

09

Спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценция цирконата стронция, допированного катионами Yb и Lu

© С.Н. Шкерин¹, А.В. Павлович¹, Р.К. Абдурахимова¹, Т.В. Ярославцева², Е.С. Ульянова²

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: shkerin@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 января 2024 г.

В окончательной редакции 31 января 2024 г.

Принята к публикации: 5 февраля 2024 г.

С использованием образцов твердых растворов на основе цирконата стронция, получение и аттестация которых уже подробно описаны ранее, проведено исследование их оптических характеристик с применением рамановских спектрометров с лазерами различной длины волны (532 и 785 nm). Выделены структурные рефлексы, как не зависящие от длины волны. Показано наличие полосы 59 cm^{-1} , интерпретируемой как проявление колебания тяжелого катиона в позиции стронция (Lu_{Sr})–O. Колебание Sr–O, наблюдающееся при 93 cm^{-1} , ранее подробно рассмотренное в литературе, принято считать реализующимся при самых малых волновых числах. Впервые показано наличие полос, обусловленных люминесценцией дефектов на основе кислородных вакансий в материалах.

Ключевые слова: перовскит, SrZrO_3 , комбинационное (рамановское) рассеяние света, фотолюминесценция ассоциатов дефектов.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57483.12

1. Введение

Оксиды со структурой перовскита являются объектом активных исследований с 1980-х гг., когда Ивахара и др. обнаружили протонную проводимость в акцепторно-допированных цератах стронция при высоких температурах ($> 600^\circ\text{C}$) [1–4]. В дальнейшем способность к протонному переносу была выявлена и у других оксидов со структурой перовскита и производными от нее [5–15]. Интерес к высокотемпературным протонным электролитам обусловлен возможностью создания на их основе высокоэффективных электрохимических систем для генерации электроэнергии, получения водорода, анализа газов и др. [16–19]. Высокой протонной проводимостью характеризуются перовскиты на основе цератов бария и стронция, но они подвержены быстрой деградации из-за образования гидроксидов и карбонатов при взаимодействии с водяным паром и углекислым газом, содержащимися в атмосфере [6,8,20–22]. Кроме того, цераты имеют значительную электронную проводимость, что приводит к снижению фарадеевской эффективности электрохимических процессов [23]. В отличие от цератов, цирконаты щелочноземельных элементов характеризуются высокой химической устойчивостью, а также высокими числами переноса ионов [24–29], что необходимо для применения в электрохимических системах; однако проводимость цирконатов невысока. В связи с этим продолжается поиск возможностей повышения ионной проводимости цирконатов, в том числе

путем акцепторного допирования, варьирования катионной стехиометрии, создания композитов/нанокомпозитов и т.п. [7,8,24–27,29–35]. Все эти подходы направлены на изменение дефектной структуры кристаллов, которая определяет ионную проводимость. Для более глубокого понимания механизмов „настройки“ транспортных свойств большое значение имеет изучение локальной структуры цирконатов.

Методов исследования ближнего порядка не так много, и часть из них малодоступна [36]. Наиболее распространенным методом, позволяющим изучать локальную структуру, является колебательная спектроскопия. Ранее на основе анализа спектров комбинационного рассеяния (КР) света серий образцов $\text{Sr}_x\text{ZrO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.94–1.00$) мы установили, что дефицит стронция способствует заполнению катионами допанта позиций стронция [37]. У катионов иттрия, стронция и циркония близкие массы, что делает невозможным применение других методов, например, рентгеновской дифракции, для решения этой задачи. Доказательством наличия дефектов Y_{Sr} (Y_{Sr} обозначает дефект замещения — катион иттрия в позиции стронция) является уширение линии 93 cm^{-1} , соответствующей валентному колебанию Sr–O. Если развитые нами представления верны, то введение в цирконат стронция более массивного катиона M в качестве допанта приведет не к уширению линии, соответствующей валентному колебанию Sr–O, а появлению дополнительной полосы, обусловленной колебанием $M_{\text{Sr}}\text{—O}$.

В работах [38–40] на примере оксидов со структурой флюорита было показано, что с помощью КР-спектроскопии возможно обнаружение люминесценции вакансий кислорода, которые являются принципиальным собственным свойством оксидных твердых электролитов. Для материалов со структурой перовскита подобные исследования не известны, что и будет целью настоящей работы. Исследования проводили на образцах цирконата стронция, допированного лутецием, $\text{SrZr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.03-0.10$), и твердых растворах $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.94-1.00$), содержащих иттербий, получение и аттестация которых описана ранее [33,35].

2. Экспериментальная часть

Получение и аттестация образцов цирконата стронция, допированные лутецием $\text{SrZr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}_{3-\delta}$, подробно изложены в [35]. Порошки $\text{SrZr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) (далее Lu3–Lu10) были синтезированы химическим растворным методом из прекурсоров SrCO_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Lu_2O_3 , имеющих чистоту 99.9%. Рассчитанные количества порошков SrCO_3 и Lu_2O_3 вводили в водный раствор нитрата цирконила и медленно нагревали до получения прозрачного раствора. Затем вводили комплексообразователь — лимонную кислоту, и глицин в качестве топлива. Мольное соотношение ионов металлов, глицина и лимонной кислоты составляло 2 : 2 : 1. Смесь выпаривали при температуре 90°C при периодическом помешивании до самовозгорания. Полученный порошок синтезировали при 1300°C в течение 2 h, затем перетирали, прессовали в таблетки при давлении 300 МПа и спекали при 1650°C в течение 5 h. Исследование образцов методами дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа показало, что при содержании лутеция 3 mol.% получен однофазный образец с ромбической структурой SrZrO_3 , а при более высоких концентрациях допанта появляется примесная фаза с высоким содержанием лутеция.

Получение и аттестация образцов цирконата стронция, допированных иттербием $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.94, 0.96, 0.98, 1.00$) (далее Sr94–Sr100), описаны в [33]. Для синтеза химическим растворным методом использовали прекурсоры $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и SrCO_3 . Сначала готовили индивидуальные растворы: нитрата цирконила в дистиллированной воде и гидрата нитрата иттербия в этаноле, затем растворы соединяли и добавляли порошок SrCO_3 в рассчитанном соотношении. В полученную смесь вводили глицин и лимонную кислоту (соотношение ионов металлов, глицина и лимонной кислоты 2 : 2 : 1). Раствор выдерживали при температуре 90°C при периодическом помешивании до самовозгорания. Полученный порошок отжигали при 1200°C в течение 2 h, затем перетирали, прессовали в таблетки и спекали

Таблица 1. Результаты определения катионного состава Lu_2O_3 методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

	Элемент	wt%
1	Lu	83.17
2	Gd	0.053
3	Yb	0.0082
4	Si	0.043

Таблица 2. Результаты определения катионного состава $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

	Элемент	wt%
1	Yb	87.88
2	Ca	0.022
3	Fe	0.003
4	Mn	0.0005
5	Ni	0.0011
6	Si	0.052
7	Zr	0.0045

при температуре 1600°C 1 h. Образцы аттестовали методами дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. В результате установлено, что образцы Sr96–Sr100 однофазны и имеют ромбическую структуру, а в образце Sr94 появляется примесная фаза на основе диоксида циркония.

