Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

Technologia otrzymywania nanokrystalicznego tlenku cyrkonu domieszkowanego jonami pierwiastków ziem rzadkich

Jarosław Kaszewski

Praca doktorska pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Urszuli Narkiewicz

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

2012

Spis treści:

CZĘŚĆ LITERATUROWA
1. Zagadnienia dotyczące struktury ditlenku cyrkonu 6
1.1 Struktura ditlenku cyrkonu 7
1.2 Stabilizacja ditlenku cyrkonu 9
1.2.1Wpływ wielkości krystalitów 10
1.2.2 Stabilizacja jonem obcym 13
1.2.3 Rola wakancji tlenowych w strukturze ZrO_2 13
1.3 Degradacja ZrO_2 15
1.4 Krystalizacja i wzrost ziarna ZrO_2 16
1.4.1 Wygrzewanie 16
2. Synteza materiałów bazujących na ditlenku cyrkonu 17
2.1 Metoda kalcynacji 18
2.2 Metoda hydrotermalna 18
3. Luminescencja ditlenku cyrkonu 26
3.1 Luminescencja ZrO_2 27
3.2 Luminescencja ZrO_2:RE 27
3.3 Luminescencja ZrO_2:Tb 28
4. Aparatura oraz metodyka opracowania wyników 31
4.1 Metody charakteryzacji nanoproszków 32
4.1.1 XRD 32
4.1.2 SEM 33
4.1.3 TEM 33
4.1.4 XPS 34
4.1.5 Spektrofluorymetria 34
4.2 Metody opracowania danych 36
4.2.1 Identyfikacja fazowa 36
4.2.2 Sposób obliczania MCS metodą Scherrera 38
4.2.3 Sposób obliczania <R> i GSD 39
4.2.4 Sposób obliczania położenia na diagramie chromatyczności CIE 41

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA
5. Cel i zakres pracy 44
6. Metodyka otrzymywania nanoproszków ZrO_2 45
6.1 Użyte odczynniki 46
6.2 Sposób obliczania mas odczynników 46
6.3 Metoda kalcynacji – procedura 47
6.4 Metoda solwotermalna mikrofalowa – procedura 48
7. Najważniejsze wyniki 49
7.1 Porównanie metody hydrotermalnej mikrofalowej oraz kalcynacji – nanoproszki ZrO_2 50
7.2 Wygrzewanie czystego ZrO_2 – ewolucja strukturalna w materiale otrzymanym metodami kalcynacji oraz hydrotermalną mikrofalową 53
7.3 Dodatek itru – wpływ stężenia na strukturę ZrO_2 – materiał otrzymany metodami kalcynacji oraz hydrotermalną mikrofalową 59
7.4 Wygrzewanie ZrO_2:Y – ewolucja strukturalna proszków z różną zawartością itru 63

7.5 Solwotermalna mikrofalowa synteza ZrO_2 z dodatkiem terbu – wpływ stężenia na strukturę 72
7.5.1 Luminescencja 76
7.6 Wpływ czasu procesu hydrotermalnego mikrofalowego na właściwości otrzymanego ZrO_2:Tb 79
7.7 Proces solwotermalny mikrofalowy – krystalizacja materiału ZrO_2:Tb w obecności różnych rozpuszczalników 82
7.8 Wpływ pH na właściwości strukturalne materiału na bazie ZrO_2:Tb powstałego w procesie solwotermalnym mikrofalowym 86
7.9 Synteza solwotermalna mikrofalowa nanokrystalicznego ditlenku cyrkonu z dodatkiem terbu na różnym stopniu utlenienia 87
7.9.1 Wygrzewanie 93
7.9.2 Luminescencja 96
7.10 Stabilizacja ZrO_2 – dodatek typowych jonów stabilizujących fazy wysokotemperaturowe ditlenku cyrkonu 99
7.11 Tlenek itru – synteza prekursora i ewolucja strukturalna wywołana wygrzewaniem 102
7.12 Synteza Y_2O_3:Tb oraz ewolucja strukturalna materiału w funkcji temperatury wygrzewania 104
7.13 Dodatek itru – wpływ stężenia na strukturę ZrO_2:Tb otrzymanego w procesie solwotermalnym mikrofalowym 108
7.14 Dodatek itru – wpływ wygrzewania na strukturę ZrO_2:Tb otrzymanego w procesie solwotermalnym mikrofalowym 111
8. Podsumowanie 125
8.1 Wielkość ziarna ditlenku cyrkonu i jej modyfikacja; kontrola składu fazowego 125
8.2 Wpływ niektórych parametrów syntezy na właściwości nanoproszków ZrO_2 126
8.3 Luminescencja 127
8.4 Stężenie terbu 127
8.5 Wygrzewanie 127
8.6 Wpływ stabilizatora na luminescencję ZrO_2:Tb 128
8.7 Tlenek itru domieszkowany terbem 128
8.8 Wygrzewanie materiału ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem 129
8.9 Zależność od stężenia itru 129
9. Najważniejsze wnioski 130
10. Literatura 131
11. Spis rysunków 143
12. Spis tabel 148

Zastosowane oznaczenia i symbole:

XRD – X-ray Diffraction – dyfrakcja rentgenowska

TG – ThermoGravimetry - termograwimetria

XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy –spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim

PL – PhotoLuminescence – emisja fotoluminescencji

PLE – PhotoLuminescence Excitation – wzbudzenie fotoluminescencji

SEM – Scanning Electron Microscopy – skaningowa mikroskopia elektronowa

TEM – Transmission Electron Microscopy – transmisyjna mikroskopia elektronowa

CL – CathodoLuminescence – katodoluminescencja

MH – Microwave Hydrothermal – hydrotermalna mikrofalowa [metoda]

MCS – Mean Crystallite Size – średnia wielkość krystalitów

GSD – Grain Size Distribution – rozkład wielkości ziarna

<R> – typowa wielkość ziarna

σ – dyspersja wielkości ziarna

λ – długość fali

SSA – Specific Surface Area – powierzchnia właściwa

ϕ – średnica ziarna

FWHM – Full Width at Half Maximum – szerokość połówkowa

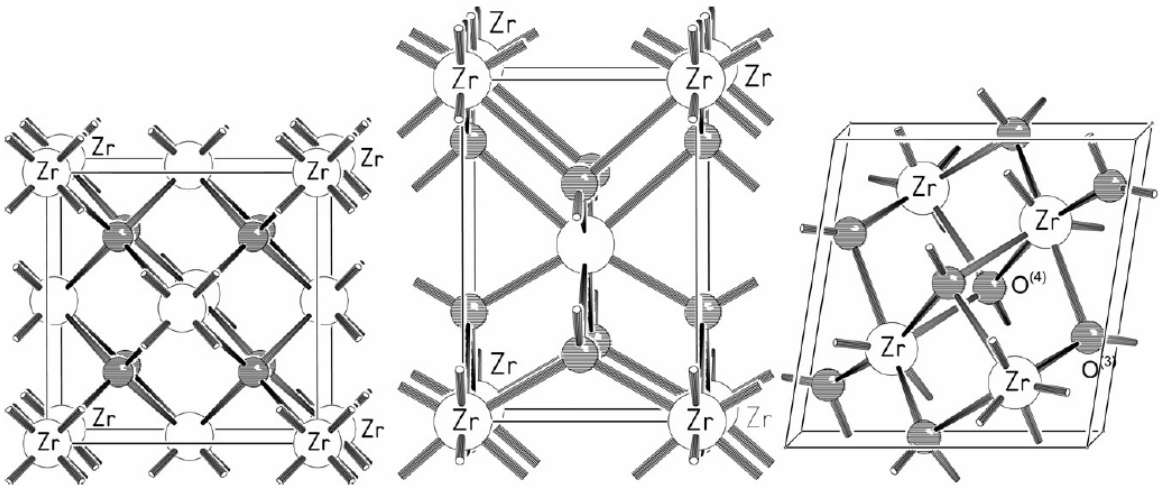
Część literaturowa

1. Zagadnienia dotyczące struktury ditlenku cyrkonu

W rozdziale poruszane są kwestie związane z polimorfizmem ZrO_2, wpływem wielkości ziarna na skład fazowy, stabilizacją jonem obcym oraz rolą defektów w zachowaniu strukturalnym materiału bazującego na ditlenku cyrkonu.

1.1 Struktura ditlenku cyrkonu

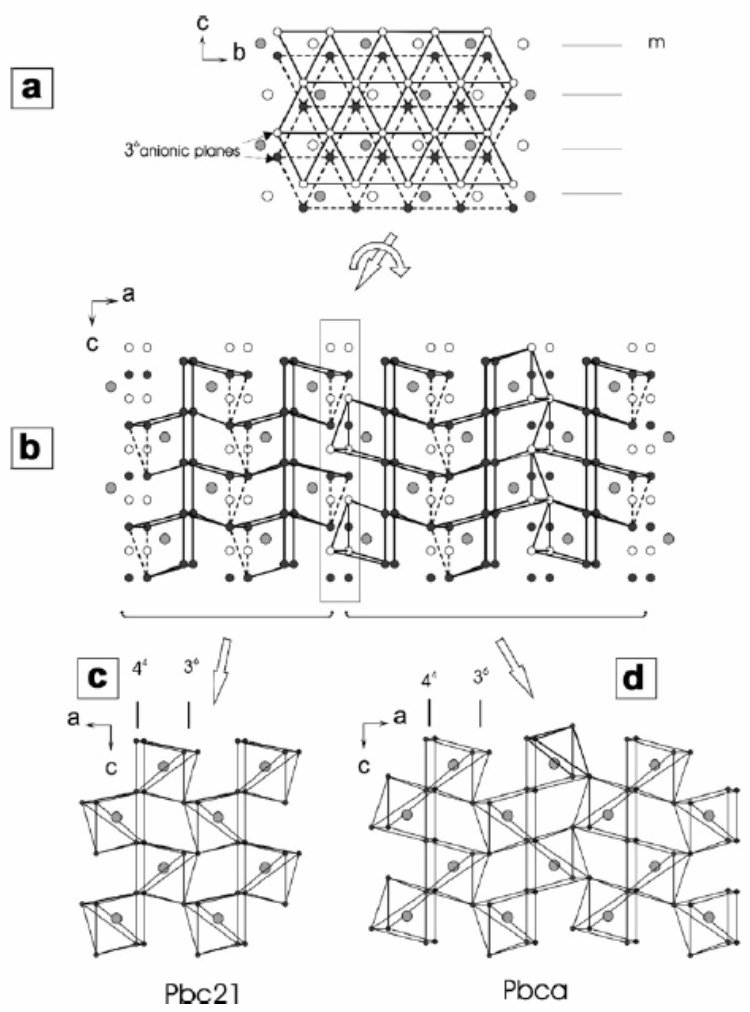
Relacje fazowe w ditlenku cyrkonu są dosyć skomplikowane. W warunkach standardowych ZrO_2 krystalizuje w układzie jednoskośnym (struktura baddeleitu, grupa przestrzenna O_{2h}^5: $P2_1/c$) [1]. Jony cyrkonu mają tutaj koordynację 7, natomiast jony tlenu mają koordynację zarówno 3 jak i 4 [2]. W temperaturze 1170°C następuje przejście fazowe do fazy tetragonalnej (grupa przestrzenna O_{4h}^{15}:$P4_2/nmc$), gdzie jony cyrkonu mają koordynację 8, a jony tlenu 4. Występują tutaj dwie różne odległości Zr-O, jest to zniekształcona struktura fluorytu [3].



A B C

Rys. 1 Najważniejsze struktury, w których krystalizuje ditlenek cyrkonu: A – regularna, B – tetragonalna, C – jednoskośna [9].

W temperaturze 2715°C następuje przejście fazowe do fazy regularnej (struktura fluorytu, grupa przestrzenna O_h^5: Fm3m), koordynacja jonów cyrkonu wynosi 8, a jonów tlenu 4 [4]. W podwyższonym ciśnieniu ditlenek cyrkonu krystalizuje w układzie rombowym: istniejąca powyżej 3GPa faza (grupa przestrzenna Pbca) oraz istniejąca powyżej 22GPa (struktura kotunitu, grupa przestrzenna Pnam)[5].

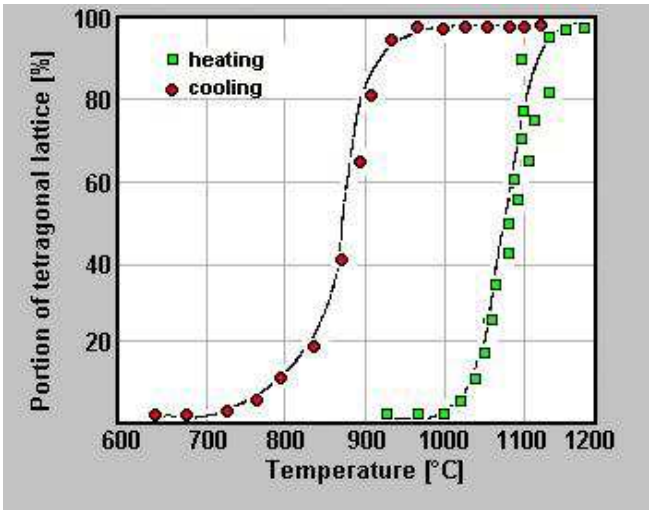


Rys. 2 Projekcje struktur rombowych ZrO_2. Grupa przestrzenna: A – Pbcm, B – $Pbc2_1$, C - Pbca [10].

Znana jest także odmiana rombowa krystalizująca w polikrystalicznym, stabilizowanym ZrO_2 (grupa przestrzenna $P2_12_12_1$ oraz $Pbc2_1$) [6].

Struktury wysokotemperaturowe nie są trwałe w temperaturze pokojowej, nie mogą być także uzyskane drogą nagłego ochłodzenia materiału o wysokiej temperaturze. Niektórzy autorzy postulują występowanie fazy tetragonalnej drugiego rodzaju o współczynniku *c/a*=1 [7, 8].

W ditlenku cyrkonu ma miejsce histereza przejść fazowych w funkcji temperatury [11]. Rys.3 przedstawia histerezę przejścia faza jednoskośna – faza tetragonalna ZrO_2 w funkcji temperatury.



Rys. 3 Histereza przejść fazowych (faza tetragonalna – faza jednoskośna) ditlenku cyrkonu w funkcji temperatury wygrzewania. Na rysunku przedstawiono cykl grzania i chłodzenia proszku [11].

Histereza transformacji fazowych w funkcji temperatury została opisana przez Ruh i in. [12], którzy badali zakres temperatury pełnego przejścia fazy tetragonalnej do jednoskośnej i na odwrót, w cyklach grzania i chłodzenia. Stwierdzono, że zakres temperatury od pojawienia się śladów fazy tetragonalnej do pełnej transformacji do fazy jednoskośnej, wynosił więcej niż 100°C i był podobny w cyklu odwrotnym, gdy następowała transformacja do fazy tetragonalnej.

Wyjaśnienie tego zjawiska podał Ubbelohde [13], wg tego autora histereza przejść fazowych powstaje ze względu na różnicę pomiędzy naprężeniami powstałymi przy:

a) wzroście ziaren jednoskośnych w materiale tetragonalnym
b) wzroście ziaren tetragonalnych w materiale jednoskośnym

Zjawisko to ma znaczenie podczas projektowania materiałów bazujących na stabilizowanym ditlenku cyrkonu.

1.2 Stabilizacja ditlenku cyrkonu

Już w latach 60. ubiegłego wieku zauważono, iż ditlenek cyrkonu może występować w odmianie tetragonalnej i regularnej w temperaturze pokojowej. Zjawisko to pojawia się w literaturze wielokrotnie, a jego teoria została rozszerzona na inne materiały tlenkowe.

Stabilizacja jest zjawiskiem występowania wysokotemperaturowej odmiany krystalicznej związku chemicznego w temperaturze dużo niższej od temperatury przejścia fazowego do tej odmiany.

1.2.1 Wpływ wielkości krystalitów

Filipovich [14] zauważył w 1965 roku, że wysokotemperaturowy polimorf danej krystalicznej substancji może być stabilny lub metastabilny w temperaturze dużo niższej od temperatury przejścia, jeżeli zostanie przekroczona pewna krytyczna średnica ziarna substancji. Zjawisko to miałoby nastąpić tylko wtedy, gdy odmiana wysokotemperaturowa ma mniejszą powierzchniową energię swobodną w stosunku do odmiany niskotemperaturowej.

Holmes i in. [15] dowiedli, że powierzchniowa energia swobodna fazy tetragonalnej ZrO_2 jest mniejsza niż fazy jednoskośnej ZrO_2, zatem po przekroczeniu pewnej średnicy ziarna jest możliwe istnienie fazy tetragonalnej w temperaturze pokojowej.

Garvie udowodnił w sposób zadowalający wpływ średnicy ziarna na istnienie fazy wysokotemperaturowej ditlenku cyrkonu w temperaturze pokojowej [16]. Podaje on wartość 30nm jako krytyczną średnicę, powyżej której faza tetragonalna ZrO_2 nie może istnieć w temperaturze pokojowej [17]. Wszystkie powyższe rozważania dotyczyły czystego ditlenku cyrkonu.

Rong postuluje oprócz średnicy ziarna, także metodę syntezy materiału jako czynnik mający wpływ na stabilizację [18]. Wyróżnia on warunek konieczny i warunek wystarczający stabilizacji fazy wysokotemperaturowej. Warunkiem koniecznym jest powstanie wysokotemperaturowej fazy podczas syntezy materiału. Warunkiem wystarczającym jest konieczność pozostania ziaren materiału poniżej średnicy krytycznej. Warunek konieczny wynika z faktu, że synteza nanomateriałów zazwyczaj odbywa się w warunkach dalekich od równowagowych, umożliwiających powstanie fazy wysokotemperaturowej. W tym przypadku głównie parametry syntezy mają wpływ na strukturę i zachowanie transformacyjne materiału.

Właściwości te wykorzystuje wielu autorów podczas produkcji materiałów bazujących na ZrO_2. Shukla i in. [19] wyprodukowali czysty ZrO_2 i udowodnili, że zmieniając parametry reakcji można uzyskać ditlenek cyrkonu tetragonalny o średnicach ziarna znacznie różniących się od siebie. Autorzy użyli polimeru HPC jako stabilizatora

sterycznego oraz zmieniali stosunek molowy wody i źródła jonów cyrkonylowych w mieszaninie reakcyjnej. Uzyskany materiał uzyskany bez obecności HPC wykazywał średnicę ziarna w granicach 200-300nm, a w obecności polimeru 15-20nm. We wszystkich preparatach zawartość fazy tetragonalnej ditlenku cyrkonu wynosiła 100%. Według autorów istnienie ziaren fazy tetragonalnej ZrO_2 o średnicy powyżej 100nm można motywować minimalizacją energii powierzchniowej w materiale.

Doniesienia dotyczące tetragonalnego ditlenku cyrkonu o średnicy powyżej 200nm znane są od dawna. Mitsuhashi i in. [20] użyli tego faktu przeciwko teorii rozmiaru krytycznego ziarna w stabilizacji tlenków. Garvie [17] wytłumaczył ten fenomen na modelu naprężeń hydrostatycznych i niehydrostatycznych na granicach ziaren materiału polikrystalicznego. Gdy posiadające sąsiadów krystality fazy tetragonalnej transformują do fazy jednoskośnej, ulegają potężnym naprężeniom na granicy ziaren. Naprężenia te zwiększają wartość średnicy krytycznej w danej temperaturze, przeto przejście fazowe nie następuje.

Zmianę wartości średnicy krytycznej ziarna postulują również Shukla i Seal [21], a za czynniki odpowiedzialne za to zjawisko uznają wpływ udziału powierzchni ziarna granicy międzyziarnowej oraz energii naprężeń w materiale. Autorzy podają równanie, dzięki któremu jesteśmy w stanie obliczyć krytyczny rozmiar ziarna D_C fazy tetragonalnej ZrO_2:

$$D_C = \frac{-6(\sigma_t - \sigma_m)}{q(1 - T/T_b)} \qquad (1)$$

gdzie:

σ_t i σ_m – powierzchniowe energie swobodne fazy t-ZrO_2 i m-ZrO_2 [J/m^2]

q – ciepło przejścia fazowego m→t [J/m^3]

T i T_b – temperatury przejścia fazowego m→t-ZrO_2 dla kryształów manometrycznych (T) i materiału grubego (T_b) [K]

Wyznaczają także wartość krytycznej średnicy ziarna na 10nm. Wytłumaczony został także fakt krystalizacji ziaren o kształcie kulistym, gdy średnica ZrO_2<10nm, poprzez dominację wpływu energii powierzchniowej nad energią objętościową. Energia powierzchniowa dąży do minimalizacji poprzez regulację kształtem ziarna. Powyższe rozważania dotyczą pojedynczego, izolowanego ziarna pozbawionego naprężeń. Natomiast zazwyczaj podczas syntezy ditlenek cyrkonu występuje w postaci aglomeratów krystalitów. W takim przypadku obliczona wartość średnicy krytycznej wynosiła 33nm,

co jest zgodne z obliczeniami Garviego [16] także pracującego z materiałem polikrystalicznym. Eksperymentalna wartość uzyskana przez Shuklę wynosiła 40nm [22], co nie jest w dobrej zgodności z obliczeniami teoretycznymi. Do równania wprowadzono zatem człon odpowiadający za naprężenia w materiale:

$$D_C = \frac{-6(\sigma_t - \sigma_m)}{q(1 - T/T_b) + \Delta\varepsilon_{m\to t}} \qquad (2)$$

gdzie:

oznaczenia jak dla równania (1)

$\Delta\epsilon_{m\to t}$ – różnica energii naprężeń hydrostatycznych pomiędzy fazami t-ZrO_2 i m-ZrO_2

Polikrystaliczny tetragonalny ditlenek cyrkonu podczas transformacji do fazy jednoskośnej ulega działaniom naprężeń związanych ze zwiększeniem objętości – faza jednoskośna ma ok. 5% większą objętość od fazy tetragonalnej. Uzyskano wartość krytycznej średnicy 41nm o dobrej zgodności eksperymentalnymi danymi. Reasumując, wyróżniono trzy główne zakresy średnicy ziarna ZrO_2, ze względu na przeważający wpływ jednego z oddziaływań:

<10nm – największy udział energii powierzchniowej

10-33nm – największy udział granic międzyziarnowych

>33nm – największy udział naprężenia hydrostatycznego.

Zjawiska związane z przejściami fazowymi w ditlenku cyrkonu nie dotyczą tylko faz jednoskośnej i tetragonalnej. Przy zastosowaniu odpowiedniej techniki syntezy , możliwe jest także uzyskanie czystej fazy regularnej ZrO_2. Roy i in. [23] uzyskali czysty regularny ZrO_2 w temperaturze pokojowej prowadząc syntezę w obecności poliakrylamidu i kalcynując prekursor. Faza regularna była stabilna, gdy temperatura wygrzewania nie przekroczyła 800°C (śrenica ziarna <10nm). Po wygrzaniu w temperaturze 900°C średnica ziarna wynosiła ok. 15nm, a dominującą fazą w preparacie była faza tetragonalna. Natomiast po wygrzewaniu w 1000°C średnica ziarna wynosiła już ok. 40nm, a preparat zawierał czystą fazę jednoskośną. Powyższy przykład ilustruje przekroczenie dwóch średnic krytycznych: dla przejścia faza regularna -> faza tetragonalna oraz dla przejścia faza tetragonalna -> faza jednoskośna. Poszczególne

temperatury krytyczne różnią się znacząco od siebie ze względu na różnice w objętościach i w ilości elementów symetrii poszczególnych faz.

1.2.2 Stabilizacja jonem obcym

Stabilizacja fazy wysokotemperaturowej ZrO_2 może być inicjowana także dodatkiem jonu obcego, co zostało opisane w pierwszej kolejności dla dodatku itru w kontekście właściwości mechanicznych materiału [24]. Domieszkowanie ditlenku cyrkonu takimi jonami jak Mg^{2+} [9], Ca^{2+} [25] oraz Y^{3+} [26] jest zazwyczaj używaną, łatwą metodą kontroli składu fazowego materiału. Najszerzej stosowanym stabilizatorem ZrO_2 jest itr, ale domieszka każdego pierwiastka przejściowego lub cerowca wpływa na jego skład fazowy, pozwalając na kontrolę struktury materiału. Znane są także doniesienia o domieszkowaniu ZrO_2 następującymi pierwiastkami w funkcji stabilizatora: skand [27], lantan [28], cerowce [29], pierwiastki przejściowe [30].

