

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь – бакалавр

**на тему: «ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ ІОНАМИ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ
ЕЛЕМЕНТІВ НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ТА СТРУКТУРНІ
ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ»**

Виконав: студент 4-го року навчання,
Спеціальності 104 Фізика та астрономія
Корецький Олександр Сергійович

Науковий керівник:
Хоменкова Лариса Юріївна
Провідний науковий співробітник,
доктор фізико-математичних наук,
ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Рецензент:
Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою

Секретар ЕК:

« ____ » _____ 2025р.

Київ — 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ФОТОЛЮМІСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ.....	6
1.1 Принципи фотолюмінесценції та механізми збудження	6
1.2 Оптичні переходи в рідкоземельних іонах	7
1.3 Переваги фотолюмінесценції над іншими методам	8
1.4 Експериментальна методика та обладнання	9
РОЗДІЛ 2. ОКСИД ЦИРКОНІЮ	11
2.1 Фізико-хімічні властивості оксиду цирконію	11
2.2 Люмінесцентні властивості оксиду цирконію	12
2.3 Стабілізація структури ZrO_2 за допомогою Y^{3+}	14
2.4 Вплив рідкоземельного легування на дефектну структуру ZrO_2	15
РОЗДІЛ 3. РІДКОЗЕМЕЛЬНІ ІОНИ В ОКСИДНИХ МАТРИЦЯХ	17
3.1 Характеристика іонів Eu^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Ce^{3+}	17
3.2. Енергетичні рівні Eu^{3+} і їхній зв'язок з люмінесценцією	18
3.3 Введення домішок і фазостабілізація: методи легування та вплив іонного радіусу	19
РОЗДІЛ 4. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	22
4.1 Побудова люмінесцентних мап	22
4.2 Виокремлення спектрів з мапи люмінесценції	24
4.3 Можливість тривимірного представлення.....	25
РОЗДІЛ 5. РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ СПЕКТРІВ.....	27
5.1 $ZrO_2:Eu^{3+}$ - нестабілізований оксид цирконію	27
5.2 $YSZ:Eu^{3+}$ - стабілізований оксид цирконію	29

5.3 $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ - суміш оксидів.....	32
5.4 Порівняльна характеристика ($\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$).....	34
5.5 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ - оксид ітрію, легований європієм.....	36
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	42

ВСТУП

Вивчення структурних та оптичних властивостей сполук оксидів, легованих рідкоземельними металами, має важливе технологічне та практичне значення. Такі матеріали широко використовуються в тепловідбивних покриттях, люмінофорах, оптичних сенсорах та в системах зберігання енергії, де поєднання механічної стабільності та контрольованих оптичних властивостей є критично важливим. Зокрема, оксид цирконію (ZrO_2) та оксид ітрію (Y_2O_3) привертають увагу завдяки можливості контролювати їх фазовий стан та дефектну структуру шляхом введення іонів-домішок. Легування такими речовинами, як європій, тербій чи ербій, не лише змінює функціональні властивості матеріалу, а й дозволяє використовувати ці іони як спектроскопічні зонди для визначення симетрії кристалічного оточення. Застосування високочутливих оптичних методів, зокрема люмінесцентної та раманівської спектроскопії, відкриває нові можливості для дослідження мікроструктурних змін у таких системах. Тому **актуальною** є проблема дослідження таких матеріалів.

Мета дослідження полягає у попередньому аналізі спектрів хімічних сполук оксидів легованих європідом за допомогою відповідного програмного пакету, а також встановленню зв'язку між фазовим станом оксиду цирконію та спектральними особливостями люмінесценції Eu^{3+} .

Завдання дослідження:

- систематизація та узагальнення теоретичних даних, що стосуються спектроскопічного люмінесцентного методу, а також огляд властивостей оксиду цирконію (ZrO_2), оксиду ітрію (Y_2O_3) та європію (Eu);
- побудова та аналіз люмінесцентних мап та спектрів у відповідному програмному забезпеченні;
- дослідження впливу домішки європію на спектри оксиду цирконію;
- оцінка можливості використання Eu^{3+} як оптичного маркера кристалічної структури оксиду цирконію.

Об'єктом даного дослідження є кераміка на основі оксиду цирконію та оксиду ітрію з різним вмістом європію та при різній температурі відпалу.

Предметом дослідження – люмінесцентні спектри оксидів металів, нелеговані та легovanі європієм.

Практична значимість полягає у розробці міцних композитних матеріалів з заданими структурними особливостями.

Дослідження базується на фотолюмінесцентній спектроскопії при температурі 7K на синхротронній станції PETRA III (DESY, Гамбург). Для аналізу зразків використовували спектрометр Р66, побудовано спектри збудження та емісії, а також люмінесцентні мапи.

РОЗДІЛ I. ФОТОЛЮМІСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ

1.1 Принципи фотолюмінесценції та механізми збудження

Фотолюмінесценція (ФЛ) - це явище випромінювання світла речовиною після попереднього збудження її електронної підсистеми світловим випромінюванням. Поглинання фотону призводить до переходу електрона з основного стану у збуджений, після чого можливе випромінювання фотону під час повернення електрона до нижчого енергетичного рівня. Залежно від часу релаксації, ФЛ поділяють на флуоресценцію (наносекундний діапазон) та фосфоресценцію (мілісекунди та довше), а також існують складніші процеси, як-от термально активована затримана флуоресценція (TADF).

У неорганічних матеріалах із домішками рідкоземельних іонів фотолюмінесценція найчастіше пов'язана з внутрішньоелектронними переходами 4f-рівнів, які є добре локалізованими і захищеними від впливу кристалічного середовища. Саме тому спектри випромінювання таких іонів (зокрема Eu^{3+}) мають вузькі й добре розділені лінії. Найхарактернішими для Eu^{3+} є переходи $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (де $j = 0-6$), які мають чітке розділення за енергією та високочутливі до симетрії локального оточення. Наприклад, інтенсивність переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ різко зростає в умовах порушеної симетрії, тому він часто називається «гіперчутливим» і використовується як зондувальний індикатор дефектності або фазової нестабільності.

Механізм збудження люмінесценції Eu^{3+} може бути як прямим - через поглинання світла самим іоном у характерних смугах, так і непрямым - через передачу енергії від матриці хоста або дефектних центрів. У такому випадку збуджується електронна підсистема хоста (наприклад, при міжзонному переході), а енергія передається на Eu^{3+} через резонансне чи фонон-асистоване перенесення. Після цього відбувається релаксація до нижчого збудженого рівня $^5\text{D}_0$, з якого вже і здійснюються випромінювальні переходи.

1.2 Оптичні переходи в рідкоземельних іонах

Рідкоземельні іони тривалентного стану (RE^{3+}), зокрема Eu^{3+} , характеризуються наявністю незаповненої 4f-оболонки, електрони якої можуть здійснювати внутрішньоелектронні переходи між енергетичними підрівнями. Ці переходи мають слабкий електродипольний характер і, завдяки ефективному екрануванню 4f-електронів зовнішніми 5s і 5p оболонками, є малочутливими до зміни хімічного оточення, але достатньо чутливими до локальної симетрії поля, що створює умови для спектроскопічного зондування.

Для Eu^{3+} характерні електронні переходи в області видимого спектру, що робить його одним із найбільш зручних люмінесцентних центрів. Найбільш інтенсивним є електродипольно дозволений перехід з збудженого рівня 5D_0 у множину основних станів 7F_J (де $J = 0, 1, 2, \dots$), з максимумом у червоній області спектра ($\sim 615\text{--}620$ нм), який називають гіперчутливим. Його інтенсивність змінюється в залежності від локальної симетрії вузла, в якому розміщений іон Eu^{3+} : при високій симетрії (кубічна фаза YSZ) цей перехід є менш вираженим, тоді як при порушеній симетрії (моноклінна структура нестабілізованого ZrO_2) він стає домінуючим. Саме ця властивість лежить в основі використання Eu^{3+} як спектроскопічного маркера в цій роботі.

Інші переходи, зокрема $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~ 590 нм), є магнітнодипольно дозволеними і менш чутливими до симетрії, тому їх співвідношення з гіперчутливим переходом може служити додатковим критерієм оцінки локального поля. Це співвідношення інтенсивностей часто використовують для напівкількісної оцінки симетрії оточення (параметр асиметрії).

Важливо також відзначити, що енергетичне положення збуджувальних смуг Eu^{3+} залежить від природи кристалічної матриці. Наприклад, у стабілізованому ZrO_2 та в оксиді ітрію (Y_2O_3) збудження до рівня $4f^55d^1$ зазвичай відбувається при $\lambda \approx 250\text{--}260$ нм. Наявність таких переходів у спектрах збудження дозволяє ідентифікувати Eu^{3+} навіть у випадках низької концентрації іонів (як от 0.1 мол. % в кераміці на основі YSZ:Eu³⁺).

Отже, вибір саме Eu^{3+} як активного центра для легування зразків ZrO_2 і Y_2O_3 у межах цієї роботи зумовлений:

1. наявністю добре вивчених, розділених у спектрі переходів;
2. високою чутливістю одного з переходів до локальної симетрії;
3. зручним положенням люмінесцентних смуг у видимому діапазоні.

Це дозволяє не лише якісно виявляти наявність іонів Eu^{3+} у матеріалі, але й оцінювати ступінь упорядкованості його кристалічної структури.

1.3 Переваги фотолюмінесценції над іншими методами

У спектроскопічному аналізі твердих оксидних матеріалів застосовується низка методів, кожен з яких має свої сильні сторони. Проте, коли йдеться про локальне оточення рідкоземельних іонів у кристалічних матрицях, як-от ZrO_2 або Y_2O_3 , фотолюмінесцентна спектроскопія демонструє унікальні переваги, що й обумовлює її вибір у межах цього дослідження.

По-перше, ФЛ забезпечує високу селективність до конкретного іона у цьому випадку Eu^{3+} . Вона дозволяє реєструвати спектри випромінювання навіть при його незначній концентрації в матриці, що особливо важливо для аналізу зразків із низьким вмістом домішки або при зондуванні фазових кордонів. На відміну від ЕПР, який взагалі не працює для діаманітних іонів, таких як Eu^{3+} , або рентгенівської спектроскопії, яка потребує складного обладнання, фотолюмінесценція може бути реалізована з мінімальними експериментальними вимогами.

По-друге, метод є надзвичайно чутливим до симетрії локального кристалічного поля, що оточує іон. Завдяки наявності гіперчутливого переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ у спектрі Eu^{3+} , інтенсивність якого змінюється залежно від просторового оточення, ФЛ дає змогу робити висновки про ступінь упорядкованості ґратки та наявність структурних дефектів. У порівнянні, Раман-спектроскопія надає інформацію про фононні моди всієї матриці загалом, а не про локальні електронні стани окремого іона.

По-третє, фотолюмінесценція є неінвазивним методом, що не потребує складної підготовки зразків. Це дозволяє ефективно досліджувати серії матеріалів без суттєвого втручання у їх структуру. Хоча в межах цієї роботи вимірювання проводилися при низьких температурах порядку 7K для покращення спектральної роздільності та зменшення теплових шумів, метод залишається відносно простим у реалізації. Завдяки цьому стало можливим якісне порівняння таких систем, як нестабілізований $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$, частково стабілізована суміш $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ та повністю стабілізована кубічна фаза $\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$.

1.4 Експериментальна методика та обладнання

У цьому дослідженні спектроскопічні вимірювання було проведено за допомогою фотолюмінесцентної установки на основі спектрометра розташованого на експериментальній станції Р66 синхротрону PETRA III (DESY, Гамбург). Важливою особливістю цього комплексу є його можливість працювати у широкому діапазоні енергій збудження, від вакуумного УФ до м'якого рентгену, завдяки використанню високоякісного синхротронного випромінювання.

Установка дозволяє точно налаштовувати енергію збуджувального пучка та забезпечує вузьку спектральну ширину з високою стабільністю. Це критично важливо для вивчення зразків із складною дефектною структурою, де навіть незначні зміщення енергетичних рівнів можуть нести інформативне значення.

Для зменшення фононного впливу, що може спричинити розширення ліній у спектрах, усі вимірювання були виконані за криогенних температур (близько 7K) з використанням замкненої гелієвої кріосистеми. Зразки монтувалися в оптичному кріостаті. Світловипромінювання, збуджене в зразку, направлялося через систему дзеркал і лінз до входу спектрографа, обладнаного лінійним детектором високої чутливості. Вибір довжин хвиль збудження здійснювався монохроматором з точним налаштуванням енергії в межах $\sim 3.5\text{-}15$ eV. Це

дозволяло детально сканувати збуджувальні діапазони та точно фіксувати залежності інтенсивності люмінесценції від енергії збудження.

На рисунку 1.4.1 представлено схематичне зображення експериментального комплексу, яке ілюструє основні елементи: джерело випромінювання, оптичну систему, кріостат та спектрометр.