Чистоту реактивов Lu_2O_3 и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV фирмы PerkinElmer (США). Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Для оксида лутеция обращает на себя внимание наличие примесей гадолиния и иттербия (табл. 1). И хотя их концентрация мала, однако в связи с тем, что чувствительность оптических методов к регистрации излучения высока, мы ниже увидим малые по интенсивности линии иттербия. Катион гадолиния не имеет активных линий в области исследованных условий. Для оксида иттербия обнаруженные примеси не являются оптически активными в условиях данной работы.

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

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

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

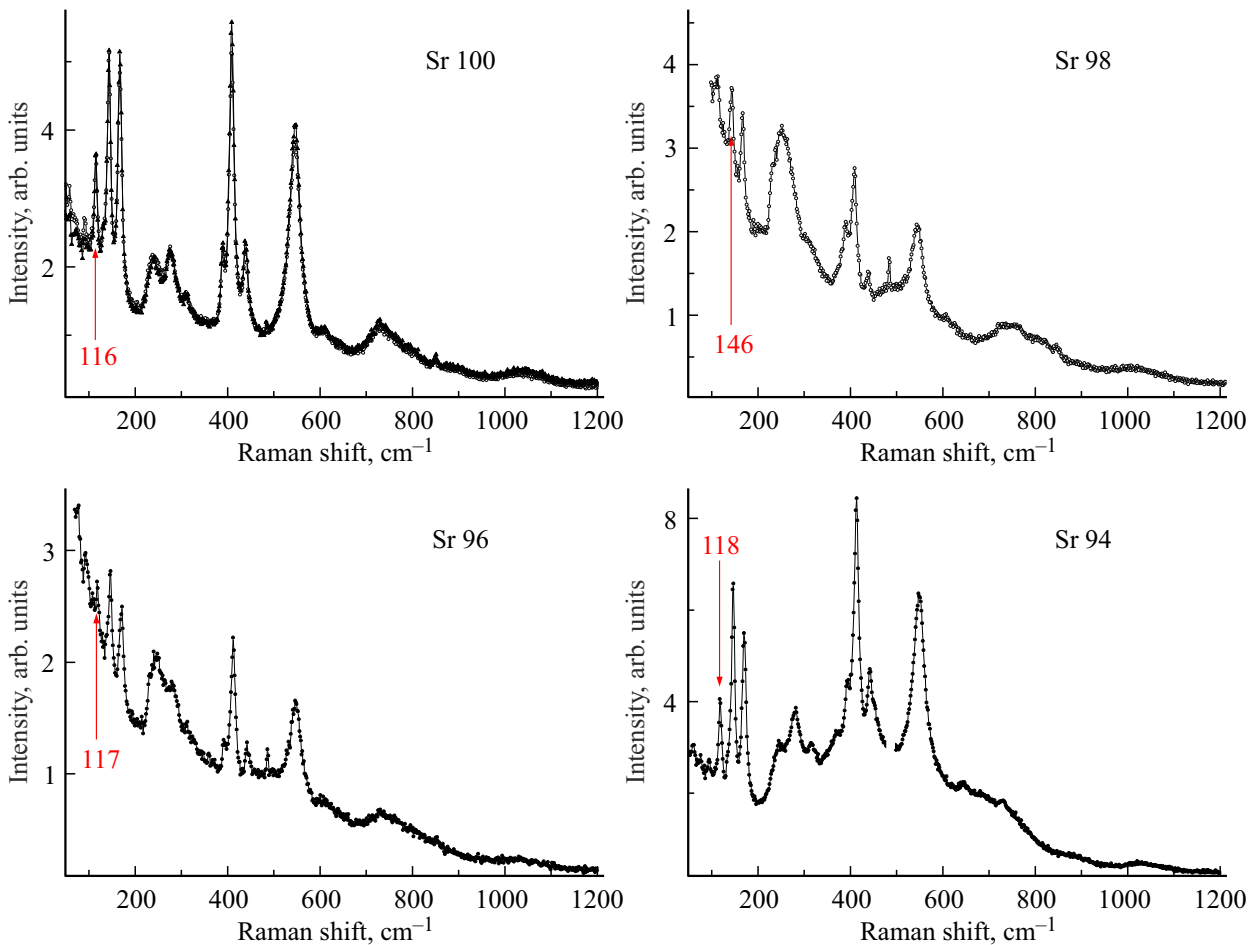


Рис. 1. КР-спектры $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, полученные с применением зеленого (532 nm) лазера.

Время накопления сигнала составляло от 10 до 30 s, число сканирований от 5 до 16.

3. Результаты

3.1. Цирконат стронция, допированный иттербием

Для исследования методом КР-спектроскопии непосредственно перед экспериментом керамический образец разламывали и снимали спектры свежих сколов, поскольку метод чувствителен к адсорбированным на поверхности примесям. Теоретически в спектре цирконата стронция, имеющего ромбическую симметрию, присутствует 24 КР-активных моды, которые включают 7 мод A_g , 5 мод B_{1g} , 7 мод B_{2g} и 5 мод B_{3g} , и наблюдаются в диапазоне волновых чисел $94\text{--}777\text{ cm}^{-1}$ [41]. Результаты, полученные на свежих сколах керамических образцов $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ с применением зеленого лазера (длина волны 532 nm), представлены на рис. 1. Как можно видеть, область малых волновых чисел (менее $116\text{--}118\text{ cm}^{-1}$) фиксировать не удастся. Проблему удастся решить с применением красного

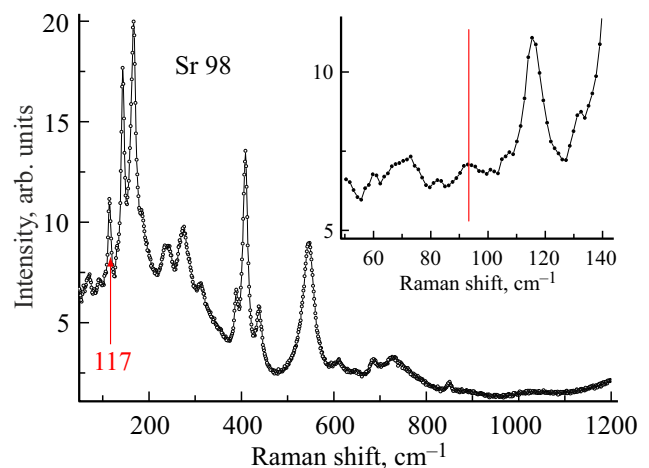


Рис. 2. КР-спектр образца Sr98, полученный с применением красного (785 nm) лазера. На врезке вертикальной линией отмечена полоса 93 cm^{-1} .

(785 nm) лазера; полученные спектры приведены на рис. 2. На врезке четко видна линия 93 cm^{-1} , соответствующая валентному колебанию Sr–O (A_g -мода

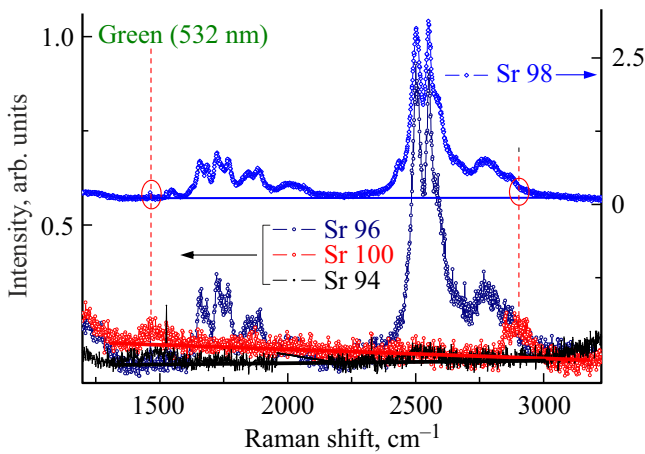


Рис. 3. КР-спектры $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в области волновых чисел $1250\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, полученные с применением зеленого (532 nm) лазера.