1.2.3 Rola wakancji tlenowych w strukturze ZrO_2

Domieszkowanie ditlenku cyrkonu pozwala na stabilizację fazy wysokotemperaturowej w temperaturze pokojowej. Obcy jon zastępuje jon cyrkonu w sieci krystalicznej ZrO_2. Jednak, gdy substytucja dotyczy jonu obcego o ładunku innym niż ładunek jonu Zr^{4+}, powstaje różnica ładunku elektrycznego. Zazwyczaj jako stabilizator stosuje się jony dwu- lub trójdodatnie. Różnica w ładunku pomiędzy jonami Zr^{4+} a jonami domieszki kompensowany jest w sieci ditlenku cyrkonu poprzez powstawanie wakancji tlenowych [31]. Można zatem kontrolować stężenie wakancji tlenowych w ZrO_2, poprzez wprowadzenie jonów o niższym ładunku niż jony cyrkonu.

Obliczenia teoretyczne wykazały, że wprowadzenie wakancji tlenowej do struktury jednoskośnego ditlenku cyrkonu, powoduje niewielką relaksację sieci krystalicznej. Gdy w rozważanym modelu wakancja tlenowa była naładowana, efekt relaksacji był większy [9]. Wyniki obliczeń wskazały także, że jon cyrkonu sąsiadujący z wakancją tlenową ulega częściowej redukcji. Poprzez analogię z zaobserwowanymi w MgO wakancjami anionowymi (centrami barwnymi), wakancjom tlenowym w ZrO_2 także przypisano symbole F – dla defektów bez ładunku oraz F^+, F^{2+} - dla naładowanych [32].

Cong i in. [33] wyjaśnili znaczenie wakancji tlenowych w ditlenku cyrkonu, badając jego właściwości fotoluminescencyjne. Jest to uzupełniający model dla

termodynamicznego modelu zaprezentowanego przez Garviego [16], rozszerzający pojęcie krytycznej średnicy ziarna o wyjaśnienie molekularne. Model ten zakłada, że defekty punktowe mają wpływ na stabilizację wysokotemperaturowych faz ditlenku cyrkonu. Faza tetragonalna ZrO_2 może istnieć w temperaturze pokojowej, gdy przekroczona gdy przekroczona zostanie krytyczna średnica ziarna. Owa granica rozmiaru znajduje się w obszarze nanometrowym. Nanometryczny ZrO_2 ma nadmiar wakancji tlenowych w swojej strukturze, w stosunku do materiału grubego. W materiale nanokrystalicznym nawet więcej niż 50% atomów może znajdować się na powierzchni. Ze względu na zniekształcenie sieci krystalicznej wiele wiązań metal-tlen staje się osłabionych, co skutkuje eliminacją wielu jonów tlenu z sieci krystalicznej ditlenku cyrkonu. Powstaje duża ilość wakancji tlenowych, które są w nadmiarze w stosunku do materiału grubego. Dzięki istnieniu nadmiarowych wakancji tlenowych nanometryczny tetragonalny ZrO_2 może istnieć w temperaturze pokojowej. Analogicznie, powstanie fazy tetragonalnej w grubokrystalicznym materiale, poddanym działaniu podwyższonej temperatury, wiąże się ze zwiększeniem stężenia wakancji tlenowych w strukturze krystalicznej ditlenku cyrkonu, spowodowanym zwiększoną szybkością procesów dyfuzyjnych. Podobnie ditlenek cyrkonu poddany działaniu podciśnienia lub atmosfery redukującej zawiera mniej wakancji tlenowych, co może doprowadzić do przejścia fazowego. Jest to niekorzystne zjawisko szczególnie w materiałach o koniecznych dobrych właściwościach mechanicznych. Przejście faza tetragonalna – faza jednoskośna ZrO_2 wiąże się ze zwiększeniem objętości i może doprowadzić do np. popękania okładziny pieca lub tygla, wykruszenie powłoki termotrwałej itp.

Kountouros i Petzow [34] dowiedli, że istnieje zarówno krytyczne maksimum jak i krytyczne minimum ilości wakancji, niezbędne do istnienia danej fazy ZrO_2. Każda z faz ditlenku cyrkonu posiada swój zakres stężeń wakancji tlenowych, w którym istnieje. Gdy zostanie on przekroczony, następuje przejście fazowe. Eksperyment prowadzono na ZrO_2:Y (generowanie wakancji tlenowych), który następnie współdomieszkowano Nb_2O_5 (jony Nb^{5+}, anihilacja wakancji tlenowych).

Mechanizm stabilizacji bazujący na wakacjach tlenowych poddawano weryfikacji poprzez modelowe obliczenia. Fabris i in. [31] dokonali obliczeń teoretycznych potwierdzających słuszność modelu. Wg autorów nie ma znaczenia, czy jon obcy był wprowadzony do sieci ZrO_2, czy też nie. Obliczenia na modelu klastrowym wykazały, że lokalnie zniekształcenia sieci krystalicznej, które skutkują stabilizacją fazy tetragonalnej, są skupione wokół wakancji tlenowej, nie kationu. Model wykazał także, że

wokół wakancji tlenowej następuje znaczna relaksacja sieci krystalicznej, a wzdłuż płaszczyzny (111) następuje grupowanie się wakancji. Stosunek ilościowy jonów itru do powstałych wakancji tlenowych wynosi 2:1 i wakancje są związane z parami jonów itru. Jony itru są najbliższymi sąsiadami wakancji tlenowych. Podobne obliczenia wykonał Li i in. [35] i wykazał, że jon Y^{3+} w sieci ZrO_2 jest ośmiokrotnie skoordynowany, niezależnie od otaczającej struktury ditlenku cyrkonu.

Jak wykazali Nakajima i in. [36] wakancje tlenowe w ZrO_2 daje się ująć w ramy ilościowe używając spektrofotometrii. Autorzy ci znaleźli zależność pomiędzy intensywnością linii 241nm na widmie PLE, a ilością wakancji tlenowych związanych z wprowadzeniem itru do ZrO_2. Zależność ta została określona jako liniowa. Dla potwierdzenia założenia pomiarów optycznych dokonano także na ZrO_2 domieszkowanym Ce^{4+}, który nie wprowadza różnicy w ładunkach kationów i nie generuje wakancji tlenowych. Pasmo 241nm nie zostało stwierdzone, potwierdzając słuszność koncepcji.

Wakancje tlenowe są także odpowiedzialne za przewodnictwo jonowe ZrO_2. Herzog i in. [37] badali ditlenek cyrkonu domieszkowany itrem i znaleźli, że przewodnictwo jonowe wiąże się z dyfuzją jonów tlenu poprzez wakancje tlenowe. Proces ten nabiera szybkości w podwyższonej temperaturze. Wtedy wakancje tlenowe nie grupują się i zwiększa się ich ruchliwość. Po obniżeniu temperatury wakancje tlenowe są wyłapywane przez jony domieszki i tracą swoją mobilność.

1.3 Degradacja ZrO_2

Guo [38] donosi, że wakancje tlenowe mogą się przyczyniać do degradacji ZrO_2. Autor opisuje, że wakancja tlenowa może reagować z cząsteczką wody z utworzeniem defektów protonowych wg równania:

$$H_2O + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^{\times} \rightarrow 2(OH)_O^{\cdot} \qquad (3)$$

Reakcja ta ma zachodzić w umiarkowanych temperaturach (do 400°C). Mechanizm degradacji składa się z następujących etapów:

I adsorpcja cząsteczki H_2O na powierzchni ZrO_2

II reakcja H_2O z O^{2-} na powierzchni z utworzeniem HO^-

III dyfuzja HO^- do wnętrza ziarna

IV wypełnienie wakancji tlenowej grupą HO^- i utworzenie defektów protonowych

V przejście fazowe z fazy tetragonalnej do fazy jednoskośnej ze względu na przekroczenie krytycznego minimum stężenia wakancji tlenowych. Przejście fazowe wiąże się ze zmianą objętości, co może skutkować znacznym pogorszeniem własności mechanicznych elementów na bazie ceramiki ZrO_2.

1.4 Krystalizacja i wzrost ziarna ZrO_2

Wzrost ziarna ZrO_2 zdaje się najsilniej zależeć od metody syntezy materiału. Istnieją natomiast modele wzrostu, przedstawione przez różnych autorów, które zdają się być uniwersalne lub wspólne dla pewnych grup metod syntezy.

1.4.1 Wygrzewanie

Lee [26] donosi, że wzrost termiczny domieszkowanego ZrO_2 silnie zależy od jego składu chemicznego i jest związany ze składem fazowym. Wzrost regularnych ziaren ZrO_2 stabilizowanych Y^{3+} jest od 30 do 250 razy szybszy niż ziaren tetragonalnych stabilizowanych tymże jonem.

Allemann i in. [39] wiążą wzrost ziarna ZrO_2 ze stopniem segregacji domieszki. Im silniej domieszka segreguje na powierzchni ziarna, tym wzrost ziarna zachodzi szybciej. Szybkość termicznego wzrostu ziarna zależny jest składu fazowego i dla tetragonalnego ZrO_2 i regularnego ZrO_2 jest różna. W materiale polifazowym wzrost ziarna ZrO_2 silnie zależy od drugiej fazy i zależność ta jest inna niż w przypadku domieszkowanego ZrO_2. Fazy, które nie są rozpuszczalne w ZrO_2 spowalniają wzrost ziarna poprzez formację granicy międzyziarnowej o innych właściwościach niż granica pomiędzy ziarnami tej samej fazy. Różne domieszki wpływają w odmienny sposób na szybkość wzrostu ziaren ZrO_2. Duże jony o niskim ładunku najefektywniej spowalniają wzrost ziarna.

2. Synteza materiałów bazujących na ditlenku cyrkonu

W rozdziale przedstawiono różne zagadnienia związane z syntezą ZrO_2.

2.1 Metoda kalcynacji

Kalcynacja jest najszerzej stosowaną metodą syntezy ditlenku cyrkonu. Łatwość prowadzenia procesu sprawia, że kalcynacja jest często stosowana jako metoda odniesienia. Najważniejsze parametry procesu tj. temperaturę, czas oraz atmosferę gazową można określić poprzez szereg analiz termograwimetrycznych.

Zhang i in. [40] znalazł zależność wielkości ziarna ZrO_2 od czasu kalcynacji w temperaturze 1300ºC. Po godzinie wygrzewania ziarno materiału osiągnęło wielkość 31 nm. Obliczono stabilność fazy tetragonalnej oraz jednoskośnej ZrO_2 rozpatrując energię swobodną Gibbsa. Znaleziono właściwości materiału w zależności od pH procesu strącania [41] oraz możliwość uzyskania różnych faz ZrO_2 w zależności od sposobu przygotowania prekursora [42] [43]. W zależności od sposobu przygotowania prekursora, możliwe jest uzyskanie nanokrystalicznego ditlenku cyrkonu już w temperaturze 350ºC [44]. Struktury prekursorów były także badane w materiale stabilizowanym itrem [45-46].

2.2 Metoda hydrotermalna

Pierwsza publikacja dotycząca syntezy hydrotermalnej kryształów kwarcu została opublikowana w roku 1845 przez Schafthaula [47]. Następnie wielu badaczy podjęło próby uzyskania minerałów występujących naturalnie w laboratoryjnych warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury.

Pierwszym badaczem, który uzyskał ditlenek cyrkonu drogą hydrotermalną był Kuznetsov [48]. Użył on roztworów NaF, KF oraz NH_4F oraz temperatur procesu w zakresie 520-690°C. Uzyskane kryształy o strukturze baddeleitu miały rozmiary 2,5×2,5×0,5 mm. Autor wskazał parametry procesu hydrotermalnego, które wpływały na wielkość uzyskanych kryształów i ich kształt.

Następujące zalety doprowadziły do rozpowszechnienia metody hydrotermalnej w produkcji materiałów [49]:

a) wysoka jakość produktów
b) wysoka czystość produktów
c) duża szybkość reakcji
d) mała dyspersja wielkości ziarna
e) kontrola nad kształtem ziarna

f) synteza bez zanieczyszczenia środowiska
g) oszczędność energii
h) niska temperatura procesu
i) użycie całej objętości reaktora
j) możliwość otrzymania nowych produktów
k) kontrola nad nukleacją

Do wad metody hydrotermalnej należy zaliczyć [49]:
a) wysoki stopień skomplikowania używanej aparatury
b) wysokie koszty reaktorów
c) nieporęczne czynności konieczne do przeprowadzenia procesu
d) niemożliwość bezpośredniej obserwacji procesu
e) problemy związane z rozpuszczalnością reagentów
f) trudności związane z fizykochemią powierzchni reagentów

Rozwój techniki mikrofalowej doprowadził do możliwości zastosowania mikrofal przy dostarczaniu ciepła w procesie solwotermalnym. Połączenie właściwości rozpuszczalnika w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury z właściwościami ogrzewania mikrofalowego doprowadziło do powstania nowej klasy materiałów.

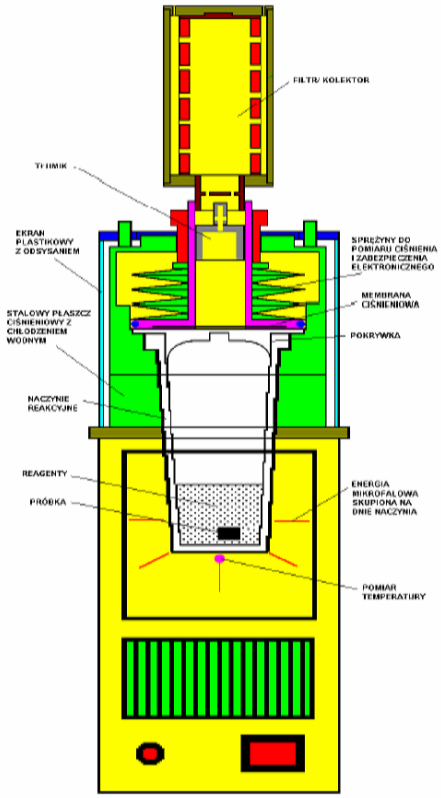
Można sformułować na podstawie [50] następujące cechy metody solwotermalnej mikrofalowej:

a) krótki czas syntezy nanoproszków, nie limitowany inercją cieplną reaktora [51] – wytłumaczony jako lokalne podgrzewanie mieszaniny reakcyjnej wystawionej na działanie promieniowania mikrofalowego [52, 53]

b) brak kontaktu mieszaniny reakcyjnej z elementem grzejnym – woda w warunkach podkrytycznych staje się medium wysoce korozyjnym, użycie mikrofal pozwala na syntezę nanoproszków w warunkach wysokiej czystości

Właściwości te umożliwiły produkcję w bardzo krótkim czasie wielu kryształów materiałów półprzewodnikowych, metali oraz kompozytów o dużej czystości. Przykład reaktora do syntez solwotermalnych z ogrzewaniem mikrofalowym mieszaniny reakcyjnej pokazano na Rys. 4. Teflonowy pojemnik zawierający mieszaninę reakcyjną umieszczany jest w stalowym płaszczu oraz zamykany. Dolna część pojemnika jest przemiatana mikrofalami, reakcja jest prowadzona okresowo. Zastosowany wkład teflonowy

zapobiega zanieczyszczeniu mieszaniny reakcyjnej w warunkach podkrytycznych, ale też stawia ograniczenie temperaturowe dla prowadzonych procesów.



Rys. 4 Schemat reaktora do syntez solwotermalnych mikrofalowych, konstrukcja firmy Ertec [54].

Doniesienia o syntezie hydrotermalnej mikrofalowej ditlenku cyrkonu nie są znane od dawna. Aktualnie aktywnie na ten temat publikują m.in. Leonelli [55-59], Łojkowski [60-62] i inni.

Materiały wyprodukowane tą metodą znajdują zastosowanie m.in. w optoelektronice. W tym kontekście wykorzystanie metody hydrotermalnej mikrofalowej do syntezy materiałów bazujących na ZrO_2, ZnO oraz ZrO_2:Pr dyskutowane jest w [55]. Autorzy ukazują dzięki przykładom możliwość kontroli nad rozmiarem ziarna materiału tlenkowego oraz precyzyjnego wyznaczania czasu procesu. Wzrost ciśnienia procesu prowadzi do uzyskania proszków z mniejszą ilością grup hydroksylowych w porównaniu z metodami niskociśnieniowymi lub niskotemperaturowymi. Kontrola średnicy ziarna staje się kluczową zaletą procesu syntezy materiałów optoelektronicznych z uwagi na fakt, iż gdy średnica nanocząstki jest mniejsza niż długość fizycznej interakcji odpowiedzialnej za luminescencję, nowe zjawiska są obserwowane. Przykładem może

być szereg nanocząstek półprzewodnikowych, gdzie przesunięcie emisji luminescencji w kierunku niebieskim obserwuje się, gdy rozmiar kryształu półprzewodnika jest porównywalny z rozmiarem ekscytonu [63-65]. W nanoproszkach tlenkowych wielkość ziarna ma wpływ na czas relaksacji centrów luminescencyjnych, ze względu na ich interakcję z powierzchnią [66]. Na przykład właściwości ZrO_2:Pr otrzymywanego metodą hydrotermalną mikrofalową wskazują na istnienie innych centrów luminescencji w nanokrystalicznym proszku niż w materiale grubym. Jony Pr^{3+}, które nie są stabilne w materiale grubokrystalicznym, w nanoproszkach obsadzają powierzchnię ziarna mając kluczowy wpływ na jego właściwości luminescencyjne [55].

Zagadnienia związane z ciśnieniem procesu hydrotermalnego mikrofalowego podczas syntezy nanokrystalicznego ZrO_2 i ZrO_2:Pr poruszane są w [59 i 51]. Materiał na bazie ZrO_2 domieszkowany w zakresie 1-10%mol. prazeodymem otrzymano w ciśnieniach od 4,8 do 8,0 MPa w obecności wody. Średnice ziarna otrzymanego materiału zawierały się w przedziale 5-50nm. Ze wzrostem ciśnienia nastąpił wzrost ziarna oraz spadek udziału fazy jednoskośnej [59].

Wpływ ciśnienia badano także w szerszym zakresie [51]. Ciśnienia od 2 do 8 MPa zastosowano do syntezy hydrotermalnej mikrofalowej ZrO_2 domieszkowanego 1%mol. prazeodymu. Odpowiada to zakresowi temperatur procesu od 215 do 305°C. Jakość otrzymanego materiału badano pod kątem zawartości nieprzereagowanych wodorotlenków, gęstości, powierzchni właściwej oraz wielkości ziarna. Wraz ze wzrostem ciśnienia procesu hydrotermalnego mikrofalowego maleje ubytek masy otrzymanego materiału badany przez wygrzewanie w zakresie temperatur 200-700°C. Za produkty najlepszej jakości pod tym względem uznano te otrzymane pod ciśnieniem wyższym niż 5 MPa, gdy spadek masy jest mniejszy niż 2,4%. Otrzymane wartości korelują z gęstościami otrzymanych materiałów. Już pod ciśnieniem 5 MPa otrzymano proszek o gęstości 95% gęstości materiału grubego, bez znaczących zmian wraz z dalszym wzrostem ciśnienia procesu. Zawartość fazy jednoskośnej ZrO_2 wahała się od 8 do 23% obj. Średnice ziarna rozpatrywano osobno dla faz tetragonalnej i jednoskośnej. Dla fazy t-ZrO_2 wielkość ziarna była w granicach 13-14nm, a dla fazy m-ZrO_2 w granicach 16-24nm, zależnie od ciśnienia procesu. Dowiedziono, że mechanizm wzrostu fazy jednoskośnej ZrO_2 jest inny niż fazy tetragonalnej i zależy od ciśnienia procesu. Obliczono również rozkład wielkości ziarna (GSD), który był różny dla obu rozpatrywanych faz ditlenku cyrkonu.

Koncepcja obliczania rozkładu średnic krystalitów materiału z użyciem profilu linii dyfrakcyjnych opisano od podstaw w [67]. Praca ta dotyczy nanometrologii, a doświadczenia obrazujące założenia koncepcji przeprowadzono m.in. na ZrO_2 [60]. Dokonano także porównania metody GSD z metodą bezpośredniej analizy rozkładu wielkości ziarna (TEM). Metoda Scherrera opiera się na założeniu, że kryształy w materiale mają skończone rozmiary [68], a cała ich populacja jednakowe średnice. Przy takich założeniach metoda ta doskonale odzwierciedla wielkość krystalitów w materiale. Natomiast przypadki takie rzadko występują w praktyce badawczej. Do wyboru pozostaje szereg alternatywnych metod określania wielkości ziarna, które wraz z metodą Scherrera zostały porównane na przykładzie ZrO_2:Pr [62]. Materiał został poddany analizie metodą Scherrera, metodą GSD, metodą wykorzystującą pomiary gęstości i powierzchni właściwej oraz metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Porównanie wszystkich metod pokazano w Tabeli 1.

	Scherrer	XRD-GSD	BET	TEM
Average grain size	+	+	+	+
Dispersion of sizes (GSD)		+		+
Error bar for average grain size		+		
Error bar for dispersion of sizes		+		
Crystalline phase resolution	+	+		
Grain shape resolution				+
Simplicity of the method	****	***	**	*

Tabela 1 Porównanie czterech metod charakteryzacji materiałów o rozmiarach nanometrycznych [62].

Metoda hydrotermalna mikrofalowa była porównywana z procesem hydrotermalnym, gdzie ciepło do mieszaniny reakcyjnej dostarczano poprzez grzewczy element oporowy [69]. Wykazano różnice strukturalne i spektroskopowe powstałych nanoproszków w kontekście zastosowania materiału jako element aktywny w czujniku ciśnienia parcjalnego tlenu. Znaleziono, że zmiany we właściwościach luminescencyjnych zależą od struktury, składu fazowego i stopnia krystaliczności proszków ZrO_2. Średnice ziarna

proszków otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową były ponad dwukrotnie większe od średnic ziarna otrzymanych klasyczną metodą hydrotermalną i wynosiły ok. 50nm. Stwierdzono także powtarzalność właściwości luminescencyjnych nanoproszków w cyklach grzania do 310°C i chłodzenia do temperatury pokojowej pod przepływem mieszaniny tlenu z azotem, w granicach 6%.

Nanokrystaliczny materiał ZrO_2 stabilizowany itrem otrzymany metodą hydrotermalną mikrofalową był porównany z monokryształem ZrO_2:Y w świetle pomiarów luminescencyjnych [70]. Zaobserwowano szerokie pasmo emisji w zakresie od 1,5 do 3,5 eV (1241 – 413 nm), w nanoproszkach szersze niż w monokrysztale. Poszerzenie to wytłumaczono dodatkową emisją luminescencji z nieuporządkowanych kompleksów Zr-O w nanomateriale. Mnogość rodzajów tych kompleksów obserwowana na widmach luminescencji spowodowana jest ich różnym położeniem względem defektów wewnętrznych. Wąskie linie emisji przy 2,10 – 2,25 eV (620 nm) tłumaczone są przejściami elektronowymi w defektach wewnętrznych. Centra rekombinacyjnej emisji są takie same dla monokryształu i dla nanoproszku ZrO_2.

