбуждающего излучения, на основании результатов рис. 4 и 6, с–10, с в зависимости от соотношения радиусов допирующего катиона к радиусу катиона гафния в октаэдрическом окружении.

казанным для  $\text{Zr(Yb)O}_2$  [35]. Отметим, что наблюдается еще совокупность линий, которые мы ниже рассмотрим подробнее.

Для тулия собственная люминесценция катиона в области возбуждения зеленым лазером не обнаружена (рис. 7, а), зато ее можно предположить в области малых волновых чисел при возбуждении красным лазером (рис. 7, б). Это подтверждено в независимых работах [67,68].

Для эрбия и гольмия высокие интенсивности полос (рис. 8 и 9) не вызывают сомнений в существенном вкладе люминесценции. Часть полос (рис. 12) хорошо совпадает с описанными в литературе [69,70,37]. Отметим, что линии люминесценции образуют мультиплеты, существенно различающиеся по полуширине. Длины волн проявления рефлексов, которые мы отнесли к вкладу люминесценции собственно катионов, обобщены в таблице 2.

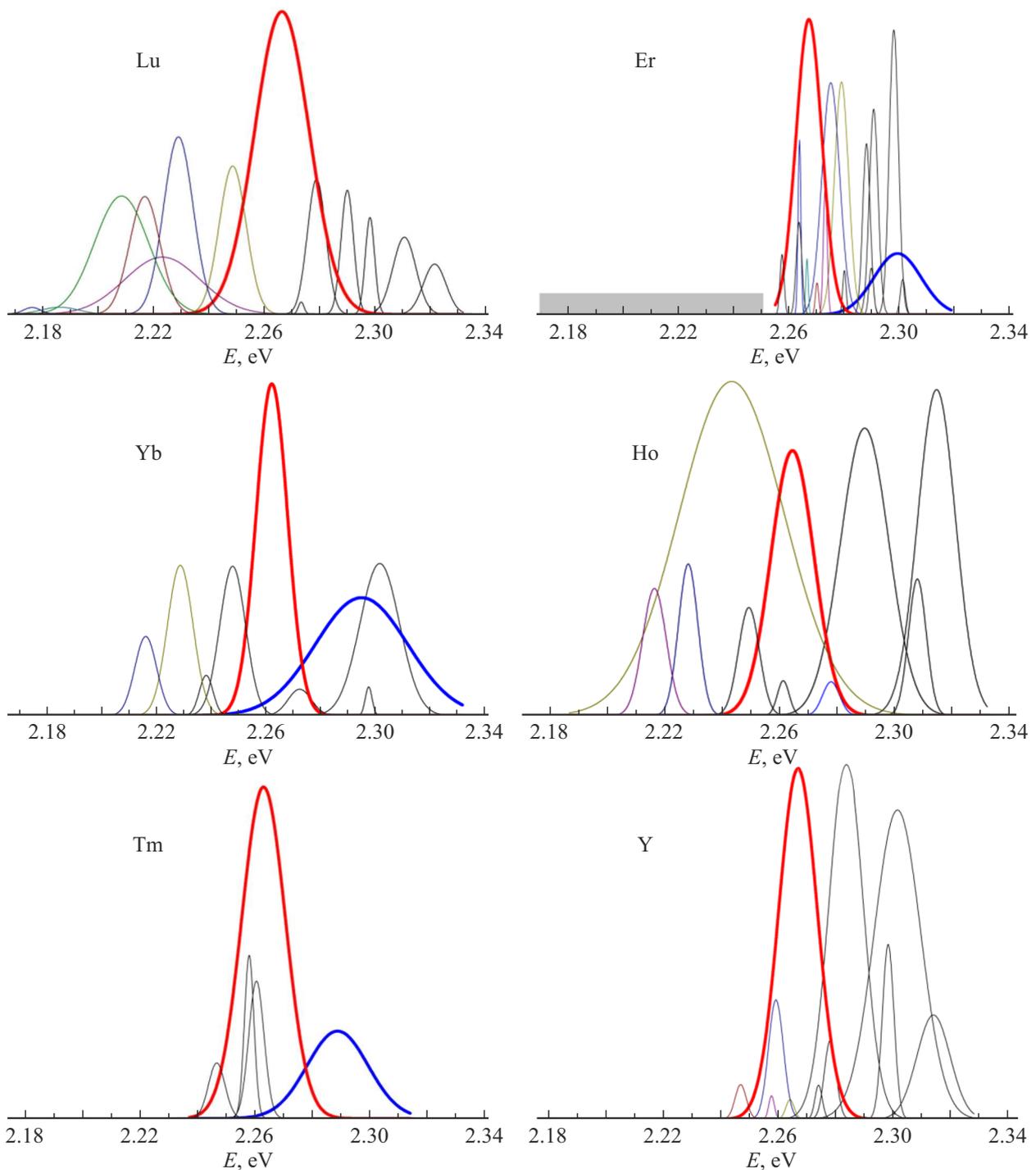
Для катионов эрбия и гольмия (табл. 2 и рис. 8 и 9) наблюдаются широкие полосы, что характерно для люминесценции в результате переходов с цен-