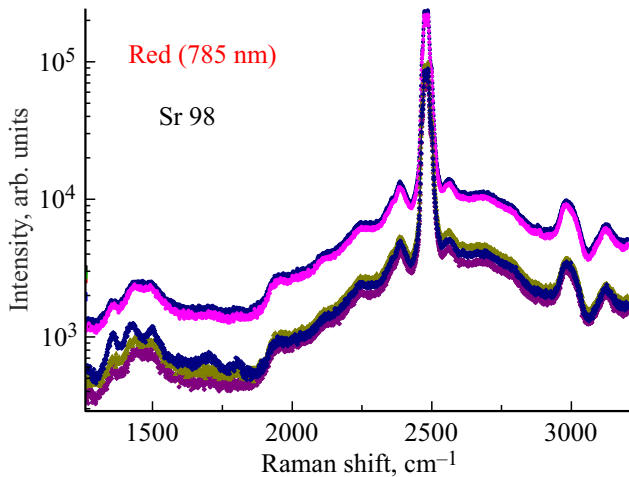


Рис. 4. КР-спектры образца Sr98 в области волновых чисел $1250\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, полученные с применением красного (785 nm) лазера.

отмечена вертикальной пунктирной линией) и рефлексы слева от нее. Согласно как теоретическому рассмотрению [41], так и ряду экспериментальных работ [37,42–45], в области малых волновых чисел (менее 93 cm^{-1}) линий наблюдаться не должно. Рефлексы, наблюдаемые левее линии 93 cm^{-1} , могут соответствовать колебанию $\text{Yb}_{\text{Sr}}\text{--O}$ (Yb_{Sr} означает катион иттербия в позиции катиона стронция), смещенному относительно линии $\text{Sr}\text{--O}$ вследствие большой массы катиона иттербия (массы атомов стронция и иттербия составляют 87.62 и 173.04 Да соответственно), либо фотолюминесценции, обусловленной наличием структурных дефектов. Различить фотолюминесценцию и комбинационное рассеяние света можно, используя источники возбуждения с разной длиной волны. Положение линий комбинационного рассеяния света не зависит от длины волны источника,

тогда как положение линий фотолюминесценции изменяется в зависимости от энергии квантов источника. Пример решения задачи по разделению линий, соответствующих комбинационному рассеянию и фотолюминесценции, недавно был описан для оксидных материалов со структурой флюорита [38–40].

На рис. 3 и 4 представлены спектры, полученные с применением зеленого и красного лазеров, в области больших волновых чисел ($1250\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$). Интенсивные линии, полученные с применением красного лазера, были ожидаемы, т. к. в этой области находятся линии люминесценции катиона иттербия [46–48]. Интенсивность линий чрезвычайно высока, что вызывает необходимость использовать логарифмическую шкалу. Неожиданными являются результаты, полученные с применением зеленого лазера: для образца Sr98 наблюдаются достаточно интенсивные полосы (рис. 3). На рис. 5 представлены спектры этого образца, полученные с применением зеленого и красного лазеров. Линии, наблюдаемые в разных

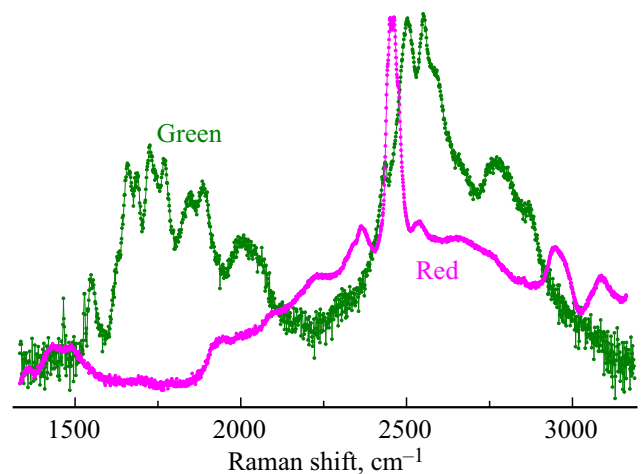


Рис. 5. КР-спектры образца Sr98, полученные в красном и зеленом лазерах в области волновых чисел $1250\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$.

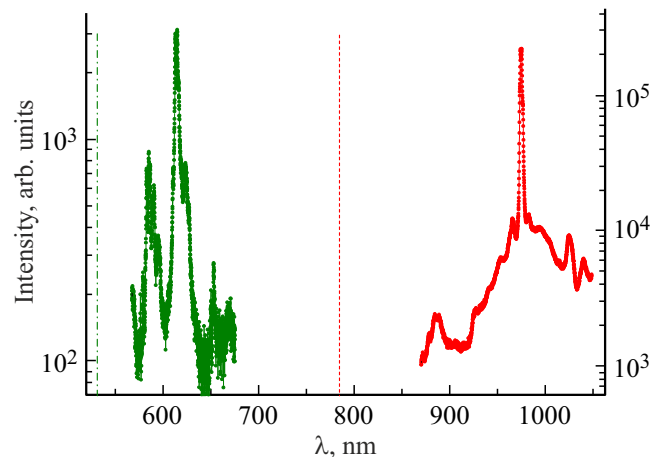


Рис. 6. Фотолюминесценция образца Sr98. Вертикальные линии показывают длину волны возбуждающего излучения.

