

М. Б. Абилов¹, Д. Ерболат^{1✉}, А. В. Троеглазова²

Фотолюминесцентные свойства диоксида циркония

¹Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова,
г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

²Сибирский государственный университет геосистем и технологий,
г. Новосибирск, Российская Федерация
e-mail: diaserbolat16@gmail.com

Аннотация. В статье исследованы фотолюминесцентные свойства нестабилизированного нанопорошка диоксида циркония (ZrO_{2-x}), полученного методом вакуумно-дугового синтеза, включая влияние кристаллической модификации и дефектов структуры на интенсивность и спектральные характеристики люминесценции. Особое внимание уделено механизмам излучения, связанным с кислородными вакансиями и примесными центрами. В исследовании проведен анализ влияния условий синтеза, включая давление газа и состав плазмообразующей среды, на морфологию, фазовый состав и люминесцентные свойства. Исследование ИК-спектра с оптической системой, помещенной в вакуумную камеру, исключает влияние атмосферной влаги на результаты и гарантирует высокую чувствительность в ближнем, среднем и дальнем ИК-диапазоне. Показано, что контролируемое легирование и термическая обработка позволяют регулировать люминесцентные свойства ZrO_2 для применения в оптоэлектронике, сенсорах, маркерах и защитных покрытиях.

Ключевые слова: оксид циркония, фотолюминесценция, кислородные вакансии

M. B. Abilev¹, D. Yerbolat^{1✉}, A. V. Troeglazova²

Photoluminescent properties of zirconium dioxide

¹Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan

²Siberian State University of Geosystems and Technology, Novosibirsk, Russian Federation
e-mail: diaserbolat16@gmail.com

Abstract. The article studies the photoluminescent properties of unstabilized zirconium dioxide nanopowder (ZrO_{2-x}) obtained by vacuum arc synthesis, including the effect of crystal modification and structural defects on the intensity and spectral characteristics of luminescence. Particular attention is paid to the emission mechanisms associated with oxygen vacancies and impurity centers. The study analyzes the effect of synthesis conditions, including gas pressure and composition of the plasma-forming medium, on the morphology, phase composition and luminescent properties. Studying the IR spectrum with an optical system placed in a vacuum chamber eliminates the effect of atmospheric moisture on the results and guarantees high sensitivity in the near, middle and far IR ranges. It is shown that controlled doping and heat treatment allow regulating the luminescent properties of ZrO_2 for use in optoelectronics, sensors, markers and protective coatings.

Keywords: zirconium oxide, photoluminescence, oxygen vacancies

Введение

Диоксид циркония (ZrO_2) является одним из наиболее востребованных функциональных материалов в современной науке и технике благодаря его вы-

сокой термической и химической стабильности, высокой диэлектрической проницаемости и способности к фазовым переходам [1]. Эти свойства делают ZrO_2 перспективным материалом для различных приложений, включая топливные элементы, сенсоры, катализаторы и электронику [2, 3]. Современные исследования сосредоточены на изучении наноструктурированных форм ZrO_2 , поскольку наночастицы проявляют уникальные свойства, связанные с эффектами квантового размера, высокой удельной поверхностью и возможностью модификации структуры путем управления кислородными вакансиями [4, 5].

Фотолюминесцентные свойства оксида циркония вызывают значительный интерес в материаловедении благодаря уникальному сочетанию высокой химической и термической стабильности, широкой запрещенной зоны ($\sim 5 - 7$ эВ) и возможности модификации свойств за счет легирования и создания дефектов. ZrO_2 существует в трех основных кристаллических модификациях – моноклинной (m- ZrO_2), тетрагональной (t- ZrO_2) и кубической (c- ZrO_2), каждая из которых может влиять на люминесцентные характеристики материала.

Ключевыми факторами, определяющими фотолюминесценцию ZrO_2 , являются: кислородные вакансии – основные центры свечения в видимой области; легирование редкоземельными (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+}) и переходными металлами (Mn^{2+} , Cr^{3+}), что обеспечивает узкополосную люминесценцию в различных спектральных диапазонах; поверхностные эффекты и наноструктурирование – квантово-размерные явления и влияние границ зерен.

Применение люминесцентного ZrO_2 включает оптоэлектронику (подложки, светодиоды), биомедицинские маркеры и визуализацию, защитные метки и сенсоры.

