

02

Структура и спектрально-люминесцентные характеристики нанопорошков и кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$

© А.С. Алексеева¹, С.А. Букарев¹, С.В. Гуцин¹, Т.В. Волкова¹, В.М. Кяшкин¹, Е.Е. Ломонова^{1,2}, В.А. Мызина^{1,2}, П.А. Рябочкина¹✉, Н.Ю. Табачкова^{1,2,3}

¹ Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

✉ e-mail: ryabochkina@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2026 г.

В окончательной редакции 06.04.2026 г.

Принята к публикации 07.04.2026 г.

Методами химического соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой получены нанопорошки концентрационного ряда $ZrO_2-(4-27 \text{ mol.}\%)Y_2O_3-(0.1 \text{ mol.}\%)Eu_2O_3$. Исследованы их морфология, дисперсность, фазовый состав и спектрально-люминесцентные характеристики. Сравнительный анализ фазового состава нанопорошков и кристаллов аналогичного концентрационного ряда, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле, выявил, что на процессы фазообразования нанопорошков влияет размерный фактор, обусловленный дополнительными кислородными вакансиями из-за развитой поверхности нанопорошков. Выявлены различия в формировании локального окружения оптических центров ионов Eu^{3+} в нанопорошках $ZrO_2-(4-27 \text{ mol.}\%)Y_2O_3-(0.1 \text{ mol.}\%)Eu_2O_3$ и $ZrO_2-(4-27 \text{ mol.}\%)Eu_2O_3$. Определены параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) для ионов Eu^{3+} для кристаллов $ZrO_2-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ с кубической кристаллической структурой.

Ключевые слова: твердые растворы на основе диоксида циркония, нанопорошки, ионы европия, спектр люминесценции.

DOI: 10.61011/OS.2026.05.63350.9568-25

Введение

Твердые растворы диоксида циркония обладают важными свойствами для практических применений: высокой температурой плавления, химической инертностью в агрессивных средах, биосовместимостью, высокими механическими характеристиками, ионной проводимостью при повышенных температурах и др. Физические свойства материалов на основе диоксида циркония, определяющие их практические применения, зависят от их структуры, которая в свою очередь зависит от вида и концентрации стабилизирующих оксидов. Также следует отметить, что свойства твердых растворов на основе диоксида циркония значительным образом зависят от локальной структуры кристаллов, которая определяется положением вакансии кислорода по отношению к ионам циркония и катионам стабилизирующих оксидов (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , оксидов редкоземельных элементов и др.).

В работах [1–4] нами представлены результаты комплексных исследований фазового состава и локальной структуры кристаллов концентрационного ряда $ZrO_2-x \text{ mol.}\%Y_2O_3-0.1 \text{ mol.}\%Eu_2O_3$ ($x = 2.7-30$), полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. Ионы Eu^{3+} в этих кристаллах использовались в качестве спектроскопического зон-

да с целью выявления локального окружения катиона стабилизирующего оксида. В работах [4,5] выявлены особенности локальной структуры кристаллов $ZrO_2-x \text{ mol.}\%Eu_2O_3$ ($x = 4, 6, 8, 10, 15, 20, 27$) и $ZrO_2-x \text{ mol.}\%Y_2O_3-y \text{ mol.}\%Eu_2O_3$ ($x = 2.7, 3.6, 8, 12, 14, 16, 20, 30, 38; y = 0.1, 0.5$), полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. В работах [5–7] приводятся результаты исследований процессов фазообразования и спектрально-люминесцентных характеристик концентрационного ряда кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Eu_2O_3$.

При этом обзор научных публикаций свидетельствует о том, что исследование спектрально-люминесцентных характеристик нанопорошков $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ проведено лишь для единичных составов с определенными значениями концентраций стабилизирующего оксида [1,3,8]. Результатов комплексного исследования локальной структуры нанопорошков $ZrO_2-Y_2O_3$ в широком диапазоне изменений концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда и их сравнительный анализ с характеристиками кристаллов аналогичных составов в научной литературе нами не обнаружено. В соответствии с этим в настоящей работе выполнены исследования фазового состава и спектрально-

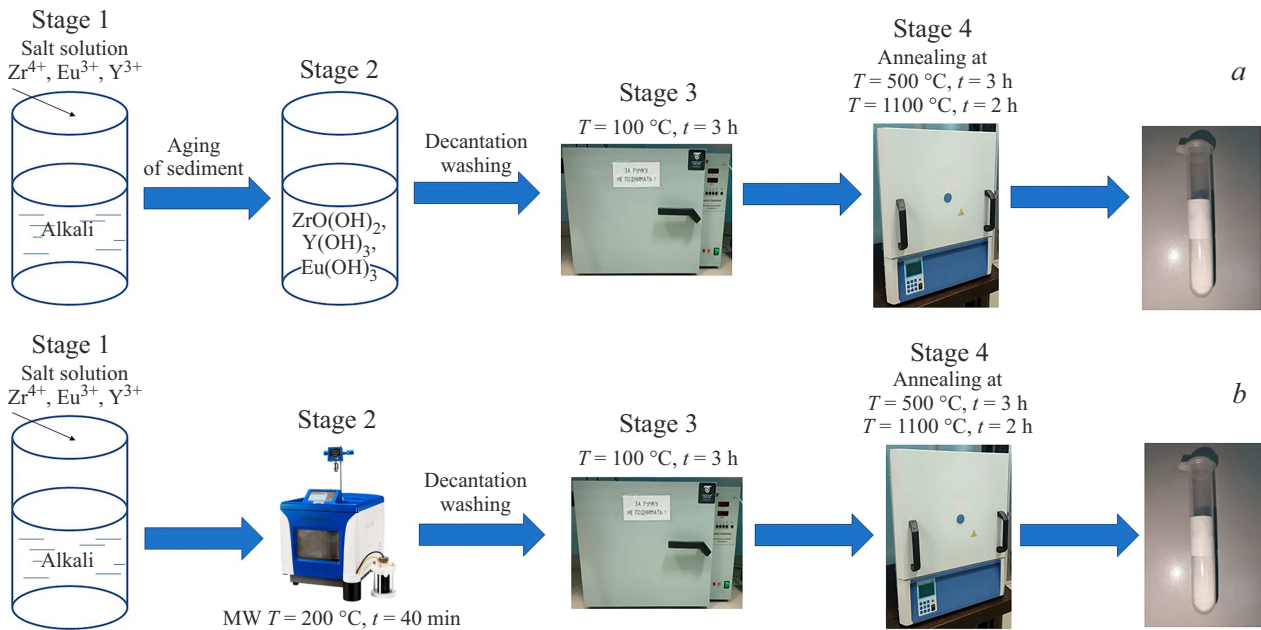


Рис. 1. Основные этапы методов синтеза нанопорошков $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$: химическое соосаждение (а), гидротермальный синтез с микроволновой обработкой (б).

люминесцентных характеристик нанопорошков концентрационных рядов $ZrO_2-x \text{ mol.}\%Y_2O_3-0.1 \text{ mol.}\%-Eu_2O_3$ ($x = 4, 6, 8, 10, 15, 20, 27$), полученных методами синтеза с микроволновой обработкой, и выполнен их сравнительный анализ с характеристиками аналогичного концентрационного ряда кристаллов, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере.