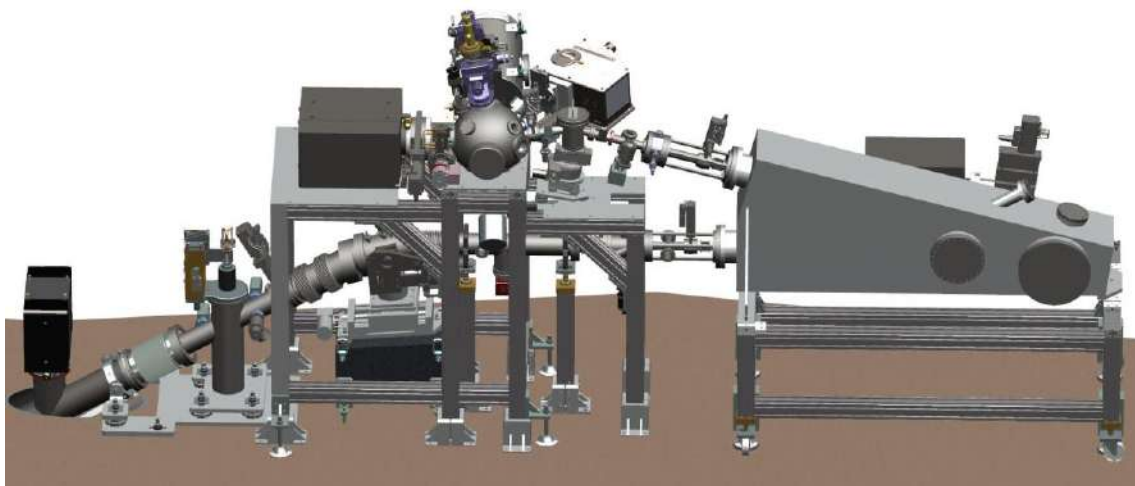


Рисунок 1.4.1. Експериментальна установка для вимірювання фотолюмінесценції на станції P66 (PETRA III, DESY).

Таким чином, використання спектрометра Р66 у поєднанні з синхротронним випромінюванням і кріогенними умовами забезпечило високу спектральну роздільність та точність при аналізі тонкої структури люмінесцентного випромінювання іонів Eu^{3+} у різних матрицях ZrO_2 . Це стало ключовим фактором у проведенні порівняльного аналізу впливу фази, дефектності та легування на спектральні характеристики зразків.

РОЗДІЛ 2. ОКСИД ЦИРКОНІЮ

2.1 Фізико-хімічні властивості оксиду цирконію

Оксид цирконію (ZrO_2) - це неорганічна сполука, яка має ряд фізичних властивостей, що роблять її корисною в різних галузях, від кераміки до електроніки. Оксид цирконію існує у трьох поліморфних модифікаціях: моноклінній ($P2_1/c$), тетрагональній ($P4_2/nmc$) і кубічній ($Fm-3m$) (Рис. 2.1.1). В процесі охолодження від температури кристалізації (2750°C) до 2370°C утворюється кубічна модифікація ZrO_2 , при подальшому пониженні температури в діапазоні 2370°C - 1160°C утворюються кристали з тетрагональною структурою, від 1160°C і нижче стійкою є моноклінна структура. Отже, за нормальних умов найбільш стабільна форма - моноклінна.

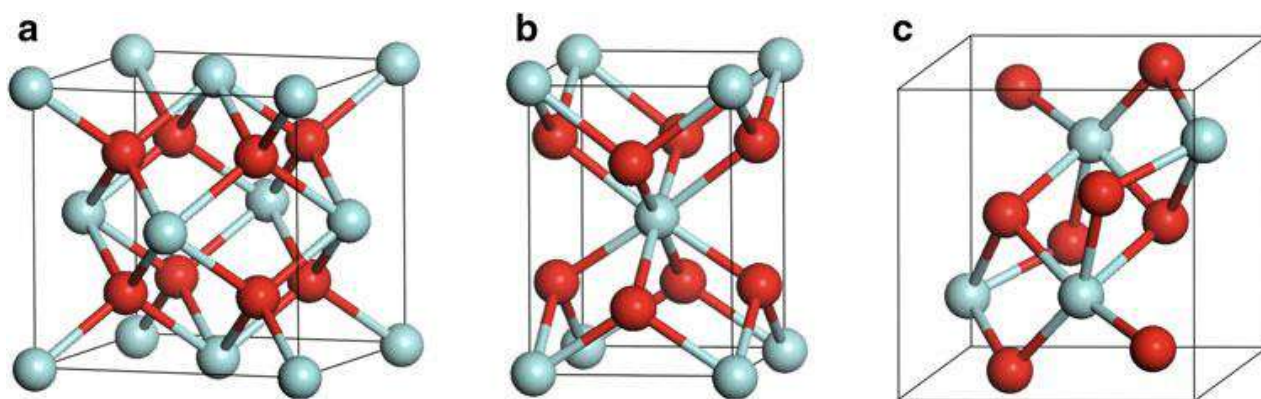


Рис. 2.1.1 Поліморфні модифікації оксиду цирконію ZrO_2 : а) кубічна; б) тетрагональна; с) моноклінна. Червоними і блакитними сферами позначено атоми кисню і цирконію, відповідно.

За нормальних умов навколишнього середовища найбільш стабільною є моноклінна поліморфна модифікація ZrO_2 з параметрами ґратки $a = 5,145 \text{ \AA}$; $b = 5,207 \text{ \AA}$; $c = 5,312 \text{ \AA}$; $\beta = 99,2^\circ$ та об'ємом елементарної комірки $V \approx 138,9 \text{ \AA}^3$. Густина оксиду цирконію становить приблизно $5,68 \text{ г/см}^3$

За криогенних температур (тобто нижче $\sim 77 \text{ K}$), оксид цирконію не зазнає фазових переходів і зберігає моноклінну симетрію, однак спостерігається

зменшення об'єму комірки через термічну стислість. Такі температури можуть також впливати на дефектний стан та люмінесценцію, зменшуючи ширину дефектних піків.

Щодо механічних властивостей, оксид цирконію відзначається високою твердістю, високою міцністю на розтяг та стиск, а також високою стійкістю до зношування. Оптичні властивості оксиду цирконію включають високу прозорість для видимого світла і високий показник заломлення (близько 2,1-2,2).

2.2 Люмінесцентні властивості оксиду цирконію

Оксид цирконію має власну фотолюмінесценцію, яка зумовлена присутністю структурних дефектів у кристалічній ґратці. Серед основних типів дефектів, що відповідають за люмінесцентні властивості, виділяють кисневі вакансії, міжвузлові атоми цирконію, а також домішкові центри, які виникають при стабілізації оксиду іонами ітрію (Y^{3+}). Саме стабілізація ZrO_2 за допомогою Y_2O_3 сприяє утворенню кисневих вакансій як механізму компенсації заряду при заміщенні Zr^{4+} іонами Y^{3+} . Такі дефекти формують локалізовані енергетичні рівні в забороненій зоні, які здатні брати участь у процесах поглинання та випромінювання світла - тобто функціонувати як люмінесцентно-активні центри.

На рисунку 2.2.1 наведено спектри фотолюмінесценції стабілізованого оксиду цирконію (8YSZ), відпаленого при температурі 1100 °C, що були отримані при збудженні на довжинах хвиль 140 нм, 190 нм та 230 нм. Як видно, всі спектри мають широку форму з максимумом інтенсивності в області 400-450 нм, що відповідає синьо-зеленому діапазону видимого спектра. Така ширина та форма сигналу свідчить про те, що випромінювання не походить від окремого вузького електронного переходу, а зумовлене сумарним внеском кількох типів дефектів.

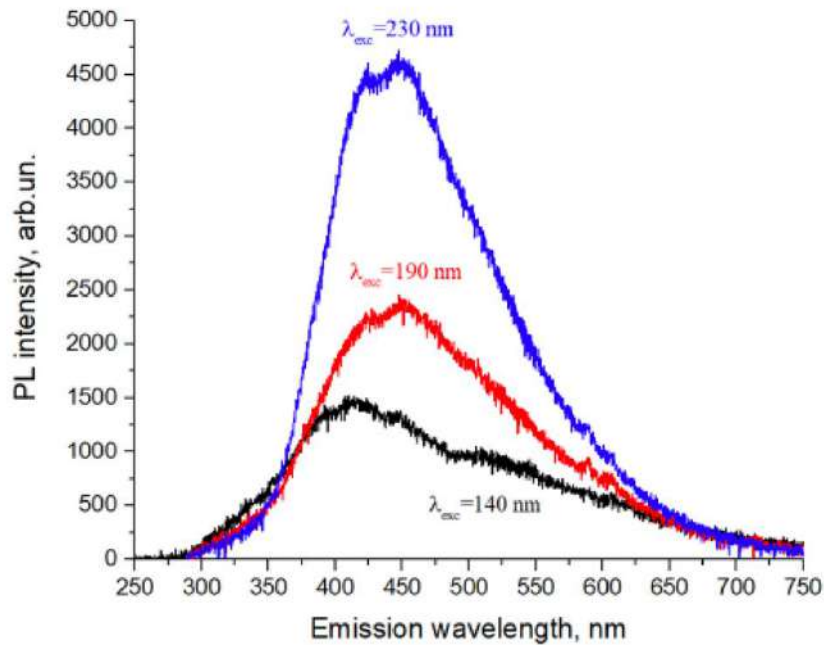


Рис. 2.2.1 Спектри фотолюмінесценції стабілізованого оксиду цирконію, відпаленого при 1100 °С, при різних довжинах хвиль збудження ($\lambda_{exc} = 140, 190, 230$ nm).

Максимальна інтенсивність люмінесцентного сигналу спостерігається при збудженні зразка випромінюванням довжиною хвилі 230 нм (синя крива). Така енергія збудження активує міжсмугові переходи або дефектні рівні, розташовані близько до краю валентної зони. При зменшенні довжини хвилі збудження до 190 нм (червона крива) та 140 нм (чорна крива) інтенсивність люмінесценції суттєво знижується. Це говорить про те, що збудження при коротших хвилях менш ефективно активує ті центри, які відповідають за випромінювання, або що при вищих енергіях починають переважати альтернативні процеси.

Таким чином, отримані спектри свідчать про наявність у стабілізованому оксиді цирконію кількох типів люмінесцентно-активних центрів, чутливих до енергії збудження. Зміни у формі та інтенсивності спектра вказують на складну взаємодію дефектних рівнів, зумовлених стабілізацією іонами Y^{3+} і умовами термічної обробки. Це підтверджує ефективність фотолюмінесценції як методу дослідження дефектної структури та локального стану в ZrO_2 .

2.3 Стабілізація структури ZrO_2 за допомогою Y^{3+}

Як було зазначено чистий оксид цирконію (ZrO_2) при кімнатній температурі кристалізується в моноклінній фазі, яка є термодинамічно стабільною, але механічно нестійкою. При нагріванні він переходить у тетрагональну і далі в кубічну фазу, але під час охолодження назад до моноклінної структури виникають об'ємні зміни, що призводять до утворення тріщин. Для збереження високотемпературних фаз при нижчих температурах матеріал стабілізують шляхом введення іонів Y^{3+} (ітрію) у кристалічну ґратку цирконію.

Цирконій стабілізований ітрієм (YSZ) - це твердий розчин, в якому частина Zr^{4+} іонів заміщена іонами Y^{3+} . Через різницю у зарядах кожне заміщення $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ супроводжується утворенням однієї кисневої вакансії (V_O) для компенсації електронейтральності (Рис. 2.3.1). Таким чином, Y^{3+} виконує подвійну роль: структурну - сприяє утворенню стабільної тетрагональної або кубічної фази при кімнатній температурі; дефектоформуючу - створює кисневі вакансії, які є важливими для іонної провідності та люмінесцентних властивостей.

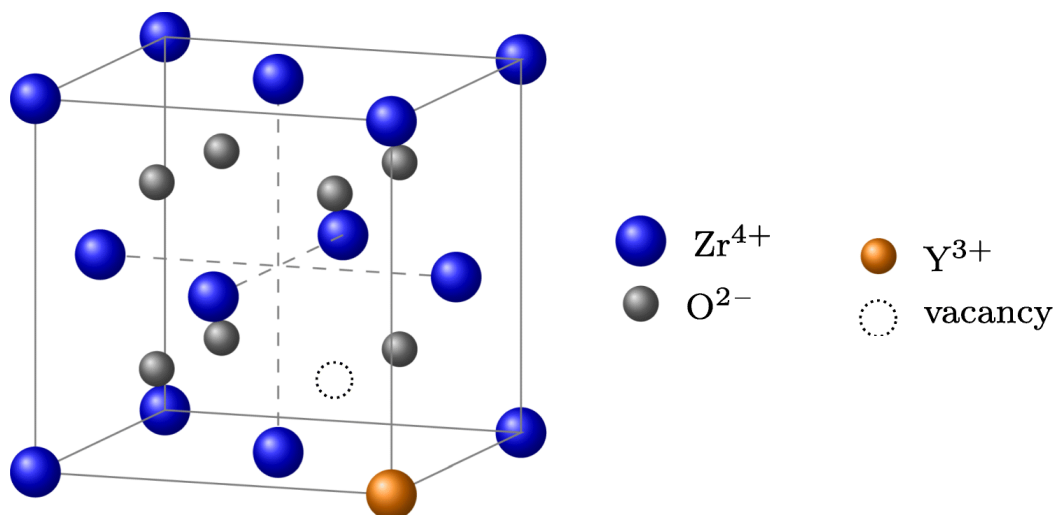


Рис. 2.3.1. Схематичне зображення структури оксиду цирконію, стабілізованого іонами ітрію (Y^{3+}). Катіонна ґратка заповнена іонами цирконію (Zr^{4+} , сині сфери) та ітрію (Y^{3+} , помаранчеві сфери). Аніонна ґратка містить іони кисню (O^{2-} , сірі сфери) або вакансії (пунктирні кола)

На мікроскопічному рівні кристалічна структура YSZ розглядається як дві перекриті ґратки, одна з катіонними вузлами (Zr^{4+} , Y^{3+}), інша з аніонними (O^{2-}). Частина аніонних вузлів виявляється вакантною, що створює локальні електричні поля та зміщення потенціалу, які можуть впливати на спектральні властивості, зокрема на фотолюмінесценцію. Модель, представлена у дослідженні, враховує нерухомі та мобільні іони кисню, описуючи взаємозв'язок між концентрацією іонів Y^{3+} , щільністю вакансій та енергією ґратки. При концентрації $Y_2O_3 \sim 8-10$ мол. % спостерігається повна стабілізація кубічної фази ZrO_2 .