**Рис. 12.** Наблюдаемые линии люминесценции в твердых растворах на основе диоксида гафния. Вертикальные пунктирные линии выделяют длины волн возбуждающего излучения. Интенсивности несопоставимы между собой, так как каждая группа разделялась на основе обработки части спектров, снятых отдельно.

тров, характеризующихся большим временем жизни. Эти линии отсутствуют при исследовании во фторидах [56,57]. Они являются более длинноволновыми (низкоэнергетичными) спутниками стандартных узких линий, присутствующих как в наших измерениях, так

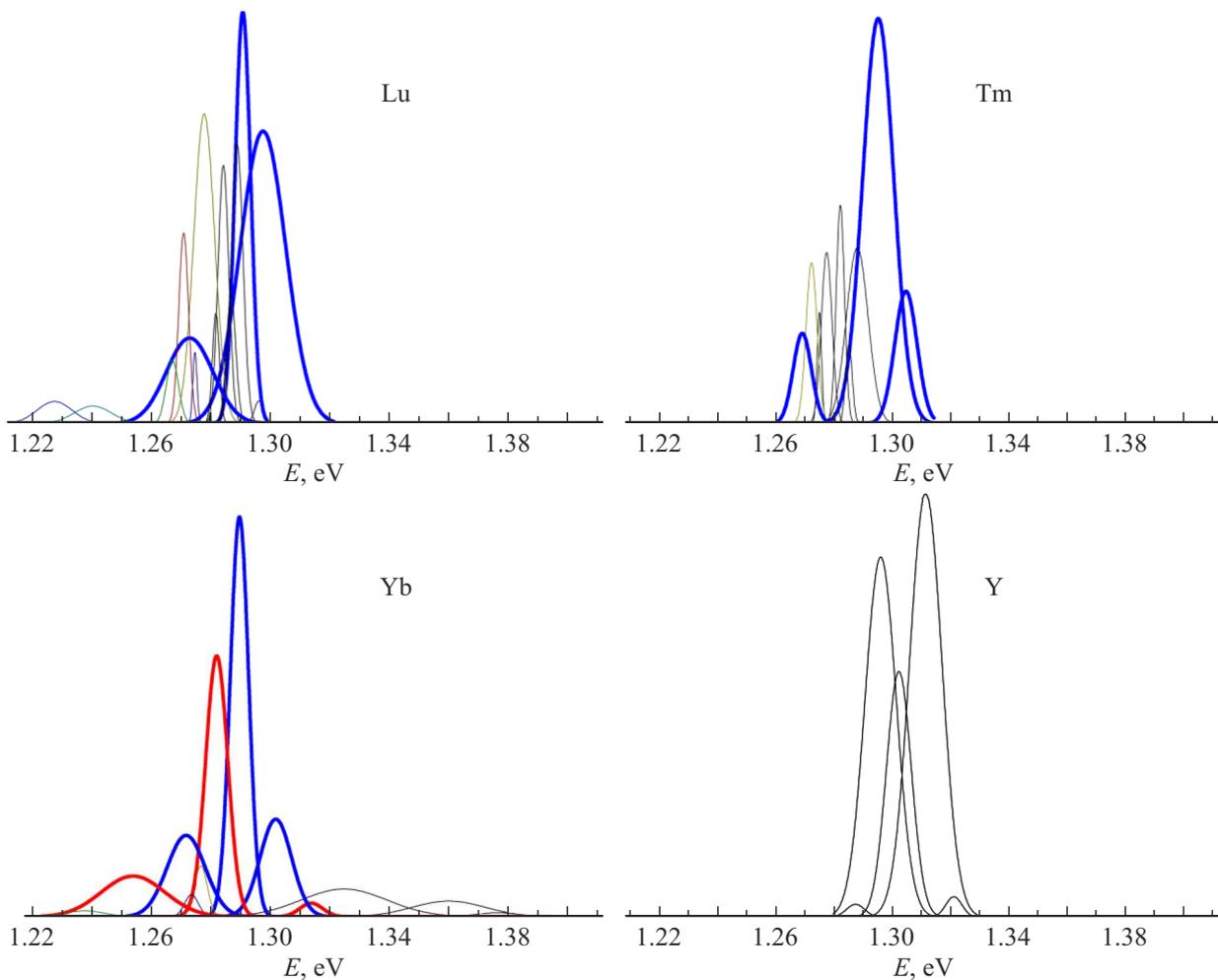
и в цитируемых работах. По-видимому, они отражают взаимодействие между энергетическими уровнями РЗМ и энергетическими уровнями собственно оксида. Подобный результат для этих материалов наблюдается впервые.