Характеристика объектов и методов исследования

Нанопорошки концентрационного ряда $ZrO_2-(4-27 \text{ mol.}\%)Y_2O_3-(0.1 \text{ mol.}\%)Eu_2O_3$ были получены методами химического соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой. Основные этапы синтеза нанопорошков данного концентрационного ряда схематично показаны на рис. 1, а, б. Для синтеза нанопорошков были использованы следующие реактивы: аммиак водный (25%, ОСЧ, „Сигма Тек“), цирконий оксихлорид октагидрат (ХЧ, 99.9%, „Вектон“), европий нитрат и иттрий нитрат гексагидрат (ОСЧ, 99.99%, „Неваторг“). Соль европия „Неваторг“ в избытке концентрированной азотной кислоты (65%, ХЧ, „Сигма Тек“) с последующим выпариванием. Для синтеза порошков прекурсоров применяли метод обратного соосаждения. Процесс проводили путем добавления по каплям раствора солей (0.1 М) к разбавленному раствору аммиака водного 25% при постоянном перемешивании. После завершения этого процесса раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. После осаждения осадок многократно промывали

дистиллированной водой методом декантации для удаления продуктов реакции и высушивали в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 3 h. Нанопорошки $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ были получены при последовательном отжиге порошков прекурсоров. Отжиг нанопорошков осуществлялся в муфельной печи в течение 3 h при температуре 500°C и в течение 2 h при температуре 1100°C .

Для гидротермального синтеза с микроволновой обработкой использовали систему U-Wave 2000 с частотой излучения 2.45 GHz и мощностью 600 W. Раствор солей по каплям добавляли к раствору аммиака, полученную смесь помещали в автоклав и выдерживали при температуре 200°C в течение 40 min. Полученные наночастицы промывались водой для удаления побочных продуктов, высушивались и отжигались в течение 3 h при температуре 500°C и в течение 2 h при 1100°C в муфельной печи.

Состав нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-(4-27 \text{ mol.}\%)Y_2O_3-(0.1 \text{ mol.}\%)Eu_2O_3$, синтезированных описанными выше методами, и соответствующие им обозначения приведены в табл. 1. Для сравнительного анализа в работе использовались кристаллы и нанопорошки твердых растворов $ZrO_2-Eu_2O_3$. Составы этих твердых растворов и соответствующие им обозначения приведены в табл. 2. Кристаллы концентрационных рядов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Eu_2O_3$, используемые в работе для сравнительного анализа, получены методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере [9].

Таблица 1. Состав нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-(4-27 \text{ mol.}\%)Y_2O_3-(0.1 \text{ mol.}\%)Eu_2O_3$ и соответствующие им обозначения

№	Состав нанопорошков	Обозначение
1	95.9 mol.%ZrO ₂ -4 mol.%Y ₂ O ₃ -0.1 mol.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -4YSZ
2	93.9 mol.%ZrO ₂ -6 mol.%Y ₂ O ₃ -0.1 mol.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -6YSZ
3	91.9 mol.%ZrO ₂ -8 mol.%Y ₂ O ₃ -0.1 mol.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -8YSZ
4	89.9 mol.%ZrO ₂ -10 mol.%Y ₂ O ₃ -0.1 mol.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -10YSZ
5	87.9 mol.%ZrO ₂ -12 mol.%Y ₂ O ₃ -0.1 mol.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -12YSZ
6	84.9 mol.%ZrO ₂ -15 mol.%Y ₂ O ₃ -0.1 mol.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -15YSZ
7	79.9 mol.%ZrO ₂ -20 mol.%Y ₂ O ₃ -0.1 mol.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -20YSZ
8	72.9 mol.%ZrO ₂ -27 mol.%Y ₂ O ₃ -0.1 mol.%Eu ₂ O ₃	0.1Eu ₂ O ₃ -27YSZ

Таблица 2. Состав кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-(4-27 \text{ mol.}\%) Eu_2O_3$ и соответствующие им обозначения

№	Состав кристаллов и нанопорошков	Обозначение
1	96 mol.%ZrO ₂ -4 mol.%Eu ₂ O ₃	4EuSZ
2	94 mol.%ZrO ₂ -6 mol.%Eu ₂ O ₃	6EuSZ
3	92 mol.%ZrO ₂ -8 mol.%Eu ₂ O ₃	8EuSZ
4	90 mol.%ZrO ₂ -10 mol.%Eu ₂ O ₃	10EuSZ
5	88 mol.%ZrO ₂ -12 mol.%Eu ₂ O ₃	12EuSZ
6	85 mol.%ZrO ₂ -15 mol.%Eu ₂ O ₃	15EuSZ
7	80 mol.%ZrO ₂ -20 mol.%Eu ₂ O ₃	20EuSZ
8	73 mol.%ZrO ₂ -27 mol.%Eu ₂ O ₃	27EuSZ

Таблица 3. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки нанопорошков $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$, полученных методами химического соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой

Состав	Фазовый состав		Параметры кристаллической решетки			
	Порошок (хим. осаждение)	Порошок (гидротерм. синтез)	Порошок (хим. осаждение)		Порошок (гидротерм. синтез)	
			<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
0.1Eu ₂ O ₃ -4YSZ	t-ZrO ₂	t-ZrO ₂	3.611(1)	5.164(1)	3.612(1)	5.164(1)
0.1Eu ₂ O ₃ -8YSZ	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.141(1)		5.144(1)	
0.1Eu ₂ O ₃ -10YSZ	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.143(1)		5.144(1)	
0.1Eu ₂ O ₃ -15YSZ	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.156(1)		5.158(1)	
0.1Eu ₂ O ₃ -20YSZ	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.167(1)		5.168(1)	
0.1Eu ₂ O ₃ -27YSZ	c-ZrO ₂	c-ZrO ₂	5.187(1)		5.185(1)	

Исследование элементного состава концентрационных рядов кристаллов и нанопорошков проводили методом энергодисперсионного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 6480LV с приставкой INCAx-sight Energy „OXFORD instruments“. Результаты элементного анализа свидетельствуют о том, что составы исследуемых концентрационных рядов кристаллов и нанопорошков соответствуют составу исходной шихты в пределах погрешности измерения.

Исследование морфологии частиц $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа высокого разрешения JEOL 2100 (рабочее напряжение 200 kV). Средний размер частиц оценивался с использо-

ванием полученных ПЭМ-изображений из кривых распределения частиц по размерам, полученных с использованием ПО „ImageJ“. Фазовый анализ нанопорошков концентрационного ряда $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ проводился на основе дифрактограмм, полученных с использованием дифрактометра Empyrean PANalytical при использовании $Cu_{K\alpha}$ -излучения.

Для исследования спектрально-люминесцентных характеристик нанопорошков, полученных методами соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой, в кюветы диаметром 14 mm и высотой 5 mm помещалось одинаковое количество порошка (0.2 g) каждого состава, смешанного с лаком на основе фторопласта марки Ф-32ЛН, растворенного в изоамилацетате. Для регистрации спектров люминесценции кристаллов

вырезались плоскопараллельные пластинки толщиной 2–7 mm.

Спектры люминесценции нанопорошков, полученных методами химического соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой, и кристаллов концентрационных рядов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ зарегистрированы с использованием спектрометра фирмы Horiba FHR 1000 и рамановского микроскопа-спектрометра Renishaw inVia. В качестве источника возбуждения уровня 5D_1 ионов Eu^{3+} использовалось излучение твердотельного лазера с $\lambda_{exc} = 532$ nm.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

ПЭМ-изображения частиц концентрационного ряда твердых растворов $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$, полученных методом соосаждения (серия 1), выявили, что они значительно агломерированы. В качестве примера на рис. 2 приведены ПЭМ-изображения и соответствующие им распределения по размерам частиц крайних составов концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-4YSZ$ и $0.1Eu_2O_3-27YSZ$. Из распределений частиц по размерам видно, что средний размер наночастиц незначительно увеличивается при увеличении концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 и составляет 75 nm для $0.1Eu_2O_3-4YSZ$ и 90 nm для $0.1Eu_2O_3-27YSZ$. ПЭМ-изображения и распределения по размерам наночастиц $0.1Eu_2O_3-4YSZ$ (a), $0.1Eu_2O_3-27YSZ$ (b), полученных методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой (серия 2), показаны на рис. 3.