Отже, стабілізація оксиду цирконію іонами Y^{3+} не тільки покращує механічні та структурні властивості, але й формує необхідну дефектну структуру, яка є важливою для люмінесцентних досліджень, особливо у випадках подальшого легування Eu^{3+} чи інших рідкоземельних іонів.

2.4 Вплив рідкоземельного легування на дефектну структуру ZrO_2

Рідкоземельне легування є ефективним інструментом тонкого регулювання кристалічної структури та фізико-хімічних властивостей оксиду цирконію. Заміщення іонів Zr^{4+} тривалентними іонами, такими як Y^{3+} або Eu^{3+} , супроводжується утворенням кисневих вакансій з метою збереження електронейтральності системи. Ці вакансії змінюють локальну координацію, порушують симетрію ґратки та створюють умови для формування різних фаз, від моноклінної до тетрагональної та кубічної. Найчастіше як стабілізатор використовують іон ітрію, який завдяки близькому до Zr^{4+} іонному радіусу (0,90 Å проти 0,84 Å) ефективно вбудовується у кристалічну решітку і забезпечує утворення стабільної кубічної фази при кімнатній температурі.

У цій роботі, окрім класичної стабілізації ітрієм, було використано також іони Eu^{3+} , які виступають не лише потенційними стабілізаторами, а й люмінесцентними зондами. Зокрема, було синтезовано зразок $ZrO_2:Eu^{3+}$ із концентрацією 11 мол. %. Такий високий вміст було обрано з метою досягнення фазової стабілізації без додаткових стабілізаторів. Проте результати

структурного аналізу показали, що зразок залишився у моноклінній фазі, типовій для нестабілізованого ZrO_2 . Це свідчить про недостатню ефективність Eu^{3+} як стабілізатора, незважаючи на його високий вміст.

Причини цього можуть бути пов'язані з:

1. іонним розміром Eu^{3+} , який є більшим за Zr^{4+} і менше відповідає параметрам ґратки, ніж Y^{3+} . Це обмежує його здатність ефективно заміщувати Zr^{4+} без значного напруження;
2. можливістю агрегації Eu^{3+} , тобто утворення кластерів домішки або навіть окремих фаз, які не інтегруються в решітку оксиду цирконію;
3. термодинамічними обмеженнями синтезу, які не дозволяють повного включення Eu^{3+} у кристалічну ґратку, навіть за високої номінальної концентрації;
4. обмеженою спорідненістю Eu^{3+} до стабілізації тетрагональної або кубічної фази, що підтверджується і в літературі.

Попри відсутність бажаної фазової стабілізації, високий вміст Eu^{3+} сформував локальне дефектне середовище з наявністю кисневих вакансій та розупорядкованості, що прямо вплинуло на його люмінесцентні властивості. Як буде показано в наступних розділах (5.1-5.5), спектральна поведінка цього зразка суттєво відрізняється від поведінки зразків зі стабілізованими фазами, що дозволяє використовувати Eu^{3+} як чутливий зонд до структурних змін.

Окрім Eu^{3+} і Y^{3+} , у літературі відомо чимало прикладів використання інших рідкоземельних іонів, таких як Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , для легування оксиду цирконію. Ці іони мають різні ефекти на фазову стабільність залежно від їхнього іонного радіусу, спорідненості до утворення вакансій та здатності до люмінесценції. Наприклад, легування Tb^{3+} дозволяє зберегти тетрагональну фазу при вищих температурах, тоді як Sm^{3+} та Gd^{3+} демонструють цікаві спектральні властивості у матеріалах із частковою стабілізацією фази. Таким чином, Eu^{3+} належить до класу функціональних легувальників, що водночас мають діагностичне та структуроутворююче значення.

РОЗДІЛ 3. РІДКОЗЕМЕЛЬНІ ІОНИ В ОКСИДНИХ МАТРИЦЯХ

3.1 Характеристика іонів Eu^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Ce^{3+}

Іони рідкісноземельних елементів у діелектричних матрицях можуть виступати як активні люмінесцентні центри (наприклад, Eu^{3+}), так і як стабілізатори структури (Y^{3+}), модифікуючи локальне оточення, дефектність і симетрію кристалічної ґратки. У цій роботі основна увага зосереджена на іоні Eu^{3+} , який використовується як зонд локального кристалічного оточення. Його люмінесцентні переходи чутливо реагують на симетрію вузлів ґратки, присутність дефектів, фазовий склад матриці. Саме це робить його цінним інструментом для непрямого дослідження структурних особливостей оксидних систем. Зокрема, перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, що домінує у спектрі, зростає в інтенсивності в умовах низької симетрії - це дозволяє порівнювати зразки на основі інтенсивності цього піку.

Іон Y^{3+} у цій роботі не відіграє ролі активного центру, однак має важливу функцію як стабілізатор фази ZrO_2 , сприяючи утворенню кубічної або тетрагональної структури. Завдяки близькому радіусу ($\text{Y}^{3+} \approx 0.90 \text{ \AA}$ у координації 8), він ефективно заміщує Zr^{4+} ($0.84 \text{ \AA}$), вводячи компенсуючі кисневі вакансії. Це безпосередньо впливає на локальну симетрію оточення Eu^{3+} , а відтак і на його люмінесцентну поведінку.

Іони Sc^{3+} і Ce^{3+} в рамках цієї роботи експериментально не використовувалися, однак їх включення у теоретичну частину має сенс. Sc^{3+} є одним із найбільш ефективних стабілізаторів ZrO_2 (через малий радіус та високий заряд), а $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ - потенційно редокс-активним центром, здатним модифікувати зарядовий баланс у структурі. Обидва ці іони можуть впливати на утворення дефектів, зсуви енергетичних рівнів та ймовірність нерівноважного стану у системах типу $\text{ZrO}_2:\text{RE}^{3+}$.

Таким чином, розуміння властивостей усіх вищезгаданих іонів є ключовим для коректної інтерпретації люмінесцентних спектрів та їх зв'язку з фазовою й дефектною структурою твердих розчинів на основі цирконію.

3.2. Енергетичні рівні Eu^{3+} і їхній зв'язок з люмінесценцією

Іон тривалентного європію (Eu^{3+}) має електронну конфігурацію $[\text{Xe}]4f^6$, що зумовлює наявність множини енергетичних рівнів унаслідок електрон-електронної взаємодії, спин-орбітального зв'язку та впливу кристалічного поля. Основний збуджений рівень, з якого відбуваються люмінесцентні переходи, це $^5\text{D}_0$, а випромінювання відбувається в серію основних станів $^7\text{F}_J$ (де $J = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$).

На рисунку 3.2.1 зображено енергетичну діаграму іона Eu^{3+} , яка демонструє електронні рівні, відповідальні за люмінесценцію.

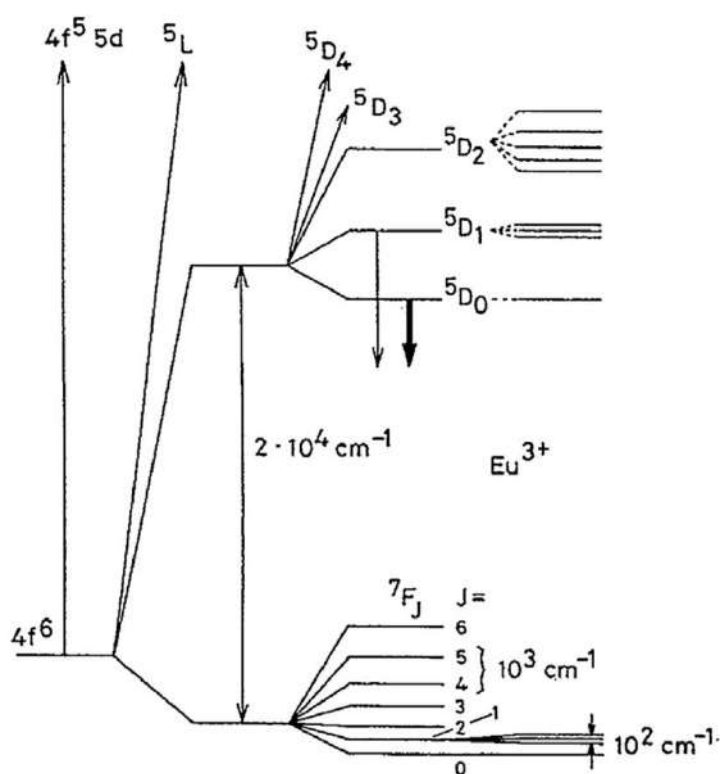


Рис. 3.2.1 Схематична енергетична діаграма іона Eu^{3+} , що демонструє переходи з збуджених рівнів ($^5\text{D}_0$ - $^5\text{D}_4$) у серію основних рівнів ($^7\text{F}_J$, $J = 0-6$).

Після збудження електронів до вищих рівнів (5L , 5D_4 тощо), відбувається швидка безвипромінювальна релаксація до рівня $^5\text{D}_0$, з якого можливі електрично або магнітно дозволені переходи в підрівні $^7\text{F}_J$. Найінтенсивніший і характерний для Eu^{3+} перехід - це $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, який виявляється в червоній області

спектру (~615 нм) та чутливий до симетрії локального кристалічного оточення (гіперчутливий перехід).

У спектрі люмінесценції, поданому на рисунку 3.2.2, чітко видно серію вузьких смуг, що відповідають переходам з рівня 5D_0 до підрівнів 7F_0 - 7F_4 . Зокрема, спостерігається сильна інтенсивність лінії $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~615-620 нм), що є свідченням низької симетрії кристалічного оточення іона Eu^{3+} . Наявність слабших переходів 7F_0 , 7F_1 , 7F_3 і 7F_4 також підтверджує складну локальну структуру та взаємодію Eu^{3+} із матрицею.

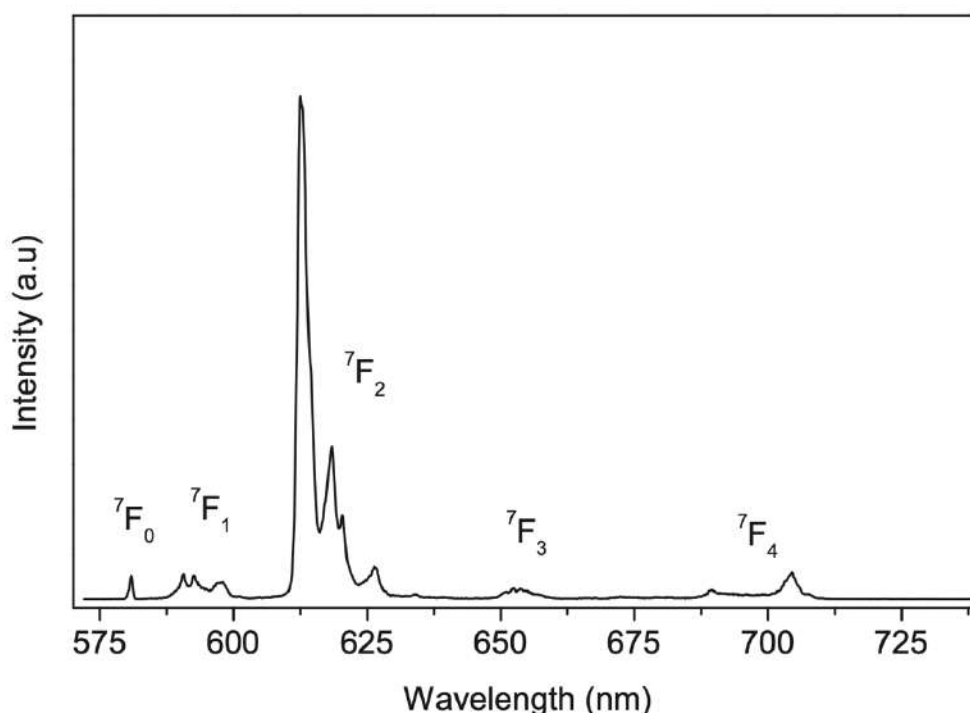


Рис. 3.2.2 Люмінесцентний спектр Eu^{3+} . Домінує перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~615нм), чутливий до симетрії оточення; видно також переходи 7F_0 , 7F_1 , 7F_3 і 7F_4 .

Такий спектр є типовим для Eu^{3+} у діелектричних оксидних середовищах, включаючи ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 тощо.

3.3 Введення домішок і фазостабілізація: методи легування та вплив іонного радіусу

Одним із ключових підходів до модифікації властивостей оксиду цирконію (ZrO_2) є легування - введення домішок, які заміщують іони цирконію в

кристалічній решітці. Такий підхід дозволяє стабілізувати високотемпературні фази (тетрагональну або кубічну) за кімнатної температури, а також надати матеріалу додаткових функціональних властивостей, таких як люмінесценція, йонна провідність тощо.

Методи введення домішок включають:

4. механохімічне змішування оксидів,
5. співосадження з розчину,
6. твердофазні реакції,
7. гідротермальний синтез,
8. кристалізація з розплаву.

У даній роботі використовується ізоморфне заміщення Zr^{4+} тривалентними рідкоземельними іонами (RE^{3+}), такими як Y^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} тощо. Ефективність такого легування значною мірою визначається іонним радіусом RE^{3+} іона.

Рисунок 3.5.1 ілюструє, як змінюються параметри ґратки ZrO_2 залежно від іонного радіусу тривалентного стабілізатора RE^{3+} при різних концентраціях (20–100 мол.%) та температурі 1400 °C.