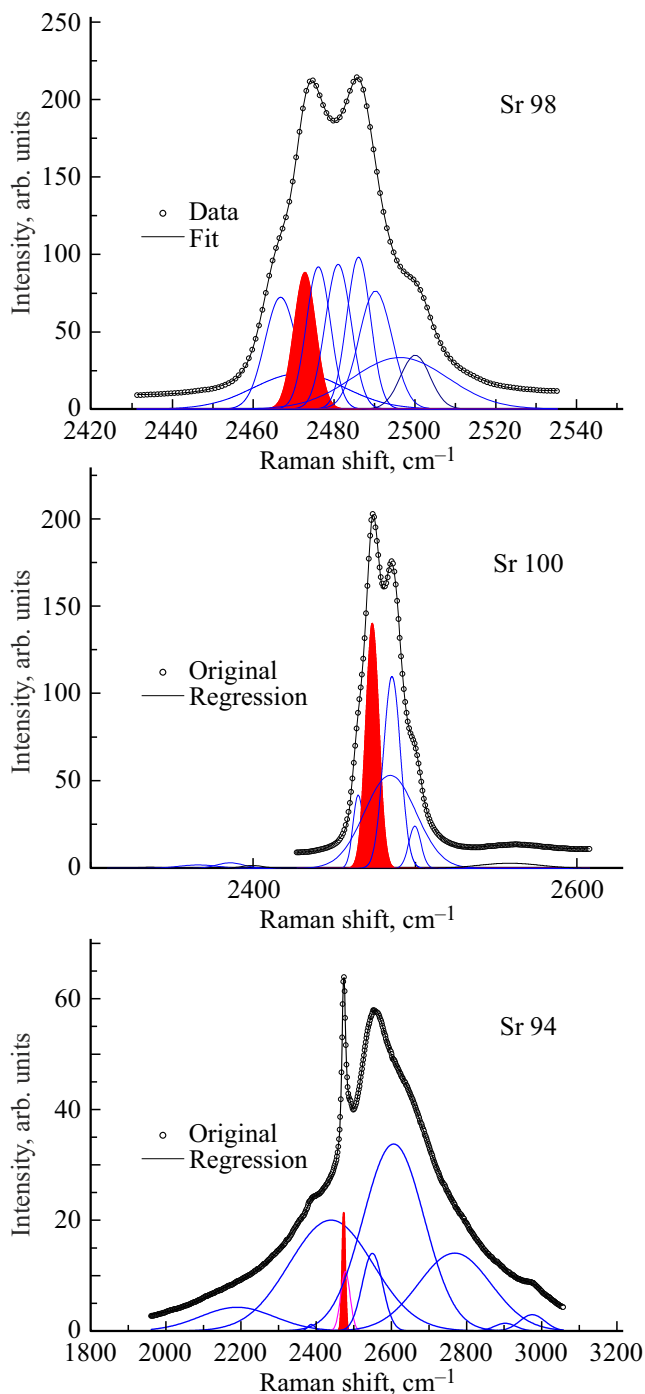


Рис. 7. Разложение спектров, снятых в красном (786 nm) лазере, на совокупность линий гауссовой формы для образцов: Sr98, Sr100, Sr94. В верхней части рисунка (Sr98) представлена разностная кривая между экспериментальным и фиттинговым спектрами. Закрашенная линия соответствует полюсу люминесценции катиона иттербия.

излучениях, не совпадают, и следовательно, являются проявлением люминесценции. Для образца Sr96 интенсивность этих полос заметно уменьшается (рис. 3). Для образцов Sr94 и Sr100 даже при большом времени

накопления сигнала на спектрах наблюдаются лишь два слабых рефлекса вблизи 1465 и 2884 cm^{-1} (отмечены на рис. 3), которые мы обсудим далее.

Фотолюминесценция, обусловленная анионными вакансиями, хорошо известна, но преимущественно для материалов со структурой флюорита [39,40,49–51]. Для оксидов со структурой перовскита, насколько нам известно, о люминесценции вакансий кислорода не сообщалось. На рис. 6 показан спектр фотолюминесценции состава Sr98, пересчитанный на длину волны, более принятую для оптических исследований. Для преобразования между спектральной длиной волны и волновыми числами сдвига в КР спектре применили следующую формулу:

$$\Delta\nu = \frac{c}{\lambda_0} - \frac{c}{\lambda_1}, \quad (1)$$

где $\Delta\nu$ — спектральный сдвиг, выраженный в волновом числе, λ_0 — длина волны возбуждения, λ_1 — длина волны спектра, c — скорость света.

В области собственной люминесценции катиона иттербия мы разложили наблюдаемые спектры на совокупность линий гауссовой формы, используя процедуру, описанную ранее [38–40]. На рис. 7 представлено такое разложение для части спектра образца Sr98 в области волновых чисел 1250 – 3250 cm^{-1} . В верхней части рисунка представлена разностная кривая между экспериментальным и фиттинговым спектрами. Также на рис. 7 представлены аналогичные результаты для образцов Sr100 и Sr94. Можно видеть, что только линия 2472 ± 1 cm^{-1} является инвариантной (выделена красным цветом), это линия люминесценции иттербия. Обычно для люминесценции иттербия наблюдается триплет [39,40,46–48], однако в данном случае концентрация иттербия мала, а интенсивность сателлитных линий на порядок ниже базовой линии, поэтому их сложно выделить на фоне других эффектов. Таким образом, при облучении красным лазером главная линия иттербия в матрице цирконата стронция наблюдается на 2472 ± 1 cm^{-1} .

3.2. Цирконат стронция, допированный лютецием

На рис. 8 и 9 представлены КР-спектры образцов $\text{SrZr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученные с использованием зеленого и красного лазеров. В области волновых чисел до 1200 cm^{-1} , где обычно наблюдаются линии комбинационного рассеяния, спектры подобны спектрам образцов $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, представленным на рис. 1 и 2. Отличие составляет очень высокая интенсивность линий в области 700 – 900 cm^{-1} (выделены пунктирной рамкой на рис. 8 и 9) по сравнению со спектрами $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, а также спектрами $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, представленными в работе [37]. Также на рис. 8 и 9 представлены спектры для области волновых чисел 900 – 4999 cm^{-1} ; на них наблюдаются полосы, которые принято связывать с люминесценцией.