Из сравнительного анализа изображений, показанных на рис. 2, 3, видно, что в обоих случаях частицы агломерированы, однако степень агломерации наночастиц серии 2 несколько ниже по сравнению с наночастицами серии 1. Средний размер наночастиц $0.1Eu_2O_3-4YSZ$ и $0.1Eu_2O_3-27YSZ$, полученных гидротермальным синтезом с микроволновой обработкой, соответствует 67 и 46 nm.

На рис. 4, a и b представлены дифрактограммы нанопорошков концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ серии 1 и 2. Анализ дифрактограмм, представленных на рис. 4, свидетельствует о том, что для нанопорошков $0.1Eu_2O_3-4YSZ$ доминирующей является тетрагональная фаза. Порошки с концентрацией Y_2O_3 выше 6 mol.% характеризуются кубической структурой. Состав фаз и значения параметров решетки кристаллических структур нанопорошков $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ серий 1 и 2, определенные из соответствующих дифрактограмм, представлены в табл. 3. Аналогичные характеристики для кристаллов концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(3.6-30)YSZ$, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, представлены в табл. 4 [10,11].

Сравнительный анализ фазового состава нанопорошков и кристаллов серии $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ выявляет определенные различия. Нанопорошки $0.1Eu_2O_3-$

$(6-27)YSZ$, синтезированные методами химического соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой, характеризуются кубической структурой, параметр кристаллической решетки которой линейно возрастает с увеличением концентрации Y_2O_3 . Кристаллы $0.1Eu_2O_3-8YSZ$ в отличие от нанопорошков аналогичного состава являются двухфазными и выявляют наличие кубической и тетрагональной фаз. Выявлено, что для выбранных в работе составов кристаллов кубическая фаза стабилизируется во всем объеме, только начиная с концентрации 12 mol.% Y_2O_3 .

Анализ данных о фазовом составе кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ при сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида показывает, что кубическая флюоритовая структура стабилизируется в порошках при меньшей концентрации Y_2O_3 , чем в кристаллах. Данный факт обусловлен размерным фактором и объясняется тем, что стабилизация кубической фазы для нанопорошков при меньшей концентрации стабилизирующего оксида происходит благодаря дополнительным кислородным вакансиям из-за развитой поверхности наночастиц.

Полученные результаты согласуются с литературными данными, согласно которым размерный эффект обеспечивает возможность стабилизации кубической и тетрагональной фаз нанокристаллического ZrO_2 при комнатной температуре. Так, авторы [12] получили аморфные наночастицы ZrO_2 размером от 1.5 до 3 nm и при их последующем отжиге при $T = 500$ °C получили тетрагональную фазу. При увеличении времени отжига была получена смесь тетрагональной и моноклинной фаз. При этом необходимо заметить, что методом высокотемпературного синтеза получить кристаллы ZrO_2 с тетрагональной структурой при комнатной температуре не представляется возможным.

Из табл. 3 видно, что значения параметров кристаллической решетки для нанопорошков одинаковых составов серий 1 и 2 отличаются незначительно. Также данные табл. 3, 4 свидетельствуют о том, что и для кристаллов, и для нанопорошков $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ с кубической структурой характерно увеличение параметра кристаллической решетки при увеличении концентрации стабилизирующего оксида.

На рис. 5 приведены спектры люминесценции оптических переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu^{3+} для концентрационных рядов кристаллов (a) и нанопорошков, полученных соосаждением (b) и гидротермальным синтезом с микроволновой обработкой (c), $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ при возбуждении излучением с $\lambda_{exc} = 532$ nm при $T = 300$ K. Из рис. 5 видно, что по форме контура спектры люминесценции кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ аналогичных составов проявляют сходство, но в то же время имеются и различия. В спектрах люминесценции нанопорошков и кристаллов оптического перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ионов Eu^{3+} при увеличении концентрации Y_2O_3 относительная интенсивность линии

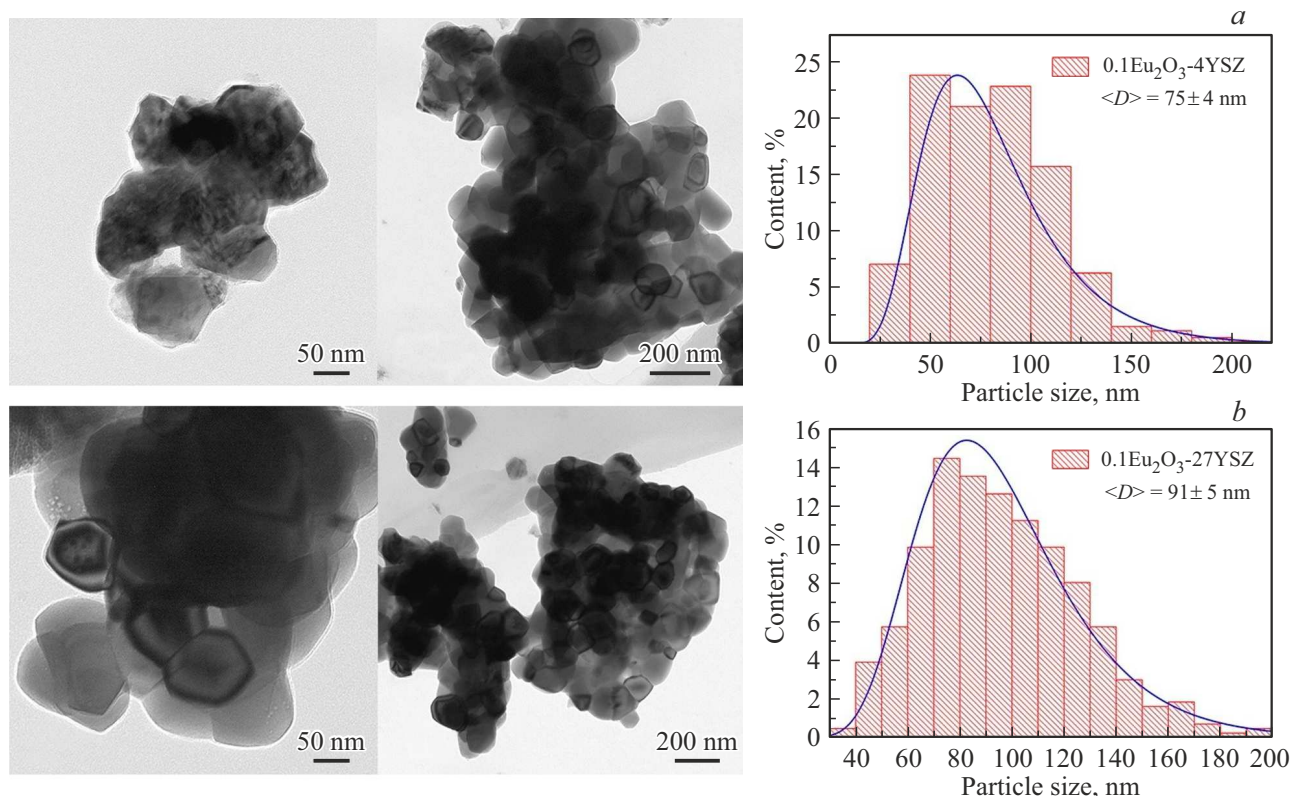


Рис. 2. ПЭМ-изображения и распределения по размерам наночастиц 0.1Eu₂O₃-4YSZ (а), 0.1Eu₂O₃-27YSZ (б), полученных методом химического соосаждения.