Istotnym zagadnieniem w technologii proszkowej ditlenku cyrkonu są powierzchniowe grupy hydroksylowe, stanowiące o części właściwości materiału. Przeprowadzono eksperyment z użyciem D_2O, którym była zastąpiona połowa wody użytej w syntezie [71]. Proszek otrzymano metodą hydrotermalną mikrofalową i przeprowadzono analizę FTIR w funkcji temperatury wygrzewania. Użyto D_2O w celu uniknięcia nakładania się pasm absorpcji wody zaadsorbowanej z powietrza i grup –OH powierzchniowych. Wykorzystano nanoproszki ditlenku cyrkonu wygrzane w zakresie temperatur 400-800°C, ze średnimi rozmiarami krystalitów w granicach 11-29nm. W funkcji temperatury wygrzewania intensywność pasm IR odpowiadających za grupy –OD powierzchniowe zmalała w zakresie temperatur 200-600°C, a następnie nieoczekiwanie wzrosła w proszku wygrzanym w temperaturze 800°C. Stwierdzono, że w zakresie temperatur 600-800°C nastąpiło przejście fazowe z ZrO_2 tetragonalnej do ZrO_2 jednoskośnej formy, co było powodem wzbogacenia powierzchni w grupy –OD. Proszek ZrO_2 wygrzany nawet w tak wysokiej temperaturze jak 800°C posiada dużą ilość związanych i uporządkowanych powierzchniowych grup –OH, które są prawdopodobnie sterycznie wystawione na działanie cząsteczek rozpuszczalnika.

Właściwości luminescencyjne ZrO_2 są zależne od wielkości ziarna materiału jak i jego struktury krystalograficznej. Domieszka cerowca pozwala na analizę lokalnej struktury materiału na podstawie widm luminescencji. Wpływ właściwości matrycy ZrO_2 na

luminescencję materiału badano na przykładzie ZrO_2:Pr [72]. Na podstawie widm emisji luminescencji dowiedziono, że prazeodym znajduje się głównie na stopniu utlenienia +3. Określono wpływ stężenia prazeodymu w zakresie 0,05 – 2%mol. na strukturę ZrO_2 oraz wpływ wygrzewania materiału w temperaturach z zakresu 500 - 800°C. W badanym zakresie stężeń Pr materiał głównie zawierał fazy t-ZrO_2 i m-ZrO_2. Ze wzrostem stężenia udział fazy m-ZrO_2 malał, a wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania udział fazy m-ZrO_2 rósł. Zaobserwowano emisję luminescencji aktywowaną jonem Pr^{3+} głownie w obszarze czerwonym. Stwierdzono, że utlenianie jonów Pr^{3+} do Pr^{4+} nie zachodzi w dużym stopniu, nawet w temperaturze 800°C, co uznano za cechę charakterystyczną metody hydrotermalnej mikrofalowej [73]. Podobne podejście do właściwości luminescencyjnych zależnych od rozmiaru ziarna przedstawiono w [74]. Badano wpływ temperatury wygrzewania na czasy zaniku luminescencji w ZrO_2 i ZrO_2:Pr otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową. Zanik fotoluminescencji w ZrO_2 następuje dwuetapowo: najpierw następuje etap szybkiego zaniku (kilka ns), następnie ma miejsce etap powolnego wygaszania (dziesiątki-setki μs). Stwierdzono niską intensywność emisji luminescencji w czystym ZrO_2 o małych ziarnach (ok. 11nm), co wyjaśniono na bazie dużego udziału powierzchniowych stanów energetycznych, wzbudzane elektrony mają wyższe prawdopodobieństwo na rekombinację bezpromienistą. W nanoproszkach domieszkowanych prazeodymem zaobserwowano zależność stężeniową intensywności luminescencji. Przy wyższym udziale Pr intensywność była niższa. Taka redukcja intensywności emisji luminescencji może być spowodowana przez relaksację krzyżową [75]. Wprowadzenie jonów Pr^{3+} do ZrO_2 wymaga kompensacji różnicy ładunków kationów, a łatwiejszą kompensację można osiągnąć na powierzchni ziarna. Stany wzbudzone elektronów związanych z defektami towarzyszącymi powierzchniowym jonom Pr^{3+} rekombinują bezpromieniście.

Kolejne rozważania wiążą zmniejszenie intensywności luminescencji w ZrO_2:Pr otrzymanym w procesie hydrotermalnym mikrofalowym z transferem energii z matrycy do domieszki w procesie typu elektron-dziura [76]. Czysty ZrO_2 oraz ZrO_2:Pr poddano wygrzewaniu w próżni w 800K. Nastąpił zanik luminescencji w obu przypadkach, a ochładzanie proszków nadal w warunkach próżni nie przywróciło pierwotnej intensywności luminescencji. Nastąpiła próba przyporządkowania zaniku emisji tworzeniu się jonów Zr^{3+} [77]. Jednak nie stwierdzono wzrostu intensywności luminescencji w zakresie odpowiedzialnym za emisję z centrów zawierających jon Zr^{3+}. Dopiero wygrzewanie 800K w atmosferze powietrza przywróciło pierwotne

intensywności. Wywnioskowano, zatem, że za wygaszanie luminescencji odpowiedzialna była utrata tlenu przez materiał. Podczas wygrzewania w próżni tlen migruje z materiału, a podczas wygrzewania w powietrzu tlen dyfunduje do ziaren ZrO_2 uzupełniając wakacje tlenowe. Zatem centra odpowiedzialne za luminescencję zawierają w swojej strukturze tlen.

Podjęto także próby wyjaśnienia wpływu właściwości strukturalnych ZrO_2 na jego luminescencję przy kontrolowanym składzie fazowym ZrO_2 [78]. Regulacji zawartości poszczególnych faz dokonano poprzez stabilizację ZrO_2 itrem. ZrO_2:Pr oraz ZrO_2:Y, Pr otrzymano metodą hydrotermalną mikrofalową, następnie poddano wygrzewaniu w temperaturze 1200°C. Otrzymane proszki wykazywały różny skład fazowy: materiał stabilizowany zawierał w 100% fazę t-ZrO_2, natomiast proszek bez dodatku itru wykazywał dominację fazy m-ZrO_2. Zaobserwowano bardzo jasną emisję 4f-4f jonu Pr^{3+}, gdy materiał był stabilizowany, natomiast w przypadku ZrO_2:Pr intensywność emisji była ok. 380 razy słabsza. Po optymalizacji długości fali pobudzenia różnica była nawet 700 krotna. Stwierdzono iż materiał niestabilizowany emituje światło w obszarze białym, natomiast stabilizowany emituje bardzo intensywnie w obszarze czerwieni.

Dokonano próby określenia struktury ziarna ZrO_2:Pr otrzymanego metodą kalcynacji oraz metodą hydrotermalną mikrofalową [79]. Dokonano pomiaru stężenia jonów Pr i Zr podczas strącania w funkcji pH za pomocą metody AES-ICP. Jony prazeodymu znajdowały się w roztworze w dużym stężeniu przy wyższych wartościach pH niż jony cyrkonu. Sugeruje to, że wodorotlenek prazeodymu jest wytrącany z roztworu jako ostatni. Daje to możliwość powstawania struktur typu core-shell. Za pomocą metody XPS znaleziono, że powierzchnia nanocząstek jest wzbogacona prazeodymem, a główne stopnie utlenienia jonów prazeodymu i cyrkonu to odpowiednio +3 i +4.

3. Luminescencja ditlenku cyrkonu

W rozdziale opisano zagadnienia związane z luminescencją ditlenku cyrkonu oraz cerowców, zjawiskom optycznym, metodom analizy, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów domieszkowanych terbem i europem.

3.1 Luminescencja ZrO_2

Podstawowe zagadnienia dotyczące luminescencji można znaleźć w [80]. Pochodzenie luminescencji w ditlenku cyrkonu może być zewnętrzne (zanieczyszczenia, defekty, stany powierzchniowe) lub wewnętrzne (ekscytonowe, pasmowe). Intensywność emisji luminescencji ZrO_2 zależy od temperatury wygrzewania materiału [81]. Jest także związana z ilością wakancji anionowych i innych defektów struktury [82] [83] [84]. W materiale stabilizowanym itrem intensywność emisji fotoluminescencji rośnie wraz ze stężeniem itru [85] [86], co jest związane z powstawaniem dodatkowych wakancji anionowych przy substytucji jonów Zr^{4+} jonami Y^{3+}.

3.2 Luminescencja ZrO_2:RE

Wysokie światowe zużycie energii elektrycznej powoduje wzrost zainteresowania półprzewodnikowymi źródłami światła [87]. Możliwości produkcji luminoforów półprzewodnikowych poszerza dynamiczny rozwój technologii produkcji nanoproszków. Ditlenek cyrkonu ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne stanowi doskonałą matrycę dla jonów aktywujących luminescencję z grupy pierwiastków f-elektronowych. Ditlenek cyrkonu domieszkowany takimi jonami jak Pr^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+} czy Ce^{4+} może znaleźć zastosowanie w produkcji diod LED, matryc monitorów, wyświetlaczy oraz elementów oświetleniowych [88].

Luminescencja Eu^{3+} w matrycach bazujących na Zr^{4+} była badana pod kątem wzbudzenia przez transfer ładunku [89]. Znaleziono, że właściwości luminescencyjne materiału zależą od efektywnego ładunku jonów europu i cyrkonu. Wzbudzenie poprzez transfer ładunku ma miejsce zarówno w nanometrycznym ZrO_2:Eu jak i w materiale grubym [90], a intensywność luminescencji jest większa w materiale grubym. Skład fazowy materiału także ma duże znaczenie, obecność fazy jednoskośnej ZrO_2 jest warunkiem wysokiej efektywności emisji. Faza tetragonalna okazuje się 5-6 razy mniej efektywna [91]. Transfer ładunku zależy od temperatury wygrzewania, a za efektywność luminescencji w ZrO_2:Eu uznaje się defekty powierzchniowe na ziarnach materiału [92]. Znane jest zjawisko transferu energii pomiędzy jonami Eu^{3+} i Tb^{3+}, energia jest przekazywana w kierunku jonu europu [93] [94].

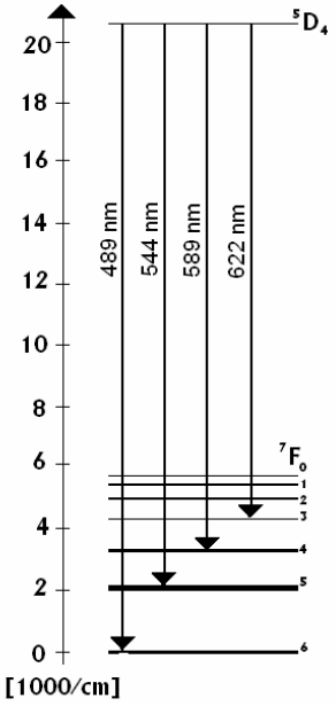
Znanych jest wiele doniesień o domieszkowaniu ditlenku cyrkonu jonami cerowców. Próby uzyskania materiałów luminescencyjnych na bazie ZrO_2 najczęściej dotyczą domieszkowania: erbem [95-99], samarem [100-102], iterbem [103-104], neodymem

[105], tulem [106-108], dysprozem [109-110], oraz różnymi kombinacjami wymienionych.

Współdomieszkowanie jonami cerowca oraz itrem także było opisywane w kontekście matrycy ZrO_2. Itr jest najpopularniejszym dodatkiem modyfikującym strukturę ZrO_2, a najczęściej stosowane cerowce to: prazeodym [111-112], dysproz [113-114], cer [115], iterb [116], europ [117-118], erb [119].

3.3 Luminescencja ZrO_2:Tb

Jon Tb^{3+} wykazuje emisję luminescencji w obszarze widzialnym pod postacią czterech przejść energetycznych przedstawionych na Rys. 5 pod postacią diagramu Dieke'a. Najintensywniejsze przejście $^5D_4$ – $^7F_5$ wykazuje emisję 544 nm, co daje materiałom zawierającym jony Tb^{3+} potencjał aplikacji jako źródło zielonego światła. Przegląd najważniejszych doniesień dotyczących jonów Tb^{3+} w matrycy ZrO_2 znajduje się poniżej.



Rys. 5 Diagram Dieke'a jonu Tb^{3+}.

Luminescencja Tb^{3+} w matrycy ZrO_2 występuje m.in. gdy matryca tlenkowa jest w postaci cienkiego filmu. W takiej formie materiał ten ma potencjał aplikacyjny w aktywnych falowodach [120]. Badano cienkie filmy zawierające Eu^{3+}, Tb^{3+} oraz Sm^{3+}. Materiały wykazywały intensywną luminescencję oraz wysoką stabilność optyczną.

Luminescencja jonów Pr^{3+} i Tb^{3+} w matrycy ZrO_2 była badana w monokrysztale YSZ. Prazeodym i terb stanowiły domieszkę w śladowej ilości [121]. Pomiary PL wykazały charakterystyczne linie emisji jonów Pr^{3+} i Tb^{3+} w matrycy ZrO_2.

Badano foto i katodoluminescencję materiału Al_2O_3-ZrO_2 domieszkowanego Tb^{3+} otrzymanego metodą sol-gel [122]. Syntezę wykonano z użyciem izopropanolanu glinu oraz azotanu cyrkonylu. Materiał o zawartości terbu 1,5%mas. wygrzewano do temperatury 1200°C. Stwierdzono, że wzrost temperatury wygrzewania skutecznie hamował luminescencję aktywowaną jonem Tb^{3+}.

ZrO_2 oraz $BaZrO_3$ domieszkowane Tb^{3+} otrzymano metodą spalania (combustion) oraz wygrzewano do temperatury 1000°C [123]. Stwierdzono, że luminescencja Tb^{3+} jest dwukrotnie większa w matrycy ZrO_2, a największe intensywności emisji uzyskano, gdy materiał wygrzewano w temperaturze 1000°C oraz przy stężeniu terbu 5%mol.

Cienkie filmy ZrO_2:Tb^{3+} wykazują termoluminescencję [124]. Materiał poddano analizie termoluminescencji od temperatury pokojowej do 300°C. Użyto dwóch metod do obliczeń kinetycznych z dobrą zgodnością.

Badano konwersję w górę światła o długości 980 nm do światła białego emitowanego przez cienkie filmy SiO_2 i ZrO_2 z użyciem dodatku nanocząstek LaF3 [125]. Nanocząstki zawierały różne kombinacje jonów m.in. $La_{0,20}Yb_{0,75}Tb_{0,05}F_3$. Zaobserwowano kilkudziesięciokrotny wzrost jasności i efektywności emisji białego światła w ZrO_2.

Przeprowadzono porównanie intensywności emisji luminescencji aktywowanej jonem Tb^{3+} w różnych matrycach: SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 oraz TiO_2 otrzymanych metodami sol-gel oraz poprzez implantowanie jonów [126]. Stwierdzono, że najlepszą matrycą dla Tb^{3+} jest ZrO_2, w tym przypadku zaobserwowano ostre, dobrze zdefiniowane linie emisji $^5D_4$-^7F_J, najintensywniejsze w temperaturze 10K.

Badano fotoluminescencję jonu Tb^{3+} w matrycach ZrO_2 i TiO_2 otrzymanych metodą solwotermalną w temperaturze 250°C [127]. Stwierdzono, że intensywność emisji luminescencji zależała silnie od temperatury wygrzewania. Stwierdzono zanik fotoluminescencji, gdy temperatura wygrzewania osiągnęła 900°C dla ZrO_2 oraz 500°C dla TiO_2.

Badano foto i katodoluminescencję ZrO_2 domieszkowanego Tb^{3+} otrzymanego metodą pirolizy rozpyłowej [128]. Stwierdzono emisję luminescencji charakterystyczną

dla Tb^{3+}. Optymalną koncentrację terbu wyznaczono na 1,96%at. Określono zależność pomiędzy parametrami procesu syntezy a intensywnością luminescencji.

Badano luminescencję Tb^{3+} w matrycy ZrO_2 do zastosowań w znacznikowaniu biologicznym [129]. Do syntezy nanocząstek zastosowano metodę mikroemulsji. Stwierdzono, że nanocząstki wykazały wysoką stabilność w środowisku zasadowym. Materiał wykazywał emisję luminescencji charakterystyczną dla jonów Tb^{3+} w matrycy ZrO_2 z wydajnością kwantową 8,9% oraz czasem życia 2 ms.

4. Aparatura oraz metodyka opracowania wyników

W rozdziale opisano zagadnienia związane z uzyskiwaniem i opracowywaniem danych eksperymentalnych.

4.1 Metody charakteryzacji nanoproszków

4.1.1 XRD

Metoda dyfrakcji rentgenowskiej jest szeroko stosowaną nieniszczącą metodą badania substancji krystalicznych. Jedną z największych zalet metody jest możliwość badania niewielkiej ilości substancji proszkowej. Uzyskane informacje dotyczą identyfikacji fazowej w próbkach o nieznanym składzie, określenia ilościowych zależności w próbkach wielofazowych, określenia zawartości fazy amorficznej oraz krystalicznej, określenia tekstury krystalograficznej oraz pomiarów naprężeń w materiale.

Podstawą teoretyczną metody jest zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalograficznych materiału. Modelowo można zjawisko to przedstawić jako częściowe odbicie promieni świetlnych na półprzepuszczalnym zwierciadle zgodnie z prawami optyki geometrycznej. Promieniowanie rentgenowskie stanowi promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali porównywalnej z odległościami międzyatomowymi i gdy następuje jego odbicie od wielu płaszczyzn krystalograficznych, efekt ten jest możliwy do zmierzenia. Warunek dyfrakcji określony jest za pomocą prawa Bragga:

$$n\lambda=2d\sin(\theta) \qquad (4)$$

gdzie:
d – odległość międzypłaszczyznowa
θ – kąt dyfrakcji
λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego
n – liczba naturalna, rząd ugięcia

W niniejszej pracy badania XRD przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert . Preparaty umieszczano w stalowych pierścieniach przed pomiarem. Kalibracji dyfraktometru dokonywano za pomocą monokryształu krzemu. Pomiarów dokonywano w zakresie kątowym $2\theta=20\text{-}90^{o}$ oraz z krokiem $0{,}05^{o}$ oraz czasem zliczania 3s. Dane dyfraktometryczne opracowano z użyciem oprogramowania X'Pert Highscore. Literatura dotycząca metody XRD: [130-133].

4.1.2 SEM

Skaningowa mikroskopia elektronowa jest metodą stosowaną do obserwacji mikrostruktury materiału. Obraz jest uzyskiwany poprzez przemiatanie obszaru analizy przez wiązkę elektronów w trybie linia po linii. Następuje detekcja elektronów wtórnych emitowanych przez próbkę. Próbki nieprzewodzące pod wpływem wiązki elektronów ładują się, uniemożliwiając uzyskanie kontrastu. Dla tego typu preparatów stosuje się napylanie warstwą przewodzącą np. złota lub grafitu. Mikroskopy oprócz detektora elektronów wtórnych mogą być też wyposażone w detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) oraz detektory promieniowania rentgenowskiego (używane w metodzie EDS). Zdolność rozdzielcza mikroskopu skaningowego jest ograniczona przez długość fali de Broglie'a [134-135]:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \qquad (5)$$

gdzie

h – stała Plancka

m – masa elektronu

v – prędkość elektronu

Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej uzyskano za pomocą mikroskopu Zeiss LEO 1530 przy napięciu 20kV z detektorem elektronów wtórnych. Preparaty były zasypywane na węglowe krążki, a następnie napylane węglem za pomocą napylarki.

4.1.3 TEM

Transmisyjna mikroskopia elektronowa to technika analityczna służąca do obserwacji obiektów w powiększeniu nawet do pięciuset tysięcy razy. Powiększenia tego rzędu można uzyskać dzięki konstrukcji mikroskopu, którego istotnym elementem jest kolumna pozwalająca na zwiększenie pędu elektronów. Kontrola napięcia przyspieszającego pozwala zmniejszyć długość fali elektronów poniżej 0,01 nm; zatem zwiększyć zdolność rozdzielczą urządzenia. Próbka analizowana tą metodą jest prześwietlana przez wiązkę elektronów, co znacznie zawęża możliwość zastosowania metody, ze względu na konieczność przygotowania wystarczająco cienkiego preparatu. Wiązka elektronowa po przejściu przez preparat dociera do detektora, którym jest ekran elektroluminescencyjny, matryca CCD lub klisza fotograficzna. Transmisyjne mikroskopy elektronowe często są

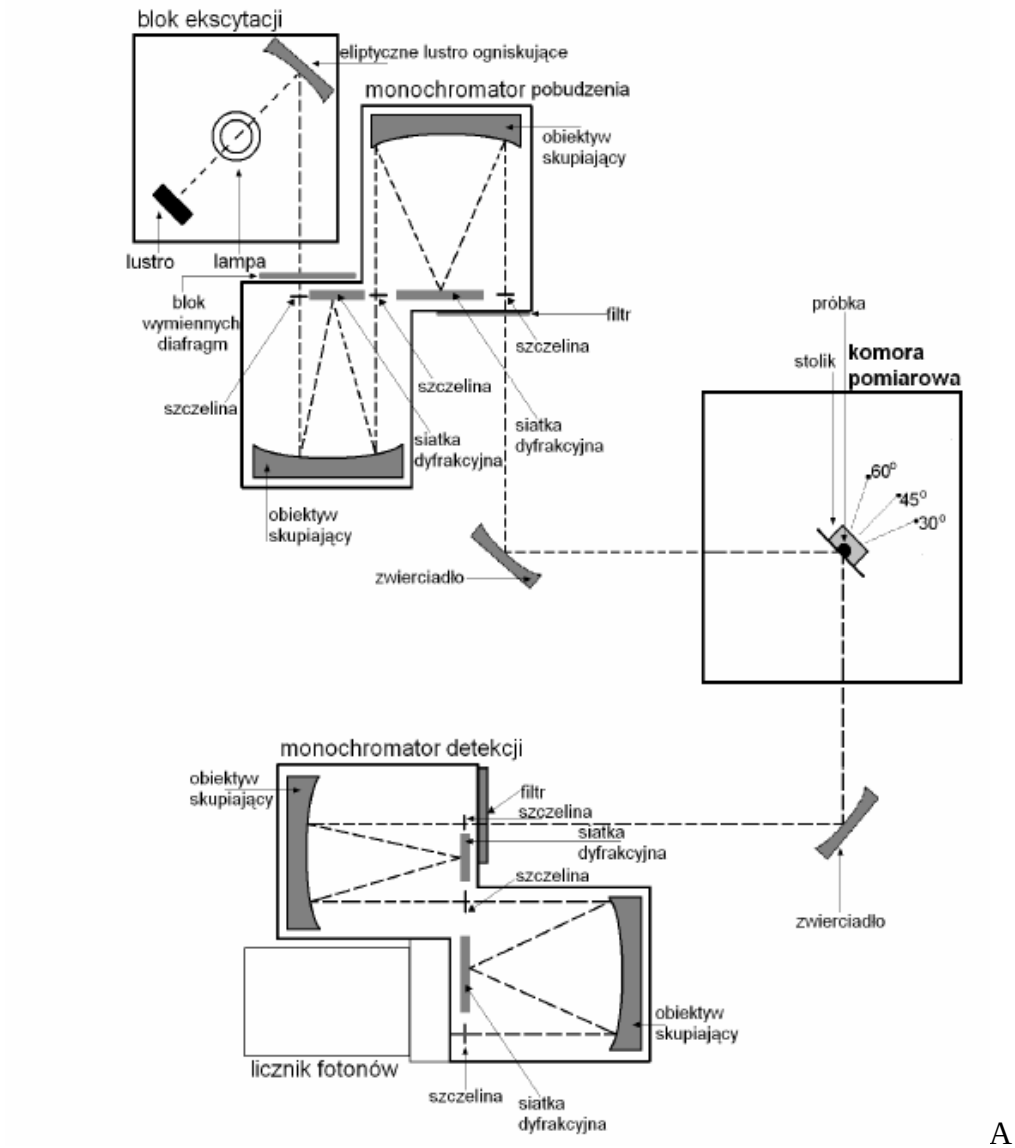
wyposażone w spektrometry EDS [135]. W niniejszej pracy wykorzystano transmisyjny mikroskop elektronowy FEI TECNAI G^2 F-20 S TWIN wyposażony w układ sterujący z detektorem HAADF oraz moduł rentgenowskiego spektrometru energodyspersyjnego (EDS).