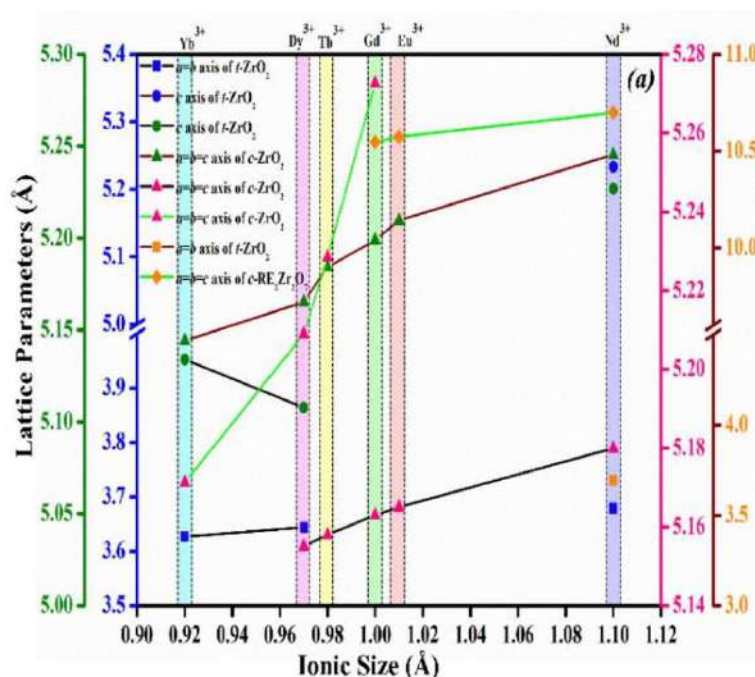


Рисунок 3.5.1. Залежність параметрів ґратки стабілізованого оксиду цирконію (ZrO_2) від іонного радіусу рідкоземельного іона RE^{3+} для різних концентрацій домішки (20, 40 і 100 мол.%) при температурі 1400 °C.

Видно, що зі зростанням іонного розміру RE^{3+} іона параметри ґратки теж зростають. Це свідчить про підвищене структурне напруження й нестабільність кубічної фази. Найменші деформації спостерігаються для іонів Yb^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+} , тоді як іони Eu^{3+} , Nd^{3+} спричиняють значне розширення ґратки. Zr^{4+} має іонний радіус $\sim 0.84 \text{ \AA}$ (у 8-координації). Найбільш ефективні стабілізатори - це RE^{3+} -іони, чий радіус близький до цього значення або трохи більший. Іони, що суттєво відрізняються за розміром, спричиняють спотворення ґратки, підвищують енергію решітки, і можуть знижувати термодинамічну стабільність фаз.

Отримані у роботі результати щодо невдалої стабілізації структури за допомогою 11 мол.% Eu^{3+} підтверджують наведені вище висновки. Хоча Eu^{3+} активно використовується як люмінесцентний зонд, його великий іонний радіус обмежує ефективне включення у кристалічну решітку ZrO_2 , що може сприяти формуванню змішаних фаз або агрегації. Окрім розміру, важливу роль відіграє здатність іонів до формування кисневих вакансій. Наприклад, Sc^{3+} має малий радіус ($\sim 0.87 \text{ \AA}$), здатний стабілізувати тетрагональну фазу, але знижує іонну провідність за рахунок меншої кількості дефектів.

Таким чином, успішна стабілізація високотемпературних фаз ZrO_2 вимагає ретельно підібраної комбінації легувального іона (передусім за радіусом) і його концентрації. Найефективнішими стабілізаторами залишаються Y^{3+} , Dy^{3+} та Yb^{3+} , тоді як іони на зразок Eu^{3+} більше підходять для оптичного зондування, ніж для структурної модифікації.

РОЗДІЛ 4. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

4.1 Побудова люмінесцентних мап

У ході дослідження було використано двовимірні карти інтенсивності люмінесценції у координатах "довжина хвилі збудження - довжина хвилі випромінювання". Такі мапи дають змогу одночасно візуалізувати спектральну залежність люмінесцентної відповіді від параметрів збудження, ідентифікувати основні максимуми випромінювання, а також визначити області найбільш ефективних оптичних переходів.

На відміну від класичних спектрів збудження або випромінювання, які подають лише одновимірну інформацію, люмінесцентні мапи дають повну двовимірну картину поведінки зразка. Це дозволяє виявити перехресні впливи, відокремити шумові компоненти, дослідити нетривіальні залежності та в подальшому будувати зрізи будь-якої орієнтації для глибшого аналізу. Хоча час збору мапи значно більший, ніж час вимірювання окремих спектрів, такий підхід надає значно більше аналітичних можливостей у обробці та інтерпретації результатів.

Для побудови мап використовувалися оброблені масиви даних у форматах .dat або .txt, отримані в ході експерименту. Первинне відображення та аналіз проводилися за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення, розробленого командою лабораторії DESY, де виконувались вимірювання. На рис. 4.1.1 представлено інтерфейс цього програмного забезпечення.

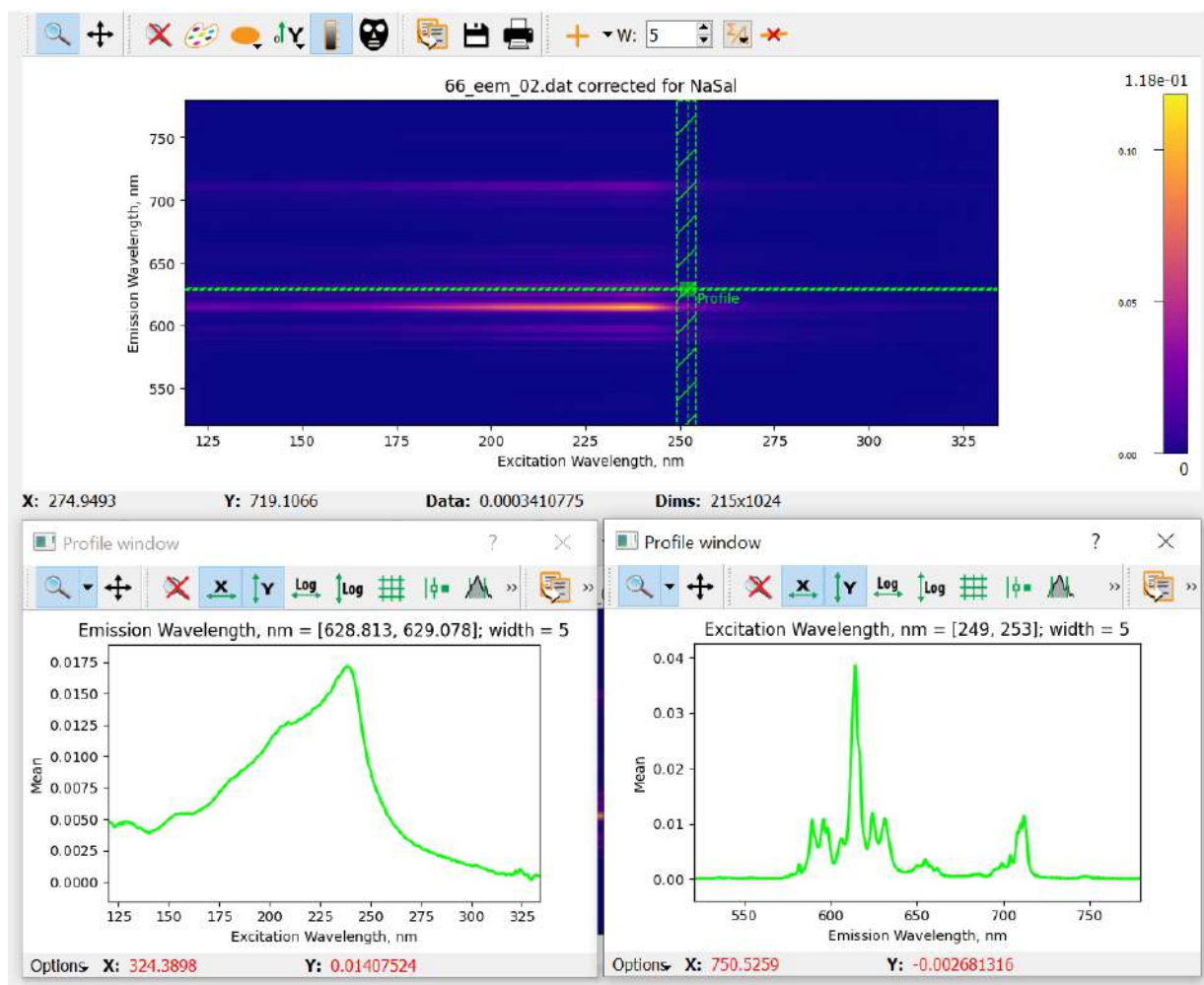


Рис 4.1.1 Інтерфейс програмного забезпечення для отримання спектрів

Як видно на рисунку, файл із даними мапи завантажується в програму, після чого доступна функціональність інтерактивного аналізу: користувач може побудувати спектр збудження для фіксованої довжини хвилі випромінювання або, навпаки, емісійний спектр при заданій довжині хвилі збудження. Також присутня зручна опція усереднення по декількох сусідніх довжинах хвиль, що дозволяє підвищити точність аналізу в умовах шуму.

Для подальшої обробки та побудови візуалізацій (наприклад, 3D-графіків, згладжених поверхонь або порівняльних зрізів) використовувалися такі програмні середовища, як Python (бібліотеки *matplotlib*, *scipy*, *numpy*) та *OriginPro*. Завдяки цьому вдалось отримати чітке уявлення про спектральні характеристики зразків та ефективність домінуючих оптичних переходів.

4.2 Виокремлення спектрів з мапи люмінесценції

Після побудови двовимірних мап люмінесценції наступним етапом дослідження стало виокремлення окремих збуджувальних та емісійних спектрів для подальшого аналізу. Це дозволяє не лише якісно, а й кількісно порівнювати поведінку люмінесценції зразків при фіксованих довжинах хвиль збудження або випромінювання.

Для реалізації такого підходу використовувалось середовище Jupyter Notebook з бібліотеками `numpy`, `matplotlib` та `pandas`. Робота з мапою реалізовувалась у вигляді матриці інтенсивностей, де кожен рядок відповідає певній довжині хвилі збудження, а кожен стовпчик - довжині хвилі випромінювання. Виокремлення окремого спектра полягало в витягуванні одного рядка або стовпця цієї матриці, відповідно до обраної фіксованої координати. Для повноти аналізу будувались кілька спектрів на одному графіку. Такий підхід має низку переваг:

1. порівняння інтенсивності при різних умовах збудження або випромінювання;
2. виявлення максимумів, характерних лише для певного діапазону;
3. спрощення візуального аналізу змін форми спектрів.

Наприклад, при побудові емісійних спектрів ми фіксували кілька довжин хвиль збудження (220, 235, 255, 275 та 300 нм), після чого на одному графіку будувались відповідні криві інтенсивності в координатах "довжина хвилі випромінювання - інтенсивність". Аналогічно, для збуджувальних спектрів фіксувались довжини хвиль випромінювання (наприклад, 590, 612, 631, 650 нм).

Також для покращення візуальної інтерпретації кожен спектр зсувався по вертикалі на певну величину (`offset`), що дозволяло уникнути накладання кривих і чітко бачити їхню форму та пік. Такий підхід дає змогу розглядати поведінку люмінесценції у більш гнучкий спосіб і детальніше порівнювати властивості матеріалів при зміні умов збудження.

Коди, що використовувались для побудови емісійних та збуджувальних спектрів, наведені у Додатках А.1 та А.2 відповідно.

4.3 Можливість тривимірного представлення

Окрім класичного двовимірного представлення люмінесцентної мапи у вигляді кольорового графіка, одним з важливих етапів аналізу стало створення тривимірних (3D) поверхонь інтенсивності. Такий підхід дозволяє не лише візуально краще оцінити форму розподілу люмінесценції, але й виявити структурні особливості зразка, які можуть бути менш помітними на 2D-проекції.

На рисунку 4.3.1 представлено порівняння двовимірної (ліворуч) та тривимірної (праворуч) мап, побудованих за одними й тими ж експериментальними даними. Видно, що у 3D-візуалізації легко ідентифікувати глобальні максимуми інтенсивності, оцінити форму піків і просторову симетрію сигналу, а також зрозуміти, як змінюється інтенсивність у залежності від двох незалежних параметрів.

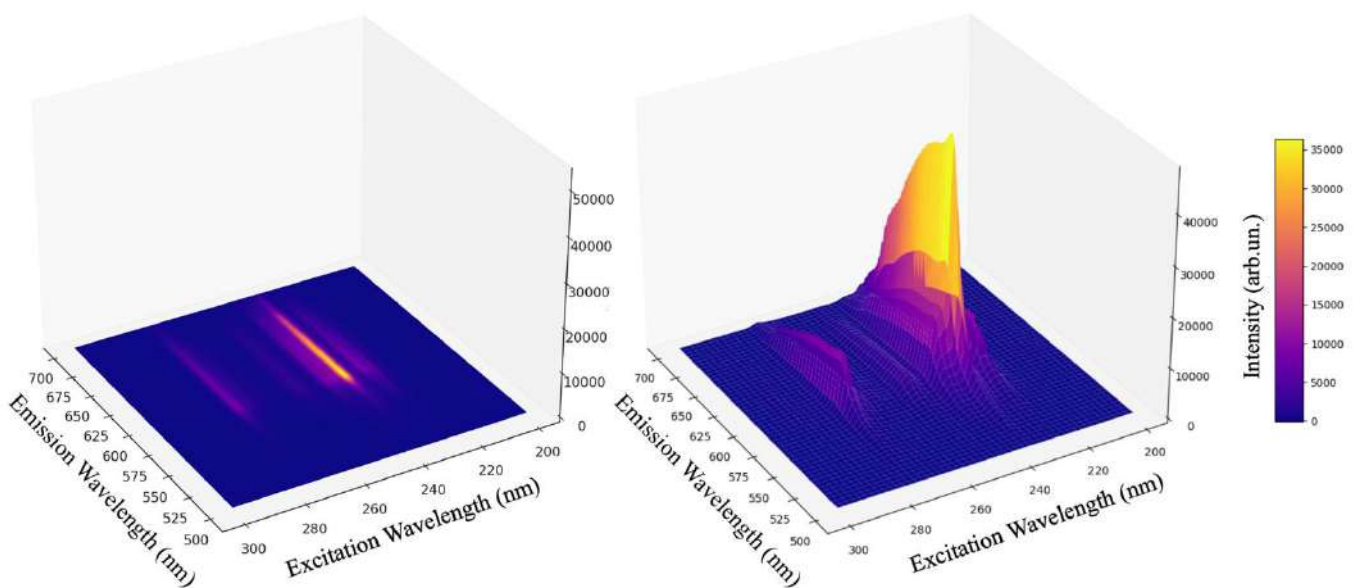


Рисунок 4.3.1. Порівняння двовимірної та тривимірної люмінесцентної мапи одного зразка

Тривимірне представлення має кілька ключових переваг: забезпечує глибше інтуїтивне сприйняття даних; дозволяє з легкістю помітити локальні варіації інтенсивності; підходить для візуального порівняння кількох зразків; дає

змогу виділяти окремі ділянки спектру для подальшого аналізу (наприклад, ділянки з максимальним збудженням або емісією).