Актуальные исследования в области фотолюминесценции ZrO_2 отражены в работе [6]. Результаты исследования механизмов люминесценции в чистом и легированном ZrO_2 с акцентом на влияние кислородных вакансий приведены в работе [7]. В работе [8] приведены результаты исследования и возможности контроля цвета свечения за счет введения Eu^{3+} , что может быть использовано при создании защитных меток. Исследовано влияние кристаллической фазы на люминесценцию при легировании Ti [9]. Существуют работы, посвященные исследованию возможности применения ZrO_2 в биовизуализации с ИК-люминесценцией [10]. Авторы [11] наблюдали эффекты усиления люминесценции Eu^{3+} за счет со-легирования Li^+ . Исследователи [12] наблюдали эффекты мексанолюминесценции Mn^{2+} -легированного ZrO_2 , которые могут быть применены для создания датчиков напряжения.

Данные работы демонстрируют, что фотолюминесценция ZrO_2 может быть эффективно управляемой за счет комбинации фазовых превращений, легирования и наноструктурирования. Однако остаются открытыми вопросы, связанные с повышением квантового выхода и стабильности люминесценции, что требует дальнейших исследований.

Целью данной работы является систематизация механизмов люминесценции ZrO_2 и оценка влияния методов синтеза, легирования и обработки на его оптические свойства.

Методы и материалы

Формирование наночастиц диоксида циркония (ZrO_2) в вакуумной камере при газофазном осаждении или плазменных методах синтеза проходит через несколько ключевых этапов, определяющих морфологию, размер и кристаллическую структуру образующихся частиц. На первом этапе испарение исходного материала, такого как металлический цирконий, приводит к образованию паровой фазы, которая вступает в реакцию с кислородом, инициируя процессы окисления и образования зародышей наночастиц. Важную роль играет среда, содержащая аргон и кислород, поскольку столкновения частиц в газовой фазе влияют на скорость зародышеобразования и дальнейший рост наночастиц. При оптимальных условиях формируются стабильные кристаллические фазы, среди которых доминируют моноклинная и тетрагональная формы ZrO_2 , а их соотношение зависит от степени насыщения кислородом и скорости охлаждения частиц.

После стадии нуклеации начинается процесс коагуляции и роста наночастиц, во время которого отдельные зародыши сталкиваются, объединяются и стабилизируются. В зависимости от кинетики осаждения и концентрации газовой смеси частицы могут расти до определенного размера или, наоборот, оставаться в пределах нескольких нанометров, если условия не способствуют агломерации. Факторы, такие как плотность паров циркония, наличие кислорода и температура окружающей среды, определяют конечные свойства наночастиц, включая их размерный диапазон, степень кристалличности и возможные дефекты в структуре. В случае недостатка кислорода могут формироваться кислород-дефицитные наночастицы, содержащие вакансии, что приводит к изменению их электрофизических характеристик. Таким образом, контроль параметров синтеза позволяет управлять морфологией и фазовым составом наночастиц диоксида циркония.

Для синтеза наночастиц ZrO_2 использовалась вакуумная камера с установленным на боковой стенке плазменно-дуговым испарителем, подключенным к инверторному источнику питания, который обеспечивает ток дугового разряда 100 А. Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в [13-14]. Катод диаметром 80 мм и длиной 100 мм состоял из циркониевого сплава чистотой 99,99% и был установлен на охлаждаемый водой медный токоввод. Размеры реакционной камеры – 0,6 м в диаметре и 0,6 м в высоту, с двойными стенками и фланцами из нержавеющей стали.

Оценка размера и формы получаемых частиц проводилась методом сканирующей электронной микроскопии на настольном электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus с системой энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) наночастиц ZrO_2 проводилась на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100, работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ.

ИК-спектральные исследования проводились на вакуумном Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker) в диапазоне $5000 - 370 \text{ см}^{-1}$, со спектральным разрешением $0,2 \text{ см}^{-1}$.

Образцы были получены при давлении в вакуумной камере 90, 60 и 30 Па (обозначены в дальнейшем образец N90, N60, N30) с плазмообразующим газом аргоном. Содержание кислорода в газовой смеси для всех давлений составляло 20 %. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Реактор предварительно вакуумировали до базового давления 10^{-3} Па. Продукты реакции собирали в течение 20 минут на полусферическом коллекторе из нержавеющей стали с водяным охлаждением, расположенном на расстоянии 200 мм от катода.

Результаты исследования и их обсуждение

SEM, HRTEM анализ. Морфология синтезированных образцов представлена на рис. 1, рис. 2. На рис. 1 изображена СЭМ микрофотография образца N60. Для образцов N90 и N30 принципиальных отличий не наблюдается, и нанопорошки выглядят аналогично.