Таблица 4. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки кристаллов 0.1Eu₂O₃-(3.6–30)YSZ [10,11]

Обозначение	Фазовый состав*	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c</i> /√2 <i>a</i>
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6YSZ	t-ZrO ₂	3.606(1)	5.171(1)	1.014
	t'-ZrO ₂	3.620(1)	5.147(1)	1.005
0.1Eu ₂ O ₃ -8YSZ	c-ZrO ₂ t''-ZrO ₂ *	5.138(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -12YSZ	c-ZrO ₂	5.148(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -16YSZ	c-ZrO ₂	5.159(1)		
0.1Eu ₂ O ₃ -30YSZ	c-ZrO ₂	5.195(1)		

Примечание: *Тетрагональная нетрансформируемая t''-фаза. Наличие t''-фазы в кристалле 0.1Eu₂O₃-8YSZ выявлено методом КРС [11].

с максимумом ~ 585.5 nm, отнесенная в работе [4] к семикоординированным по кислороду позициям ионов Eu³⁺, увеличивается по отношению к линии с максимумом ~ 586.5 nm, характерной для ионов Eu³⁺ с отсутствием вакансии в первой координационной сфере, но при наличии кислородной вакансии во второй координационной сфере. Однако если для кристаллов увеличение интенсивности линии ~ 585.5 nm, соответствующей иону Eu³⁺ с вакансией в первой координационной сфере, по отношению к линии ~ 586.5 nm, относящейся к оптическим центрам Eu³⁺ с вакансией во второй координационной сфере, характерно для концентрации выше

8 mol.% Y₂O₃, то для нанопорошков это наблюдается при концентрациях выше 4 mol.%.

В спектрах люминесценции ионов Eu³⁺ в кристаллах 0.1Eu₂O₃-(4–27)YSZ при концентрации Y₂O₃ выше 15 mol.% наблюдаются дополнительные линии, положения которых соответствуют длинам волн ~ 593.9 nm, ~ 598.6 nm для перехода ⁵D₀ → ⁷F₁ и ~ 611.6 nm, ~ 629.8 nm для перехода ⁵D₀ → ⁷F₂. В соответствии с результатами работ [1,4] эти линии соответствуют оптическим центрам ионов Eu³⁺ типа III, которые характеризуются наличием двух кислородных вакансий, расположенных вдоль диагонали на грани кубической

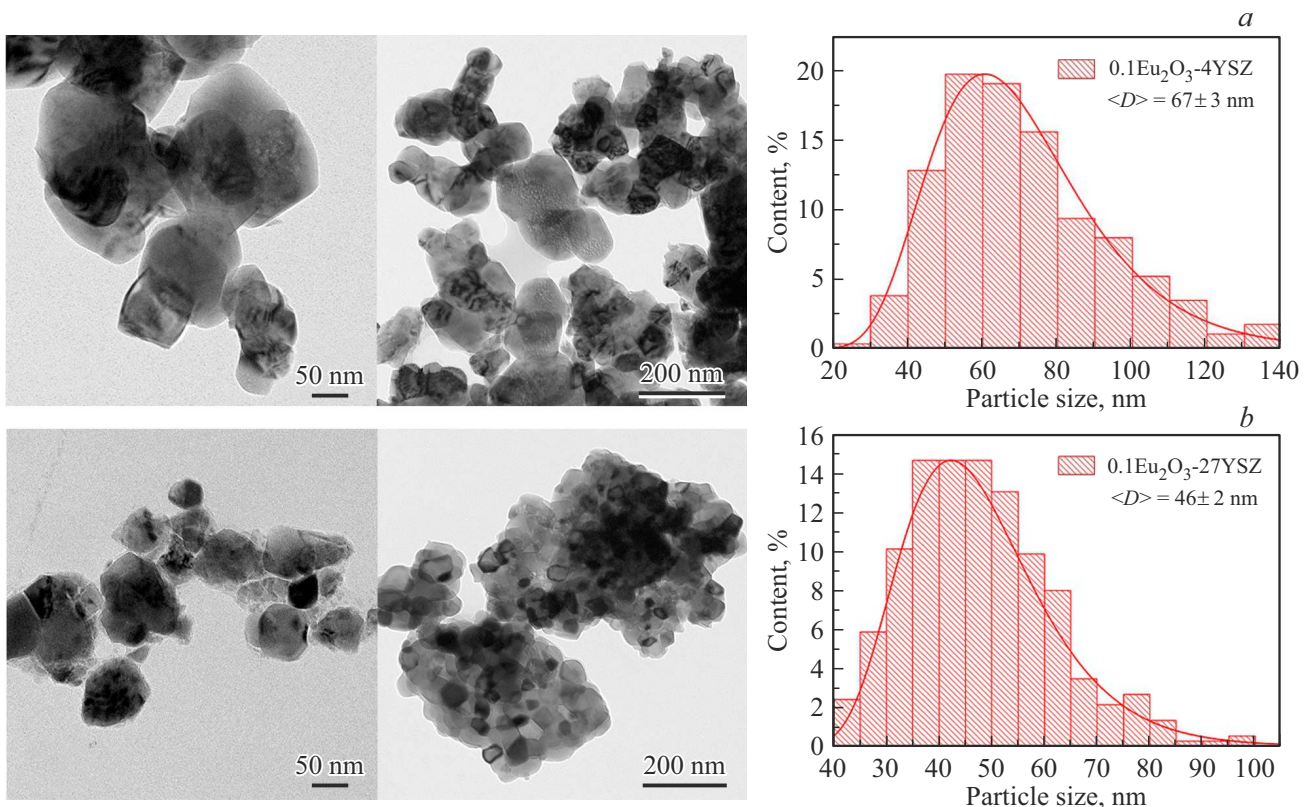


Рис. 3. ПЭМ-изображения и распределения по размерам наночастиц $0.1Eu_2O_3-4YSZ$ (a), $0.1Eu_2O_3-27YSZ$ (b), полученных методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой.

кристаллической ячейки. Для нанопорошков по сравнению с кристаллами эти линии проявляются при меньших концентрациях ионов Eu^{3+} . В большей степени это проявляется для спектров люминесценции нанопорошков концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$, полученных методом гидротермального синтеза.

Таким образом, сравнительный анализ спектров люминесценции кристаллов $0.1Eu_2O_3-(2.7-30)YSZ$, выращенных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, и нанопорошков $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ серий 1 и 2 выявил наличие в них семи-, восьми- и шестикоординированных по кислороду катионных позиций (Y^{3+} , Eu^{3+}). При увеличении концентрации Y_2O_3 возрастает относительная доля шестикоординированных позиций, имеющих кислородную вакансию в первой координационной сфере. Для кристаллов шестикоординированные по кислороду оптические центры ионов Eu^{3+} характерны для концентраций стабилизирующего оксида Y_2O_3 выше 15 mol.%. В спектрах люминесценции нанопорошков концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ линии, относящиеся к этим центрам, наблюдаются при значениях концентрации Y_2O_3 4 mol.% и выше.