Візуалізація у форматі 3D особливо корисна при складних системах з кількома фазами або перекриванням сигналів, де плоскі мапи можуть втратити частину важливої інформації через двовимірне проектування. Для побудови таких графіків використовувались інструменти Python, зокрема бібліотеки `matplotlib`, `scipy` та `mpl_toolkits.mplot3d`. Попередньо дані інтерполювались і згладжувались фільтром Гауса (`gaussian_filter`) для зменшення шуму та покращення вигляду поверхні. Окрім цього, додатково було реалізовано поворот графіка, зміна кута огляду та підбір контрастної кольорової палітри для покращення сприйняття.

Код для побудови тривимірної мапи на основі двовимірної матриці даних наведено у додатку В. Він є універсальним і дозволяє змінювати кут огляду, ступінь згладжування та колірну палітру. Це робить його потужним інструментом для розширеного спектрального аналізу та графічної інтерпретації результатів.

РОЗДІЛ 5. РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ СПЕКТРІВ

5.1 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ - нестабілізований оксид цирконію

Зразок $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ є оксидом цирконію, легованим тривалентними іонами європію без введення стабілізуючих домішок. За умов кімнатної температури матеріал знаходиться переважно в моноклінній фазі, яка є термодинамічно стабільною, але характеризується низькою симетрією кристалічної ґратки та значною дефектністю. Це, у свою чергу, визначає специфіку локального оточення іонів Eu^{3+} , що важливо для інтерпретації люмінесцентних властивостей. Зазначимо, що концентрація Eu^{3+} у цьому зразку є найвищою серед досліджених систем і становить 11 мол. %.

На люмінесцентній мапі збудження-випромінювання (рис. 5.1.1) спостерігається локалізований максимум інтенсивності в області збудження $\sim 240\text{-}250$ нм та випромінювання $\sim 610\text{-}620$ нм. Цей максимум відповідає електрично-дозволеному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, який характерний для іонів Eu^{3+} у середовищах із низькою симетрією.

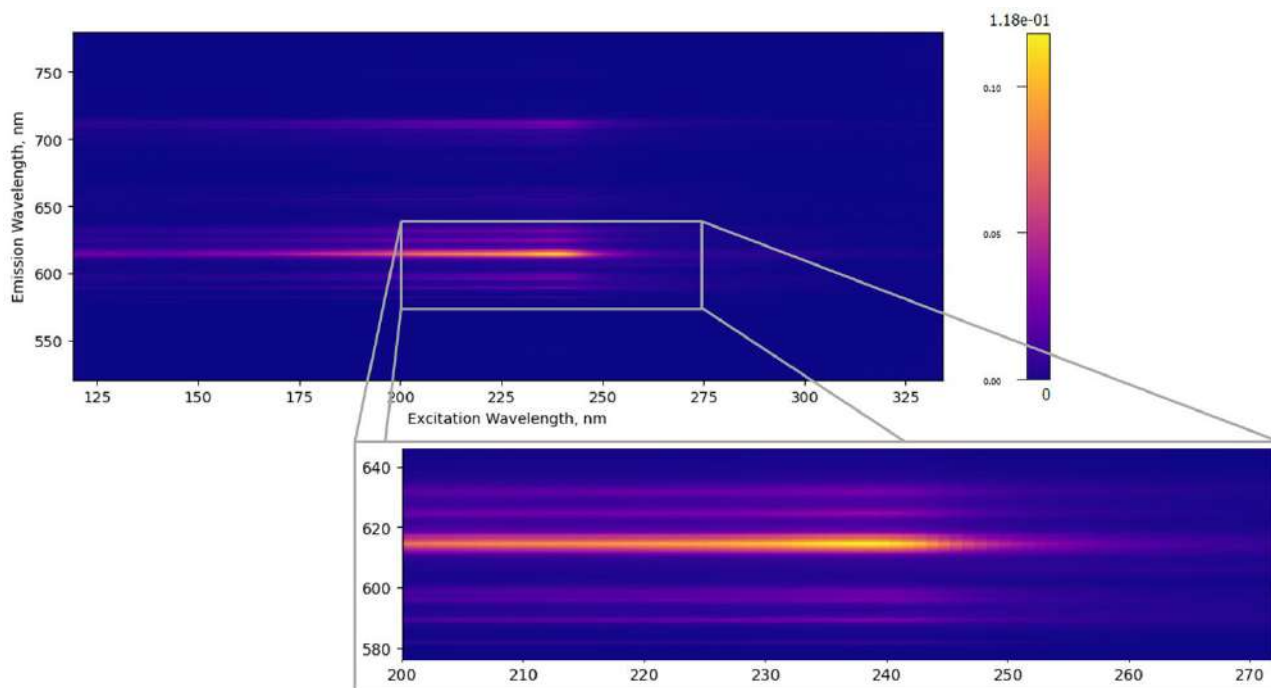


Рис. 5.1.1 Люмінесцентна мапа зразка $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$

Окрім того, на мапі фіксуються слабші сигнали, пов'язані з переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590 нм), 7F_3 (~650 нм) та 7F_4 (~700 нм), що вказує на існування кількох енергетичних каналів випромінювання, зумовлених складним дефектним середовищем у структурі.

Саме на підставі аналізу мапи (рис. 5.1.2) були вибрані довжини хвиль для побудови емісійних та збуджувальних спектрів - тобто ті області, де спостерігалось максимальне випромінювання або найхарактерніші особливості спектра. Наприклад, емісійні спектри було побудовано при збудженні на довжинах хвиль 205, 220, 235, 255 і 270 нм, бо ці значення охоплюють як область низької ефективності, так і зону максимуму інтенсивності (~240-255 нм), що дозволяє простежити еволюцію спектра зі зростанням енергії збудження.

На емісійних спектрах (рис. 5.1.2, ліва частина) чітко простежується низка вузьких ліній, з яких найінтенсивнішою є лінія на ~614 нм - перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Її домінування підтверджує, що іон Eu^{3+} перебуває у сильно асиметричному оточенні. При зменшенні довжини хвилі збудження (від 270 до 205 нм) спостерігається зниження загальної інтенсивності, але також відбувається помітна зміна співвідношення інтенсивностей між лініями, зокрема перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590 нм) стає більш помітним при коротших довжинах хвиль. Це свідчить про те, що енергія збудження впливає на типи активованих центрів - при коротших хвилях можуть збуджуватись не тільки Eu^{3+} , але й дефекти матриці, що змінює спектральну відповідь.

Спектри збудження для різних довжин хвиль емісії (рис. 5.1.2, права частина) показують наявність чіткого максимуму збудження при 240 нм, що відповідає дозволеним переходам з $4f^6$ до $4f^55d^1$ у Eu^{3+} . Це свідчить про те, що процес збудження відбувається локально, без суттєвої участі матриці у перенесенні енергії. Вузький діапазон збудження та відсутність додаткових максимумів свідчать про обмежену кількість ефективних центрів, здатних до поглинання, що типово для систем із великою кількістю дефектів і низькою симетрією.

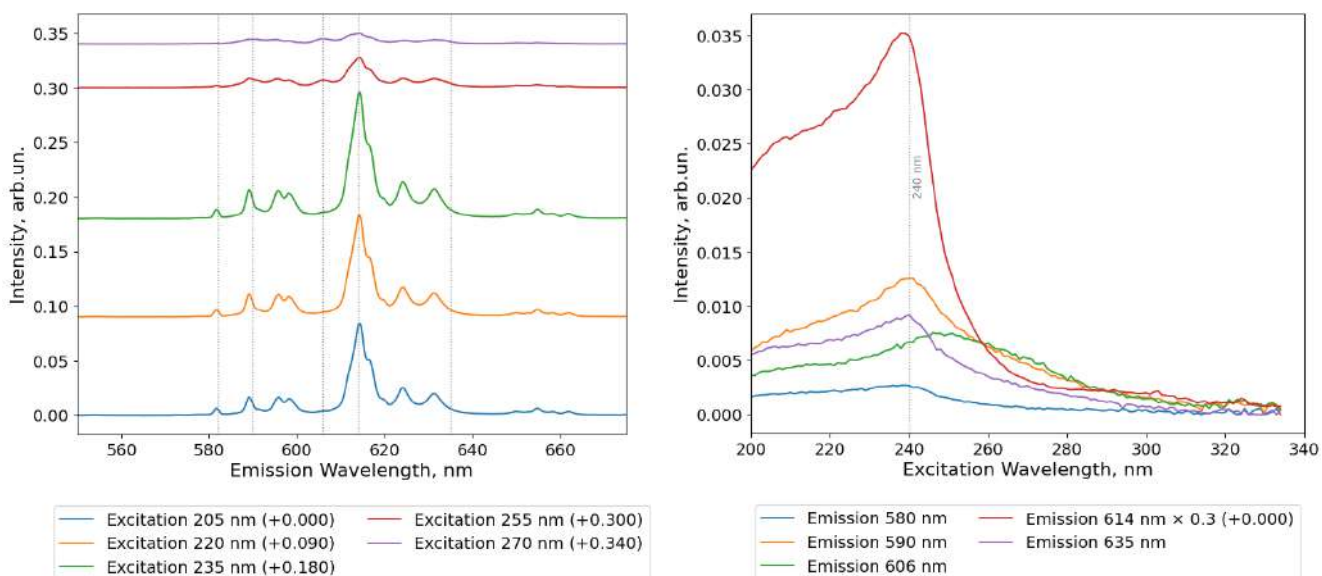


Рис 5.1.2 Емісійні (ліворуч) та збуджувальні (праворуч) спектри зразка $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ при різних довжинах хвиль збудження та випромінювання

На відміну від очікувань, заснованих на високій дефектності структури, зразок $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ демонструє одну з найвищих емісійних інтенсивностей серед усіх досліджених систем. Цей ефект, ймовірно, зумовлений високою концентрацією Eu^{3+} , яка суттєво перевищує вміст активного центру в інших зразках (0.1% і 1% відповідно). Таким чином, загальна інтенсивність світіння відображає не тільки ефективність переходів, але й кількість випромінюючих центрів. Незважаючи на це, добре розділений спектральний профіль дозволяє провести якісний аналіз енергетичних рівнів, а також оцінити вплив дефектності на розщеплення та інтенсивність внутрішньо-електронних переходів Eu^{3+} .

5.2 YSZ: Eu^{3+} - стабілізований оксид цирконію

Зразок YSZ: Eu^{3+} є оксидом цирконію, стабілізованим іонами ітрію (Y^{3+}) у концентрації 8 мол.%. Така композиція забезпечує формування кубічної фази ZrO_2 , яка має високу симетрію та стабільну структуру навіть при кімнатній температурі. Легування Eu^{3+} відбувається у впорядковану ґратку, що створює сприятливе симетричне локальне середовище для ефективної люмінесценції.

Водночас, концентрація Eu^{3+} у цьому зразку є найнижчою серед усіх досліджених і становить лише 0.1 мол.%, що суттєво обмежує кількість активних центрів.

На люмінесцентній мапі (рис. 5.2.1) чітко виражена інтенсивна область випромінювання в діапазоні 610-620 нм при збудженні ~ 255 нм. Це відповідає гіперчутливому переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, який, як відомо, значно посилюється в умовах низької симетрії. Однак у випадку $\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$ ми спостерігаємо інтенсивність навіть у впорядкованому кубічному оточенні, що свідчить про наявність неідеальної симетрії на локальному рівні, можливо через кисневі вакансії. Для детального аналізу саме ця ділянка ($\lambda_{\text{exc}} = 220\text{-}290$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 590\text{-}650$ нм) була виділена на мапі у вигляді збільшеного фрагмента (див. нижню частину рис. 5.2.1), оскільки вона відповідає максимуму люмінесцентної активності та включає ключові переходи Eu^{3+} .