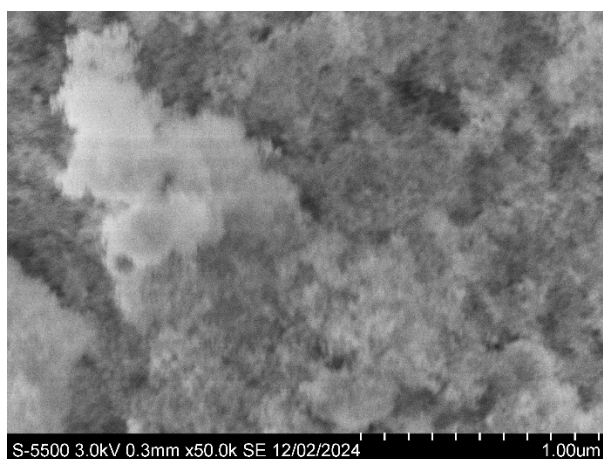
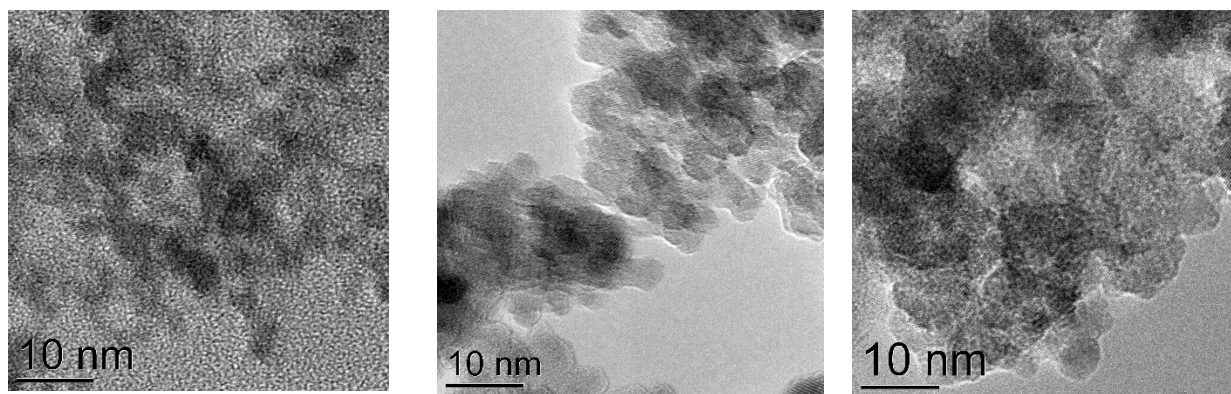


Рис. 1. Микрофотография образца ZrO_{2-x} полученного при давлении газовой смеси 60 Па (Sample N60)

На рис. 2 приведены снимки высокоразрешающей просвечивающей микроскопии наночастиц ZrO_2 , полученных при различных давлениях газовой смеси (90, 60 и 30 Па). Как следует из полученных результатов, нанопорошок ZrO_2 представляет собой сильно агломерированные частицы сферической формы. Размеры частиц варьируются в диапазоне от 2 до 12 нм. Во всем диапазоне давлений для частиц характерно смешанное нормальное и логарифмически нормальное распределение по размерам. Это говорит о двух конкурирующих механизмах конденсации частиц из пароплазменной фазы: кластерной и паровой [15].



Sample N30

Sample N60

Sample N90

Рис. 2. ТЕМ изображение указанных образцов
кислороддефицитного диоксида циркония ZrO_{2-x}

Основной причиной роста частиц при повышении давления является изменение условий нуклеации и коагуляции в плазме дугового разряда. При низких давлениях (30 Па) концентрация частиц в зоне образования ниже, что приводит к быстрому охлаждению частиц и меньшему размеру. С увеличением давления (60 – 90 Па) плотность паров материала возрастает, что способствует увеличению времени пребывания частиц в плазменной зоне и их укрупнению за счет коалесценции и агломерации. Это также может быть связано с изменением скорости охлаждения частиц и повышенной вероятностью столкновений, что приводит к их росту. В результате, давление в камере является ключевым параметром, определяющим морфологию получаемых наночастиц диоксида циркония, что имеет важное значение для контроля их свойств при синтезе.

FT-IR анализ. FTIR-спектры трех образцов (N30, N60 и N90) нанопорошка диоксида циркония, показанные на рисунке, проявляют характерные полосы группирования, соответствующие различным структурным модификациям ZrO_2 и возможным примесным соединениям, рис. 3.