**Рис. 13.** Детальная структура наблюдаемых линий люминесценции полос в области 530–550 nm для твердых растворов на основе диоксида гафния. В случае эрбия отмечена область спектра, где линии не могут быть выделены из-за доминирования полос люминесценции катиона. Энергия теплового возбуждения  $kT$  составляет величину порядка 0.025 eV.

Для оксида гафния, допированного иттрием (рис. 10), не может наблюдаться полос люминесценции, обусловленной допирующим катионом. Однако набор линий люминесценции присутствует (рис. 12). Наиболее интересные из них — полосы вблизи 550 nm. Именно такие рефлексы наблюдаются для чистого оксида иттрия [59],

который имеет кубическую структуру С-типа редких земель. В работе [62] эти линии обсуждают как проявление неких точечных дефектов. Интересно отметить, что совершенно аналогичные полосы наблюдали для диоксида циркония, допированного иттрием [30]. Причем полосы с длиной волны порядка 550 nm (2.25 eV) наблюдались



**Рис. 14.** Детальная структура наблюдаемых линий люминесценции полос в области 970 nm для твердых растворов на основе диоксида гафния. В случае иттербия красным выделен триплет собственно иттербия, совпадающий с полученным в других матрицах. Синим выделены полосы, идентичные в спектрах этих образцов.

только при облучении кристалла источником с длиной волны 266 nm (4.66 eV). При использовании более жесткого источника (213 nm, 5.82 eV) люминесценция наблюдалась при 460 nm (2.69 eV), а при использовании более мягкого (355 nm, 3.49 eV) — при 600 nm (2.07 eV).

Для рассмотрения деталей структуры полос были перестроены результаты в зависимости от энергии квантов (рис. 13 и 14). В случае диоксида гафния, допированного лутецием, эрбием и гольмием, полосы осложнены люминесценцией соответствующих катионов (табл. 2). В свою очередь, спектры иттербия, тулия и иттрия отражают свойства именно дефектной структуры материала. Отметим наличие во всех случаях достаточно интенсивной одной и той же полосы (выделено красным на рис. 13) с энергией порядка 2.26 eV. По-видимому, один и тот же тип дефектов является источником люминесценции и в материалах со структурой флюорита (как на основе диоксида гафния, так и на основе диоксида циркония), и в оксиде иттрия. Очевидно, что это

может быть только дефект, обусловленный кислородной вакансией.