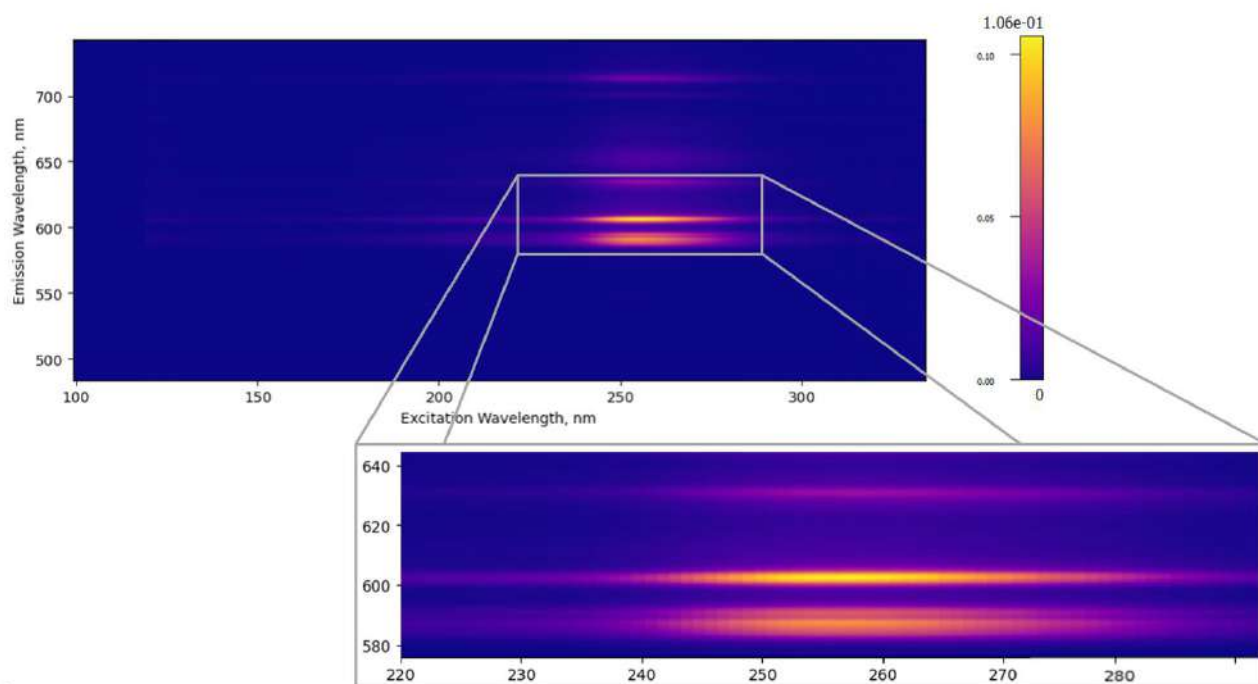


Рис 5.2.1 Люмінесцентна мапа зразка $\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$

На основі мапи було обрано характерні довжини хвиль збудження (220, 235, 255, 270, 290 нм), які охоплюють область до і після максимуму інтенсивності, що дозволяє оцінити вплив енергії збудження на форму та

розподіл піків емісії. Емісійні спектри (рис. 5.2.2, ліва частина) демонструють чітку інтенсивну смугу на ~606 нм, яка відповідає переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Крім того, виразно виділяються переходи:

1. $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590 нм) - магнітно-дозволений, майже не залежить від симетрії;
2. $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~650-660 нм) - слабший, але чітко присутній

Варто зазначити, що при підвищенні довжини хвилі збудження (від 220 до 290 нм) загальна інтенсивність спектра зростає, з максимумом при 255-270 нм, що збігається з результатами збуджувальних спектрів.

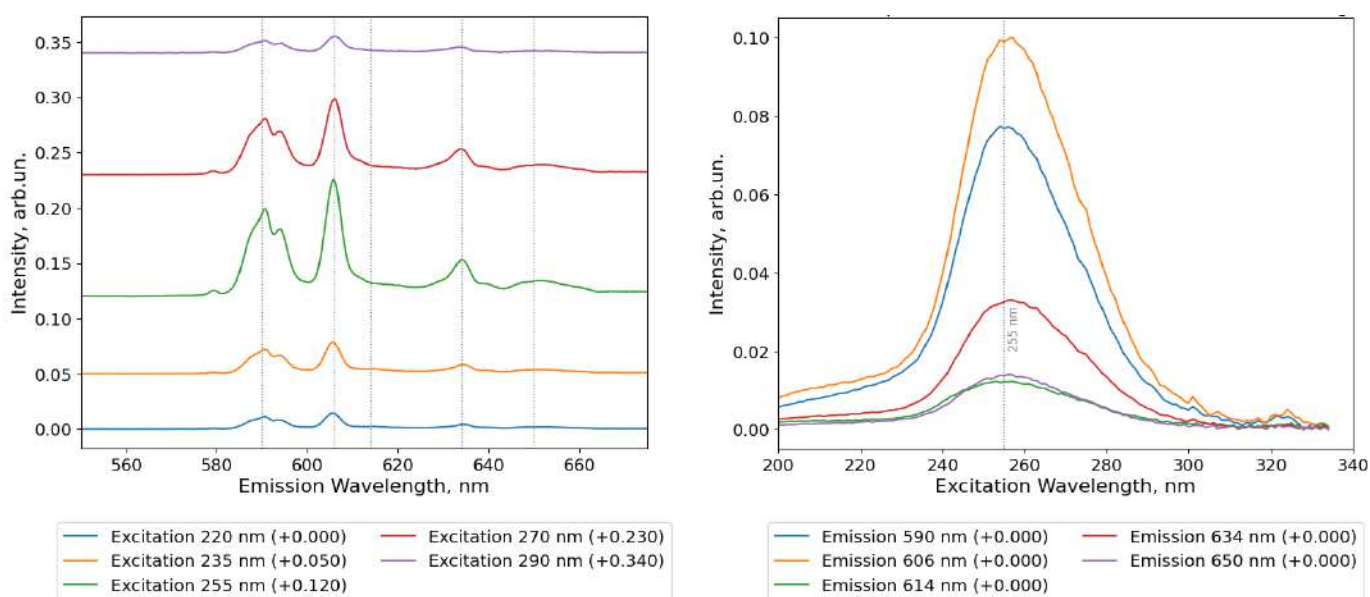


Рис 5.2.2 Емісійні (ліворуч) та збуджувальні (праворуч) спектри зразка YSZ:Eu³⁺ при різних довжинах хвиль збудження та випромінювання

Спектри збудження (рис. 5.2.2, права частина) побудовані для довжин хвиль емісії 590, 606, 614, 634 та 650 нм. Усі вони демонструють чіткий максимум при 255 нм, що свідчить про ефективний $4f^6 \rightarrow 4f^55d^1$ перехід у Eu³⁺. Особливо інтенсивна збуджувальна смуга спостерігається для емісії на 606 нм та 590 нм - це підтверджує, що найбільш ефективні переходи активуються саме при цьому збудженні. Ширина смуги свідчить про відносно гомогенне локальне оточення Eu³⁺ в структурі YSZ.

Хоча загальна інтенсивність люмінесценції в цьому зразку поступається зразкам із вищим вмістом Eu³⁺, отримані результати демонструють, що

стабілізація ZrO_2 за допомогою іонів Y^{3+} не лише фіксує кубічну фазу, але й створює оптимальні умови для люмінесценції Eu^{3+} , дозволяючи йому вбудовуватись у симетричні вузли з високою ефективністю. Завдяки упорядкованості структури та мінімальній дефектності, навіть за низької концентрації активного елементу спостерігається чіткий та стабільний спектральний профіль. Таким чином, YSZ:Eu^{3+} демонструє найвищу інтенсивність люмінесценції серед усіх досліджених зразків, чітко виражену смугу збудження, а також стабільну та репродуковану спектральну відповідь при зміні енергії збудження.

5.3. $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ - суміш оксидів

Зразок $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ являє собою двофазну систему, що складається зі суміші оксиду цирконію та оксиду ітрію, леговану тривалентним європієм. Така комбінація не утворює єдиної фази, як у YSZ , а формує тетрагональну та моноклінну фази цирконію в різних співвідношеннях. Це призводить до гетерогенного локального середовища, в якому іони Eu^{3+} можуть вбудовуватися як у впорядковані, так і в деформовані ділянки ґратки. Концентрація Eu^{3+} у цьому зразку становить 1 мол.%, що є проміжним значенням між YSZ (0.1%) та нестабілізованим ZrO_2 (11%). Цей фактор суттєво впливає на загальну інтенсивність люмінесценції.

На люмінесцентній мапі (рис. 5.3.1) спостерігається менш виражений, але стабільний максимум випромінювання в області $\lambda_{\text{exc}} \approx 240\text{-}255$ нм та $\lambda_{\text{em}} \approx 610\text{-}620$ нм, що відповідає основному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Інтенсивність у цій зоні є проміжною: вона нижча, ніж у зразку $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ з високою концентрацією Eu^{3+} , але вища, ніж у YSZ:Eu^{3+} , де вміст Eu^{3+} найменший. Це свідчить про проміжний ступінь впорядкованості локального середовища для Eu^{3+} - частина іонів розміщується в більш симетричних вузлах тетрагональної фази, а частина у дефектних зонах моноклінної фази.

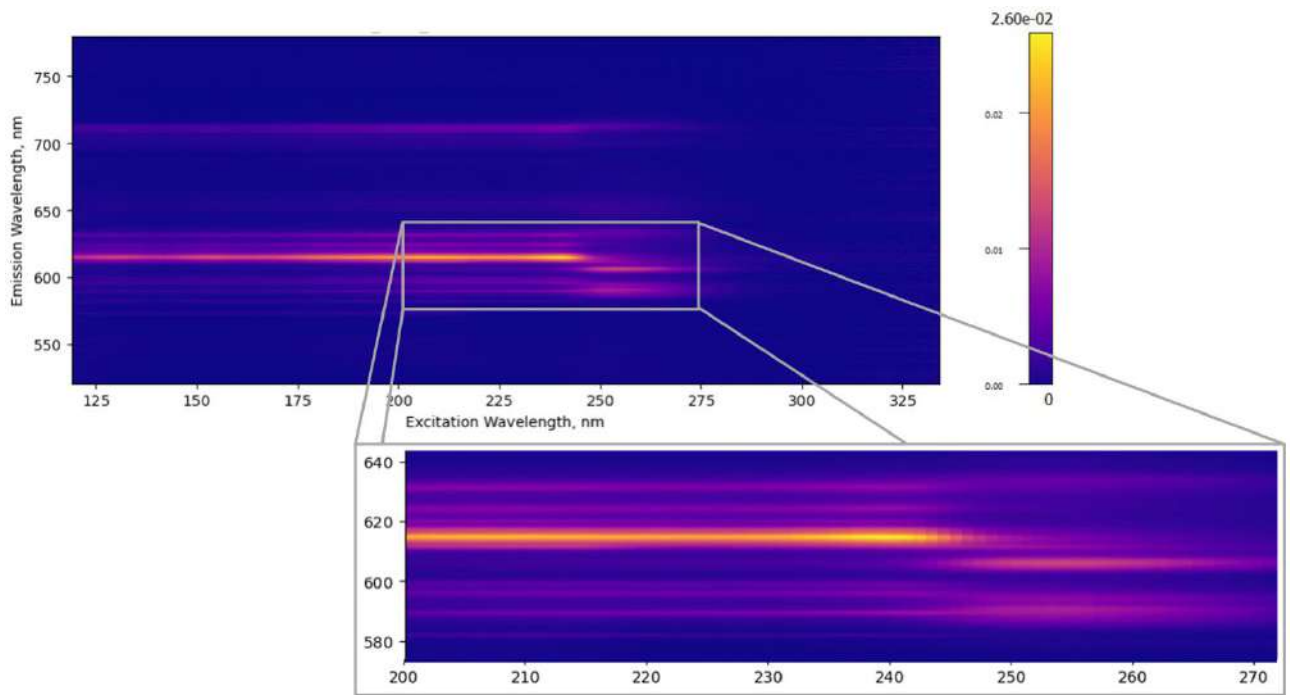


Рис 5.3.1 Люмінесцентна мапа зразка $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Емісійні спектри при різних довжинах хвиль збудження (рис. 5.3.2, ліворуч) показують виражений максимум на ~ 614 нм (гіперчутливий перехід $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), а також другорядні піки на ~ 590 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) та $\sim 650\text{--}660$ нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$). На відміну від $\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$, тут спектри мають ширшу форму та менш чіткі піки, що свідчить про нерівномірне локальне поле та різнотипні координатні оточення Eu^{3+} .

Збуджувальні спектри (рис. 5.3.2, праворуч) мають два помітних максимуми: основний при 255 нм, та другорядний при ~ 240 нм. Це може відображати наявність двох окремих доменів у зразку - тетрагонального й моноклінного - які впливають на положення енергетичних рівнів збудження Eu^{3+} . Загальна інтенсивність сигналу відповідає проміжному рівню, що узгоджується з проміжною концентрацією Eu^{3+} .