Область $3500 - 3000 \text{ см}^{-1}$. В указанном диапазоне волновых чисел наблюдаются широкие полосы, которые можно связать с валентными колебаниями О–Н групп. Это может свидетельствовать о наличии гидроксильных OH^- групп на поверхности частиц, что характерно для наноматериалов, подвергшихся адсорбции влаги.

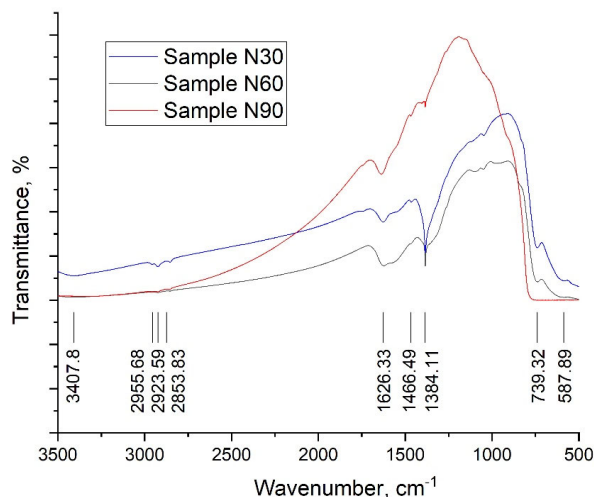


Рис. 3. Фурье-спектры инфракрасной спектроскопии (FTIR) наночастиц ZrO_{2-x} , полученные при различном давлении газовой смеси

В области $1700 - 1300 \text{ см}^{-1}$ в FTIR-спектрах нанопорошков диоксида циркония наблюдаются полосы, которые могут быть связаны с деформационными колебаниями молекул воды ($\delta(\text{O-H})$). Эти колебания характерны для воды, находящейся в физически адсорбированном или химически связанном состоянии на поверхности наночастиц. Деформационные колебания воды возникают при изменении угла связи H-O-H и обычно сопровождаются более интенсивными полосами в области $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$, характерными для валентных колебаний O-H групп. В представленных спектрах интенсивность полос в диапазоне $1700 - 1600 \text{ см}^{-1}$ наиболее выражена в образцах N30 и N60, что свидетельствует о более высокой степени гидратации их поверхности. Это может быть связано с наличием гидроксильных групп (Zr-OH), способствующих удержанию молекул воды, а также с пористой структурой нанопорошка, обеспечивающей эффективную адсорбцию влаги. В образце N90 интенсивность этой полосы значительно ниже, что может свидетельствовать о меньшем количестве поверхностно связанных молекул воды или более плотной упаковке наночастиц, препятствующей адсорбции. Таким образом, анализ данной полосы позволяет оценить уровень гидратации поверхности частиц, их способность к водопоглощению и взаимодействие с окружающей средой.

Область $800 - 500 \text{ см}^{-1}$. Основные полосы соответствуют колебаниям связей Zr-O в различных фазах диоксида циркония. Для всех образцов наблюдаются пики размером $500 - 750 \text{ см}^{-1}$, которые характерны для тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 . В образце N30, содержащем 90 % тетрагональной модификации, представлены наиболее высокие полосы, что подтверждается строгим пониманием тетрагональной структуры. В образце N90, где тетрагональная фаза снижена до 52 %, наблюдается ослабление характерных полос, и возможно появление новых сигналов, указывающих на частичное появление оксида в моно-

клинной форме. Образец N60 (75 % тетрагональной фазы и 15 % Zr_3O) состоит из усиленных полос в области $600\text{--}650\text{ см}^{-1}$, что может быть связано с присутствием кислород-дефицитных соединений Zr_3O и явлениями, связанными с наличием кислородных вакансий.

Таким образом, анализ FTIR-спектров, подтвержденный фазовым составом образцов, выявляет наличие гидроксильных и карбонатных групп на поверхности наночастиц, а также указывает на возможные структурные дефекты и кислородные образования, особенно в образцах с высоким содержанием Zr_3O .