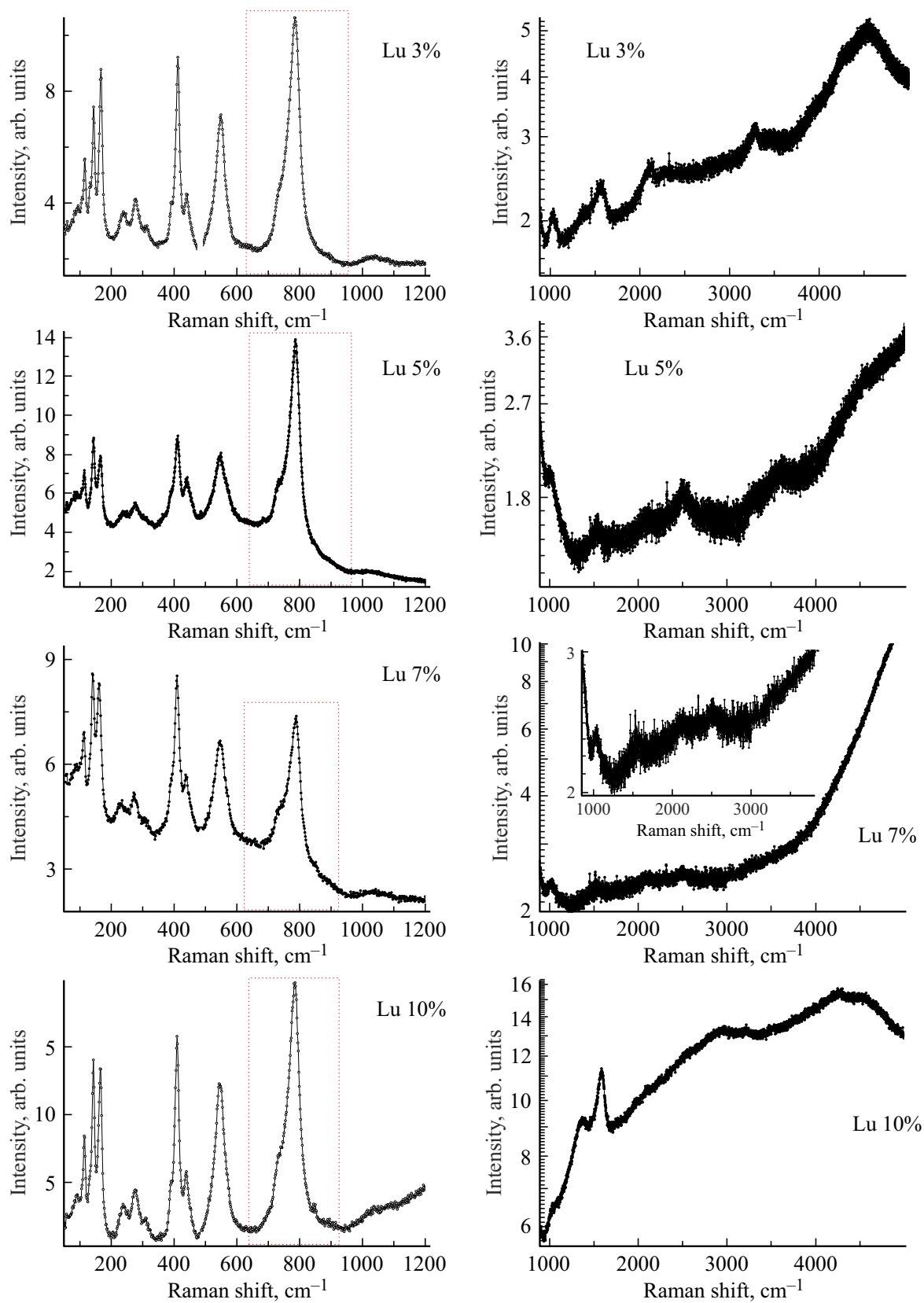


Рис. 8. КР-спектры образцов $\text{SrZr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученные с использованием зеленого (532 nm) лазера.

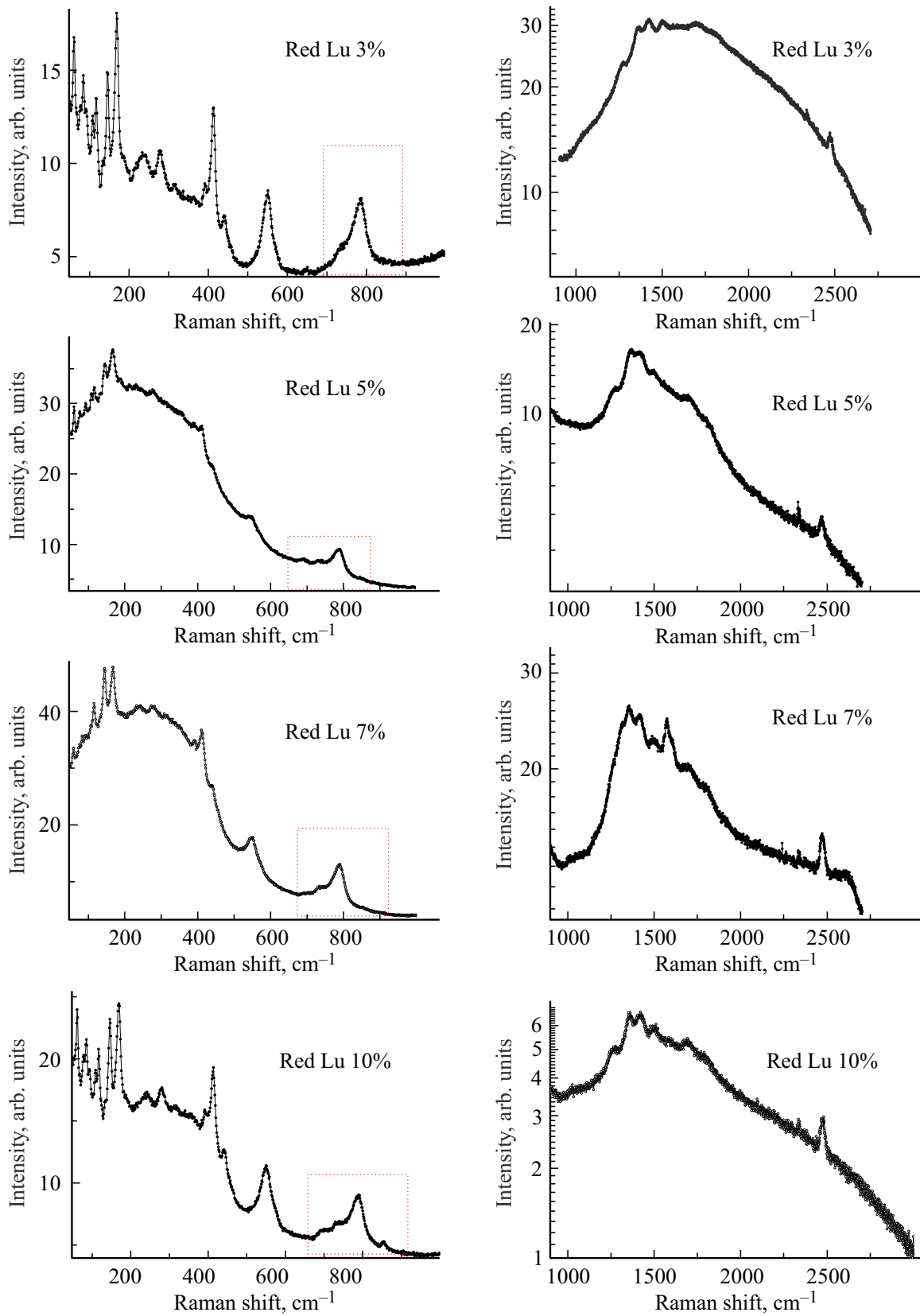


Рис. 9. КР-спектры образцов $\text{SrZr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}_{3-\delta}$, полученные с использованием красного (785 nm) лазера.

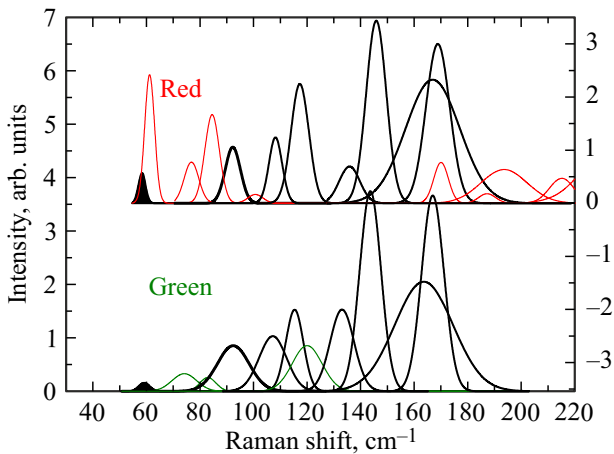


Рис. 10. Разложение спектров образца Lu3, полученных с использованием красного (правая ордината) и зеленого (левая ордината) лазеров. Черным выделены полосы, не зависящие от длины волны источника излучения.

Как мы отметили выше, разделить полосы, обусловленные люминесценцией и комбинационным рассеянием света, можно благодаря применению источников с разной длиной волны. На рис. 10 представлено разложение

спектров образца Lu3, полученных при использовании зеленого и красного лазеров, в области малых волновых чисел. Черным цветом выделены полосы, не зависящие от длины волны источника возбуждения. Среди них можно видеть полосу 93 cm^{-1} , соответствующую валентному колебанию Sr–O, и полосу 59 cm^{-1} , которую нам не удалось зафиксировать для образца, допированного иттербием, из-за проблем с зеленым лазером (рис. 1). Из анализа спектров образцов $\text{SrZr}_{0.97}\text{Lu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ следует, что полоса 59 cm^{-1} соответствует комбинационному рассеянию света, поскольку ее положение сохраняется при изменении длины волны возбуждающего излучения. Мы полагаем, что это валентное колебание $\text{Lu}_{\text{Sr}}\text{--O}$ (Lu_{Sr} обозначает катион лютетия в позиции катиона стронция), которое смещено в область меньших волновых чисел по сравнению с колебанием Sr–O из-за значительно большей массы лютетия (масса атома лютетия 174.97 Da). Полосы, выделенные красным и зеленым цветом на рис. 10, смещаются либо исчезают при смене источника излучения; следовательно, они обусловлены фотолюминесценцией.