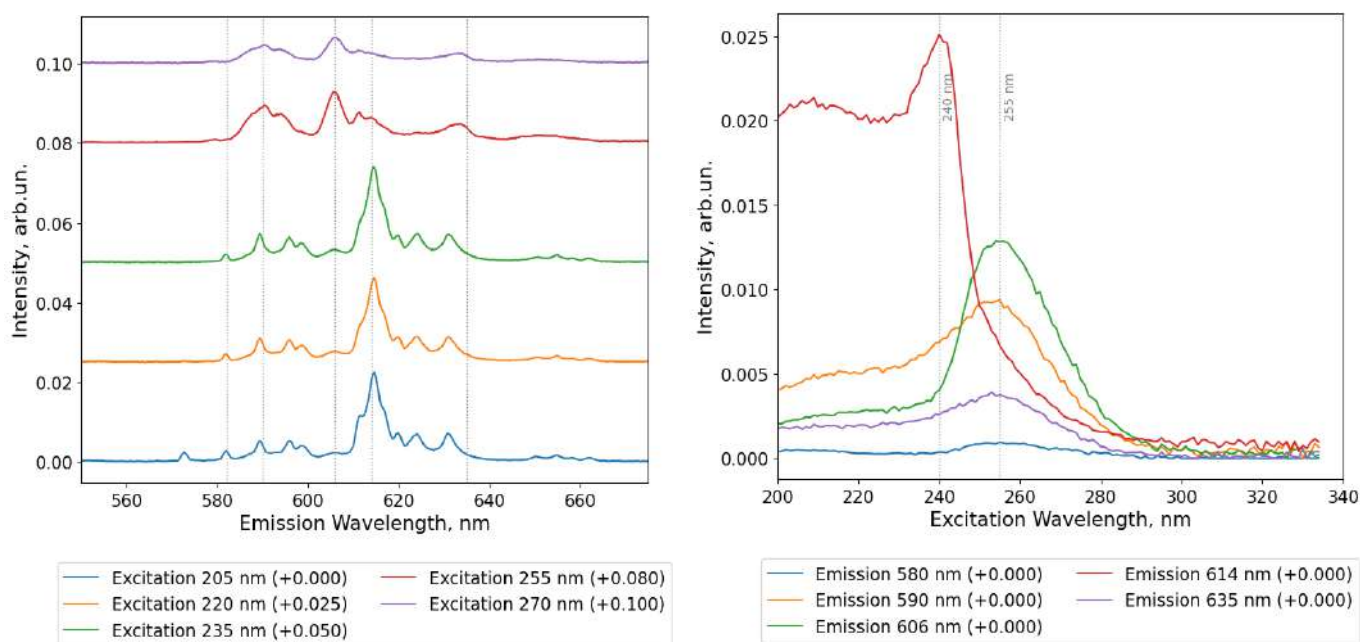


Рис 5.3.2 Емісійні (ліворуч) та збуджувальні (праворуч) спектри зразка YSZ:Eu³⁺ при різних довжинах хвиль збудження та випромінювання

Отже, зразок ZrO₂ + Y₂O₃:Eu³⁺ демонструє люмінесцентну активність середнього рівня, що зумовлена одночасно і частковою структурною впорядкованістю, і помірним вмістом активного іону. Спостережувана гетерогенність спектрів є свідченням структурної неоднорідності зразка, що робить його особливо цікавим для аналізу взаємозв'язку між фазовим складом і люмінесцентними властивостями. Включення ітрію частково стабілізує структуру, однак повна впорядкованість, як у YSZ, не досягається.

5.4 Порівняльна характеристика (ZrO₂:Eu³⁺, YSZ:Eu³⁺, ZrO₂ + Y₂O₃:Eu³⁺)

Проведене дослідження дозволяє порівняти люмінесцентні властивості трьох різних типів зразків оксиду цирконію, легованих тривалентним європієм:

1. ZrO₂:Eu³⁺ - моноклінна фаза, 11% Eu³⁺ (без стабілізації),
2. YSZ:Eu³⁺ - кубічна фаза (стабілізована 8% Y³⁺, 0.1% Eu³⁺),

3. $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ - тетрагональна + моноклінна фази, (1% Eu^{3+} , часткова стабілізація).

Порівняльний аналіз трьох досліджених зразків (таблиця 5.4.1) дозволяє оцінити вплив фазового складу, дефектності структури та локального кристалічного оточення та вмісту активного елементу на люмінесцентні властивості іонів Eu^{3+} в матрицях оксиду цирконію.

Зразок	$\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$	$\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$	$\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
Фазовий склад	моноклінна	кубічна	тетрагональна + моноклінна
Концентрація Eu^{3+} (мол.%)	11	0.1	1.0
$\lambda_{\text{exc,max}}$	~240 нм	~255 нм	~240 і ~255 нм
$\lambda_{\text{em,max}}$	~614 нм	~606 нм	~614 нм
Форма спектра	вузький, чіткий	вузький, чіткий	подвійний, розмитий
Локальна впорядкованість Eu^{3+}	низька	висока	проміжна

Таблиця 5.4.1. Порівняльні характеристики досліджених зразків

Нестабілізований зразок $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ кристалізується в моноклінній фазі, яка є термодинамічно стабільною при кімнатній температурі, але характеризується низькою симетрією та великою кількістю дефектів. Незважаючи на це, він демонструє найвищу інтенсивність люмінесценції серед усіх досліджених систем. Такий результат, ймовірно, зумовлений високою концентрацією Eu^{3+} (11%), яка суттєво перевищує вміст у двох інших зразках. Максимум випромінювання спостерігається в області ~614 нм, а збудження є найбільш ефективним при ~240 нм.

Стабілізований зразок $\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$ (кубічна фаза, 8% Y^{3+} , 0.1 Eu^{3+}) характеризується найкращою структурною впорядкованістю та мінімальною дефектністю. Іони Eu^{3+} вбудовуються в симетричне локальне оточення, що забезпечує чіткий спектральний профіль. Однак через низький вміст активного елементу загальна інтенсивність люмінесценції є нижчою, ніж у зразків з вищою концентрацією Eu^{3+} . Максимум емісії у цьому зразку спостерігається на ~606 нм,

що свідчить про невелике енергетичне зміщення переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, ймовірно пов'язане зі специфікою симетрії кристалічного поля. Збудження ефективне при ~ 255 нм.

Зразок $ZrO_2 + Y_2O_3:Eu^{3+}$ представляє двокомпонентну систему, в якій поєднуються тетрагональна та моноклінна фази. Такий фазовий склад створює гетерогенне локальне середовище для іонів Eu^{3+} . Це проявляється у розширенні спектральних ліній, наявності двох максимумів збудження (~ 240 та ~ 255 нм) та проміжному значенні інтенсивності люмінесценції, що узгоджується з проміжною концентрацією Eu^{3+} (1%). Основна смуга випромінювання розташована біля 614 нм, як і у чистого $ZrO_2:Eu^{3+}$.

Отримані результати демонструють, що на загальну інтенсивність люмінесценції впливають як фазовий стан і симетрія структури, так і вміст активного елементу (Eu^{3+}). Стабілізація структури за допомогою іонів Y^{3+} (як у YSZ) створює сприятливі умови для ефективного випромінювання, але при низькій концентрації Eu^{3+} його сумарна інтенсивність є невисокою. Навпаки, висока концентрація Eu^{3+} у зразку $ZrO_2:Eu^{3+}$ забезпечує максимальну емісію навіть у структурно несприятливих умовах. Таким чином, пряме порівняння люмінесцентної інтенсивності між зразками можливе лише з урахуванням складу.

5.5 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ - оксид ітрію, легований європієм

Після аналізу люмінесцентних властивостей зразків на основі оксиду цирконію з різним ступенем стабілізації, доцільно розглянути також еталонний матеріал - оксид ітрію, легований тривалентним європієм ($Y_2O_3:Eu^{3+}$). Цей зразок часто використовується як референтна система через добре вивчену кристалічну структуру та відомі оптичні властивості, що дозволяє порівняти ефективність люмінесценції у різних кристалохімічних умовах. На люмінесцентній мапі (рис. 5.5.1) чітко видно максимальну інтенсивність випромінювання в області $\lambda_{exc} \approx 255$ нм та $\lambda_{em} \approx 612$ нм, що й стало основою для вибору відповідних спектральних зрізів.

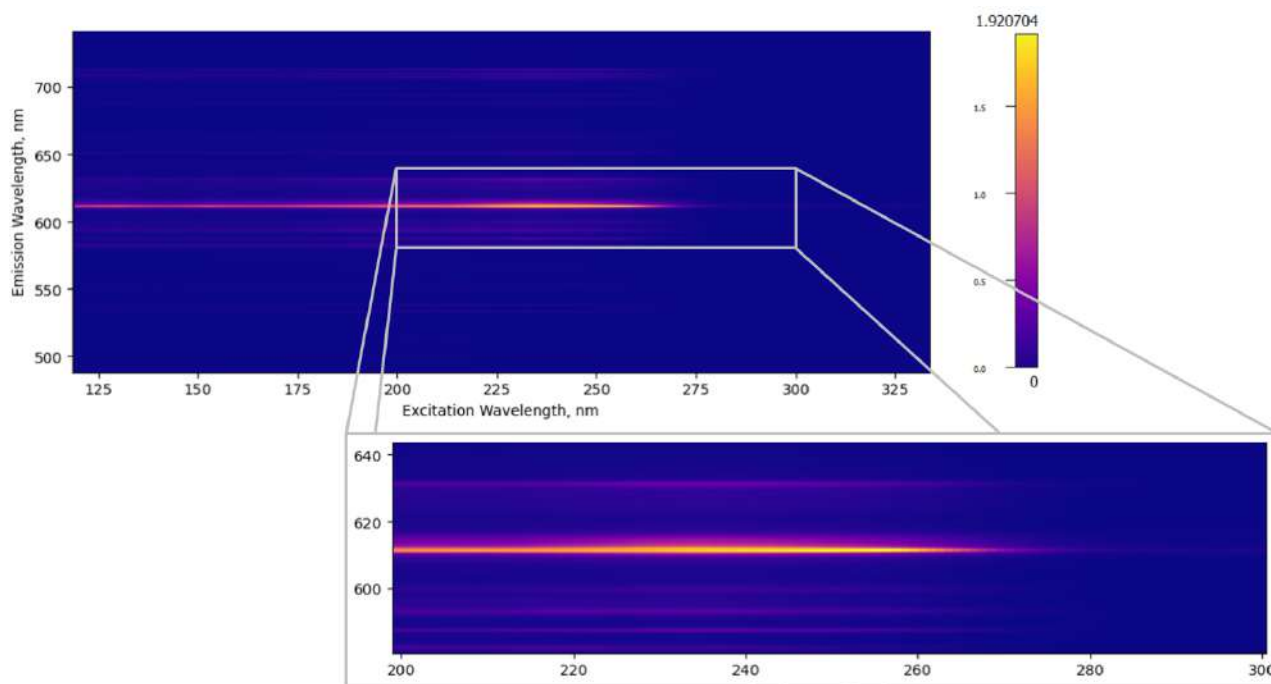


Рис 5.5.1 Люмінесцентна мапа зразка $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

На емісійних спектрах (рис. 5.5.2, ліва частина) спостерігається характерне інтенсивне випромінювання в області ~ 612 нм, що відповідає переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, характерному для Eu^{3+} в умовах помірної симетрії локального поля. Також чітко видно магнітно-дозволений перехід $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (~ 593 нм), а також менш інтенсивні лінії у діапазонах 630-650 нм, що відповідають переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ і $^7\text{F}_4$. Для побудови спектрів було обрано п'ять типових довжин хвиль збудження: 220, 235, 255, 275 і 300 нм, що дозволяє простежити еволюцію спектрального профілю зі зміною енергії збудження.

Спектри збудження (рис. 5.5.2, права частина), побудовані для кількох емісійних ліній (582, 593, 612, 631, 650 нм), демонструють чітко виражений максимум при $\lambda_{\text{exc}} \approx 255$ нм, що відповідає електронному переходу $4\text{f}^6 \rightarrow 4\text{f}^55\text{d}^1$ у Eu^{3+} . Це свідчить про те, що саме ця область збудження є найбільш ефективною для генерації інтенсивного випромінювання в $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Водночас, менш інтенсивні смуги на коротших довжинах хвиль (~ 230 -240 нм) можуть бути пов'язані з міжзонними переходами або дефектними рівнями матриці.

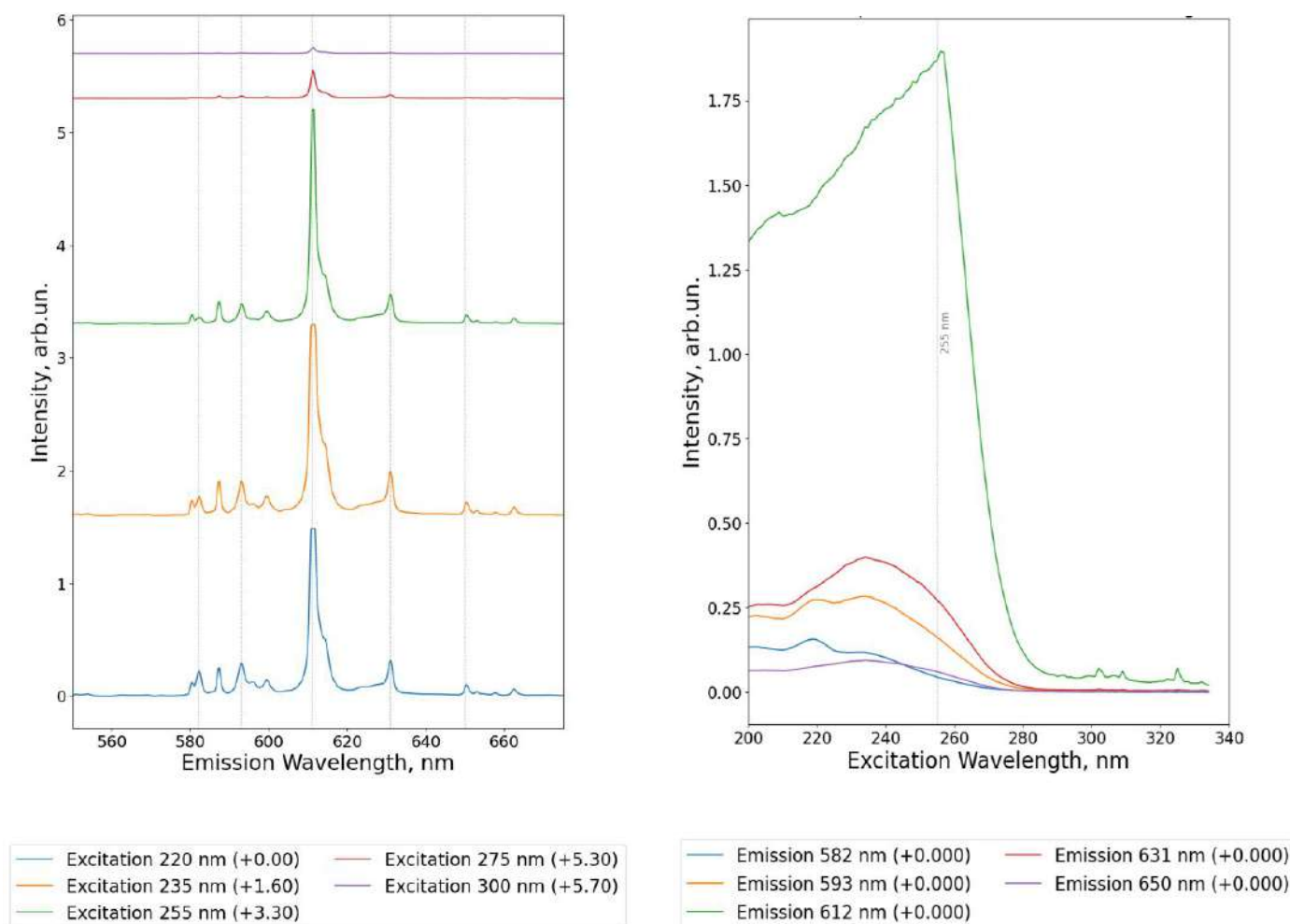


Рис 5.5.2 Емісійні (ліворуч) та збуджувальні (праворуч) спектри зразка $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ при різних довжинах хвиль збудження та випромінювання

Варто також звернути увагу на наявність слабких піків у діапазоні 300-320 нм, які спостерігаються здебільшого на спектрах збудження для емісії при 612, 631 та 650 нм. Їх можна пов'язати з внутрішньоелектронними f-f переходами в Eu^{3+} , які, хоча й є слабо дозволеними за електричним дипольним механізмом, можуть проявлятися у високоякісних зразках із низьким рівнем дефектності. Їх присутність додатково підтверджує високу спектральну роздільну здатність дослідження та може вказувати на тонку структуру енергетичних рівнів іонів Eu^{3+} у матриці Y_2O_3 .