Отметим слабые линии (рис. 13) для образца, допированного тулием. Люминесценцию в этой области наблюдали для стекол [67,68] и относили к катиону тулия. Согласно анализу энергетических переходов в катионе тулия в разных средах [56–58] собственных переходов катиона с такой энергией наблюдать не должно. Вместе с тем, в литературе активно обсуждается влияние окружения на смещение энергетических  $f$ -уровней [58]. Вопрос о природе этих линий требует дополнительного исследования.

На рис. 14 представлена детальная структура наблюдаемых линий люминесценции полос в области 970 nm; на рис. 6, *d* и рис. 12 для образца, допированного иттербием, присутствует яркий триплет, обусловленный люминесценцией именно этого катиона. Данный триплет также выделен красным на рис. 14. Очевидно, что кроме него наблюдается другой сильный триплет, который не зависит от допирующего катиона (рис. 14), но отсутству-

ет для материалов на основе диоксида циркония [35]. Проведенный анализ на возможность принадлежности этих линий какому-либо примесному катиону не дал результатов, так как примеси в количестве не менее 100 ppm, рассматриваемые как причина их возникновения, не были обнаружены. Таким образом, этот триплет, как и полоса вблизи 690 nm (рис. 2), отражают свойства дефектной структуры именно твердых растворов на основе диоксида гафния.

Отметим, что кроме него для образцов, легированных тулием и лютецием, наблюдаются (рис. 14) дополнительные полосы, что дает нам основание указать в таблице 2 наличие собственной люминесценции для данных катионов.

В настоящей работе мы начали получать расщепление и смещение линий люминесценции, обусловленных переходами между  $f$ -уровнями под действием окружающего РЗМ-катион поля. Это является перспективным инструментом слежения за симметрией первой координационной сферы. Такие работы на примере катиона иттербия уже существуют [71] и будут одним из предметов дальнейшего исследования.

## 5. Заключение

С применением рамановских спектрометров разной длины волны изучены твердые растворы на основе диоксида гафния, допированного шестью разными катионами: Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Y. Выделены стоксовские линии, не зависящие от длины волны используемого лазера. Показана зависимость линий спектров комбинационного (рамановского) рассеяния света от соотношения радиусов допирующего и базового катионов.

Все линии, не являющиеся стоксовскими, обусловлены люминесценцией. Результаты, полученные на рамановских спектрометрах в зависимости от волновых чисел, перестроены в координатах длины волны, что позволило сопоставить их с литературными данными по люминесценции. Кроме люминесценции, обусловленной участием  $f$ -уровней катионов РЗМ, наблюдаются линии люминесценции собственно матрицы материала. Этот эффект для материалов на основе диоксида гафния наблюдается впервые, хотя аналогичные эффекты уже известны для твердых растворов на основе диоксида циркония.

## Благодарности

Авторы благодарны Н.И. Москаленко за уточнение химического состава диоксида гафния.

## Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках программы бюджетного финансирования (номер регистрации темы 122020100209-3) в ИВТЭ УрО РАН.