В работах [5,6] представлены результаты комплексного исследования кристаллов и нанопорошков концентрационного ряда $(4-27)EuSZ$, в которых оксид европия

выступает в качестве основного стабилизирующего оксида. На рис. 6, a, b приведены спектры люминесценции кристаллов концентрационного ряда $(4-27)EuSZ$, полученных методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере, и нанопорошков аналогичного состава, полученных методом соосаждения, обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении излучением с $\lambda_{exc} = 532$ nm. Сравнительный анализ спектров люминесценции нанопорошков и кристаллов концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ и $(4-27)EuSZ$, представленных на рис. 5 и 6, выявил, что спектры люминесценции твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Eu_2O_3$ при сравнимых концентрациях стабилизирующего оксида существенно отличаются, что связано с различным кристаллическим окружением ионов Eu^{3+} в данных структурах. В спектрах люминесценции твердых растворов $(4-27)EuSZ$ доминируют спектральные линии, относящиеся к оптическим центрам ионов Eu^{3+} типа II с кислородной вакансией во второй координационной сфере. Так же, как и в случае нанопорошков $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$, линия в области 612 nm, характерная для шестикоординированных по кислороду позиций ионов Eu^{3+} , наблюдается для нанопорошков $(4-27)EuSZ$, начиная с концентрации стабилизирующего оксида 4 mol.% Eu_2O_3 . В спектрах кристаллов $(4-27)EuSZ$ аналогично

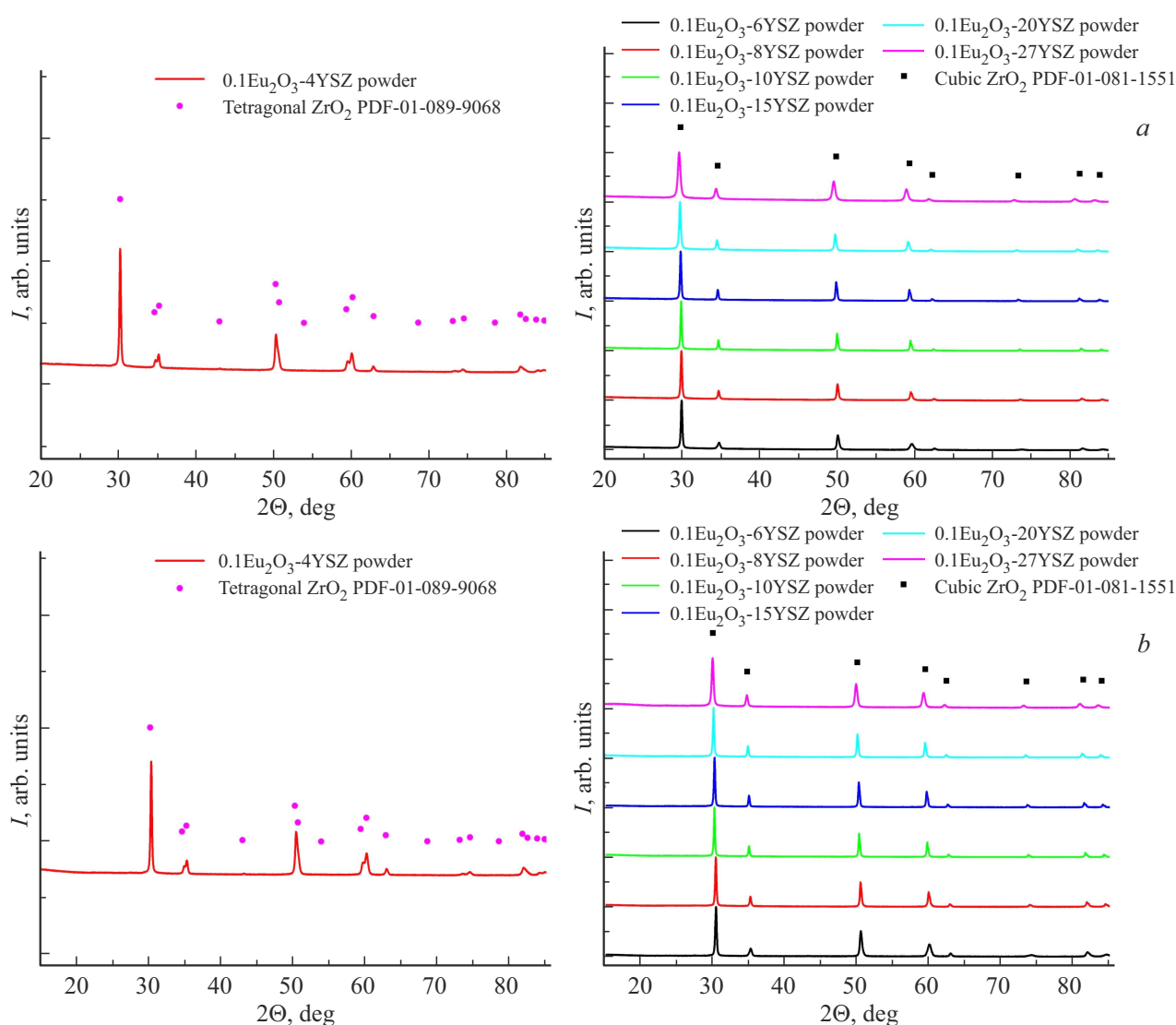


Рис. 4. Дифрактограммы нанопорошков концентрационного ряда $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3-(4-27)\text{YSZ}$, полученных методами химического соосаждения (а), гидротермального синтеза с микроволновой обработкой (б).

кристаллам $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3-(4-27)\text{YSZ}$ данная полоса начинает отчетливо проявляться только при концентрации выше 15 mol.% Eu_2O_3 стабилизирующего оксида.

В рамках феноменологической теории Джадда-Оффельта имеется возможность полного описания интенсивностей $f-f$ -оптических переходов редкоземельных ионов (РЗ) только тремя величинами, известными как параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$). Они являются важными для количественной оценки вероятности излучательного оптического перехода и коэффициента ветвления. Значения данных величин необходимы для потенциальной оценки применения кристаллов с РЗ-ионами в качестве люминофоров и активных сред твердотельных лазеров. Экспериментальное определение параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) также важно для выявления особенностей локального окружения РЗ-иона [13,14].

Уникальной особенностью иона Eu^{3+} является возможность экспериментального определения параметров интенсивности Ω_t $4f-4f$ -оптических переходов непосредственно из спектра излучения. Для иона Eu^{3+} экспериментальное определение параметров интенсивности упрощается благодаря структуре его энергетических уровней. Так как полный угловой момент для энергетического уровня 5D_0 равен нулю, то в соответствии с правилами отбора интенсивность $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -перехода определяется только параметром Ω_2 , интенсивность $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ — параметром Ω_4 , а интенсивность перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ — параметром Ω_6 [15–17]. Кроме того, ионы Eu^{3+} характеризуются переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, который является магнитодипольным. Благодаря этому данный переход практически не зависит от кристаллического поля лигандов. Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ можно использовать в качестве внутреннего эталона для расчета вероятно-