На рис. 11 представлены волновые числа линий комбинационного рассеяния $\text{SrZr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации лютетия. Данные для недопированного SrZrO_3 и интерпретация колебательных мод были взяты

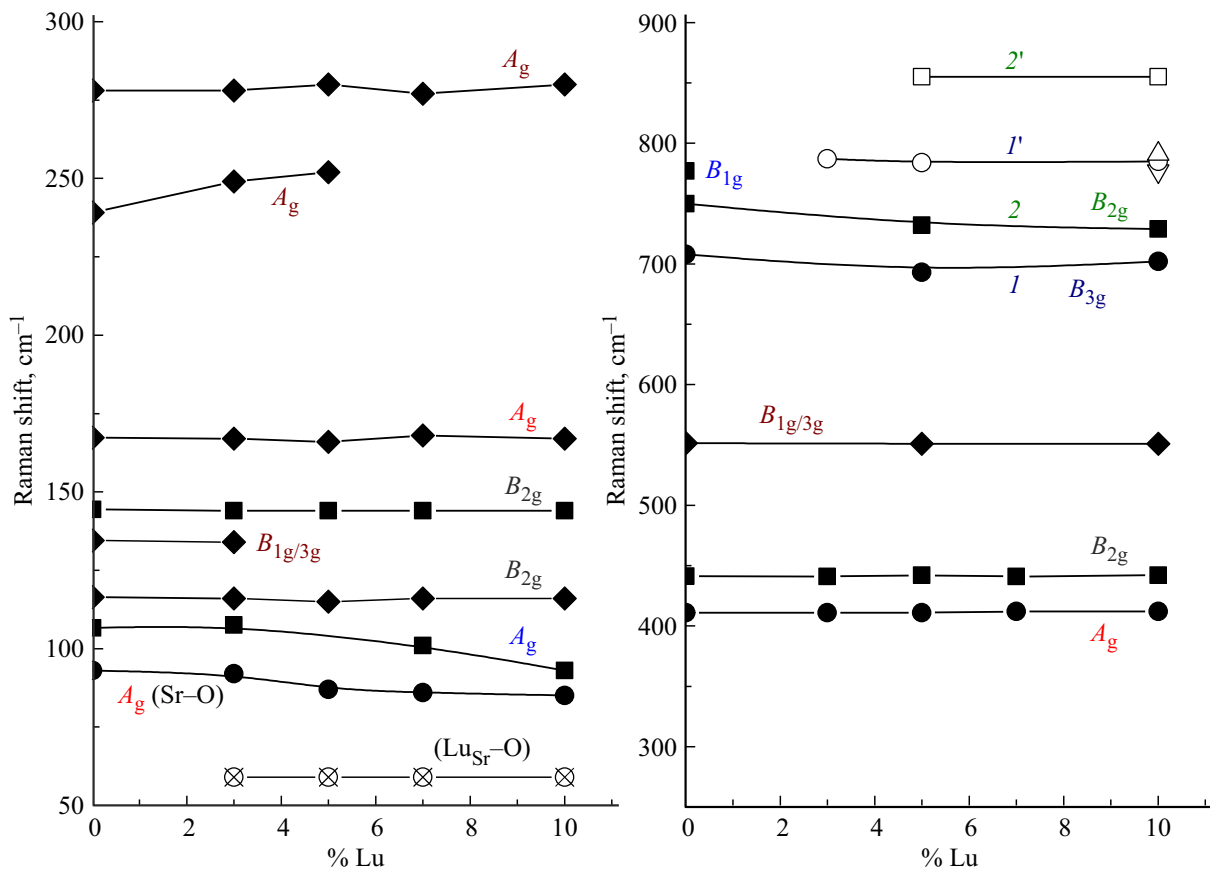


Рис. 11. Зависимость частот проявления стоксовских (не зависящих от длины волны источника излучения) линий от концентрации лютетия. В качестве данных для нулевой концентрации лютетия используется табл. 3 работы [37], где также представлено и соотносении полос.

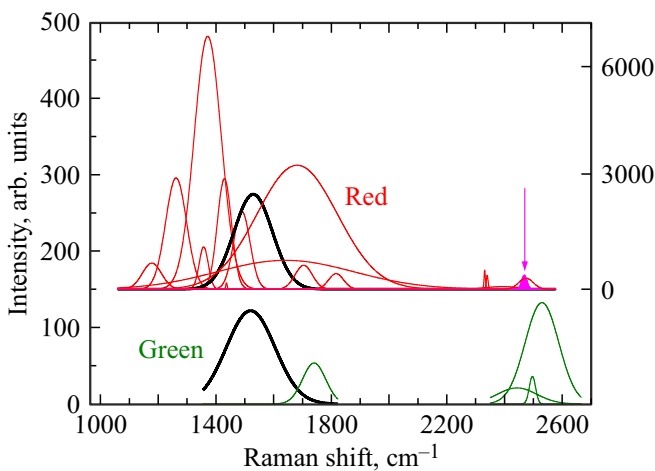


Рис. 12. Разложение спектров образца Lu5, полученных с использованием красного (правая ордината) и зеленого (левая ордината) лазеров. Черным выделены полосы, не зависящие от длины волны источника излучения. Стрелкой отмечена линия люминесценции Yb.

из работы [37]. Закрашенными символами представлены линии, которые наблюдаются как для недопированного, так и для допированных образцов. Некоторые из них быстро исчезают при допировании, например, ν_{1g} на 775 cm^{-1} и $\nu_{1g/3g}$ на 134.5 cm^{-1} . Другая часть линий появляется при введении допанта, например, мода Ag на 59 cm^{-1} , соответствующая валентному колебанию LuSr–O; такие линии представлены незакрашенными символами. Линии $1'$ и $2'$ в области $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ возникают только для допированного материала, но, как мы считаем, являются аналогами линий 1 (ν_{3g} 708 cm^{-1}) и 2 (ν_{2g} 750 cm^{-1}) для недопированного материала, что мы обсудим позднее.

На рис. 12 представлено разложение спектров образца Lu5, полученных с применением красного и зеленого лазеров, в области больших волновых чисел. Полоса 1525 cm^{-1} (выделена черным) соответствует комбинационному рассеянию, так как не зависит от длины волны возбуждающего излучения. Согласно модельным представлениям [41], рефлексов первого порядка в этой области волновых чисел наблюдаться не может. Аналогичная колебательная мода 1488 cm^{-1} наблюдается для состава Lu3, но отсутствует для составов с Lu7 и Lu10. О существовании полос комбинационного рассеяния высокого порядка сообщалось ранее для материала на основе диоксида циркония [39] и алмазов [52]. В настоящее время не существует общепринятых представлений о причинах их появления, однако, по-видимому, появление полос высокого порядка отражает особенности ковалентной связи между катионами в материале. Два слабых рефлекса на спектрах цирконата стронция, допированного иттербием, 1465 и 2884 cm^{-1} , отмеченных на рис. 3, вероятно, также соответствуют линиям комбинационного рассеяния высокого порядка; одна из них (1465 cm^{-1})

близка к полосе, наблюдаемой для цирконата стронция, допированного лутецием ($1488\text{--}1525\text{ cm}^{-1}$). Однако в случае иттербия нам не удалось провести достоверное выделение стоксовских линий.