4.1.4 XPS

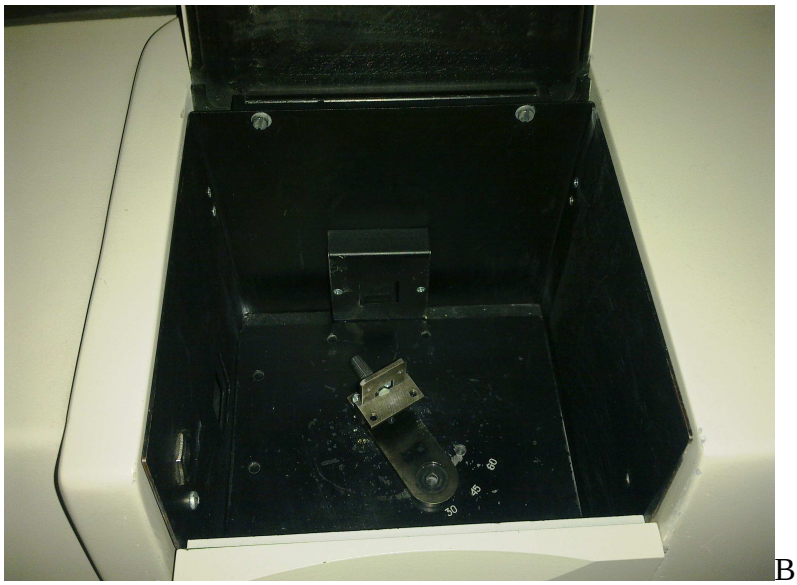
Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promienowaniem rentgenowskim jest metodą analizy powierzchni substancji. Umożliwia identyfikację elementarną materiału poprzez analizę energii kinetycznej fotoelektronów oraz określenie stosunków ilościowych pierwiastków na powierzchni badanej substancji. Metoda umożliwia określenie chemicznego otoczenia atomów oraz stopień utlenienia jonów pierwiastków przejściowych. Metoda opiera się na efekcie fotoelektrycznym. Fotoelektrony są emitowane z powierzchni materiału i częściowo z warstwy przypowierzchniowej. Głębokość analizy zależy od energii elektronów oraz od składu chemicznego materiału [136]. Do analizy użyto spektrometr elektronowy firmy Prevac, wyposażony w hemisferyczny analizator energii elektronów SES 2002 (VG Scienta). Próbki proszkowe były umieszczone w nośniku próbek proszkowych i wprowadzone do śluzy aparatu, gdzie spędziły ok. 20h pod ciśnieniem rzędu 10^{-7} mbar. Następnie były wprowadzane do komory analitycznej, w której ciśnienie wynosiło ok. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Do wzbudzenia fotoelektronów z powierzchni próbek została użyta lampa rentgenowska pracująca przy napięciu 15kV oraz prądzie emisji 25mA. Wykorzystano anodę glinową emitującą promieniowanie o energii 1486,6eV.

4.1.5 Spektrofluorymetria

Nanoproszki badano za pomocą spektrofluorymetru Solar CM 2203. Urządzenie składa się z elementów przedstawionych na Rys. 6. Zasadniczymi elementami urządzenia są: blok ekscytacji, monochromator pobudzenia, komora pomiarowa, monochromator detekcji oraz licznik fotonów. Spektrofluorymetr umożliwia pomiary luminescencji w funkcji długości fali promieniowania pobudzenia w zakresie od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni. Kontrola urządzenia odbywa się z poziomu komputera. W komorze pomiarowej umieszcza się badany proszek i oświetla pożądaną długością fali światła, wyciętą przez układ monochromatyzacji z widma lampy ksenonowej stanowiącej źródło promieniowania. Badany preparat emituje luminescencję, która zostaje przekazana do bloku monochromatyzacji detekcji, następnie do licznika fotonów [137].



A



B

Rys. 6 Schemat spektrofluorymetru CM 2203 (A) [137] oraz widok komory pomiarowej spektrofluorymetru (B).

4.2 Metody opracowania danych

4.2.1 Identyfikacja fazowa

Referencyjne dyfraktogramy użyte w niniejszej pracy mają następujące numery karty PDF:

jednoskośny ZrO_2 – nr 83-0942

tetragonalny ZrO_2 – nr 79-1766

regularny ZrO_2 – nr 49-1642

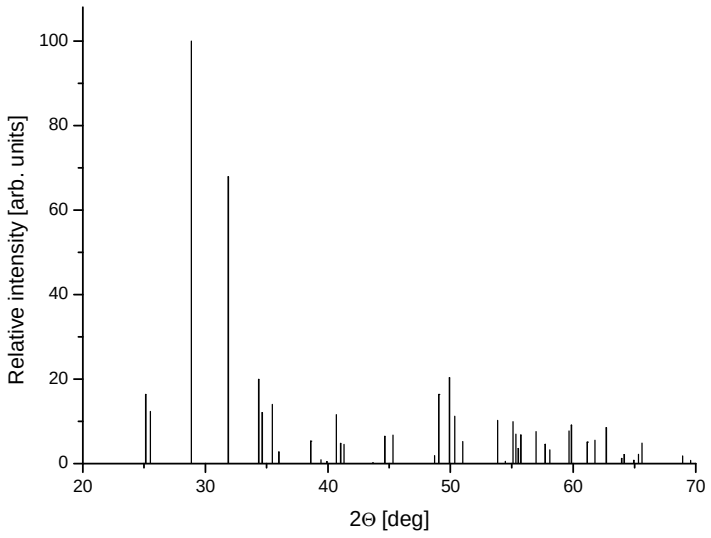
jednoskośny Y_2O_3 – nr 01-0831

regularny Y_2O_3 – nr 79-1256

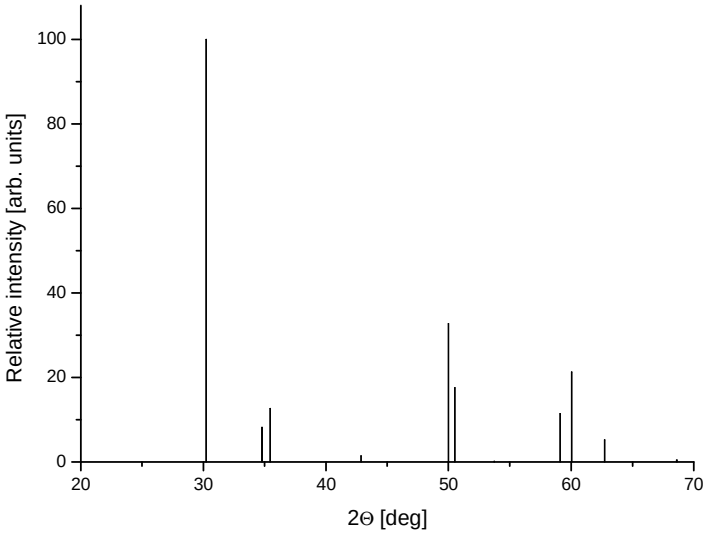
YOOH – nr 20-1413

$Y(OH)_3$ – nr 21-1448

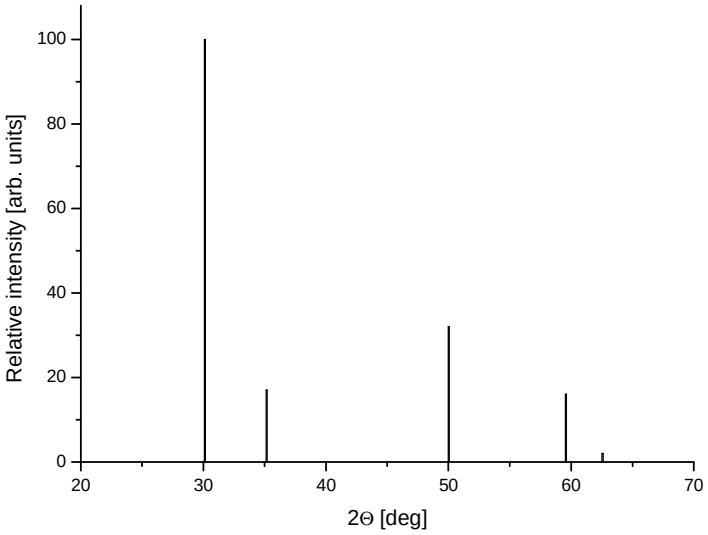
Referencyjne dyfraktogramy 3 faz ditlenku cyrkonu oraz fazy regularnego Y_2O_3 przedstawiono na rysunku 7.



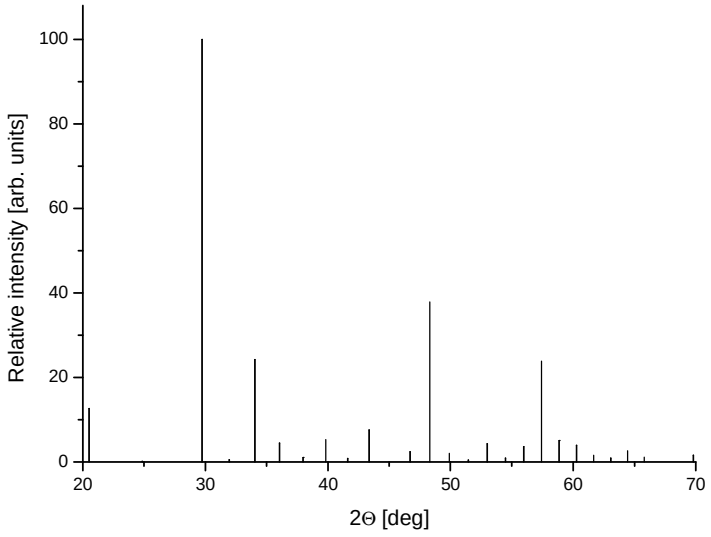
A


Relative intensity [arb. units]
100
80
60
40
20
0
20
30
40
50
60
70
2Θ [deg]

B


Relative intensity [arb. units]
100
80
60
40
20
0
20
30
40
50
60
70
2Θ [deg]

C



D

Rys. 7 Referencyjne dyfraktogramy faz jednoskośnej, tetragonalnej, regularnej ditlenku cyrkonu oraz fazy regularnej tlenku itru. A – faza jednoskośna (PDF number 83-0942), B – faza tetragonalna (PDF number 79-1766), C – faza regularna (PDF number 49-1642), D – faza regularna tlenku itru (PDF number 79-1256).

4.2.2 Sposób obliczania MCS metodą Scherrera

Obliczeń średniej wielkości krystalitów dokonano metodą Scherrera, wykorzystującą poszerzenie refleksu dyfrakcyjnego. We wszystkich obliczeniach wykorzystano współczynnik kształtu wynoszący K=0,9. Pomiaru szerokości połówkowej refleksów dokonano z użyciem oprogramowania X'Pert Highscore.

Przykład obliczania średniej wielkości krystalitów (MCS) metodą Scherrera (preparat ZrO_2:Tb, 5%mol. Y; 0,5%mol. Tb, wygrzewanie w temperaturze 1000ºC):

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \qquad (6)$$

gdzie

d – średnia wielkość krystalitów [nm]

K – współczynnik kształtu

λ – długość fali użytego promieniowania rentgenowskiego [nm]

β – poprawka aparaturowa [rad], β=FWHM-b, b=0,0006·2θ+0,0837

θ – kąt dyfrakcji [º]

K=0,9; współczynnik kształtu

λ=0,154 nm; długość fali promieniowania K_α lampy miedzianej

2θ=29,7164º; położenie refleksu dyfrakcyjnego

FWHM=0,3546º; szerokość połówkowa refleksu 2θ

b=0,0006·29,7164+0,0837=0,1015

β=0,3546-0,1015=0,2531

θ=14,8582º

Po przeliczeniu na radiany:

θ=0,2591

β=0,0044

cosθ=0,9999

$$d = \frac{0,9 \cdot 0,154}{0,0044 \cdot 0,9999} \approx 32nm$$

Literatura dotycząca metody Scherrera [68].

4.2.3 Sposób obliczania <R> i GSD

Typową wielkością używaną szeroko do pomiaru wielkości ziarna materiału polikrystalicznego jest szerokość połówkowa (FWHM) refleksu dyfrakcyjnego. Jest ona niezbędna do obliczeń metodą Scherrera. Metoda ta dobrze się sprawdza w materiale monodyspersyjnym. Gdy badany materiał jest polidyspersyjny, metoda Scherrera nie tylko nie daje informacji o dyspersji wielkości ziarna, ale zawodzi także w dokładnym ustaleniu wartości średniej wielkości ziarna. W realnym przypadku, gdy materiał polikrystaliczny zawiera pewien rozrzut wielkości ziarna, pomiar tylko wartości FWHM nie jest wystarczający do określenia dwóch parametrów rozkładu wielkości ziarna tj. wartości średniej oraz dyspersji wielkości ziarna. Ponieważ niewiadome są dwie, potrzeba dwóch równań do ich znalezienia. Zatem potrzebne są dwie wartości zmierzone – dwie szerokości refleksu dyfrakcyjnego. Teoretycznie szerokości piku powinny być mierzone w miejscach, gdzie najbardziej się one różnią. Jednak w praktyce przy wierzchołku refleksu punktów pomiarowych jest niewiele, natomiast przy podstawie refleksu mogą

wystąpić problemy z prawidłowym odcięciem tła. To obarczałoby pomiar dużym błędem. Dlatego jako kompromis pomiędzy teoretycznymi wskazówkami, a praktyką pracy z danymi dyfrakcyjnymi ustalono wartości $\frac{1}{5}$ oraz $\frac{4}{5}$ wysokości piku jako wystarczające do określenia parametrów rozkładu wielkości ziarna.

Posiadając wartości FW$\frac{1}{5}$M oraz FW$\frac{4}{5}$M proszkowej linii dyfrakcyjnej, możemy obliczyć wartości średniego rozmiaru ziarna oraz dyspersji używając równań:

$$< R >= \frac{2BC}{FW\frac{4}{5}M} \tag{7}$$

$$\sigma = \frac{2B\sqrt{C}}{FW\frac{4}{5}M} \tag{8}$$

gdzie współczynniki A, B oraz C wynoszą:

$$A = arcctg\left(277069 - 105723\frac{FW\frac{1}{5}M}{FW\frac{4}{5}M}\right) \tag{9}$$

$$B = 0{,}001555 + 0{,}00884 \cdot ctg(0{,}002237 - 2101 \cdot A) \tag{10}$$

$$C = -0{,}6515 - 463695 \cdot A \tag{11}$$

Wartości szerokości refleksu w $\frac{1}{5}$ oraz $\frac{4}{5}$ maksimum jego wysokości muszą być wyrażone w jednostkach wektora rozpraszania q [Å^{-1}]:

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \tag{12}$$

Błąd obliczeniowy

Błąd eksperymentalny dla wartości <R> oraz σ został oszacowany wg równań:

$$ERR_{<R>} = \frac{3917}{N_{\max}^{3/4}} \qquad (13)$$

$$ERR_{\sigma} = \frac{1107}{\sqrt{N_{\max}}} \qquad (14)$$

N_{max} jest to ilość zliczeń w maksimum piku. Wartości błędu podawane są w procentach. Literatura dotycząca metody FW$\frac{1}{5}$/$\frac{4}{5}$M, podstawy teoretyczne, zastosowania na przykładzie proszków polidyspersyjnych przedstawiona została w [67] [62] [60] [138].

4.2.4 Sposób obliczania położenia na diagramie chromatyczności CIE

Do przedstawienia wyników w niniejszej pracy został wykorzystany diagram chromatyczności CIE 1931, ze względu na najszersze rozpowszechnienie w literaturze. Przestrzeń CIE XYZ wprowadzona przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową stała się przestrzenią wzorcową. Definiuje się je za pomocą funkcji kolorymetrycznych. Funkcje kolorymetryczne są oznaczone $\bar{x}$, $\bar{y}$ oraz $\bar{z}$ dla składowej odpowiednio niebieskiej, zielonej i czerwonej. Ażeby zdefiniować konkretny kolor, należy obliczyć wartości X, Y, Z z następujących wzorów:

$$X = \int E(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \qquad (15)$$

$$Y = \int E(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \qquad (16)$$

$$Z = \int E(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \qquad (17)$$

Gdzie $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ oraz $\bar{z}(\lambda)$ są to trójchromatyczne składowe widma, natomiast X, Y, Z są wartościami składowych podstawowych, odpowiadających barwie o rozkładzie

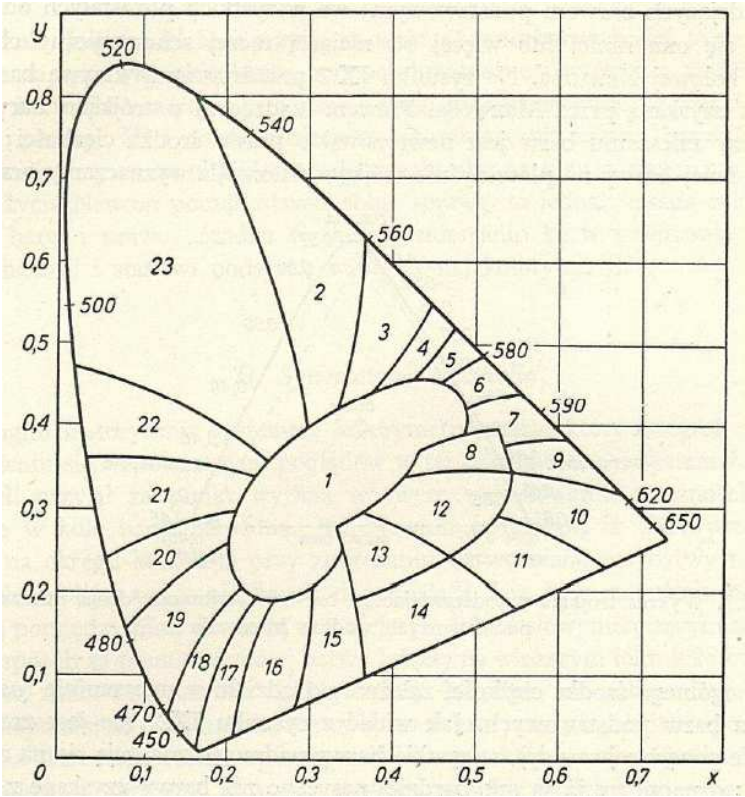
widmowym energii E(λ). Wartości niezależne od strumienia energii można uzyskać poprzez normalizację wartości X, Y, Z:

$$x = X/(X+Y+Z) \quad (18)$$

$$y = Y/(X+Y+Z) \quad (19)$$

$$z = Z/(X+Y+Z) \quad (20)$$

Przy czym x+y+z=1, zatem za pomocą tylko współrzędnych x oraz y istnieje możliwość jednoznacznego określenia barwy na diagramie chromatyczności CIE. Literatura dotycząca diagramu chromatyczności: [139-141].



Rys. 8 Rozmieszczenie poszczególnych barw na diagramie chromatyczności CIE 1931 [139]. 1 to barwa biała, 2 – zielono żółtawa, 3 – zielono żółta, 4 – zielonkawo żółta, 5 – żółta, 6 żółtawo pomarańczowa, 7 – pomarańczowa, 8 – pomarańczowo różowa, 9 - pomarańczowo czerwona, 10 – czerwona, 11 – czerwono purpurowa, 12 – różowa, 13 – różowo purpurowa, 14 – czerwono purpurowa, 15 – czerwonawo purpurowa, 16 – purpurowa, 17 – niebieskawo purpurowa, 18 – niebiesko purpurowa, 19 – niebieska, 20 – niebiesko zielonkawa, 21 – niebiesko zielona, 22 – niebieskawo zielona, 23 – zielona.

Część doświadczalna

5. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest sprawdzenie możliwości zastosowania metody solwotermalnej mikrofalowej do syntezy nanoluminoforów bazujących na ZrO_2:Tb oraz dobranie parametrów procesu i obróbki poreakcyjnej w celu uzyskania wydajnych materiałów luminescencyjnych. Przegląd literaturowy pozwolił sformułować następującą tezę pracy: właściwości luminescencyjne materiału bazującego na ditlenku cyrkonu domieszkowanym terbem ulegną zmianie wskutek stabilizacji ZrO_2.

Zakres pracy obejmuje następujące zagadnienia badawcze:

1. Opracowanie metod syntezy nanoluminoforów nieorganicznych bazujących na ditlenku cyrkonu domieszkowanym terbem.
2. Analiza materiałów pod kątem struktury oraz właściwości luminescencyjnych.
3. Określenie parametrów wpływających na strukturę i luminescencję otrzymanych nanoproszków, w celu uzyskania wydajnych luminoforów.

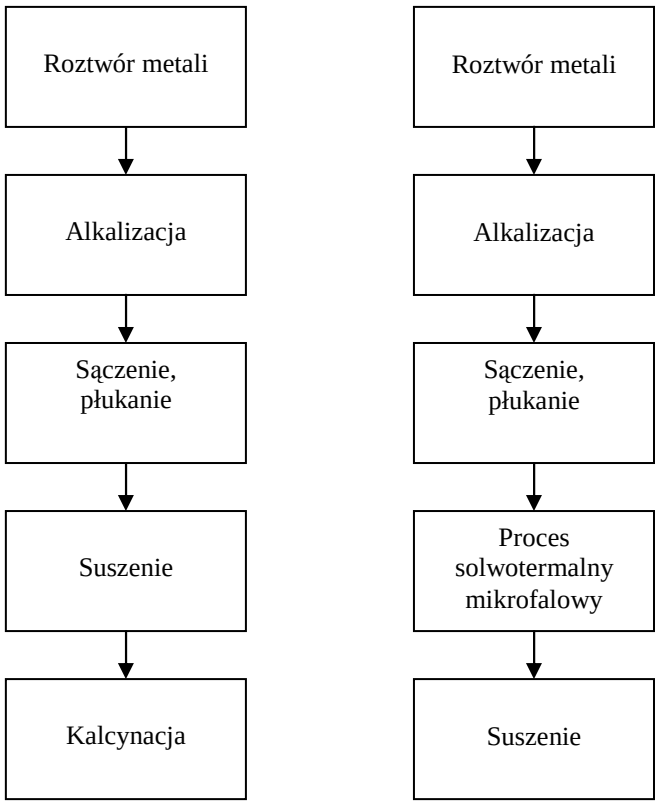
Część przedstawionych badań dotyczy nanoproszków otrzymanych metodą kalcynacji, ze względu na możliwość porównania niektórych właściwości nanoproszków otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową z szeroko znaną w literaturze metodą syntezy nanoproszków ZrO_2. Możliwość otrzymywania nanoproszków metodą solwotermalną mikrofalową ma znaczenie w kontekście oszczędności energii oraz czasu syntezy. Natomiast luminofory nieorganiczne znajdują zastosowanie w półprzewodnikowych źródłach światła oraz urządzeniach wyświetlających. Możliwość uzyskania białej diody LED skłania do badań nad ZrO_2 domieszkowanym jonami cerowców odpowiadających za poszczególne składowe światła białego. Przykładowo za poszczególne składowe światła białego odpowiada emisja aktywowana jonami: Eu^{2+} - kolor czerwony, Tb^{3+} - kolor zielony, Ce^{3+} - kolor niebieski. Jednak każdy z tych jonów należy rozpatrywać osobno w matrycy ZrO_2, ponieważ różne warunki prowadzenia procesu mogą mieć wpływ na wydajność emisji luminescencji. W niniejszej pracy zawarto próbę opracowania metody syntezy nanoluminoforu bazującego na ZrO_2:Tb.

W pierwszej części pracy wskazano ogólne różnice strukturalne pomiędzy nanoproszkami ZrO_2 otrzymanymi metodami kalcynacji oraz solwotermalną mikrofalową. W drugiej części skupiono się na właściwościach luminescencyjnych nanoluminoforów na bazie ZrO_2:Tb. Badano wpływ takich parametrów jak czas procesu solwotermalnego, temperatura wygrzewania, pH strącania, rodzaj mineralizatora na właściwości otrzymanych luminoforów. Badano także wpływ dodatku stabilizatorów: magnezu,

wapnia, skandu, itru, lantanu na właściwości strukturalne i luminescencyjne otrzymanych proszków. Przedstawiono możliwość wykorzystania różnych połączeń terbu jako źródła terbu w syntezie ZrO_2:Tb. Przeprowadzono dyskusję otrzymanych wyników w świetle wiedzy na temat nanokrystaliczneo ditlenku cyrkonu. Analizy strukturalne przeprowadzono w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Analizy spektrofluorymetryczne przeprowadzono w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Obserwacje metodą skaningowej mikroskopii elektronowej przeprowadzono w Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

6. Metodyka otrzymywania nanoproszków ZrO_2

Nanoproszki ZrO_2 otrzymano metodą kalcynacji oraz metodą solwotermalną mikrofalową. Poniżej przedstawiono ogólne procedury oraz szczegółowe czynności wykonywane podczas syntez nanoproszków ZrO_2.