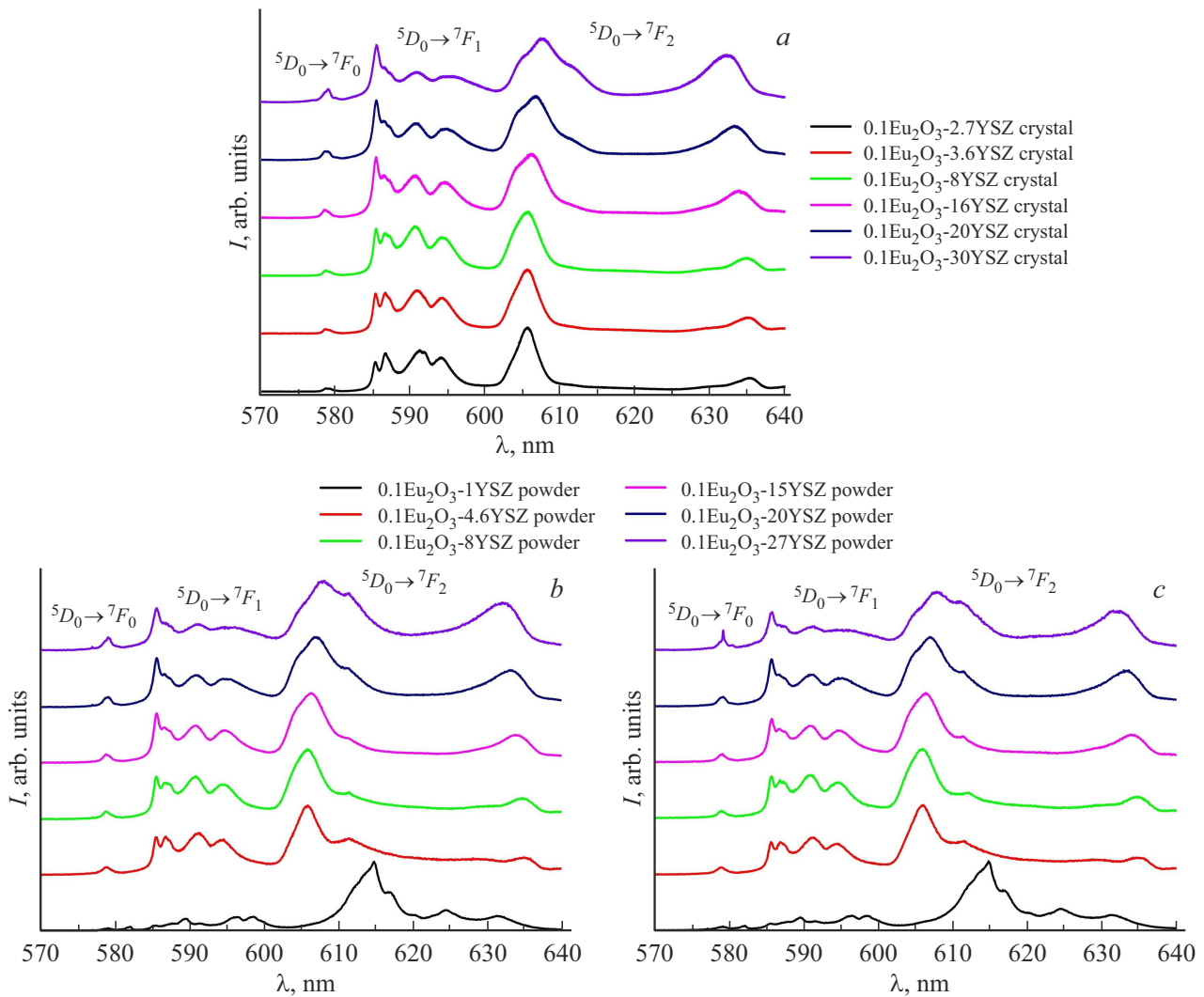


Рис. 5. Спектры люминесценции оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , $\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$, $T = 300\text{ K}$ для кристаллов (a) и нанопорошков концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$, полученных методами химического соосаждения (b) и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой (c).

стей спонтанного излучения переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$). Отношения интенсивностей оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ $R_{21} = \frac{I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}}{I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}}$ определяет степень кристаллического поля.

Из теории Джадда-Офельта выражение для вероятностей спонтанного излучения для электродипольных переходов иона Eu^{3+} можно представить в виде

$$A_{0t} = \frac{32\pi^3 e^2 \chi}{3\hbar} \tilde{\nu}_0^3 t \times \Omega_t |\langle 5D_0 || U_t || 7F_t \rangle|^2, \quad (1)$$

где e — элементарный электрический заряд, χ — поправочный коэффициент локального поля Лоренца, Ω_t — параметр интенсивности 4f-4f-оптического перехода, $|\langle 5D_0 || U_t || 7F_t \rangle|^2$ — приведенный матричный элемент унитарного тензорного оператора ранга λ ($|\langle 5D_0 || U_2 || 7F_2 \rangle|^2 = 0.0032$, $|\langle 5D_0 || U_4 || 7F_4 \rangle|^2 = 0.0023$,

$|\langle 5D_0 || U_6 || 7F_6 \rangle|^2 = 0.2384$ для иона Eu^{3+}), $\tilde{\nu}_0$ — среднее значение волнового числа перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_t$ [15,18].

Выражение для вероятности спонтанного излучения разрешенного магнитодипольного и запрещенного электродипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($\Delta J = 1$) имеет вид [15]

$$A_{01} = k \tilde{\nu}_0^3, \quad (2)$$

где $k = 0.31 \cdot 10^{-11} n^3$, n — показатель преломления среды, $\tilde{\nu}_0$ — среднее значение волнового числа оптического перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Для твердых растворов диоксида циркония значение показателя преломления $n = 2.15$.

Определив значение A_{01} , можно рассчитать все остальные A_{0t} по соотношению интенсивностей излучения оптических переходов, которые пропорциональны значениям площади под кривыми в спектре излучения

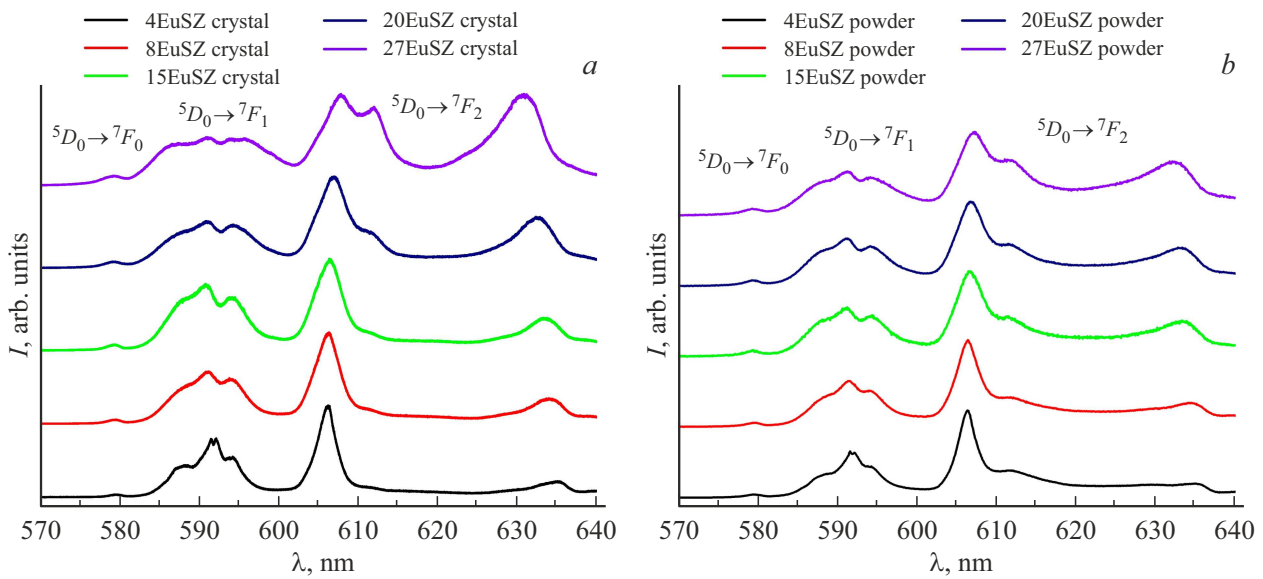


Рис. 6. Спектры люминесценции оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$ для кристаллов (a) и нанопорошков (b) концентрационного ряда (4–27)EuSZ.

соответствующих оптических переходов:

$$\begin{aligned} \frac{I_{0t}}{I_{01}} &= \left(\frac{S_{0t}}{S_{01}} \right) = \left(\frac{A_{0t}}{A_{01}} \right) \left(\frac{\sigma_{0t}}{\sigma_{01}} \right) \\ &= \frac{32\pi^3 e^2 \chi}{3\hbar k} |\langle {}^5D_0 || U_t || {}^7F_t \rangle|^2 \frac{\tilde{\nu}_{0t}^4}{\Omega_t} \tilde{\nu}_{01}^4. \end{aligned} \quad (3)$$

На рис. 7 приведены спектры люминесценции кристаллов и нанопорошков $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}15\text{YSZ}$, $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}20\text{YSZ}$, 15EuSZ , 20EuSZ с кубической кристаллической структурой, для которых определялись значения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$). Следует заметить, что поскольку в кристаллах и нанопорошках присутствуют несколько типов оптических центров ионов Eu^{3+} , то найденные нами значения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) с использованием формул (1)-(3) являются средними или соответствуют доминирующему типу оптического центра.