Использовано оборудование центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). 312 с.
- [2] М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липилин. Высокотемпературный электролиз газов / Под ред. С.В. Карпачева. Наука, М. (1988). 232 с.
- [3] В.Н. Чеботин. Химическая диффузия в твердых телах. Наука, М. (1989). 208 с.
- [4] H.L. Tuller, M. Balkanski, T. Takahashi. Solid State Ionics. Elsevier, Amsterdam (1992). 345 p.
- [5] А.К. Иванов-Шиц, И.Л. Мурин. Ионика твердого тела. СПбГУ, СПб (2000). Т. 1. 617 с.
- [6] S.C. Singhal, K. Kendall. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier, Amsterdam (2003). 429 p.
- [7] J. Maier. Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids. Wiley, N.Y. (2004). 539 p.
- [8] А.К. Иванов-Шиц, И.Л. Мурин. Ионика твердого тела. СПбГУ, СПб (2000). Т. 2. 1000 с.
- [9] F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, S. Hajimolana. Renew. Sustain. Energy Rev. 76, (2017). С. 460. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.052
- [10] T. Liu, X. Zhang, X. Wang, J. Yu, L. Li. Ionics 22, 12, 2249 (2016). DOI: 10.1007/s11581-016-1880-1
- [11] С.Н. Шкерин. Изв. АН. Сер. физ. 66, 6, 890 (2002).
- [12] S. Shkerin. The YSZ Electrolyte Surface Layer: Existence, Properties and Effect on Electrode Characteristics. In: N.M. Sammes, A. Smirnova, O. Vasylyev. Fuel Cell Technologies: State and Perspectives. Springer, Dordrecht (2005). P. 301–306. DOI: 10.1007/1-4020-3498-9\_34
- [13] V. Ivanov, S. Shkerin, A. Rempel, V. Khurstov, A. Lipilin, A. Nikonov. J. Nanosci. Nanotechnol. 10, 11, 7411 (2010). DOI: 10.1166/jnn.2010.2836
- [14] В.В. Иванов, С.Н. Шкерин, А.А. Ремпель, В.Р. Хрустов, А.С. Липилин, А.В. Никонов. Докл. РАН 433, 2, 206 (2010).
- [15] А.Н. Власов. Электрохимия 25, 5, 699 (1989).
- [16] А.Н. Власов. Электрохимия 25, 10, 1313 (1989).
- [17] А.Н. Власов, И.Г. Шулик. Электрохимия 26, 7, 909 (1990).
- [18] А.Н. Власов. Электрохимия 19, 2, 1624 (1983).
- [19] А.Н. Власов, М.В. Иноземцев. Электрохимия 21, 6, 764 (1985).
- [20] A.N. Vlasov, M.V. Perfiliev. Solid State Ionics 25, 4, 245 (1987).
- [21] А.Н. Власов. Электрохимия 27, 11, 1479 (1991).
- [22] М.А. Борик, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Попов, Ф.О. Милович, Н.Ю. Табачкова. ФТТ 61, 12, 2390 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48560.08ks