Rys. 9 Schematy przygotowania nanoproszków: A – metodą kalcynacji, B – metodą solwotermalną mikrofalową.

W pierwszym etapie wprowadzano jony metali do roztworu wodnego. Następnie zmieniano pH roztworu do wytrącenia się osadu wodorotlenków. Osad sączono pod zmniejszonym ciśnieniem oraz płukano kilkakrotnie wodą destylowaną. Tutaj zależnie od zastosowanej metody syntezy osad jest suszony lub poddawany procesowi wysokociśnieniowemu.

6.1 Użyte odczynniki

Odczynnik	Pochodzenie	Czystość
azotan (V) cyrkonylu, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	Aldrich	99%
azotan (V) terbu (III) pięciowodny, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Aldrich	99,9%
tlenek itru, Y_2O_3	Aldrich	99,99%
azotan (V) skandu (III), $Sc(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	Aldrich	99,9%
azotan (V) lantanu sześciowodny, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Aldrich	99,99%
azotan (V) magnezu sześciowodny, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich	99,999%
azotan (V) wapnia czterowodny, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich	99%
tlenek terbu (III) i (IV), Tb_4O_7	Aldrich	99,999%
woda amoniakalna	Chempur	25% cz.d.a.
kwas azotowy (V), HNO_3	Chempur	65% cz.d.a.

Tabela 2 Zastosowane odczynniki.

6.2 Sposób obliczania mas odczynników

Obliczeń dokonano w taki sposób, ażeby uzyskać 5g produktu. Masy odczynników obliczono według następującej procedury (na przykładzie ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem; 0,5%mol.Tb; 7%mol.Y):

$$M_{ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 339{,}23 g/mol$$
$$M_{Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O} = 434{,}96 g/mol$$
$$M_{Y_2O_3} = 225{,}81 g/mol$$
$$M_{ZrO_2} = 123{,}22 g/mol$$
$$M_{Tb} = 158{,}93 g/mol$$
$$M_{Y} = 88{,}91 g/mol$$

C_{Tb}=0,5%mol.

C_Y=7%mol.

Udziały molowe:

ZrO_2 x_1=0,925 0,925·123,22=113,9785g

Tb x_2=0,005 0,005·158,93=0,7946g

Y x_3=0,07 0,07·88,91=6,2237g

Masa 1 mola: 113,9785g+0,7946g+6,2237g=120,9968g

Udziały masowe:

ZrO_2 113,9785/120,9968=0,9419

Tb 0,7946/120,9968=0,0065

Y 6,2237/120,9968=0,0514

W 5g produktu:

ZrO_2 0,9419·5=4,7095g

Tb 0,0065·5=0,0325g

Y 0,0514·5=0,2570g

Molowo:

ZrO_2 4,7095/123,22=0,03822

Tb 0,0325/158,93=0,00020

Y 0,2570/88,91=0,00289

Masy odczynników:

$m_{ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 339{,}23 \cdot 0{,}03822 = 12{,}9653g$

$m_{Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O} = 434{,}96 \cdot 0{,}0002 = 0{,}0869g$

$m_{Y_2O_3} = 225{,}81 \cdot 0{,}00289 = 0{,}3262g$

6.3 Metoda kalcynacji – zastosowana procedura syntezy

W wodzie destylowanej rozpuszczono odpowiednie ilości odczynników. Następnie dodano za pomocą pipety wody amoniakalnej do uzyskania pH=10. Otrzymany osad sączono pod zmniejszonym ciśnieniem oraz kilkakrotnie płukano w celu pozbycia się jonów amonowych oraz azotanowych (V) z osadu. Osad umieszczono w suszarce i suszono przez noc w temperaturze 40ºC. Uzyskane w ten sposób grudki ucierano w

moździerzu agatowym do uzyskania proszku. Proszek kalcynowano w tyglu porcelanowym w piecu muflowym w atmosferze powietrza przez 20 minut.

6.4 Metoda solwotermalna mikrofalowa – zastosowana procedura syntezy

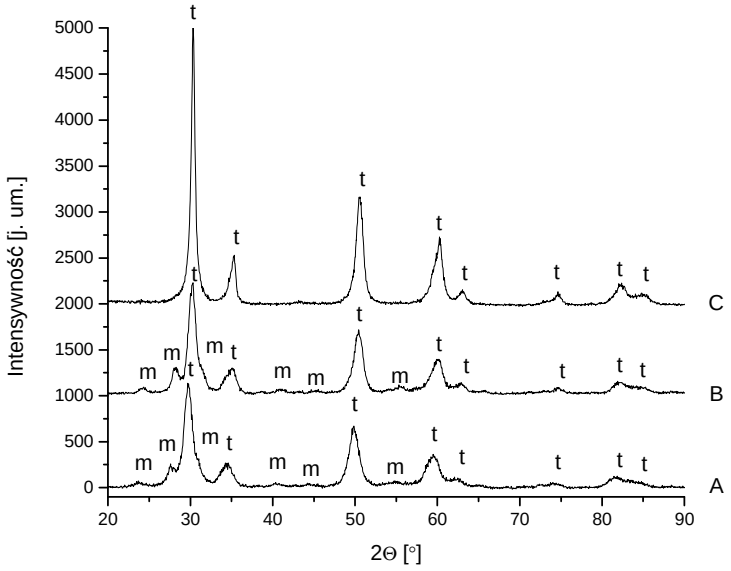
W wodzie destylowanej rozpuszczono odpowiednie ilości odczynników. Następnie dodano za pomocą pipety wody amoniakalnej do uzyskania pH=10. Otrzymany osad sączono pod zmniejszonym ciśnieniem oraz kilkakrotnie płukano w celu pozbycia się jonów amonowych oraz azotanowych (V) z osadu. Następnie mokry osad umieszczano w teflonowym naczyniu reaktora solwotermalnego mikrofalowego i uzupełniano wodą destylowaną, tak, żeby stopień wypełnienia naczynia był ok. 0,9. Mieszaninę reakcyjną poddawano procesowi solwotermalnemu mikrofalowemu pod ciśnieniem 5,5 MPa przez 20 minut. Po zakończeniu procesu wysokociśnieniowego nadmiar wody dekantowano, a powstały osad suszono w krystalizatorze w temperaturze 40ºC przez noc. Po wysuszeniu powstałe grudki ucierano w moździerzu agatowym do powstania proszku.

7. Najważniejsze wyniki

W rozdziale przedstawiono najważniejsze wyniki badań.

7.1 Porównanie metody hydrotermalnej mikrofalowej oraz kalcynacji – nanoproszki ZrO_2

Na Rys. 10 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie proszków ZrO_2 otrzymanych metodą kalcynacji oraz metodą hydrotermalną mikrofalową. Profile linii dyfrakcyjnych różnią się między sobą i są charakterystyczne dla obu metod. Z tego względu zasadne jest tutaj użycie metody FW1/4/5M szacowania rozkładu wielkości ziarna, dla wskazania różnic pomiędzy materiałem otrzymanym obydwoma metodami.



Rys. 10 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków czystego ZrO_2 otrzymanych metodą kalcynacji oraz metodą solwotermalną mikrofalową. A – proszek otrzymany metodą hydrotermalną mikrofalową pod ciśnieniem 5,5MPa w czasie 20 minut, B – proszek otrzymany metodą hydrotermalną mikrofalową pod ciśnieniem 5,5MPa w czasie 20 minut, następnie wygrzewany w atmosferze powietrza C -proszek otrzymany metodą kalcynacji w temperaturze 600°C przez 20 minut, proszek. Oznaczenia: t – faza tetragonalna ZrO_2, m – faza jednoskośna ZrO_2.

Obydwa proszki zostały wytworzone poprzez strącenie wodorotlenku cyrkonu (lub cyrkonylu) z roztworu wodnego. Następnie osad był suszony (dla metody kalcynacji) lub

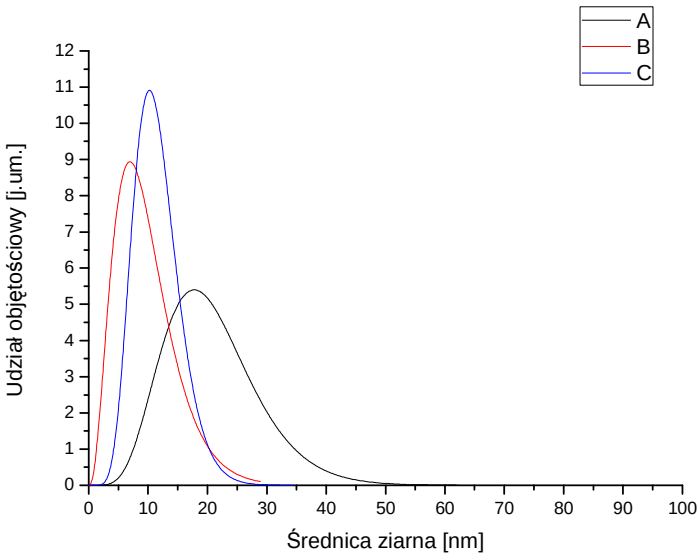
na mokro poddany procesowi wysokociśnieniowemu. Temperatura kalcynacji została podyktowana danymi literaturowymi, wskazującymi, iż ditlenek cyrkonu otrzymany metodą kalcynacji ma podobną gęstość do materiału uzyskanego metodą hydrotermalną w temperaturze orientacyjnie dwukrotnie niższej. Ponieważ temperatura procesu hydrotermalnego wynosiła ok. 280°C, zdecydowano, że do porównania zostanie wykorzystany proszek kalcynowany w 600°C. Zaobserwowane refleksy dyfrakcyjne są mocno poszerzone dla wszystkich preparatów, dla preparatów otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową poszerzenie jest największe. Obliczono średnie wielkości krystalitów dla wszystkich proszków z użyciem poszerzenia refleksu (101) fazy tetragonalnego ZrO_2. Refleks został wybrany ze względu na wysoką intensywność oraz brak innych refleksów w bezpośrednim jego sąsiedztwie. MCS dla fazy jednoskośnej ZrO_2 obliczono z poszerzenia refleksu (ī11), który jest najintensywniejszym refleksem fazy m-ZrO_2. Wyniki pokazano w Tabeli 3. Proszek otrzymany poprzez kalcynację wykazał najwyższe wielkości ziarna około 20 nm i największą dyspersję wielkości ziarna. Obliczenia dla proszków otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową różniły się zależnie od zastosowanej metody. Gdy zastosowano metodę Scherrera otrzymane wartości zawierały się w granicach 6-8 nm. Metoda ta jest jednak obarczona dużym błędem dla nanocząstek o średnicach około 10 nm. Obliczenia dokonane metodą FW1/4/5M wykazały wzrost wielkości ziarna po wygrzaniu w 600°C o około 1 nm oraz zmniejszenie dyspersji o około 10 nm. Preparaty wygrzewane w temperaturze 600°C (otrzymane z użyciem procesu wysokociśnieniowego jak i bez) różnią się mocno wielkościami ziarna. Świadczy to o innym mechanizmie wzrostu ziarna podczas kalcynacji wodorotlenku cyrkonu i podczas procesu hydrotermalnego mikrofalowego. Gdy będziemy rozpatrywać poszczególne proszki pod kątem zawartości wodorotlenku cyrkonu (oraz cyrkonylu), można wnioskować, że po procesie hydrotermalnym materiał jest pozbawiony większości wodorotlenku. Po wygrzaniu tak powstałego proszku w temperaturze 600°C nie są obserwowane duże zmiany zarówno w składzie fazowym jak i w wielkości ziarna, w przeciwieństwie do proszku, który powstał przez kalcynację wodorotlenku cyrkonu i cyrkonylu. Właściwości strukturalne są determinowane przez etap wysokociśnieniowego procesu solwotermalnego mikrofalowego.

Próbka	**MCS [nm]**	**<R> [nm]**	**σ [nm]**
Kalcynacja 600°C	19	20,7	78
Solwotermalna mikrofalowa, faza t	6	9,6	51
Solwotermalna mikrofalowa, faza m	6	8,6	53
Solwotermalna mikrofalowa wygrzewana w 600°C, faza t	6	11,5	38
Solwotermalna mikrofalowa wygrzewana w 600°C, faza m	8	11,3	45

Tabela 3 Wartości średniej wielkości krystalitów (MCS), typowych wielkości ziarna (<R>) oraz dyspersji wielkości ziarna (σ) dla poszczególnych faz występujących w rozpatrywanych preparatach.

Błąd obliczeniowy dla <R> wynosi około 25%, natomiast dla σ 32% w przypadku fazy t-ZrO_2. W przypadku obliczeń dla fazy jednoskośnej ZrO_2 błąd <R> wynosi około 48%, natomiast błąd σ wynosi około 62%. Duży błąd dla fazy jednoskośnej spowodowany jest małą zawartością tej fazy w preparatach, zatem małą intensywnością refleksów. Rozkład wielkości ziarna (GSD) został obliczony tylko dla fazy tetragonalnej i przedstawiony jest na Rys. 11.

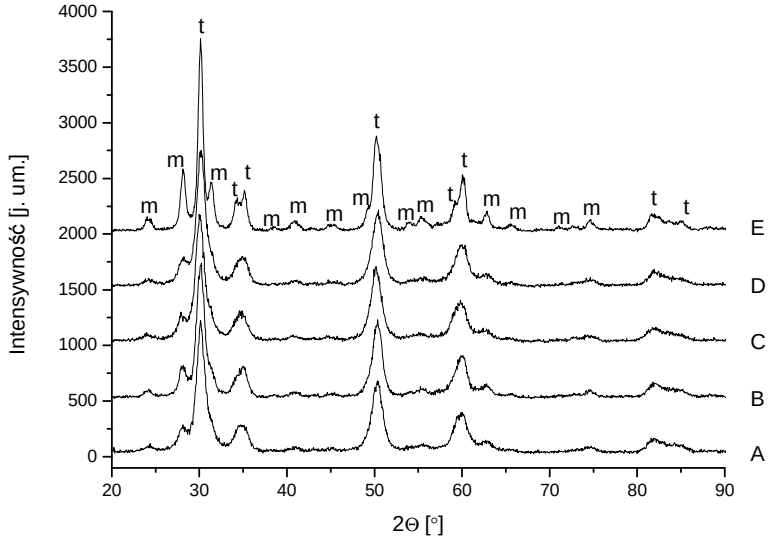
Najszerszy rozkład wykazuje proszek otrzymany poprzez kalcynację: największy udział objętościowy jest dla ziaren o średnicach 15-25 nm. Natomiast występuje w preparacie także pewna ilość krystalitów o wielkościach poniżej 5 nm i ziaren o wielkościach powyżej 50 nm. Szerokość rozkładu dla preparatu otrzymanego solwotermalnie i wygrzanego w temperaturze 600°C jest mniejsza i zasadniczo jest bardziej podobny do rozkładu proszku otrzymanego w procesie solwotermalnym bez wygrzewania (Rys. 11B). Oznacza to, że etap wysokociśnieniowy determinuje rozkład wielkości ziarna ditlenku cyrkonu, który zachowuje swój charakter po wygrzewaniu.



Rys. 11 Rozkłady wielkości ziarna (GSD) dla proszków ZrO_2 otrzymanych metodą kalcynacji oraz metodą solwotermalną mikrofalową. A – proszek otrzymany metodą kalcynacji w temperaturze 600°C przez 20 minut, B – proszek otrzymany metodą hydrotermalną mikrofalową pod ciśnieniem 5,5MPa w czasie 20 minut, C - proszek otrzymany metodą hydrotermalną mikrofalową pod ciśnieniem 5,5MPa w czasie 20 minut, następnie wygrzewany w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C przez 20 minut.

7.2 Wygrzewanie czystego ZrO2 – ewolucja strukturalna w materiale otrzymanym metodami kalcynacji oraz hydrotermalną mikrofalową

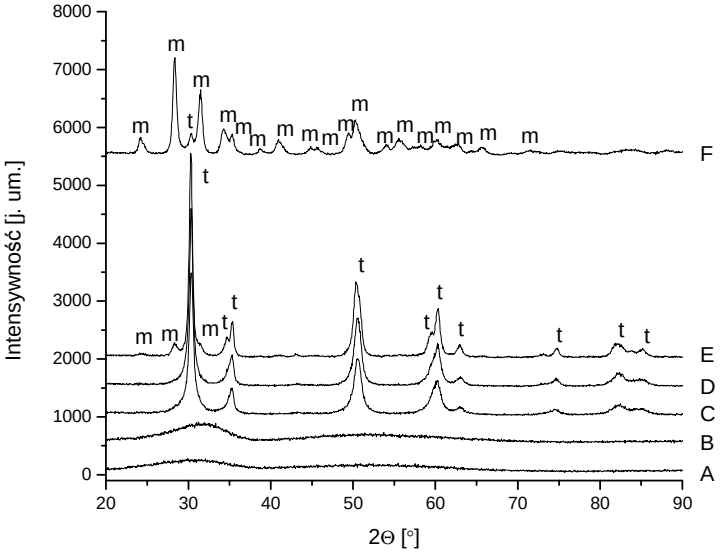
Przedstawiono wpływ wygrzewania na właściwości strukturalne ditlenku cyrkonu. Materiał otrzymany metodą hydrotermalną mikrofalową i przez strącanie wygrzano w temperaturach 200 (300 dla materiału strąconego), 400, 600, 800 oraz 1000°C. Analizie poddano także materiał bez wygrzewania.



Rys. 12 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków ZrO_2 otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową i wygrzanych w różnych temperaturach. A – bez wygrzewania, B – 200°C, C – 400°C, D – 600°, E – 800°C. Oznaczenia: t – faza tetragonalna ZrO_2, m – faza jednoskośna ZrO_2.

Rys. 12 przedstawia dyfraktogramy proszków ZrO_2 otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Skład fazowy materiału zależy od temperatury. Gdy temperatura wygrzewania wynosi do 600°C w materiale dominuje faza tetragonalna ZrO_2, faza jednoskośna jest obecna w ilości do kilkunastu procent objętościowych. Stosunki ilościowe faz zmieniają się dopiero od temperatury wygrzewania 800°C, wtedy udział objętościowy fazy jednoskośnego ZrO_2 zaczyna rosnąć. Wielkości ziarna obliczone metodą Scherrera zawierają się w granicach 5-10 nm, dla fazy jednoskośnej i tetragonalnej ZrO_2 z tendencją wzrostową wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania (Rys.14). Obliczenia dokonane metodą FW1/4/5M wykazały, że wielkości ziarna zawierają się w granicach 6-18 nm. Wyniki otrzymane obydwiema metodami zasadniczo nie różnią się, natomiast wartości <R> ukazują wyraźniej, że wzrost ziarna rozpoczyna się gdy materiał wygrzany został w temperaturze 800°C. Faza tetragonalna i jednoskośna ulegają wzrostowi termicznemu równomiernie. Krzywe rozkładu wielkości ziarna ukazały dodatkowo, że już w temperaturze 600°C następuje zmiana w udziałach objętościowych ziaren (Rys.16). Różnica wielkości ziarna (MCS i <R>) pomiędzy proszkami wygrzanymi w 400°C i 600°C nie są duże, gdyż są to wielkości średnie i zmiana ilościowa w liczbie ziaren o pewnej średnicy może skutkować w podobnym kształcie refleksu, gdy zmiana ta

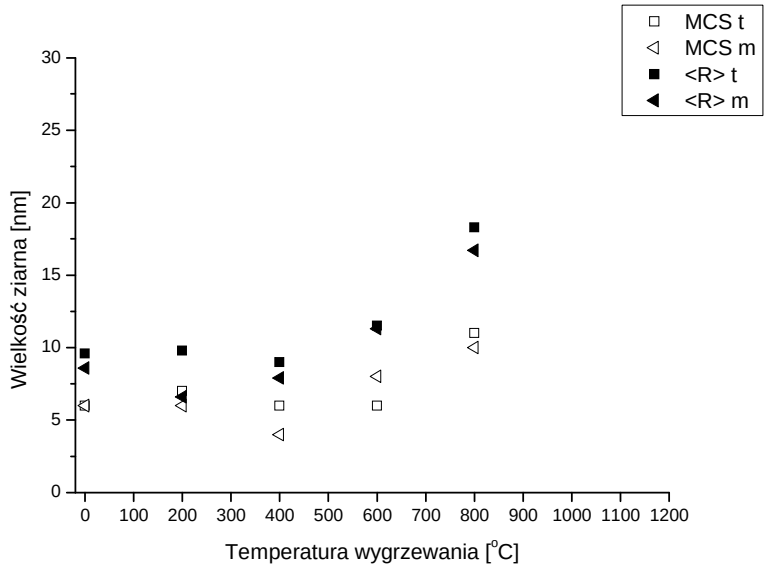
jest kompensowana zmianą ilości ziaren o innej średnicy. Szczególnie podatna na błąd w tego typu materiałach jest metoda Scherrera, gdzie mierzona jest tylko szerokość połówkowa refleksu. Dyspersja wielkości ziarna jest w granicach 30 nm, dla proszku wygrzanego w 800°C powyżej 30 nm. Maksima GSD znajdują się poniżej 10 nm, a dla proszku wygrzanego w 800°C około 20 nm.



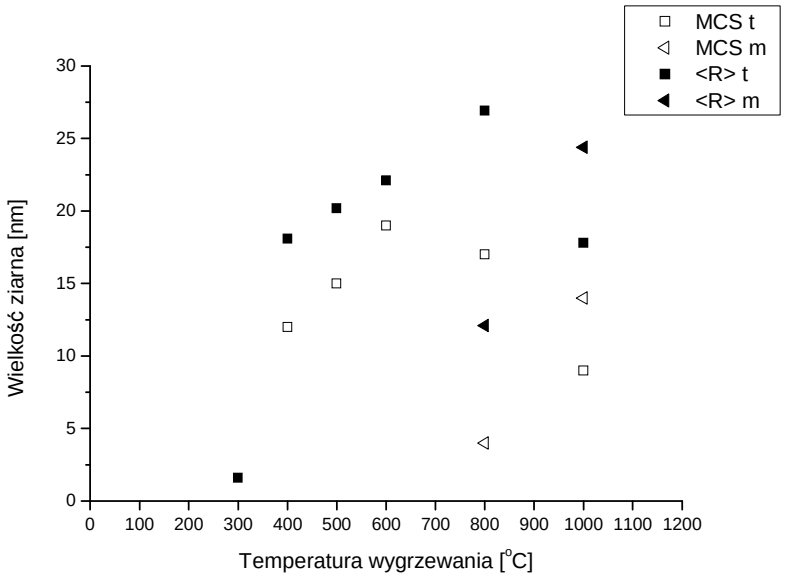
Rys. 13 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków ZrO_2 otrzymanych metodą kalcynacji w różnych temperaturach. A – bez wygrzewania, B – 300°C, C – 400°C, D – 600°, E – 800°C, F – 1000°C. Oznaczenia: t – faza tetragonalna ZrO_2, m – faza jednoskośna ZrO_2.