Таким чином, зразок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ демонструє високу ефективність люмінесценції з чітко локалізованими піками, що дозволяє розглядати його як контрольний стандарт для порівняння з іншими Eu^{3+} -легованими системами. Отримані результати добре узгоджуються з літературними даними і підтверджують придатність оксиду ітрію як люмінофора для червоного випромінювання в області 610-620 нм.

ВИСНОВКИ

У цій роботі було проведено комплексне експериментальне дослідження люмінесцентних властивостей іонів Eu^{3+} у різних оксидних матрицях: оксиді цирконію у нестабілізованій, частково стабілізованій та повністю стабілізованій формах, а також в еталонному оксиді ітрію. Метою було з'ясувати, наскільки ефективно люмінесценція Eu^{3+} відображає локальне кристалічне середовище та чи можна її використовувати як маркер фазового стану матеріалу. Отримані результати підтверджують, що люмінесценція іонів Eu^{3+} є чутливою до симетрії кристалічного поля, наявності дефектів і фазового складу матриці, а отже, може бути надійним спектроскопічним маркером кристалічної структури оксидів.

Зокрема, у зразку $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$, що має моноклінну фазу й містить високу концентрацію Eu^{3+} (11 мол.%), спостерігалася інтенсивна емісія на ~ 614 нм із типовим гіперчутливим переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, що є характерною ознакою низької симетрії оточення та високої дефектності. При цьому, збудження було ефективним переважно в області 240-250 нм. Незважаючи на велику кількість структурних порушень, загальна інтенсивність люмінесценції була найвищою серед досліджених систем, що пояснюється концентраційним ефектом.

Зразок $\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$, стабілізований 8 мол.% Y^{3+} і легований 0.1 мол.% Eu^{3+} , утворює кубічну фазу з високою симетрією. Він продемонстрував чіткий максимум емісії на ~ 606 нм та вузькі збуджувальні смуги з максимумом на ~ 255 нм, що відповідає дозволеному переходу $4\text{f}^6 \rightarrow 4\text{f}^55\text{d}^1$. Незважаючи на нижчу концентрацію Eu^{3+} , інтенсивність люмінесценції залишалася високою завдяки впорядкованості структури та ефективному включенню іонів активного центру в кристалічну решітку.

Третій зразок - $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, що складається зі змішаної тетрагональної та моноклінної фаз, виявив проміжні люмінесцентні характеристики. Його спектри були більш згладженими та широкими, з двома максимумами збудження (близько 240 та 255 нм), що свідчить про неоднорідність локального оточення Eu^{3+} та існування кількох оптичних центрів. Це відображає гетерогенну природу зразка, у якому стабілізація фази не є повною.

Зразок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ виконував роль еталону й підтвердив типову поведінку Eu^{3+} в оксидному середовищі з помірною симетрією. Він демонстрував вузькі й добре структуровані емісійні лінії, з максимумом інтенсивності при ~ 612 нм, а також наявність слабких піків у ділянці 300-320 нм, які відповідають внутрішньоелектронним f-f переходам. Цей зразок підтвердив свою придатність для використання як контрольної системи при спектроскопічному аналізі нових матеріалів.

У результаті проведеного порівняльного аналізу встановлено, що іони Eu^{3+} можна успішно використовувати як спектроскопічний зонд для визначення типу фазового стану, ступеня кристалічної впорядкованості та наявності дефектів у матеріалі. Інтенсивність, положення та форма спектральних смуг Eu^{3+} чітко корелюють із симетрією локального оточення іонів, що відкриває можливості для використання цього підходу в матеріалознавстві, контролі якості керамік та розробці нових люмінофорів для фотоніки.

Окрему увагу було приділено розробці програмного інструментарію для аналізу отриманих даних. У рамках роботи створено скрипти на Python для побудови емісійних і збуджувальних спектрів, їх нормалізації, згладжування та тривимірної візуалізації люмінесцентних мап. Це дало змогу не лише підвищити якість інтерпретації, а й запропонувати універсальний підхід для аналізу експериментальних спектроскопічних даних, який може бути адаптований для інших типів матеріалів у майбутніх дослідженнях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Liu, D., Wang, M., Gong, L., Zhao, J., Zhu, M., & Wang, X. (2021). *Photoluminescence properties of Eu^{3+} doped ZrO_2 with different morphologies and crystal structures*. *Journal of Alloys and Compounds*, 864, 158781.
- [2] Suo, H., Zhao, X., Zhang, Z., Wang, Y., Sun, J., Jin, M., & Guo, C. (2020). *Rational design of ratiometric luminescence thermometry based on thermally coupled levels for bioapplications*. *Laser & Photonics Reviews*, 15(3), 2000319.
- [3] Khomenkova, L., et al. (2024). *Luminescent properties of europium-doped nanostructured ZrO_2 and its composites*. *Materials Research Express*, 11(6), 065005.
- [4] Wang, Y., et al. (2014). *Luminescence characteristics of Eu^{3+} doped Y_2O_3 nanocrystals: influence of annealing temperature and surrounding matrix*. *Journal of Alloys and Compounds*, 610, 312–317.
- [5] Okamoto, Y., et al. (2007). *Photoluminescence properties of Eu^{3+} doped zirconia thin films prepared by the sol-gel method*. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(11), 3456–3460.
- [6] Liu, Z., et al. (2022). *Photoluminescence and energy transfer in $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ ceramics*. *Materials*, 15(22), 7722.
- [7] Reisfeld, R. (1973). The spectroscopic properties of rare earths in glasses. *Structure and Bonding*, 13, 53–98.
- [8] Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1–45.
- [9] Brik, M. G., & Srivastava, A. M. (2020). Recent advances in luminescence of rare-earth doped oxides. *Journal of Luminescence*, 223.
- [10] Sun, B., et al. (2020). Effect of Eu^{3+} doping on phase composition and luminescence properties of ZrO_2 . *Journal of Materials Science*.
- [12] Wang, Y., et al. (2020). Role of rare earth dopants in stabilizing zirconia phases. *Ceramics International*, 46(12), 19359–19365.

ДОДАТОК А

А.1 Побудова емісійних спектрів при різних довжинах хвиль збудження

```
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import os

# === Вкажіть шлях до папки, де зберігаються файли спектрів ===
folder_path = "шлях_до_папки_з_файлами"

# === Словник: "назва_файлу" (підпис на графіку, вертикальний зсув) ===
file_info = {
    "файл1.txt": ("Excitation 205 nm", 0.000),
    "файл2.txt": ("Excitation 220 nm", 0.090),
    "файл3.txt": ("Excitation 235 nm", 0.180),
    "файл4.txt": ("Excitation 255 nm", 0.300),
    "файл5.txt": ("Excitation 270 nm", 0.340),
}

# === Довжини хвиль переходів  $\text{Eu}^{3+}$  (додаткові маркери) ===
emission_lines = {
    582: "",
    590: "",
    606: "",
    614: "",
    635: ""
}

# === Побудова графіка ===
plt.figure(figsize=(10, 6))

for filename, (label, offset) in file_info.items():
    filepath = os.path.join(folder_path, filename)
    df = pd.read_csv(filepath, sep=r"\s+", header=None, names=["Wavelength (nm)",
    "Intensity"])
    df_filtered = df[(df["Wavelength (nm)"] >= 550) & (df["Wavelength (nm)"] <=
    750)]
    plt.plot(df_filtered["Wavelength (nm)", df_filtered["Intensity"] + offset,
    label=f"{label}" + ({offset:.3f}))")

# === Додати вертикальні лінії переходів ===
for wl, transition in emission_lines.items():
    plt.axvline(x=wl, color='gray', linestyle='dotted', linewidth=1)
    plt.text(wl + 1, 0.02, transition, rotation=90, va='bottom', fontsize=8,
    color='gray')

# === Оформлення графіка ===
```

```
plt.title("Emission Spectra at Different Excitation Wavelengths", fontsize=16)
plt.xlabel("Emission Wavelength, nm", fontsize=18)
plt.ylabel("Intensity, arb.un.", fontsize=18)
plt.tight_layout()
plt.show()
```

А.2 Побудова збуджувальних спектрів при різних довжинах хвиль випромінювання

```
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import os

# === Вкажіть шлях до папки, де зберігаються файли спектрів ===
folder_path = "шлях_до_папки_з_файлами"

# === Словник: "назва_файлу" (підпис на графіку, вертикальний зсув) ===
file_info = {
    "файл1.txt": ("Emission 580 nm", 0.000),
    "файл2.txt": ("Emission 590 nm", 0.000),
    "файл3.txt": ("Emission 606 nm", 0.000),
    "файл4.txt": ("Emission 614 nm", 0.000),
    "файл5.txt": ("Emission 635 nm", 0.000),
}

# === Побудова графіка ===
plt.figure(figsize=(10, 6))

for filename, (label, offset, scale) in file_info.items():
    filepath = os.path.join(folder_path, filename)

    df = pd.read_csv(filepath, sep=r"\s+", header=None, names=["Wavelength",
"Intensity"])

    df_filtered = df[(df["Wavelength"] >= 200) & (df["Wavelength"] <= 340)]

    plt.plot(df_filtered["Wavelength"], df_filtered["Intensity"] * scale +
offset, label=f"{label} (+{offset:.3f})")

# === Додати вертикальну лінію для орієнтиру (наприклад,  $\lambda = 240$  нм) ===
plt.axvline(x=240, color='gray', linestyle='dotted', linewidth=1)
plt.text(241, 0.02, "240 nm", rotation=90, color='gray', fontsize=10, va='bottom')

# === Оформлення графіка ===
plt.title("Excitation Spectra at Different Emission Wavelengths", fontsize=16)
plt.xlabel("Excitation Wavelength, nm", fontsize=18)
plt.ylabel("Intensity, arb.un.", fontsize=18))
plt.grid(False)
plt.tight_layout()
```

```
plt.show()
```

ДОДАТОК В

Побудова тривимірної мапи люмінесценції

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D
from scipy.ndimage import gaussian_filter
from scipy.interpolate import RectBivariateSpline

# === Вкажіть шлях до файлу з мапою (.dat або .txt) ===
file_path = "шлях_до_файлу/назва_файлу.dat"

# === Завантаження та обробка даних ===
data = np.loadtxt(file_path) # 2D матриця інтенсивностей

# === Вкажіть діапазон довжин хвиль ===
excitation = np.linspace( $\lambda_{exc\_min}$ ,  $\lambda_{exc\_max}$ , data.shape[0])
emission = np.linspace( $\lambda_{em\_min}$ ,  $\lambda_{em\_max}$ , data.shape[1])

# === Інтерполяція для згладжування ===
exc_fine = np.linspace(excitation.min(), excitation.max(), 500)
em_fine = np.linspace(emission.min(), emission.max(), 500)
interp_func = RectBivariateSpline(excitation, emission, data)
data_interp = interp_func(exc_fine, em_fine)

# === Згладжування даних ===
data_smoothed = gaussian_filter(data_interp, sigma=5)

# === Побудова 3D поверхні ===
X, Y = np.meshgrid(em_fine, exc_fine)
fig = plt.figure(figsize=(10, 8))
ax = fig.add_subplot(111, projection='3d')
surf = ax.plot_surface(X, Y, data_smoothed, cmap='plasma', edgecolor='none')

# === Налаштування візуалізації ===
ax.view_init(elev=30, azim=150) # кут огляду
ax.set_title("Smoothed 3D Luminescence Map", fontsize=16)
ax.set_xlabel("Emission Wavelength (nm)", fontsize=14)
ax.set_ylabel("Excitation Wavelength (nm)", fontsize=14)
ax.set_zlabel("Intensity (arb.un.)", fontsize=14)
ax.grid(False)

# === Додати кольорову шкалу ===
fig.colorbar(surf, ax=ax, shrink=0.5, aspect=10)
```

```
plt.tight_layout()  
plt.show()
```