Заключение

Проведенное исследование показало, что вакуумно-дуговой метод синтеза позволяет получать нестабилизированные нанопорошки диоксида циркония (ZrO_{2-x}) с регулируемыми структурными и электрическими характеристиками. Выявлено, что кислородные вакансии играют ключевую роль в формировании функциональных групп и химических связей, кислородные дефекты и вакансии, люминесцентных свойств порошков и поляризационные свойства. С использованием люминесцентной спектроскопии методом FTIR-анализа установлено влияние примесей и дефектов, что позволяет оптимизировать синтез ZrO_{2-x} для заданных применений (люминофоры, сенсоры, биомаркеры). Полученные результаты могут быть полезны для дальнейшей оптимизации свойств ZrO_{2-x} и его применения в электрохимических устройствах, сенсорах и энергоэффективных системах. Будущие исследования должны быть направлены на детальное изучение механизмов переноса заряда в данных материалах и их устойчивости в различных эксплуатационных условиях.

Благодарности

Исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, грант № AP19677974.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kumari N., Sareen S., Verma M., Sharma S., Sharma A., Sohal H.S., Mehta S.K., Park J., Mutreja V. Zirconia-based nanomaterials: recent developments in synthesis and applications *Nanoscale Adv.*— 2022.— 4.— 4210-4236. doi: 10.1039/D2NA00367H.
2. Zhang J., Sun H., Shu L., Huang L., Wang B., Lu Q., Yan D., Liang X., Liu F., Lu G. Fabrication of YSZ ceramic thin films with sol-gel method for mixed potential-type zirconia-based NO_2 sensor, *Ceramics International.*— Vol. 50.— Is. 7.— Part A.— 2024.— P. 10698-10705.
3. Antunes F.C., J.P.J. de Oliveira, Verza J.R., Cesar R., Morelli M.R., Dias T., J.P.A. dos Santos, Doubek G., Hunt J.D., Zanin H., Boosting ionic conductivity of Y_2O_3 co-doped $ZrO_2 - CeO_2$ electrolyte of SOFCs by successive thermal-treatments, *Ceramics International.*— Vol. 51.— Is. 5.— 2025.— P. 6815-6823.
4. Islamov D.R., Gritsenko V.A., Perevalov T.V., V.Sh. Aliev, Nadolinny V.A., Chin A., Oxygen vacancies in zirconium oxide as the blue luminescence centres and traps responsible for charge transport: Part II-Films, *Materialia.*— Vol. 15.— 2021.— 100980.

5. Y. Garanin, R. Shakirzyanov, D. Borgekov, et al. Study of morphology, phase composition, optical properties, and thermal stability of hydrothermal zirconium dioxide synthesized at low temperatures. *Sci Rep* 14.– 29398 (2024).
6. Kumar, S., et al. (2020) «Defect-mediated luminescence in pure and doped zirconia: Role of oxygen vacancies and rare-earth ions» *Journal of Luminescence*, 225, 117–128.
7. Wang, L., et al. (2019) «Tunable photoluminescence of $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles for anti-counterfeiting applications» *ACS Applied Materials & Interfaces**, 11(34), 31298–31306.
8. García-Murillo, A., et al. (2018) «Effect of crystal structure on the photoluminescence properties of $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ nanocrystals» *Materials Chemistry and Physics**, 207, 214–220.
9. Li, Y., et al. (2021) «Near-infrared luminescence of $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ for bioimaging» *Ceramics International*, 47(5), 6785–6792.
10. Shi, J., et al. (2017) «Enhanced red emission from $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ by codoping with Li^+ ions» *Optical Materials*, 73, 744–749.
11. Chen, D., et al. (2022) «Mechanoluminescent $\text{ZrO}_2\text{:Mn}^{2+}$ for stress sensing in composites» *Advanced Functional Materials*, 32(15), 2108765.
12. Smits, K., et al. (2016) «Intrinsic defect-related luminescence in ZrO_2 » *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(31), 315502.
13. Karpov I.V., Fedorov L.Yu., Abkaryan A.K., Zharkov S.M., Molokeyev M.S., Ivanenko A.A., Nemtsev I.V., Irtyugo L.A. Resistive switching properties of a nanostructured layer of mixed ZrO_2 phases obtained in low-pressure arc discharge plasma // *Vacuum*. 2024.– Vol. 227.– 113375. doi: 10.1016/j.vacuum.2024.113375.
14. Uschakov A.V., Karpov I.V., Lepeshev A.A., Petrov M.I., Plasma-chemical synthesis of copper oxide nanoparticles in a low-pressure arc discharge, *Vacuum* 133 (2016) 25-30.
15. Karpov I.V., Ushakov A.V., Lepeshev A.A., L.Yu Fedorov, Plasma-chemical reactor based on a low-pressure pulsed arc discharge for synthesis of nanopowders, *Tech. Phys.* 62 (2017) 168-173.

© М. Б. Абилов, Д. Ерболат, А. В. Троеглазова, 2025