Значения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) и значения коэффициента асимметрии $R_{21} = \frac{I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}}{I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}}$, определенного как отношение интегральных интенсивностей спектральных линий для оптических переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu^{3+} для кристаллов и нанопорошков $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}15\text{YSZ}$, $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}20\text{YSZ}$, 15EuSZ , 20EuSZ приведены в табл. 5-7. Из табл. 5-7 видно, что значения параметра интенсивности Ω_2 , который согласно результатам работ [13, 14] зависит от симметрии локального окружения редкоземельного иона, выше для кристаллов 15EuSZ , 20EuSZ по сравнению с кристаллами $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}15\text{YSZ}$, $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}20\text{YSZ}$. Также для кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом европия, значения коэффициента асимметрии R_{21} выше по сравнению с аналогичной величиной для

кристаллов диоксида циркония с аналогичной концентрацией стабилизирующего оксида иттрия, в которых ион Eu^{3+} выступает в качестве спектроскопического зонда. Как отмечалось выше, для кристаллов на основе диоксида циркония характерно несколько типов оптических центров ионов Eu^{3+} . Эти оптические центры определяются положением вакансии кислорода по отношению к оптическому центру. К основным оптическим центрам ионов Eu^{3+} относятся:

- 1) ионы Eu^{3+} с вакансией в первой координационной сфере;
- 2) ионы Eu^{3+} с наличием вакансии кислорода во второй координационной сфере и ее отсутствием в первой;
- 3) ионы Eu^{3+} с вакансиями кислорода в дальних координационных сферах.

При увеличении концентрации стабилизирующего оксида для кристаллов характерны ионы Eu^{3+} с двумя вакансиями кислорода в ближайшей координационной сфере. Для нанопорошков данные оптические центры характерны для всего концентрационного ряда.

Результаты работ [4,6] и спектры люминесценции ионов Eu^{3+} , приведенные на рис. 5, свидетельствуют о доминировании в кристаллах (4–27)EuSZ по сравнению с кристаллами $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}(3.6\text{--}30)\text{YSZ}$ оптических центров ионов Eu^{3+} с вакансией кислорода во второй координационной сфере. Точечная симметрия таких центров является низкой и соответствует C_1 . Это соответствует тому, что значения коэффициента асимметрии R_{21} для кристаллов и нанопорошков 15EuSZ , 20EuSZ выше аналогичной величины в кристаллах $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}15\text{YSZ}$, $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}20\text{YSZ}$.

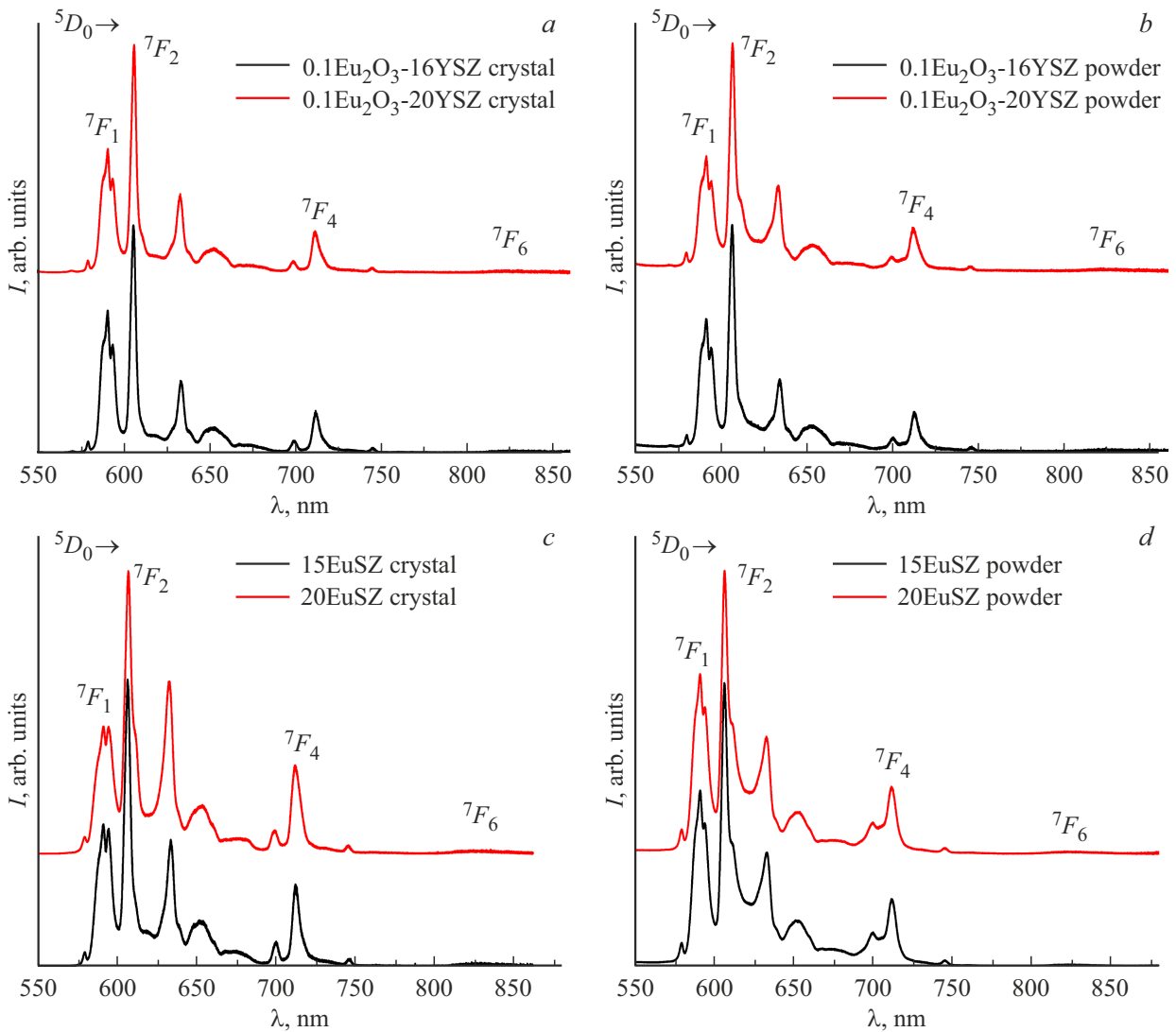


Рис. 7. Спектры люминесценции кристаллов и нанопорошков $0.1Eu_2O_3-16YSZ$, $0.1Eu_2O_3-20YSZ$ (a, b), $15EuSZ$, $20EuSZ$ (c, d), $\lambda_{exc} = 465$ nm, $T = 300$ K.

Из табл. 5, 6 видно, что значения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) для кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Eu_2O_3$ аналогичных составов являются различными. Это обусловлено тем, что на формирование оптических центров ионов Eu^{3+} в нанопорошках оказывают влияние кислородные вакансии на поверхности. Это приводит к тому, что несмотря на то, что в кристаллах и нанопорошках одинаковых по составу концентрационных рядов твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Eu_2O_3$ выявлены одинаковые типы оптических центров ионов Eu^{3+} , их относительные доли являются различными. Таким образом, различия значений параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) и параметра асимметрии кристаллов и нанопорошков $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Eu_2O_3$ одинаковых составов обусловлено влиянием на формирование оптических центров ионов Eu^{3+} кислородных вакансий на поверхности частиц нанопорошков.

Заключение

Методами соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой получены нанопорошки концентрационного ряда $0.1Eu_2O_3-(1-27)YSZ$.

В зависимости от концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 средний размер наночастиц, полученных методом соосаждения, составляет от 75 до 90 nm, а наночастиц, полученных гидротермальным методом с микроволновой обработкой, от 67 до 46 nm. В большей степени агломерированы наночастицы, полученные методом соосаждения.