Na Rys. 13 przedstawiono dyfraktogramy proszków ZrO_2 otrzymanych metodą strącania kalcynacji. Proszki nie poddane wygrzewaniu oraz wygrzane w temperaturze 300°C nie wykazują refleksów dyfrakcyjnych, zatem uporządkowania dalekiego zasięgu. Preparaty wygrzewane w temperaturach 400°C i 600°C zawierają fazę tetragonalną ZrO_2. Preparaty wygrzane w temperaturach 800°C i 1000°C zawierają mieszaninę faz tetragonalnej i jednoskośnej ZrO_2, w pierwszym przypadku dominująca jest faza t-ZrO_2, w drugim przypadku dominująca jest faza m-ZrO_2. Zawartość fazy jednoskośnej w preparacie wygrzanym w 800°C jest mniejsza niż w proszku otrzymanym metodą solwotermalną, co sugeruje, że przejściu fazowemu ulegają ziarna, które osiągnęły pewną średnicę. Większy udział takich ziaren znajdował się w proszku otrzymanym metodą solwotermalną mikrofalową, co skutkowało większym udziałem fazy jednoskośnej. Podobna koncepcja została zaproponowana przez Garviego [16], gdzie transformacja

mogła zajść po przekroczeniu krytycznej średnicy ziarna. Zaproponowaną hipotezę zdaje się potwierdzać spadek średnicy ziarna dla fazy tetragonalnej ZrO_2 w temperaturach 800-1000°C oraz wzrost średnicy ziarna fazy jednoskośnej ZrO_2 (Rys.15). Udział fazy t-ZrO_2 maleje, gdy ziarna

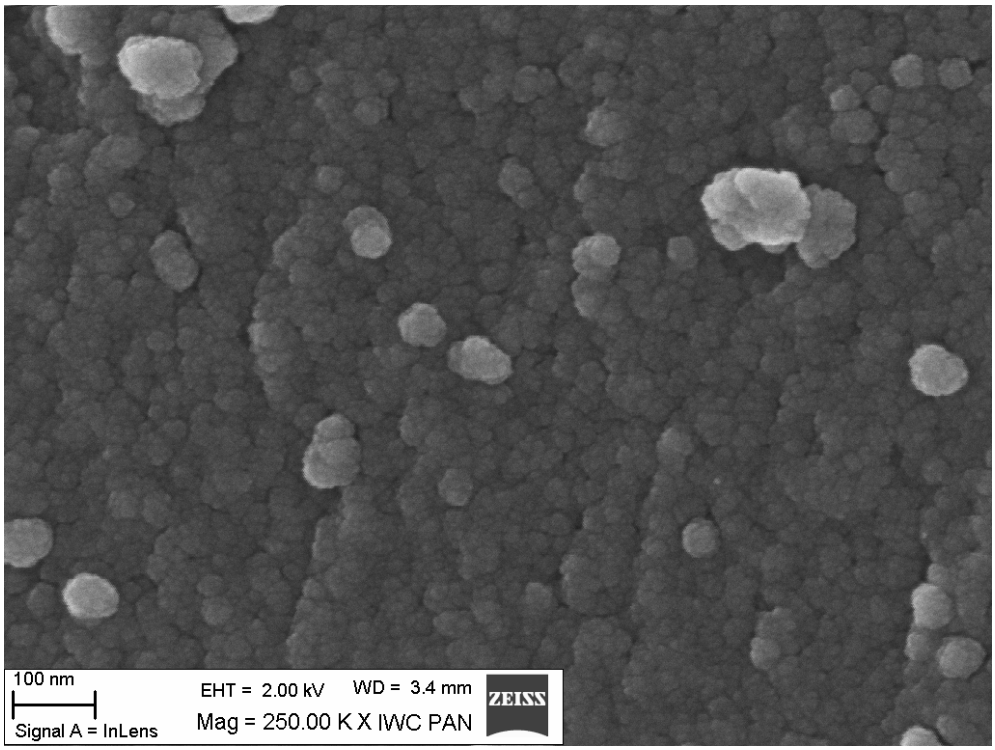


Rys. 14 MCS oraz <R> proszków otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową wygrzanych w różnych temperaturach. Oznaczenia t – faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2.

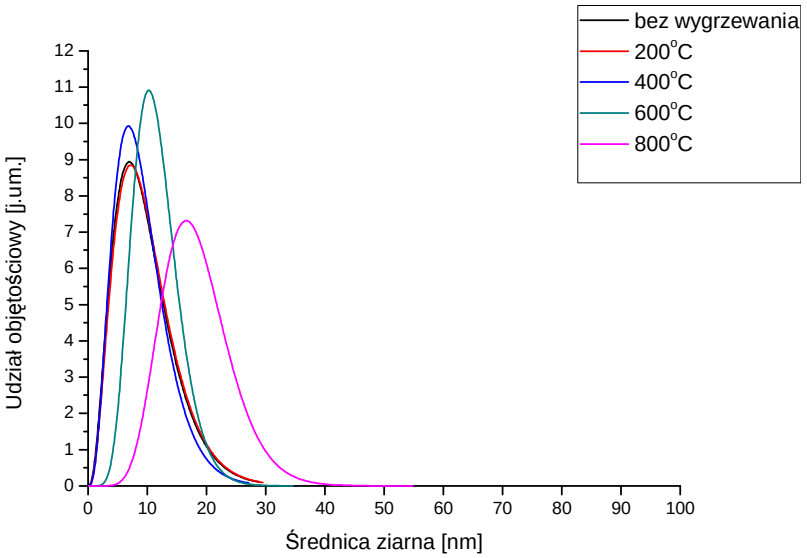


Rys. 15 MCS oraz <R> proszków otrzymanych metodą kalcynacji, wygrzanych w różnych temperaturach. Oznaczenia t – faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2.

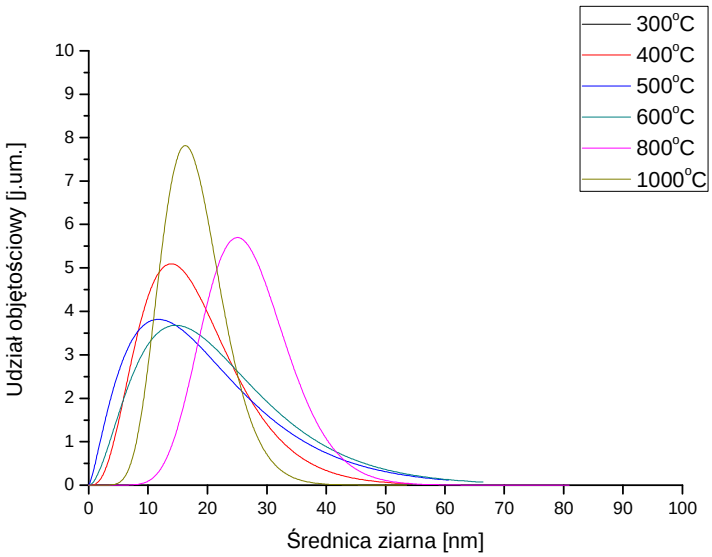
przekraczają pewną średnicę, następuje przejście fazowe do fazy m-ZrO_2. W materiale pozostają ziarna, które nie przekroczyły tej średnicy (mniejsza średnia wielkość ziarna). Wykresy GSD (Rys.18) potwierdzają tą hipotezę: krzywa dla proszku wygrzanego w 1000°C ma przesunięte maksimum w kierunku mniejszych średnic, część populacji pokrywa się z preparatem wygrzanym w 800°C. Dyspersja wielkości ziarna maleje w 1000°C i obrazuje populację ziaren, które nie uległy jeszcze przejściu fazowemu t-ZrO_2→m-ZrO_2. Obraz SEM proszku otrzymanego metodą kalcynacji w temperaturze 600ºC przedstawia Rys. 16. Materiał jest silnie aglomerowany. Aglomeraty mają średnicę 30-100 nm i tworzą duże skupiska. Widoczne są także pojedyncze ziarna ZrO_2 o średnicy około 20 nm.



Rys. 16 Obraz SEM nanoproszku ZrO_2 otrzymanego metodą kalcynacji w temperaturze 600ºC.



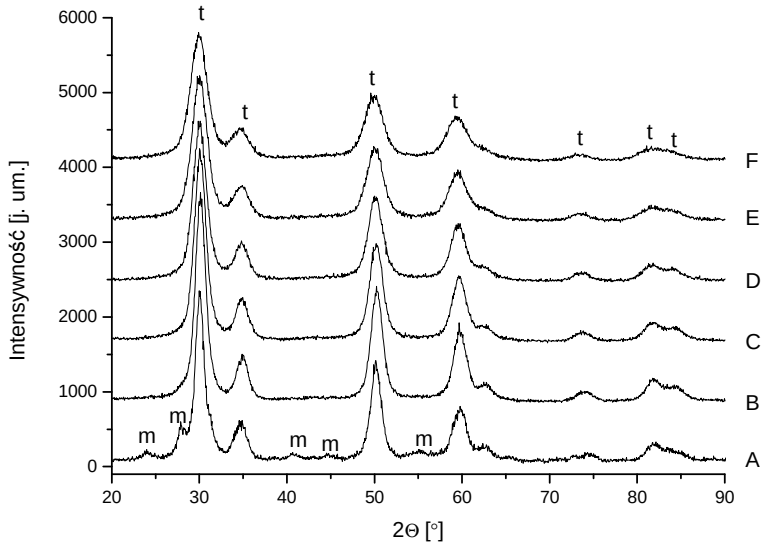
Rys. 17 Krzywe GSD dla preparatów ZrO_2 otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową oraz wygrzanych w różnych temperaturach.



Rys. 18 Krzywe GSD dla preparatów ZrO_2 otrzymanych poprzez kalcynację w różnych temperaturach.

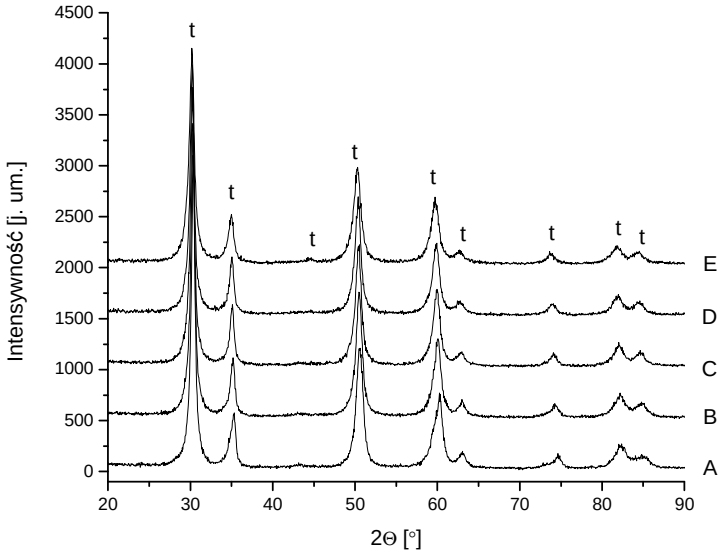
7.3 Dodatek itru – wpływ stężenia na strukturę ZrO_2 – materiał otrzymany metodami kalcynacji oraz hydrotermalną mikrofalową

Dodatek itru do ditlenku cyrkonu pozwala na stabilizację wysokotemperaturowych faz ZrO_2 w temperaturze pokojowej. Preparaty otrzymane metodą solwotermalną mikrofalową zawierały 0-10%mol. itru, natomiast proszki otrzymane poprzez kalcynację 0-5%mol. itru. Dyfraktogramy preparatów przygotowanych z użyciem procesu wysokociśnieniowego przedstawiono na Rys. 19. Tylko proszek nie zawierający itru wykazywał istnienie fazy jednoskośnej ZrO_2, kolejne proszki (2-10%mol. Y) zawierały już tylko fazę tetragonalną i/lub regularną ZrO_2. Przy ziarnach małej wielkości linie dyfrakcyjne stają się poszerzone i obniża się ich intensywność, przeto nie jest możliwe rozróżnienie fazy tetragonalnej ZrO_2 od fazy regularnej ZrO_2, ze względu na duże podobieństwo obrazów dyfrakcyjnych obu faz. Rozróżnienie następuje, gdy ziarno materiału rozrasta się w stopniu pozwalającym na wyodrębnienie poszczególnych refleksów z grup refleksów.



Rys. 19 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków ZrO_2 domieszkowanych itrem otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową. A – 0%mol. Y, B – 2%mol. Y, C – 4%mol. Y, D – 6%mol. Y, E – 8%mol. Y, F – 10%mol. Y.

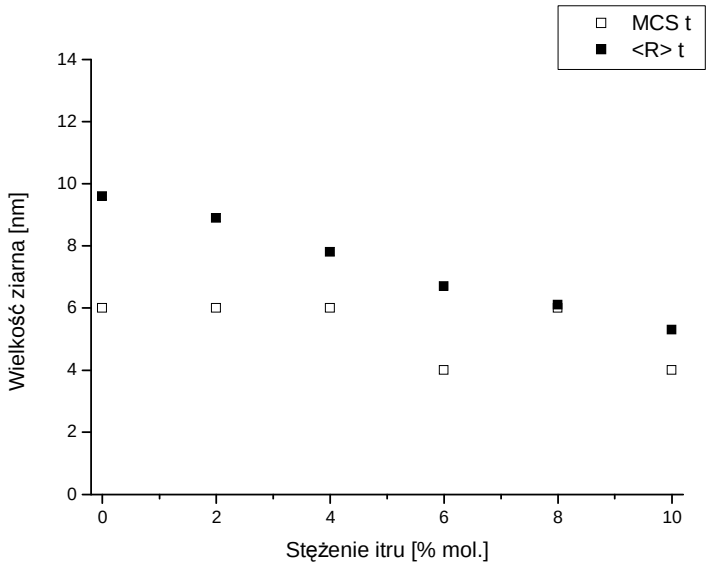
Wielkości ziarna w materiale zależą od stężenia itru: ze wzrostem stężenia itru wielkość ziarna maleje. Dodatek itru zapobiega rozrostowi ziarna w procesie solwotermalnym mikrofalowym (Rys.21). Zmiana jest rzędu 40%: czysty proszek ZrO_2 ma ziarno o średnicy około 10 nm, natomiast ZrO_2:10Y – około 6 nm, błąd pomiarowy <R>, sięga tutaj 16%. Rozkład wielkości ziarna także zmienia się w funkcji stężenia itru. Pomijając czysty ZrO_2, maksimum rozkładu zmienia położenie w kierunku niższych średnic ziarna (Rys.23), a dyspersja wielkości zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału molowego itru w preparacie. Oznacza to, że dodatek itru nie tylko hamuje rozrost ziarna, ale także zmniejsza zróżnicowanie ich wielkości w preparacie. Dyspersja ma wartość 31 nm dla proszku z zawartością itru 2%mol., oraz 13 nm dla proszku o zawartości 10%mol itru.



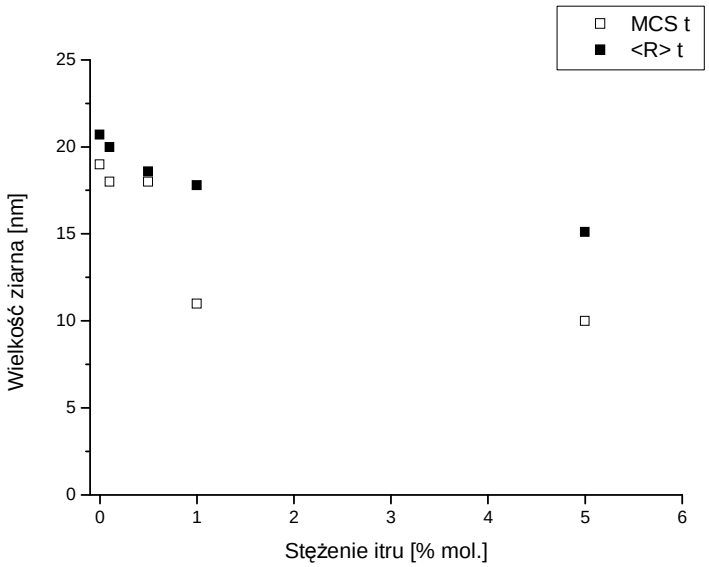
Rys. 20 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków ZrO_2 domieszkowanych itrem otrzymanych metodą kalcynacji. A – 0%mol. Y; B – 0,1%mol. Y; C – 0,5%mol. Y; D – 1%mol. Y; E – 5%mol. Y.

Rys. 20 przedstawia dyfraktogramy proszków ditlenku cyrkonu domieszkowanych różną zawartością itru otrzymanych metodą kalcynacji w 600°C przez 20 minut w atmosferze powietrza. Preparaty zawierają fazę tetragonalną i/lub regularną ZrO_2. Brak jest widocznych zmian składu fazowego materiału w funkcji zawartości itru, natomiast obserwuje się zmiany wielkości ziarna (Rys.22). Czysty ZrO_2 wykazuje średnice ziarna ok. 20 nm, natomiast dodatek 5%mol. itru obniża wielkość ziarna do 10-15 nm (wartości

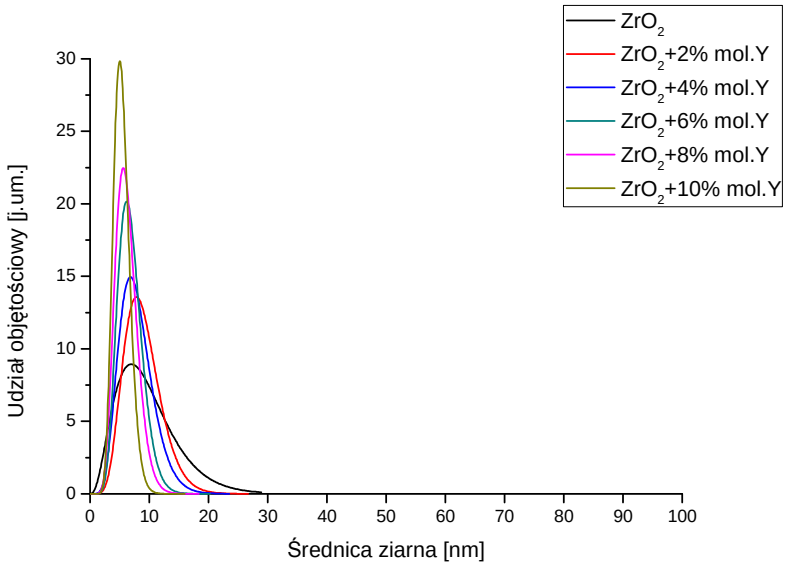
MCS są niższe od wartości <R>). Spadek wielkości ziarna z dodatkiem itru jest podobnego rzędu dla preparatów otrzymanych przez kalcynację jak i z użyciem procesu solwotermalnego mikrofalowego i dla 5% zawartości itru (6% dla proszków solwotermalnych) wynosi około 40%. Można na tej podstawie wnioskować, że brak rozrostu ziarna w ZrO_2:Y jest natury strukturalnej, niezależnej od metody syntezy. Rozkład wielkości ziarna proszków kalcynowanych nie pokazuje tak prostej zależności jak w przypadku proszków solwotermalnych. Dyspersja wielkości jest ponad dwukrotnie większa – zwiększa się różnorodność wielkości ziaren w populacji. Maksima zawartości danej frakcji ziaren najpierw przesuwają się w kierunku mniejszych średnic ze wzrostem zawartości itru do 1%mol., następnie w proszku zawierającym 5%mol. maksimum przesuwa się w kierunku większych średnic (Rys.24).



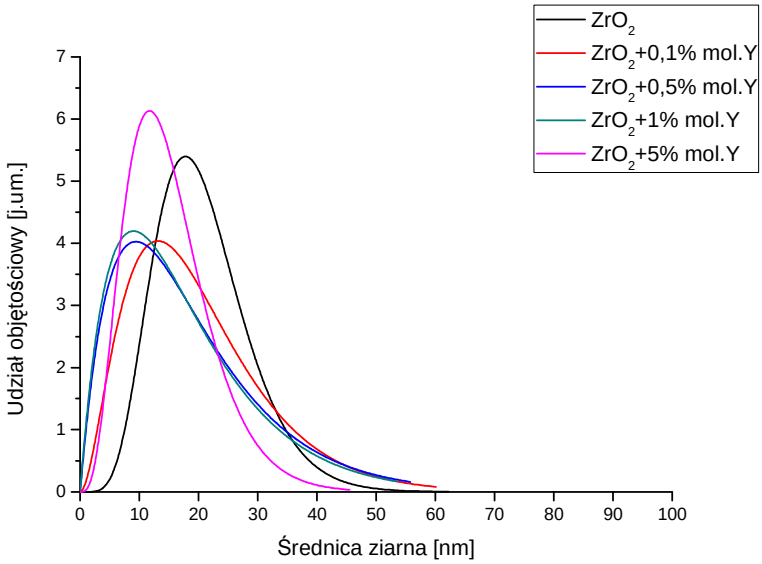
Rys. 21 Wpływ stężenia itru na MCS i <R> nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową.



Rys. 22 Wpływ stężenia itru na MCS oraz <R> nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą kalcynacji.



Rys. 23 Rozkład wielkości ziarna w nanoproszkach ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 0-10%mol.



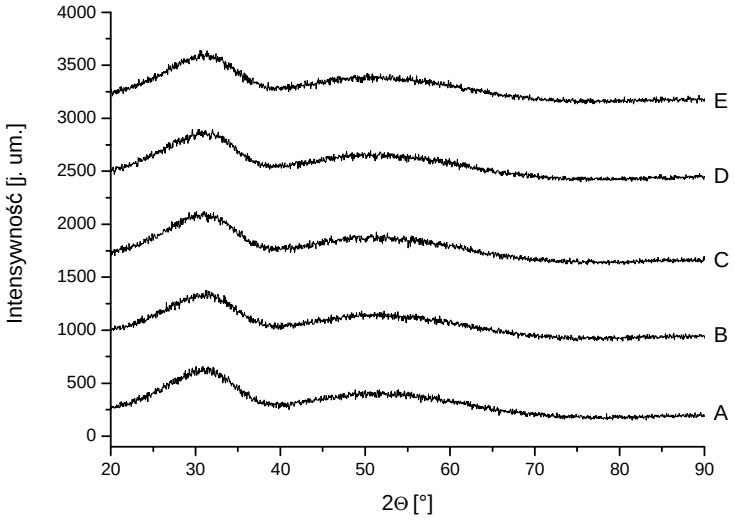
Rys. 24 Rozkład wielkości ziarna w nanoproszkach ZrO_2:Y otrzymanych metodą kalcynacji. Zawartość itru w zakresie 0-5%mol.

7.4 Wygrzewanie ZrO_2:Y – ewolucja strukturalna proszków z różną zawartością itru

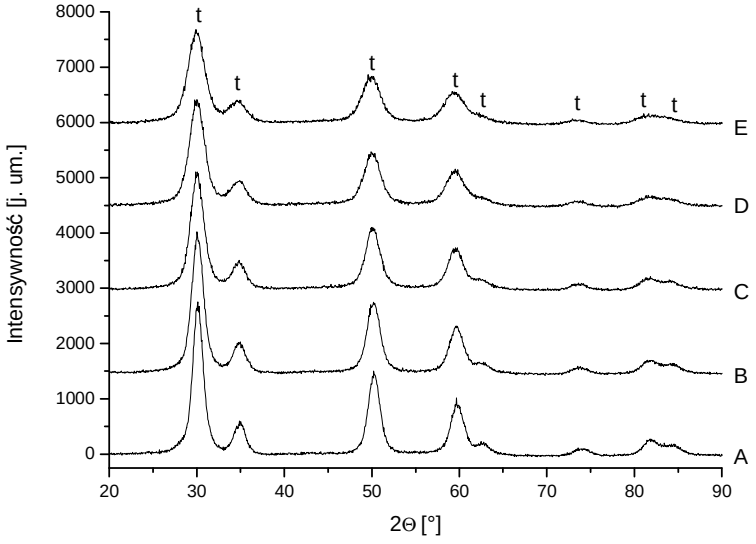
Rys. 25 przedstawia dyfraktogramy prekursorów materiału bazującego na ZrO_2:Y. Prekursory powstały poprzez współstrącenie z roztworu jonów ZrO^{2+} i Y^{3+} i stanowią mieszaninę wodorotlenków metali. Wodorotlenki są amorficzne dla metody XRD – występuje tutaj brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Dyfraktogramy preparatów zawierających różne stężenia itru nie różnią się znacząco od siebie. Halo obecne na dyfraktogramach przy $2\theta \approx 30°$ świadczy o uporządkowaniu bliskiego zasięgu – prawdopodobnie w materiale obecne są klastry zawierające od kilku do kilkunastu atomów metali otoczonych grupami hydroksylowymi i cząsteczkami wody, a tworzące szkłopodobną strukturę (żel). Brak różnicy w poszczególnych dyfraktogramach świadczy o podobnej strukturze lokalnej prekursorów, niezależnie od zawartości itru w materiale.