- [23] Д.А. Агарков, М.А. Борик, Г.М. Кораблева, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, П.А. Попов, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова. *ФТТ* **62**, 12, 2093 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50213.160, переводная версия: 10.1134/S1063783420120021
- [24] Z. Wang, Z.Q. Chen, J. Zhu, S.J. Wang, X. Guo. *Radiation Phys. Chem.* **58**, 5–6, 697 (2000). DOI: 10.1016/S0969-806X(00)00242-5
- [25] V.G. Keramidis, W.B. White. *J. Chem. Phys.* **59**, 3, 1561 (1973). DOI: 10.1063/1.1680227
- [26] Е.Е. Ломонова, Д.А. Агарков, М.А. Борик, Г.М. Елисеева, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, А.С. Числов, Н.Ю. Табачкова. *Электрохимия* **56**, 2, 127 (2020). DOI: 10.31857/S0424857020020085
- [27] D.A. Long. *The Raman effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons Ltd, New Jersey (2002). 597 p. DOI: 10.1002/jrs.987
- [28] С.Н. Шкерин, Е.С. Ульянова, Э.Г. Вовкотруб. *Неорган. материалы* **57**, 11, 1213 (2021). DOI: 10.31857/S0002337X21100134
- [29] С.Х. Батыгов, В.И. Ващенко, С.В. Кудрявцев, И.М. Климович, Е.Е. Ломонова. *ФТТ* **30**, 3, 661 (1988).
- [30] N.G. Petrik, D.P. Taylor, T.M. Orlando. *J. Appl. Phys.* **85**, 9, 6770 (1999). DOI: 10.1063/1.370192
- [31] J.-M. Costantini, F. Beuneu, M. Fasoli, A. Galli, A. Vedda, M. Martini. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 11, 115901 (2011). DOI: 10.1088/0953-8984/23/11/115901
- [32] W.S.C. de Sousa, D.M.A. Melo, J.E.C. da Silva, R.S. Nasar, M.C. Nasar, J.A. Varela. *Cerâmica* **53**, 325, 99 (2007). DOI: 10.1590/S0366-69132007000100015
- [33] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski. *J. Luminescence* **131**, 10, 2058 (2011). DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.05.018
- [34] L. Duniyushkina, A. Pavlovich, A. Khaliullina. *Mater.* **14**, 18, 5463 (2021). DOI: 10.3390/ma14185463
- [35] С.Н. Шкерин, Е.С. Ульянова, Э.Г. Вовкотруб. *ФТТ* **64**, 4, 467 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52187.252
- [36] S. Stepanov, O. Khasanov, E. Dvilis, V. Paygin, D. Valiev, M. Ferrari. *Ceram. Int.* **47**, 5, 6608 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.250
- [37] R. Khabibrakhmanov, A. Shurukhina, A. Rudakova, D. Barinov, V. Ryabchuk, A. Emeline, G. Kataeva, N. Serpone. *Chem. Phys. Lett.* **742**, 137136 (2020). DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137136
- [38] N.C. Horti, M.D. Kamatagi, S.K. Nataraj, M.S. Sannaikar, S.R. Inamdar. *AIP Conf. Proceed.* **2274**, 1, 020002 (2020). DOI: 10.1063/5.0022460
- [39] X. Tan, S. Xu, L. Zhang, F. Li, B.A. Goodma, W. Deng. *Appl. Phys. A* **124**, 12, 853 (2018). DOI: 10.1007/s00339-018-2284-z
- [40] K. Smits, D. Olsteins, A. Zolotarjovs, K. Laganovska, D. Millers, R. Ignatans, J. Grabis. *Sci. Rep.* **7**, 44453 (2017). DOI: 10.1038/srep44453
- [41] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, K. Kundzins, R. Ignatans, J. Grabis, C. Monty. *Opt. Mater.* **37**, 251 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2014.06.003
- [42] K. Smits, D. Jankovic, A. Sarakovskis, D. Millers. *Opt. Mater.* **35**, 3, 462 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2012.09.038
- [43] L.A. Diaz-Torres, O. Meza, D. Solis, P. Salas, E. De la Rosa. *Opt. Lasers Eng.* **49**, 6, 703 (2011). DOI: 10.1016/j.optlaseng.2010.12.010
- [44] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, W. Lojkowski. *Opt. Mater.* **32**, 8, 827 (2010). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.03.002
- [45] K. Utt, S. Lange, M. Jarvekulg, H. Mandar, P. Kanarjov, I. Sildos. *Opt. Mater.* **32**, 8, 823 (2010). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.02.016
- [46] L.A. Diaz-Torres, E. De la Rosa-Cruz, P. Salas, C. Angeles-Chavez. *J. Phys. D* **37**, 18, 2489 (2004). DOI: 10.1088/0022-3727/37/18/004
- [47] В.Б. Глушакова, М.В. Кравчинская, А.К. Кузнецов, П.А. Тихонов. *Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов*. Наука, Л. (1984). 174 с.
- [48] С.В. Жидовинова, А.Г. Котляр, В.Н. Стрекаловский, С.Ф. Пальгуйев. *Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР* **18**, 148 (1972).
- [49] M.F. Trubelja, V.S. Stubican. *Solid State Ionics* **49**, 89 (1991).
- [50] А.Н. Мещерских, А.А. Кольчугин, Б.Д. Антонов, Л.А. Дунюшкина. *ФТТ* **62**, 1, 145 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48752.557
- [51] С.Н. Шкерин, М.В. Перфильев. *Электрохимия* **26**, 11, 1461 (1990).
- [52] M. Alotaibi, L. Li, A.R. West. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 45, 25951 (2021). DOI: 10.1039/d1cp04642j
- [53] T. Ito, M. Maeda, K. Nakamura, H. Kato, Y. Ohki. *J. Appl. Phys.* **97**, 5, 054104 (2005). DOI: 10.1063/1.1856220
- [54] M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, C. Dujardin, J. Mugnier. *Mater. Sci. Eng.* **B105**, 1–3, 12 (2003). DOI: 10.1016/j.mseb.2003.08.006
- [55] L. Mariscal-Becerra, M.C. Flores-Jiménez, M. Hernández-Alcántara, E. Camarillo, C. Falcony-Guajardo, R. Vázquez-Arreguín, H. Murrieta Sanchez. *J. Nanophotonics* **12**, 3, 036013 (2018). DOI: 10.1117/1.JNP.12.036013
- [56] Ю.К. Воронько, Б.И. Денкер, В.В. Осико. *ФТТ* **13**, 8, 2193 (1971).
- [57] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana. *J. Chem. Phys.* **90**, 7, 3443 (1989). DOI: 10.1063/1.455853
- [58] J.C.G. Bünzli, C. Piguet. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 12, 1048 (2005). DOI: 10.1039/B406082M
- [59] A. Ćirić, S. Stojadinović. *J. Lumin.* **26**, 17, 116762 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116762
- [60] A. Konrad, U. Herr, R. Tidecks, F. Kummer, K. Samwer. *J. Appl. Phys.* **90**, 7, 3516 (2001). DOI: 10.1063/1.1388022
- [61] O. Kalantaryan, V.N. Karazin, V. Zhurenko, S. Kononenko, R. Skiba, V. Chishkala, M. Azarenkov. 2020 IEEE 10th Int. Conf. Nanomater.: Applications & Properties (NAP) P. 01NP03 (2020). DOI: 10.1109/NAP51477.2020
- [62] В.И. Соломонов, В.В. Осипов, В.А. Шитов, К.Е. Лукьяшин, А.С. Бубнова. *Оптика и спектроскопия* **128**, 1, 5 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.01.48831.117-19
- [63] L. Li, X. Zhang, X. Wei, G. Wang, C. Guo. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 6, 4313 (2014). DOI: 10.1166/jnn.2014.8049
- [64] L.Q. An, J. Zhang, M. Liu, S.W. Wang. *Key Eng. Mater.* **280–283**, 28, 521 (2005). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.280-283.521