В ходе сравнительного фазового анализа нанопорошков и кристаллов концентрационного ряда твердых растворов $0.1Eu_2O_3-(4-27)YSZ$ выявлено, что кубическая структура для нанопорошков стабилизируется при меньших значениях концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 . В диапазоне концентраций стабилизирующего

Таблица 5. Параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) для твердых растворов 0.1Eu₂O₃-15YSZ, 0.1Eu₂O₃-20YSZ кристаллов и нанопорошков, полученных методом соосаждения

Кристаллы				Нанопорошки			
Y ₂ O ₃ , mol%	$\Omega_2 \times 10^{20}$, cm ²	$\Omega_4 \times 10^{20}$, cm ²	$\Omega_6^* \times 10^{20}$, cm ²	Y ₂ O ₃ , mol%	$\Omega_2 \times 10^{20}$, cm ²	$\Omega_4 \times 10^{20}$, cm ²	$\Omega_6 \times 10^{20}$, cm ²
16	2.2±0.1	1.0±0.1	1.2±0.2	15	2.5±0.1	1.3 ± 0.1	1.2±0.2
20	2.4±0.1	1.1±0.1	1.2±0.2	20	3.0±0.1	1.6±0.1	1.2±0.2

Таблица 6. Параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) для твердых растворов 15EuSZ, 20EuSZ кристаллов и нанопорошков, полученных методом соосаждения

Кристаллы				Нанопорошки			
Eu ₂ O ₃ , mol%	$\Omega_2 \times 10^{20}$, cm ²	$\Omega_4 \times 10^{20}$, cm ²	$\Omega_6 \times 10^{20}$, cm ²	Eu ₂ O ₃ , mol%	$\Omega_2 \times 10^{20}$, cm ²	$\Omega_4 \times 10^{20}$, cm ²	$\Omega_6 \times 10^{20}$, cm ²
15	2.8±0.1	1.6±0.1	2.1±0.2	15	3.0±0.1	1.7±0.1	1.9±0.2
20	3.4±0.1	1.8±0.1	2.2±0.2	20	2.±0.1	1.6±0.1	1.8±0.2

Таблица 7. Значения коэффициентов асимметрии R_{21} для кристаллов и нанопорошков 0.1Eu₂O₃-15YSZ, 0.1Eu₂O₃-20YSZ, 15EuSZ, 20EuSZ

Кристаллы				Нанопорошки			
Y ₂ O ₃ , mol.%	R_{21}	Eu ₂ O ₃ , mol.%	R_{21}	Y ₂ O ₃ , mol.%	R_{21}	Eu ₂ O ₃ , mol.%	R_{21}
16	1.5	15	2	15	1.8	15	2.1
20	1.7	20	2.3	20	2.2	20	2.0

оксида Y₂O₃ от 6 до 27 mol.% нанопорошки 0.1Eu₂O₃-(6-27)YSZ характеризуются кубической структурой. При этом кристаллы 0.1Eu₂O₃-8YSZ включают как кубическую, так и тетрагональную фазы.

Из спектров люминесценции ионов Eu³⁺ выявлено, что шестикоординированные по кислороду оптические центры ионов Eu³⁺ характерны для твердых растворов нанопорошков всего концентрационного ряда 0.1Eu₂O₃-(6-27)YSZ. Для кристаллов линии данных оптических центров наблюдаются в твердых растворах 0.1Eu₂O₃-(3.6-30)YSZ при концентрации Y₂O₃ выше 16 mol.%.

Выявлено, что различия параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) и параметра асимметрии $R_{21} = \frac{I_{5D0 \rightarrow 7F2}}{I_{5D0 \rightarrow 7F1}}$ ионов Eu³⁺ для аналогичных составов кристаллов и нанопорошков как ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, так и ZrO₂-Eu₂O₃ обусловлены влиянием на формирование оптических центров ионов Eu³⁺ кислородных вакансий на поверхности частиц нанопорошков.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZRS-2025-0001) в рамках государственного задания ФГБОУ ВО МГУ им. Н.П. Огарёва.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

Список литературы

- [1] J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro. J. Solid State Chem., **54**, 179 (1984).
- [2] H. Yugami, A. Koike, M. Ishigame. Phys. Rev. B, **44**, 9214 (1991).
- [3] Yu.K. Voron'ko, M.A. Zufarov, A.A. Sobol', S.N. Ushakov, L.I. Tsybal. Inorg. Mater., **33**, 379 (1997).
- [4] М.А. Борик, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин. Опт. и спектр. **122** (4), 599 (2017). [M.A. Borik, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N.Chabushkin. Opt. Spectrosc., **22**, 580 (2017). DOI: 10.1134/S0030400X17040087].
- [5] P.A.Ryabochkina, S.A. Bukarev, A.S. Alekseeva, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, N.Yu. Tabachkova, V.M. Kyashkin, N.V. Sidorova. Ceram. Int., **51** (28), 56372 (2025). DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.09.352
- [6] М.А. Борик, С.А. Букарев, А.В. Кудебыкин, Н.А. Ларина, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В. Панкратов, А. А. Реу, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, Т.В. Волкова, А.М. Зюзин. J. Lumin., **275**, 120790 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120790

- [7] M.A. Borik, S.A. Bukarev, M.V. Gerasimov, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, A.A. Reu, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova. *J. Alloys Compd.*, **1037**, 182340 (2025). DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.182340
- [8] M. Eibl, S. Shaw, D. Prieur, A. Rossberg, M.C. Wilding, C. Hennig, K. Morris, J. Rothe, T. Stumpf, N. Huittinen. *J. Mater. Sci.*, **55**, 10095 (2020). DOI: 10.1007/s10853-020-04768-3
- [9] V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova. *Synthesis of refractory materials by skull melting*, ed. by G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley (Springer, Berlin, 2010). DOI: 10.1007/978-3-540-74761-1_14
- [10] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova. *Mater. Lett.*, **205**, 186 (2017). DOI: 10.1016/j.matlet.2017.06.059
- [11] Т.В. Волкова. *Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$* . Автореф. канд. дис. (МГУ им. Н.П. Огарева, С., 2018). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54455816>
- [12] V.G. Keramidas, W.B. White. *J. Am. Ceram. Soc.*, **57** (1), 22 (1974). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1974.tb11355.x
- [13] P.A. Ryabochkina, S.A. Antoshkina, E.V. Bolshakova, M.A. Ivanov, V.V. Kochurihin, A.V. Malov, S.N. Ushakov, N.V. Shchuchkina, K.N. Nishchev. *J. Lumin.*, **132**, 1900 (2012). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.03.002
- [14] I.A. Belova, F.A. Bol'shchikov, Yu.K. Voron'ko, A.V. Malov, A.V. Popov, P.A. Ryabochkina, A.A. Sobol', S.N. Ushakov. *Physics of the Solid State*, **50** (9), 1611 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408090035
- [15] L. Blois, A.N.C. Neto, R.L. Longo, I.F. Costa, T.B. Paolini, H.F. Brito, O.L. Malta. *Opt. Spectrosc.*, **130** (1), 10 (2022). DOI: 10.1134/S0030400X2201009X
- [16] N.T.Q. Lien, N.N. Trac, P. Van Do, H. Van Tuyen. *J. Phys. Chem. Solids*, **164**, 110637 (2022). DOI: 10.1016/j.jpcs.2022.110637
- [17] S.A. Burikov, O.D. Kotova, O.E. Sarmanova, S.V. Kuznetsov, V.Yu. Proydakova, V.V. Voronov, P.P. Fedorov, S.V. Patsaeva, T.A. Dolenko. *Miscellaneous*, **111**, 525 (2020). DOI: 10.1134/S0021364020090064
- [18] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite. *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* (Argonne, IL, United States, 1978).