На рис. 12 отмечена полоса малой интенсивности (закрашена красным цветом и отмечена стрелочкой). Эти полосы отчетливо наблюдаются и в логарифмических координатах (см. рис. 9). Частоты их соответствуют люминесценции иттербия. Дополнительные исследования химического состава исходных реагентов (табл. 1) показало наличие малых количеств катионов иттербия в реактиве лутеция. Из-за малой концентрации примеси иттербия мы наблюдаем только самую интенсивную из линий триплета. Ее сателлиты обычно имеют интенсивность минимум на порядок ниже [39,40,46].

4. Обсуждение

4.1. Кислородные вакансии как источник люминесценции

Результаты, представленные на рис. 3, показывают существенное изменение спектров образцов $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.94\text{--}1.00$) при относительно небольшом изменении содержания стронция. Поскольку волновые числа линий, приведенных на рис. 3, зависят от длины волны возбуждающего излучения, то эти линии можно рассматривать как проявление люминесценции. Наиболее вероятными центрами люминесценции являются кислородные вакансии. Ранее мы изучили влияние нестехиометрии стронция на транспортные свойства цирконатов $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.94\text{--}1.00$) [33,34]. Замещение циркония иттербием в цирконате стронция приводит к образованию акцепторных дефектов Yb'_{Zr} , заряд которых компенсируется вакансиями кислорода; это известный способ акцепторного допирования, применяемый для увеличения ионной проводимости оксидов. Было установлено, что ионная проводимость образцов с небольшим дефицитом стронция (Sr98) возрастает по сравнению со стехиометрическим образцом, однако дальнейшее снижение содержания стронция приводит к уменьшению проводимости. Было сделано предположение, что такое поведение проводимости обусловлено тем, что при небольшом дефиците стронция в структуре перовскита $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ для компенсации заряда вакансий стронция образуются дополнительные вакансии кислорода, что обеспечивает возрастание ионной проводимости; однако рост дефицита стронция стимулирует заполнение его позиций катионами иттербия, которые в этом случае становятся донорной примесью, и для сохранения электронейтральности концентрация вакансий кислорода уменьшается. Подробно механизм образования дефектов в $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ рассмотрен в [34]. Таким образом, максимальное количество вакансий кислорода достигается для состава Sr98. Аналогичным образом изменяется интенсивность линий люминесценции образцов $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 3), что

позволяет рассматривать вакансии кислорода как центры люминесценции.

Результаты, представленные рис. 4, можно интерпретировать как проявление фотолюминесценции кислородных вакансий. Наблюдаются две широкие полосы: в области $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, что соответствует длинам волн $880\text{--}900\text{ nm}$ (рис. 6), и в области $1900\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, что соответствует длинам волн $960\text{--}990\text{ nm}$ для положения максимума (рис. 6). В этой же области частот наблюдается и линия собственной люминесценции катиона иттербия ($2472 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ при длине волны возбуждающего излучения 785 nm), однако, как показано на рис. 7 и 8, она не является единственной.

4.2. Сопоставление свойств цирконатов стронция, допированных иттербием и лютецием

Сравнение спектров $\text{SrZr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ в области больших волновых чисел (рис. 4 и 9) показывает наличие одних и тех же полос. Только в случае допирования иттербием интенсивность линий в области $960\text{--}990\text{ nm}$ (что соответствует $1900\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ на рис. 4 и 9) много выше, чем интенсивность линий в области $880\text{--}900\text{ nm}$ (что соответствует $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ на рис. 4 и 12), а в случае допирования лютецием — наоборот (рис. 9).

Другим очевидным отличием цирконатов, допированных иттербием и лютецием, является значительное отличие интенсивности полос в области $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1, 2, 9, 11); указанная область выделена красными рамками. Существенное перераспределение интенсивности линий комбинационного рассеяния отражает изменение локальной структуры.

5. Заключение

С использованием образцов твердых растворов на основе цирконата стронция, получение и аттестация которых уже подробно описаны ранее, проведено исследование их оптических характеристик с применением рамановских спектрометров с лазерами различной (532 и 785 nm) длины волны. Сравнение результатов, полученных с применением разных источников, позволяет разделить линии, отражающие структуру от линий, соответствующих люминесценции.

В исследуемых материалах причиной люминесценции являются ассоциаты дефектов на основе кислородных вакансий, что хорошо иллюстрирует рис. 3, где показано возникновение рефлексов при появлении кислородных вакансий. Длины волн этих полос составляют порядка 585 и 620 nm (рис. 6). Кроме этих линий, обнаруженных с применением зеленого лазера, во всех исследованных образцах наблюдаются полосы при длинах волн 885 nm и широкая полоса или совокупность полос на 980 nm ,

обнаруживаемые с применением красного лазера. Соотношение интенсивности этих полос различается для материала, допированного лютецием, и материалов, допированных иттербием и иттрием.

Выделены структурные рефлексy, как не зависящие от длины волны возбуждающего лазера. В целом, полученные результаты хорошо согласуются с полученными ранее для цирконата стронция, допированного иттрием, и другими приведенными в литературе данными (рис. 11). Впервые показано наличие полосы 59 cm^{-1} , интерпретируемой как проявление колебания тяжелого катиона в позиции стронция (Lu_{Sr})—O. Колебание Sr—O, наблюдающееся при 93 cm^{-1} , ранее подробно рассмотренное в литературе, принято считать реализующимся при самых малых волновых числах.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.И. Москаленко за уточнение химического состава оксидов лютеция и иттербия, Л.А. Дунюшкиной за предоставление образцов и конструктивное обсуждение рукописи данной работы.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках программы бюджетного финансирования (номер регистрации темы $122020100209\text{-}3$) в ИВТЭ УрО РАН.

В работе использовано оборудование центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda. *Solid State Ionics* **3–4**, 359 (1981).
- [2] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka. *Solid State Ionics* **9–10, Part 2**, 1021 (1983).
- [3] H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda. *J. Power Sources* **7**, 3, 293 (1982).
- [4] T. Takahashi, H. Iwahara. *Rev. Chim. Miner.* **17**, 4, 243 (1980).
- [5] K.D. Kreuer. *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
- [6] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.В. Кузьмин. *Журн. неорганической химии* **63**, 7, 888 (2018). [V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, A.V. Kuzmin. *Russ. J. Inorg. Chem.* **63**, 7, 930 (2018)].
- [7] B. Gharbage, F.M.B. Marques, J.R. Frade. *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**, 11, 1149 (1996).
- [8] W. Zajac, D. Rusinek, K. Zheng, J. Molenda. *Open Chem.* **11**, 7, 471 (2013).
- [9] Z. Shi, W. Sun, Z. Wang, J. Qian, W. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 7, 5175 (2014).
- [10] C.Y. Regalado Vera, H. Ding, D. Peterson, W.T. Gibbons, M. Zhou, D. Ding. *J. Phys.: Energy* **3**, 3, 032019 (2021).