Rys.26 przedstawia dyfraktogramy preparatów poddanych procesowi hydrotermalnemu mikrofalowemu przez 20 minut. Wybrane ciśnienie 5,5MPa zostało opisane w literaturze, w kontekście tej metody, jako zapewniające gęstość najbliższą materiałowi grubemu [51], opisane na przykładzie ZrO_2:Pr. Na wszystkich

dyfraktogramach występują refleksy dyfrakcyjne należące do struktur tworzonych przez ZrO_2, lecz są mocno poszerzone.



Rys. 25 Dyfraktogramy prekursorów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych bezpośrednio po współstrąceniu z roztworu i osuszeniu. Zawartość itru: A – 2%mol., B – 4%mol., C – 6%mol., D – 8%mol., E – 10%mol.

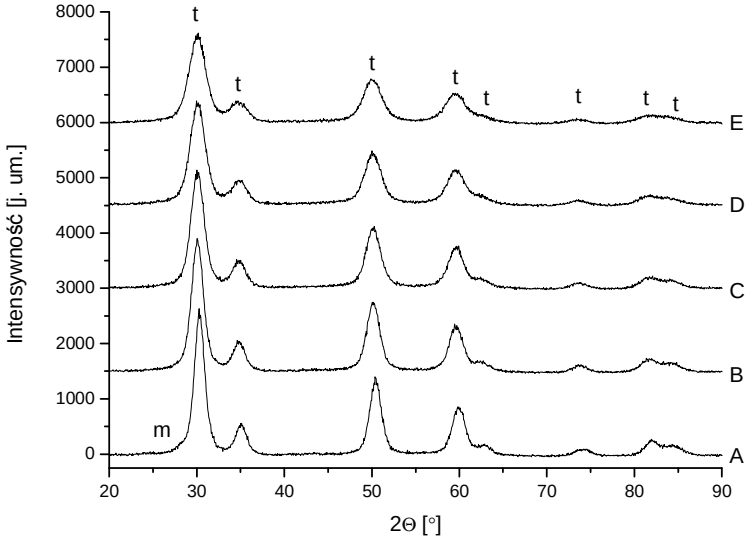


Rys. 26 Dyfraktogramy preparatów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych w procesie hydrotermalnym mikrofalowym, nie poddanych wygrzewaniu. Zawartość itru: A – 2%mol., B – 4%mol., C – 6%mol., D – 8%mol., E – 10%mol. Oznaczenia: t - faza tetragonalnego ZrO_2.

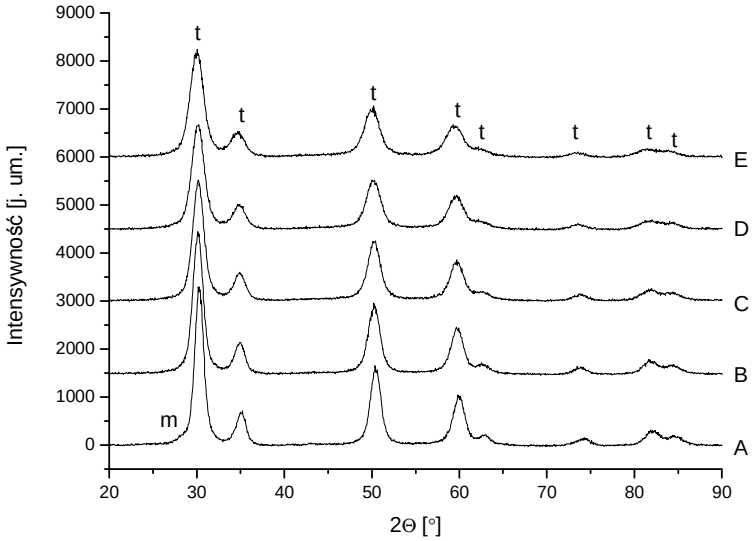
Szerokość połówkowa jest zależna od stężenia itru w preparacie i rośnie wraz ze zwiększeniem stężenia itru, natomiast intensywność pików maleje wraz ze wzrostem stężenia itru w preparatach, sugerując krystalizację mniejszych ziaren przy wysokiej zawartości itru w proszkach. W każdym proszku dominuje faza t-ZrO_2 i/lub faza c-ZrO_2, ostateczna identyfikacja jest niemożliwa ze względu na duże poszerzenia refleksów oraz bliskie położenie kątowe charakterystycznych refleksów należących do faz c i t. Na Rys. 7 pokazane są dyfraktogramy referencyjne faz m-ZrO_2, t-ZrO_2, c-ZrO_2 oraz c-Y_2O_3. Istotą problemu identyfikacji fazowej w badanym układzie jest podobieństwo dyfraktogramów proszkowych faz c i t-ZrO_2 oraz fazy c-Y_2O_3. Refleksy mają podobne położenia kątowe, podobne intensywności oraz wzajemne stosunki intensywności. Brak jest charakterystycznych refleksów o wysokiej intensywności, co utrudnia identyfikację materiału nanometrycznego. Faza m-ZrO_2 jest widoczna jedynie w preparacie zawierającym 2%mol. itru. W refleksie położonym przy $2\theta\approx30°$ (Rys. 26A) widoczne jest ramię przy ok. $2\theta\approx28°$ - jest to najintensywniejszy refleks (111) fazy m-ZrO_2.

Wielkości ziarna obliczone metodami Scherrera oraz FW1/4/5M uwzględniającymi poszerzenia refleksów są w dobrej zgodności ze sobą. MCS (Mean Crystallite Size) we wszystkich proszkach wynosi ok. 5nm, niezależnie od zawartości itru w proszku (Rys.30), jednak należy pamiętać o stosunkowo dużym błędzie, którym obarczona jest metoda, szczególnie w stosunku do materiałów o wielkości ziarna poniżej 10nm, dlatego wartości te należy traktować orientacyjnie. Dokładniejszą metodą jest FW1/4/5M, którą obliczone wartości <R> (aveRage grain size) wynosiły od 8 do 5 nm wraz ze zwiększającym się stężeniem stabilizatora (Rys.31). Błąd tej metody zależy od ilości zliczeń w detektorze dyfraktometru dla mierzonego refleksu, a jego wartości są umieszczone w Tabeli 4. Maksymalny błąd dla proszków otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową wynosi ok. 20%. Spadek wielkości ziarna ze zwiększeniem zawartości itru może być związany z naturą procesu hydrotermalnego mikrofalowego. Wysokie stężenie stabilizatora indukuje powstanie krystalitów o wysokiej symetrii oraz o mniejszych objętościach komórki elementarnej, co może być powodem jego wpływu na wielkość ziarna. Jednak przy średnicach ziarna poniżej 10 nm ważniejszym zdaje się być model energetyczny, uwzględniający dużą rolę efektów powierzchniowych na zjawiska zachodzące w materiale. Model energetyczny – energia powierzchniowa każdej fazy ditlenku cyrkonu jest inna, a energia powierzchniowa fazy c-ZrO_2 jest najmniejsza, co tłumaczy powstawanie kryształów o małej średnicy i wysokiej symetrii [16]. Dodatek itru może także uruchamiać inny mechanizm wzrostu ziarna w procesie hydrotermalnym

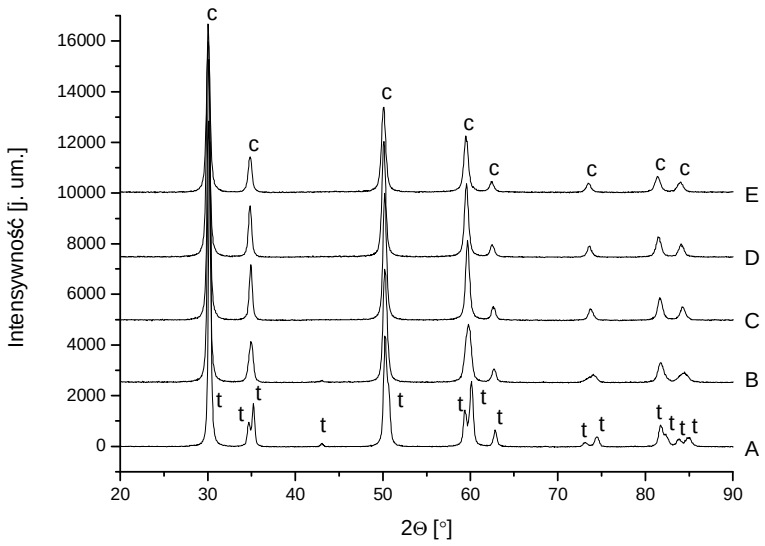
mikrofalowym, czułym na rodzaj pierwiastków znajdujących się w mieszaninie reakcyjnej, ze względu na różne wartości absorpcji mikrofal przez materię.



Rys. 27 Dyfraktogramy preparatów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych w procesie hydrotermalnym mikrofalowym wygrzanych w temperaturze 200°C. Zawartość itru: A – 2%mol., B – 4%mol., C – 6%mol., D – 8%mol., E – 10%mol. Oznaczenia: t - faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2.



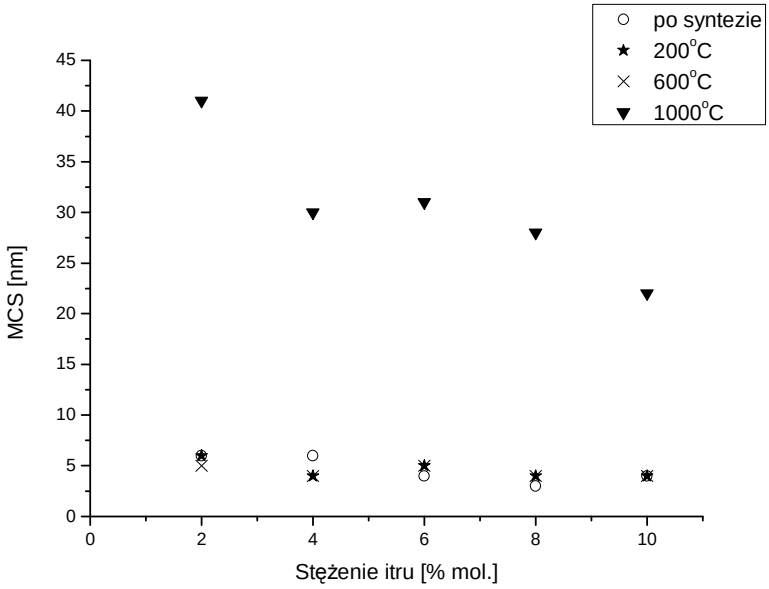
Rys. 28 Dyfraktogramy preparatów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych w procesie hydrotermalnym mikrofalowym wygrzanych w temperaturze 600°C. Zawartość itru: A – 2%mol., B – 4%mol., C – 6%mol., D – 8%mol., E – 10%mol. Oznaczenia: t - faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2.



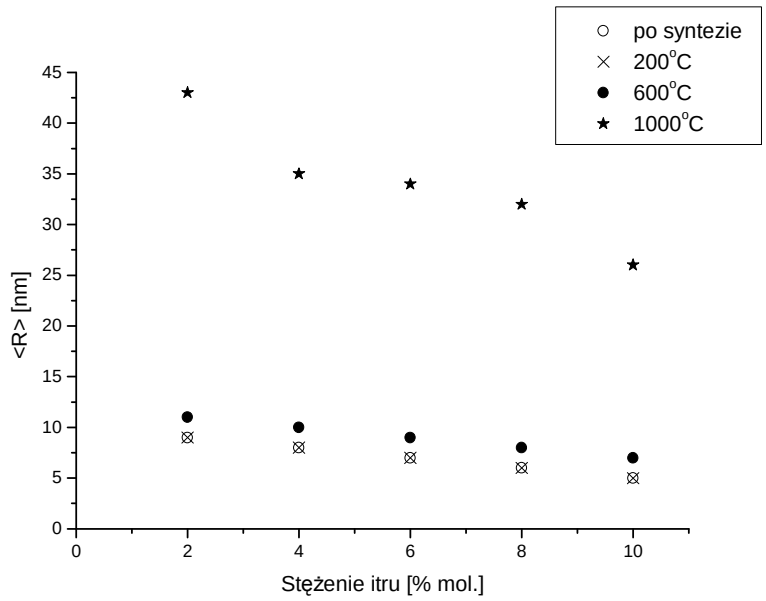
Rys. 29 Dyfraktogramy preparatów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych w procesie hydrotermalnym mikrofalowym wygrzanych w temperaturze 1000°C. Zawartość itru: A – 2%mol., B – 4%mol., C – 6%mol., D – 8%mol., E – 10%mol. Oznaczenia: t - faza tetragonalnego ZrO_2, c – faza regularnego ZrO_2.

Proszki otrzymane w procesie hydrotermalnym mikrofalowym poddano wygrzewaniu w temperaturach 200, 600 oraz 1000°C (Rys. 27-29). Po wygrzewaniu w temperaturach 200 oraz 600°C struktura proszków jest zasadniczo podobna do struktury proszków bezpośrednio po procesie hydrotermalnym mikrofalowym. W 600°C następuje nieznaczny spadek wielkości ziarna (<R>) w zakresie od 12 do 10 nm dla stężeń itru od 2 do 10%mol. W temperaturze 600°C zachodzą już zmiany związane z rozrostem ziarna ditlenku cyrkonu. Szerokości połówkowe refleksu (101) fazy t-ZrO_2 (lub (111) fazy c-ZrO_2) na dyfraktogramach proszków wygrzanych w 200 i 600°C zawierają się w zakresie 1,6-2,6°. MCS tych preparatów zasadniczo się nie zmienia i wynosi ok. 5nm. Skład fazowy preparatów wygrzanych w 200 i 600°C jest identyczny ze składem bezpośrednio po reakcji hydrotermalnej mikrofalowej, z czego można wnioskować, że nawet temperatura 600°C jest zbyt niska, aby w znaczący sposób modyfikować strukturę ditlenku cyrkonu. Faza jednoskośna ZrO_2 występuje w tych preparatach także w małej ilości, widoczna jest na dyfraktogramach jako ramię przy $2\theta \approx 28°$.

Z innym przypadkiem mamy do czynienia, gdy proszki wygrzano w temperaturze 1000°C, procesy strukturalne przybierają wówczas na sile. Intensywności refleksów na dyfraktogramach są większe od intensywności w przypadku innych preparatów. Zmniejszyła się FWHM, nastąpił rozrost ziarna w stopniu pozwalającym na jednoznaczną identyfikację faz w materiale. Skład fazowy także się różni: przy stężeniu 2%mol. itru wyraźnie widoczna jest obecność fazy tetragonalnej ZrO_2, która jest dominująca w tym proszku. Preparat zawierający 4%mol. itru zawiera mieszaninę faz c i t-ZrO_2, a dla wyższych stężeń dominującą staje się faza regularna ZrO_2. Analizy dokonano dzięki obserwacji grupy refleksów położonych przy 2θ≈35°, jest to rejon kątowy, w którym znajdują się refleksy charakterystyczne dla faz c-ZrO_2 i t-ZrO_2. Dwa osobne refleksy fazy t-ZrO_2 (002) oraz (110) na dyfraktogramach wskazują na dużą zawartość tej fazy w preparacie. Asymetria lub poszerzenie grupy refleksów położonych przy 2θ≈35° wskazują na istnienie mieszaniny faz t i c-ZrO_2 w preparacie, ze względu na pojawienie się refleksu (200) fazy regularnej ZrO_2. W efekcie mamy do czynienia z trzema refleksami w tym miejscu: (200) fazy c-ZrO_2 przy 2θ≈34,94°; (002) fazy t-ZrO_2 przy 2θ≈34,70° oraz (110) fazy t-ZrO_2 przy 2θ≈35,24°. Są to wnioski o charakterze ogólnym, nie jest wykluczone istnienie faz m, t, c-ZrO_2 oraz c-Y_2O_3 we wszystkich preparatach, w ilościach za niskich do wykrycia metodą XRD. Refleksy fazy m-ZrO_2 nie są widoczne w żadnej z próbek wygrzanych w 1000°C (Rys.29).

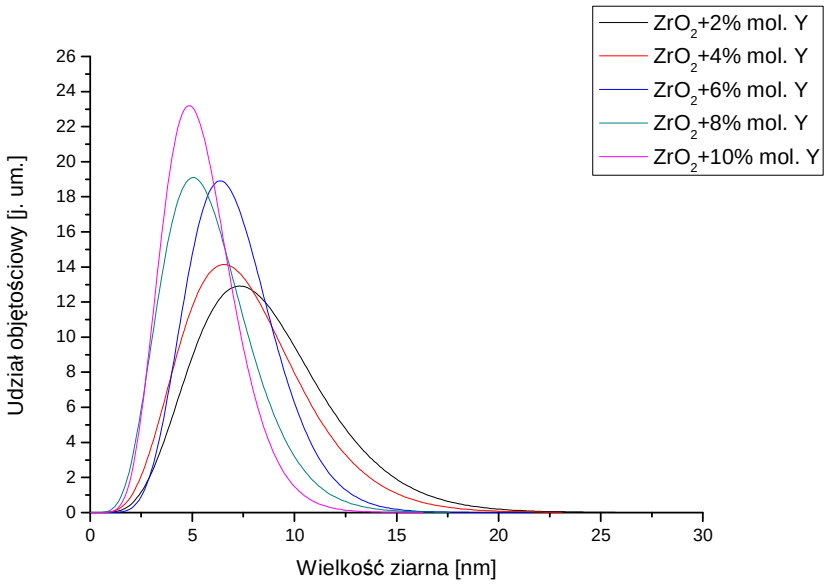


Rys. 30 Średnie wielkości krystalitów (MCS) obliczone metodą Scherrera dla preparatów wygrzanych w różnych temperaturach, w funkcji stężenia itru w preparacie.

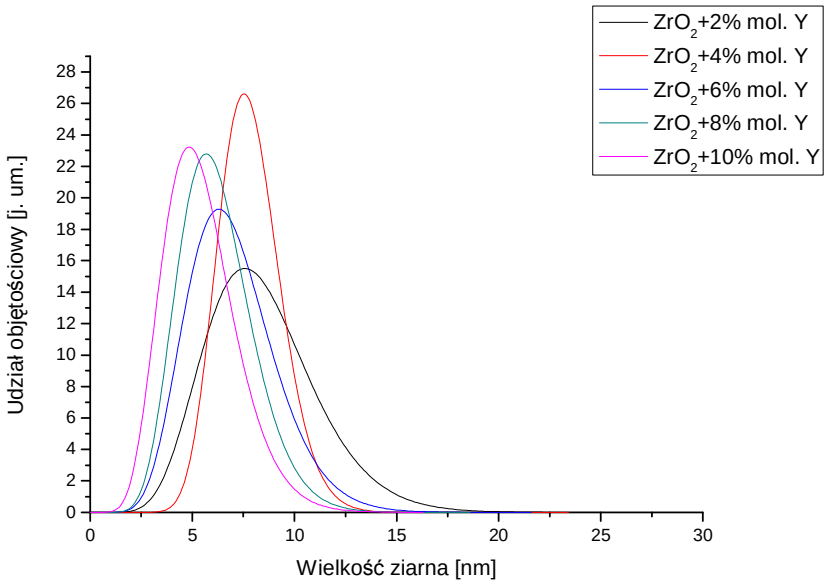


Rys. 31 Typowe wielkości ziarna (<R>) obliczone metodą FW1/4/5M dla preparatów wygrzanych w różnych temperaturach, w funkcji stężenia itru w preparacie.

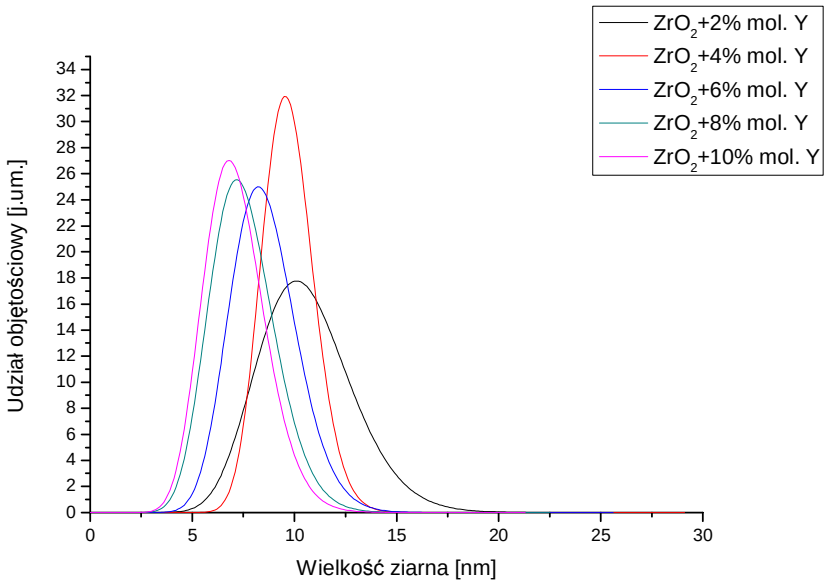
Wartości MCS oraz <R> są znacząco różne od preparatów wygrzewanych w niższych temperaturach. Wartości MCS maleją ze zwiększeniem stężenia itru w zakresie od 40 do 20 nm (Rys. 30). Podobnie wartości <R> wykazują tendencję spadkową ze wzrostem zawartości stabilizatora w przedziale 43-25nm (Rys.31). Oba wskazania są w dobrej zgodności ze sobą. Analiza wielkości ziarna w preparatach wykazała, że nie tylko w procesie hydrotermalnym mikrofalowym średnica ziarna jest zależna od stężenia itru. Duże, sięgające 50%, różnice wielkości ziarna pomiędzy preparatami zawierającymi 2%mol. itru oraz 10%mol. itru wskazują na zmianę kinetyki wzrostu ziarna ZrO_2 poddanego obróbce termicznej. Dla małych zawartości itru szybkość wzrostu jest większa, a im większa zawartość domieszki tym wzrost jest powolniejszy. Zmiana kinetyki wzrostu może wynikać ze zmian w charakterze dyfuzji domieszkowanego ziarna lub efektów molekularnych np. gromadzenia się jonów Y^{3+} na powierzchni ziaren, co uniemożliwia zwiększenie ich objętości. Szerokości połówkowe refleksu (101) fazy t-ZrO_2 lub refleksu (111) fazy c-ZrO_2 są dużo niższe niż w pozostałych proszkach. Błąd obliczeniowy dla <R> jest w proszkach wygrzanych w temperaturze 1000°C rzędu 10% (Tabela 4).



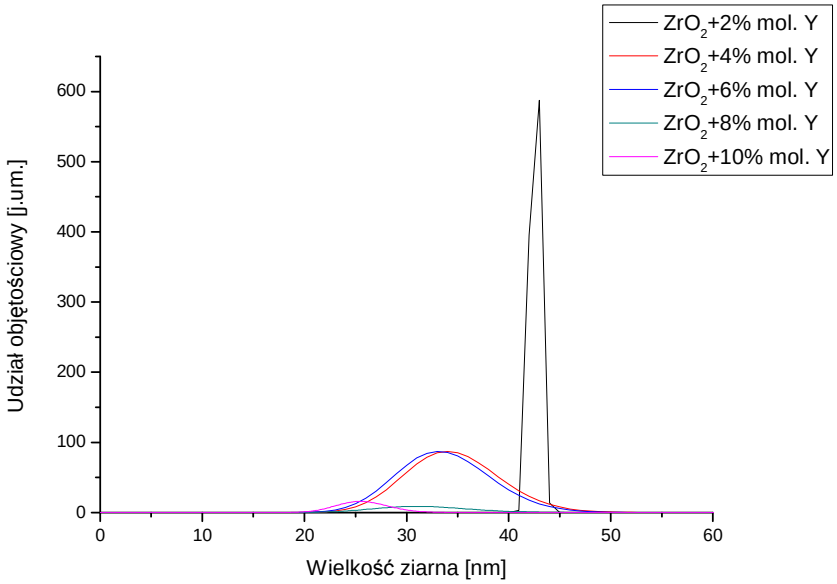
Rys. 32 Rozkład wielkości ziarna nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 2-10%mol.