- [65] N.A. Safronova, R.P. Yavetskiy, O.S. Kryzhanovska, S.V. Par-khomenko, A.G. Doroshenko, M.V. Dobrotvorska, A.V. Tol-machev, R. Boulesteix, A. Maitre, T. Zorenko, Yu. Zorenko. *Opt. Mater.* **101**, 109730 (2020).  
DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109730
- [66] Y. Yu, Y. Huang, L. Zhang, Z. Lin, G. Wang. *PLoS ONE* **8**, 1, e54450 (2013). DOI: 10.1371/journal.pone.0054450
- [67] S. Nishimura, S. Fuchi, Y. Takeda. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26**, 8, 10, 7157 (2017).  
DOI: 10.1007/s10854-017-6699-7
- [68] S. Nishimura, Y. Nanai, S. Koh, S. Fuchi. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **32**, 11, 14813 (2021).  
DOI: 10.1007/s10854-021-06035-w
- [69] K. Bhargavi, M.S. Rao, N. Veeraiah, B. Sanyal, Y. Gandhi, G.S. Baskaran. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **6**, 2, 128 (2014).  
DOI: 10.1111/ijag.12100
- [70] X. Tan, S. Xu, L. Zhang, F. Liu, B.A. Goodman, W. Deng. *Appl. Phys. A* **124**, 12, 853 (2018).  
DOI: 10.1007/s00339-018-2284-z
- [71] T. Kallel, M.A. Hassairi, M. Dammak, A. Lyberis, P. Gredin, M. Mortier. *J. Alloys. Compounds* **584**, 261 (2014).  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.057

*Редактор Е.В. Толстякова*