- [11] S. Hossain, A.M. Abdalla, S.N.B. Jamain, J.H. Zaini, A.K. Azad. *Renewable. Sustainable Energy Rev.* **79**, C, 750 (2017).
- [12] L.A. Duniyushkina, S.A. Belyakov, N.M. Filatov. *J. Eur. Ceram. Soc.* **43**, 15, 6681 (2023).
- [13] T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara. *Solid State Ionics* **86–88**, Part 1, 685 (1996).
- [14] J.A. Labrincha, J.R. Frade, F.M.B. Marques. *Solid State Ionics* **99**, 1–2, 33 (1997).
- [15] M. Shiraiwa, T. Kido, K. Fujii, M. Yashima. *J. Mater. Chem. A* **9**, 13, 8607 (2021).
- [16] S. Choi, C.J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.-I. Ji, S.M. Haile. *Nature Energy* **3**, 3, 202 (2018).
- [17] W. Zhang, Y.H. Hu. *Energy Sci. Eng.* **9**, 7, 984 (2021).
- [18] L. Lei, J. Zhang, Z. Yuan, J. Liu, M. Ni, F. Chen. *Adv. Functional Mater.* **29**, 37, 1903805 (2019).
- [19] A.N. Volkov, E.V. Gorbova, A.I. Vylkov, D.A. Medvedev, A.K. Demin, P.E. Tsiakaras. *Sensors. Actuators B* **244**, 1004 (2017).
- [20] K.H. Ryu, S.M. Haile. *Solid State Ionics* **125**, 1, 355 (1999).
- [21] D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P.E. Tsiakaras. *Prog. Mater. Sci.* **75**, 38 (2016).
- [22] Z. Shi, W. Sun, Z. Wang, J. Qian, W. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 7, 5175 (2014).
- [23] I. Kosacki, H.L. Tuller. *Solid State Ionics* **80**, 3–4, 223 (1995).
- [24] L. Jiang, T. Norby, D. Han. *Chem. Sus. Chem.* **16**, 14, e202300965 (2023).
- [25] Z. Tian, F. Ruan, J. Bao, X. Song, S. An, R. Wu, Q. Jing, H.D. Lv, F. Zhou, M. Xie. *Electrochem.* **166**, 6, B441 (2019).
- [26] J. Bao, Y. Okuyama, Z. Shi, N. Fukatsu, N. Kurita. *Mater. Trans.* **53**, 5, 973 (2012).
- [27] D.-K. Lim, M.-B. Choi, C.-N. Park, E.D. Wachsman, S.-J. Song. *Electrochem.* **158**, 3, B337 (2011).
- [28] D. Pérez-Coll, G. Heras-Juaristi, D.P. Fagg, G.C. Mather. *Power Sources* **245**, 445 (2014).
- [29] K. Kato, D. Han, T. Uda. *J. Amer. Ceram. Soc.* **102**, 3, 1201 (2019).
- [30] S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, K. Kishida, S. Harada, H. Inui, Y. Awakura. *J. Electrochem. Soc.* **155**, 6, B581 (2008).
- [31] В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, Л.А. Дуношкина, А.В. Кузьмин. *ФТТ* **61**, 4, 645 (2019). [V.B. Balakireva, V.P. Gorelov, L.A. Duniyushkina, A.V. Kuzmin. *Phys. Solid State* **61**, 4, 515 (2019).]
- [32] L.A. Duniyushkina, A.S. Khaliullina, A.N. Meshcherskikh, A.A. Pankratov, D.A. Osinkin. *Materials* **12**, 8, 1258 (2019).
- [33] A.S. Khaliullina, A.N. Meshcherskikh, A.A. Pankratov, L.A. Duniyushkina. *Materials* **15**, 12, 4126 (2022).
- [34] A.S. Khaliullina, A.N. Meshcherskikh, L.A. Duniyushkina. *Processes* **11**, 10, 2939 (2023).
- [35] A.V. Pavlovich, A.A. Pankratov, L.A. Duniyushkina. *Membranes* **13**, 7, 663 (2023).
- [36] Z. Wang, Z.Q. Chen, J. Zhu, S.J. Wang, X. Guo. *Radiation Phys. Chem.* **58**, 5–6, 697 (2000).
- [37] S.N. Shkerin, A.V. Rudakova, K.M. Bulanin, A.S. Khaliullina, A.N. Meshcherskikh, E.G. Vovkotrub, L.A. Duniyushkina. *Hydrogen Energy* **46**, 32, 17007 (2021).
- [38] С.Н. Шкерин, Е.С. Ульянова, Э.Г. Вовкотруб. *Неорганические материалы* **57**, 11, 1213 (2021). [S.N. Shkerin, E.S. Ulyanova, E.G. Vovkotrub. *Inorg. Mater.* **57**, 11, 1145 (2021).]
- [39] С.Н. Шкерин, Е.С. Ульянова, Э.Г. Вовкотруб. *ФТТ* **64**, 4, 467 (2022). [S.N. Shkerin, E.S. Ulyanova, E.G. Vovkotrub. *Phys. Solid State* **64**, 4, 463 (2022).]
- [40] С.Н. Шкерин, А.Н. Мещерских, Т.В. Ярославцева, Р.К. Абдурахимова. *ФТТ* **64**, 12, 1985 (2022). [S.N. Shkerin, A.N. Meshcherskikh, T.V. Yaroslavtseva, R.K. Abdurakhimova. *Phys. Solid State* **64**, 12, 1951 (2022).]
- [41] S. Amisi, E. Bousquet, K. Katcho, P. Ghosez. *Phys. Rev. B* **85**, 6, 064112 (2012).
- [42] M. Tarrida, H. Larguem, M. Madon. *Phys. Chem. Minerals* **36**, 7, 403 (2009).
- [43] O. Kamishima, T. Hattori, K. Ohta, Y. Chiba, M. Ishigame. *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 27, 5355 (1999).
- [44] A. Chopelas. *Phys. Chem. Miner.* **38**, 9, 709 (2011).
- [45] A. Slodczyk, M.-H. Limage, P. Colomban, O. Zaafrani, F. Grasset, J. Loricourt, B. Sala. *Raman Spectroscopy* **42**, 12, 2089 (2011).
- [46] Ю.К. Воронько, Б.И. Денкер, В.В. Осико. *ФТТ* **13**, 8, 2193 (1971).
- [47] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana. *J. Chem. Phys.* **90**, 7, 3443 (1989).
- [48] C.G. Bünzli, C. Piguet. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 12, 1048 (2005).
- [49] N.G. Petrik, D.P. Taylor, T.M. Orlando. *J. Appl. Phys.* **85**, 9, 6770 (1999).
- [50] Z. Wang, Z.Q. Chen, J. Zhu, S.J. Wang, X. Guo. *Rad. Phys. Chem.* **58**, 5–6, 697 (2000).
- [51] J. Costantini, F. Beuneu, M. Fasoli, A. Galli, A. Vedda, M. Martini. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 115901 (2011).
- [52] S. Praver, R.J. Nemanich. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **362**, 1824, 2537 (2004).

Редактор Е.В. Толстякова