Rys. 33 Rozkład wielkości ziarna nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 2-10%mol. Preparaty wygrzewane w temperaturze 200ºC.



Rys. 34 Rozkład wielkości ziarna nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 2-10%mol. Preparaty wygrzewane w temperaturze 600ºC.



Rys. 35 Rozkład wielkości ziarna nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 2-10%mol. Preparaty wygrzewane w temperaturze 1000ºC.

Przeprowadzono obliczenia rozkładu wielkości ziarna (GSD) metodą FW1/4/5M preparatów bezpośrednio po procesie hydrotermalnym mikrofalowym oraz dodatkowo wygrzewanych. Maksima krzywych przedstawionych na Rys. 32-35 reprezentują

największy udział objętościowy ziaren materiału o określonej średnicy. Dyspersja (σ) jest parametrem świadczącym o tym, w jakim zakresie wielkości ziarna pojawiają się w proszkach, i zmienia się w zakresie 12-30nm dla proszków bez wygrzewania oraz wygrzewanych w temperaturze 200 i 600°C. Proszki wygrzewane w temperaturze 1000°C wykazują silną zależność dyspersji wielkości ziarna od zawartości itru w preparacie. Dla najniższej zawartości itru dyspersja wynosi ok. 5nm i rośnie do ok. 46nm dla stężeń wyższych. Zależność ta jest nieliniowa, ale wskazuje na mechanizm wzrostu populacji ziaren materiału. Gdy zawartość itru jest tak mała jak 2%mol., większość populacji ziaren ditlenku cyrkonu wzrasta do pewnej średnicy (ok. 43nm). Wzrost następuje nierównomiernie, dyspersja się zmniejsza. Niezależnie od początkowej średnicy ziarna, końcowa średnica jest zawarta w podobnym bardzo wąskim przedziale. Natomiast przy wyższych stężeniach itru wzrost termiczny następuje równomiernie – ziarna, które po reakcji hydrotermalnej mikrofalowej były o małej średnicy, po wygrzaniu w populacji także są najmniejsze.

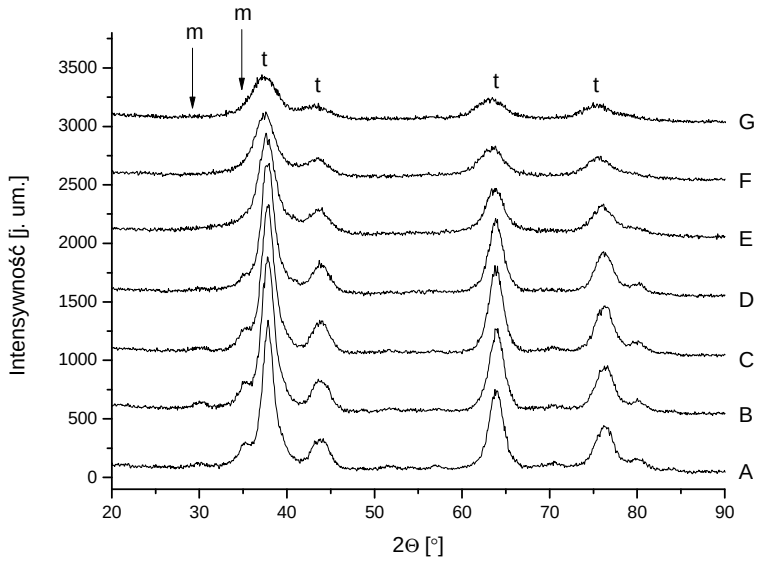
	bez wygrzewania		**200°C**		**600°C**		**1000°C**	
	<R>	**σ**	**<R>**	**σ**	**<R>**	**σ**	**<R>**	**σ**
2Y	16	21	17	21	15	19	8	10
4Y	17	22	17	22	16	20	9	11
6Y	18	24	18	23	17	22	9	11
8Y	19	25	20	25	18	23	9	12
10Y	20	26	21	27	18	23	11	14

Tabela 4 Błąd obliczeniowy [%] dla <R> i σ.

7.5 Solwotermalna mikrofalowa synteza ZrO_2 z dodatkiem terbu – wpływ stężenia na strukturę

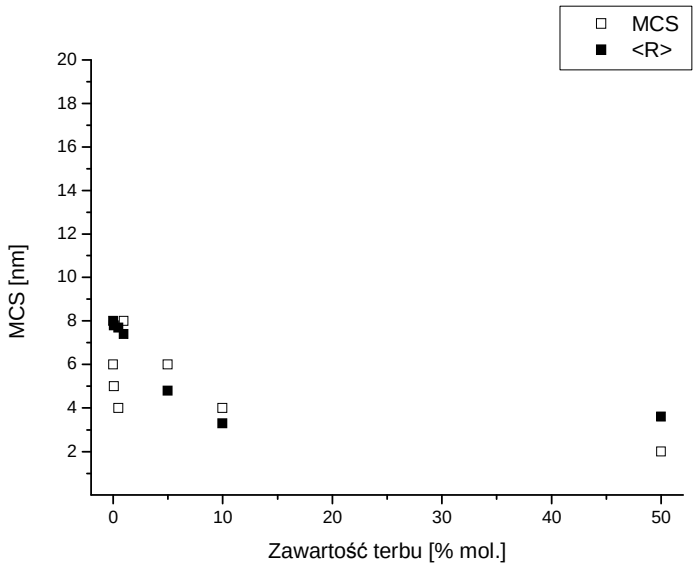
Dyfraktogramy preparatów ZrO_2 z dodatkiem terbu przedstawiono na Rys.36. Stężenie terbu wynosiło 0%; 0,1%; 0,5%; 1%; 5%; 10% oraz 50%mol. W badanym zakresie stężeń obecne są refleksy dyfrakcyjne odpowiadające za fazę tetragonalnego lub regularnego ZrO_2. Ostateczna identyfikacja nie jest możliwa ze względu na niewielkie średnice ziarna. Preparat bez dodatku terbu zawiera ok. 10% obj. fazy jednoskośnej ZrO_2

(refleks przy 2θ≈35°). Wraz ze wzrostem stężenia terbu udział fazy jednoskośnej ZrO_2 maleje, a zanika całkowicie, gdy stężenie Tb osiąga 5%mol. W porównaniu z itrem, terb wykazuje podobne zachowanie w stabilizacji ZrO_2, jednak bezpośrednie porównanie nie jest możliwe, ze względu na różne zawartości itru i terbu w poszczególnych eksperymentach.



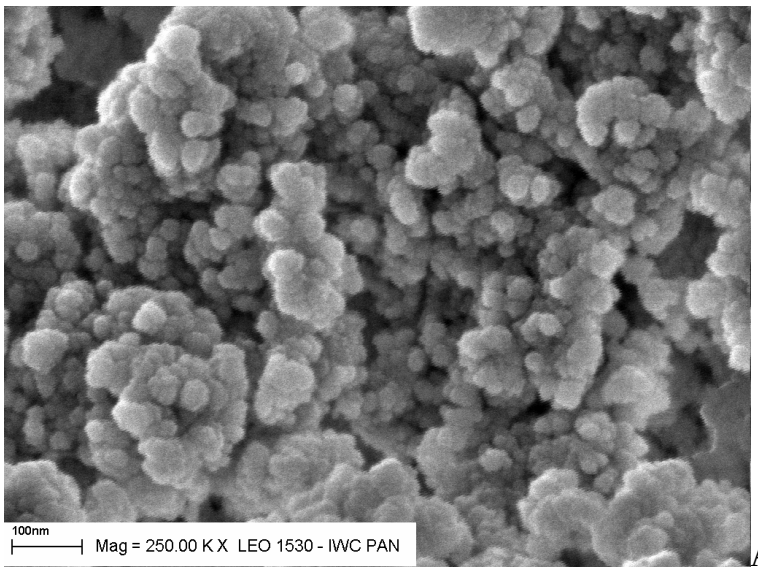
Rys. 36 Dyfraktogramy proszków ZrO_2 z różną zawartością terbu. Oznaczenia: m – faza jednoskośna ZrO_2, t – faza tetragonalna/regularna ZrO_2. A – czysty ZrO_2, B – ZrO_2+0,1%mol. Tb, C – ZrO_2+0,5%mol. Tb, D – ZrO_2+1%mol. Tb, E – ZrO_2+5%mol. Tb, F – ZrO_2+10%mol. Tb, G – ZrO_2+50%mol. Tb.

Na podstawie otrzymanych wyników nie można stwierdzić, przy jakim stężeniu terbu następuje pełna stabilizacja ZrO_2 (tylko faza regularna). Nie jest możliwe wskazanie, czy następują wytrącenia tlenku terbu (przekroczenie progu rozpuszczalności), ze względu na duże poszerzenia refleksów, jak i występowanie faz izostrukturalnych w układzie Zr-Tb-O (np. faza rombowego tlenku terbu, nr karty PDF 16-0097, refleksy przy podobnych kątach 2θ – rozróżnienie jest możliwe, gdy krystality są wystarczająco dużych rozmiarów). Nie ma widocznych refleksów w pozycjach sugerujących wytrącenia innych faz niż omówione fazy ZrO_2 lub tlenku terbu.

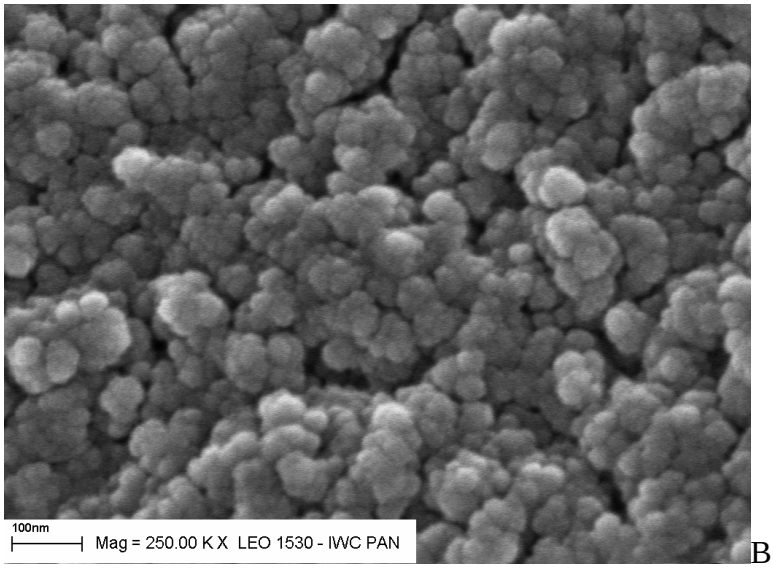


Rys. 37 Wartości MCS oraz <R> proszków ZrO_2:Tb w funkcji zawartości terbu.

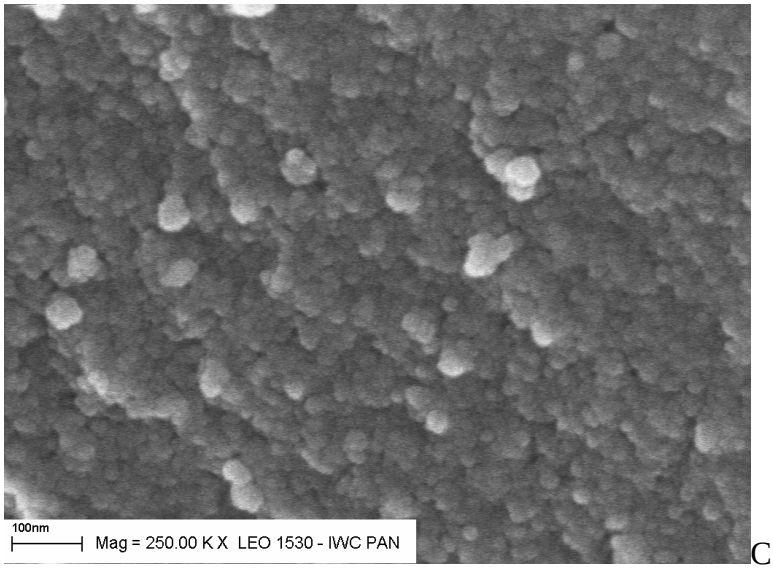
Wielkości ziarna nie przekraczają 10nm. Ze wzrostem stężenia terbu obserwowany jest spadek MCS oraz <R> (Rys.37). Obliczenia przy średnicach ziarna poniżej 10nm obarczone są błędem powyżej 20%, dlatego należy je traktować orientacyjnie. Poszerzenia refleksów są faktycznie obserwowane, sugerując zmiany średnic krystalitów lub krystalizację więcej niż jednej fazy naraz. Rozkład wielkości ziarna zasadniczo ukazuje zachowanie podobne do materiału na bazie ZrO_2:Y (Rys.39). W zakresie stężeń terbu 0-1%mol. materiał wykazuje dyspersję wielkości ok. 20 nm z maksimum występującym przy około 10 nm, natomiast przy stężeniach 5-50%mol. terbu maksimum przesuwa się do wartości poniżej 10 nm, a dyspersja wielkości również ulega zawężeniu w sposób charakterystyczny dla itru. Rys. 38 przedstawia obrazy SEM nanoproszków ZrO_2 z zawartością terbu 0,5; 5 oraz 50% mol. We wszystkich preparatach obserwujemy dużą aglomerację. Rozmiary aglomeratów różnią się w funkcji stężenia terbu od kilkuset nanometrów dla proszku zawierającego 0,5% mol.Tb, do kilkudziesięciu dla proszku zawierającego 50%. Proszek zawierający najmniejszy dodatek terbu zdaje się mieć najbardziej rozwiniętą powierzchnię, podczas gdy proszek zawierający 50% mol. terbu wykazuje jedynie duże, mało zróżnicowane agregaty.



A

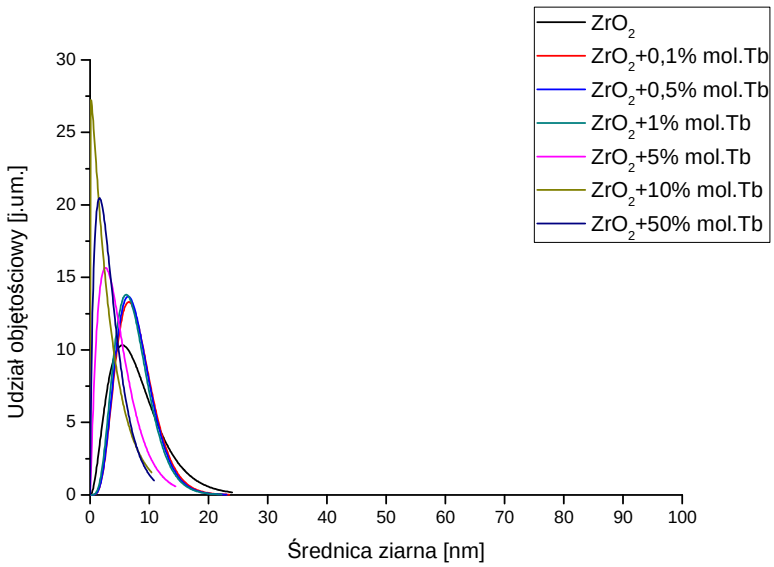


B



C

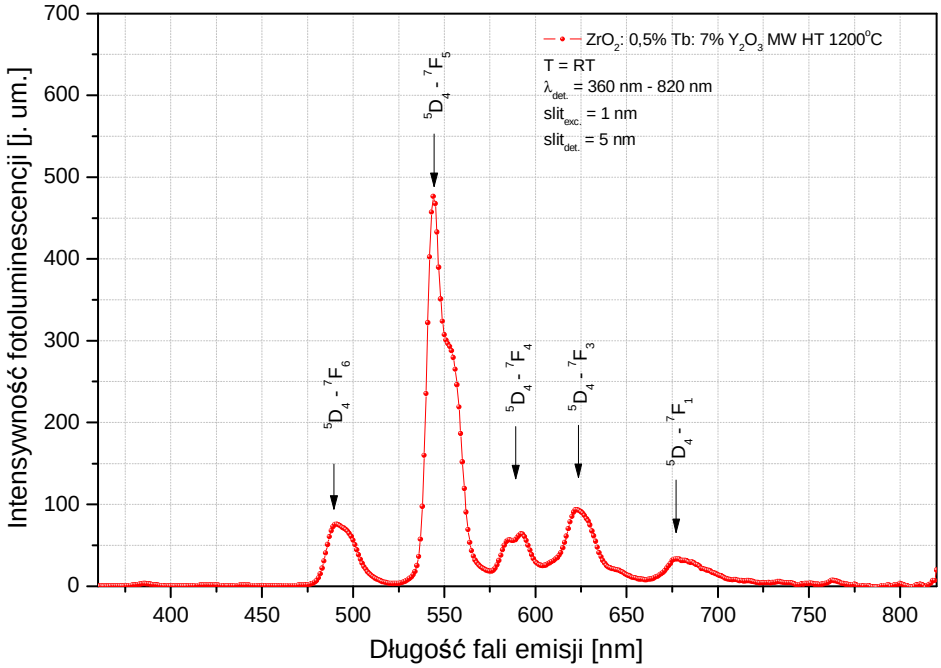
Rys. 38 Obrazy SEM nanoproszków ZrO_2 zawierających: A – 0,5% mol. Tb, B – 5% mol. Tb, C – 50% mol. Tb.



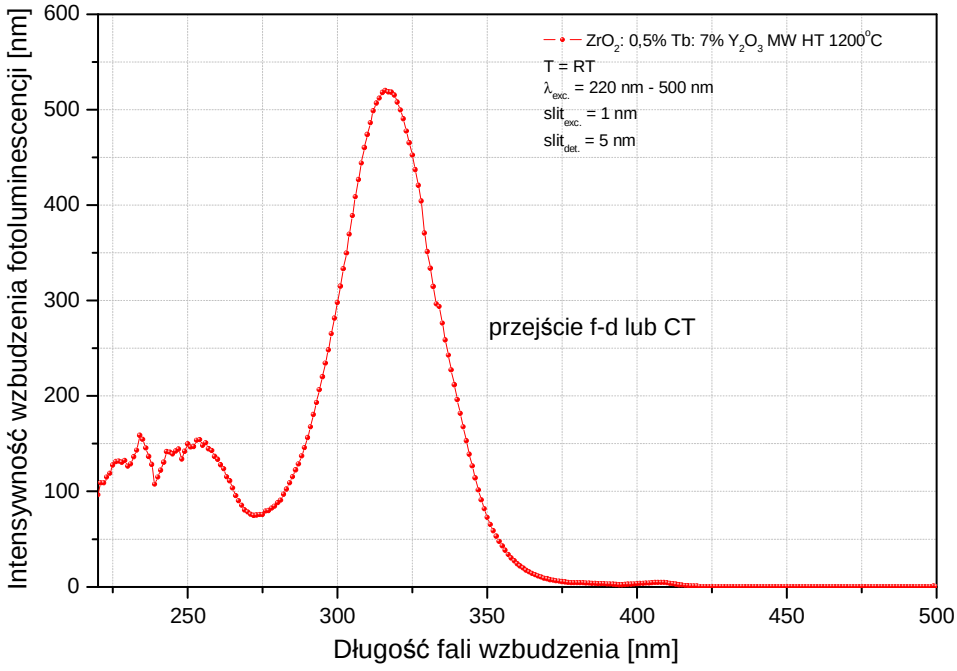
Rys. 39 Rozkład wielkości ziarna dla proszków ZrO_2 z różną zawartością terbu.

7.5.1 Luminescencja

W niniejszej pracy widma fotoluminescencji będą przedstawione według schematu przedstawionego na Rys. 40 i 41. Rys. 40 przedstawia widmo emisji fotoluminescencji dla materiału ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem. Na widmie zaznaczone są poszczególne przejścia związane z emisją promienistą aktywowaną jonem Tb^{3+}, są to przejścia: $^5D_4$ – $^7F_6$, $^5D_4$ – $^7F_5$, $^5D_4$ – $^7F_4$, $^5D_4$ – $^7F_3$, $^5D_4$ – $^7F_2$, $^5D_4$ – $^7F_1$ i są charakterystyczne dla materiału ZrO_2:Tb^{3+}. Rys. 41 przedstawia widmo wzbudzenia fotoluminescencji (PLE), które informuje w jaki sposób zmienia się intensywność linii emisji z zakresu zielonego (przejście $^5D_4$ – $^7F_5$, 545 nm) w funkcji długości fali wzbudzenia. Dzięki obserwacji widma PLE można wnioskować o tym, jakimi kanałami energetycznymi pobudzana jest luminescencja w materiale. Około 400 nm umiejscowione jest wzbudzenie wewnątrzcentrowe f-f jonu cerowca (na Rys.41 o małej efektywności), natomiast około 300 nm znajduje się pobudzenie związane ze sprzężeniem energetycznym matrycy oraz jonu terbu. Wyjaśnienie widm PL i PLE przedstawiono na Rys. 40 i 41.

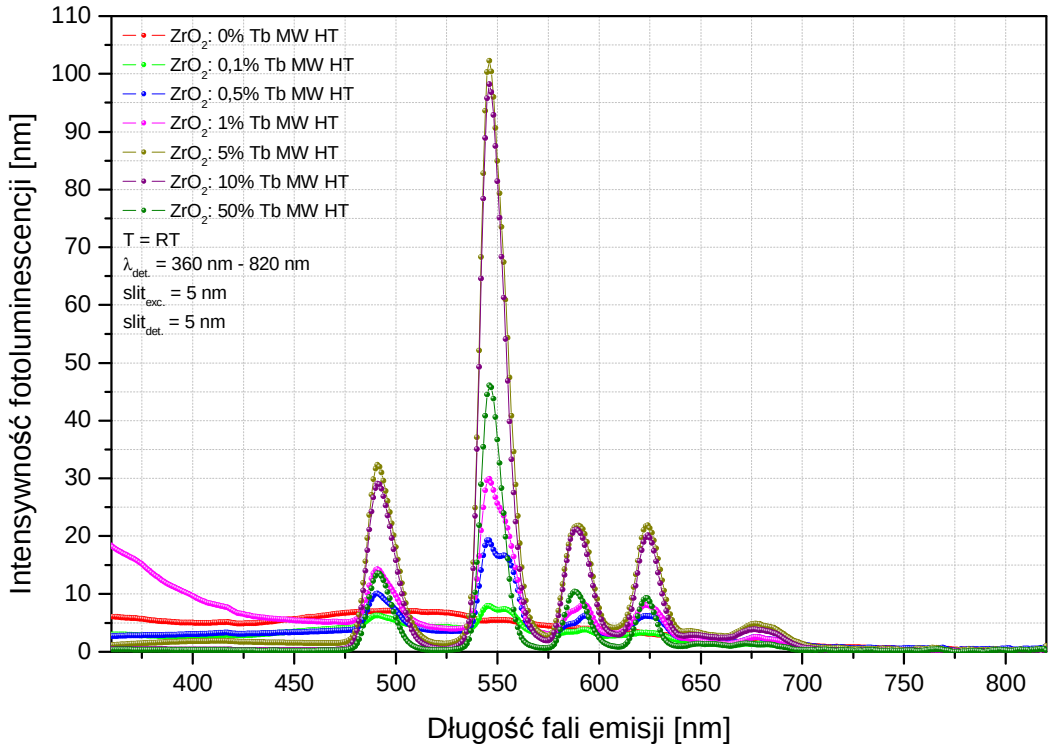


Rys. 40 Typowe widmo emisji fotoluminescencji (PL) materiału ZrO_2:Tb na przykładzie nanoproszku stabilizowanego 7% mol. itru, wygrzewanego w temperaturze 1200ºC. Strzałkami oznaczono przejścia charakterystyczne dla emisji luminescencji aktywowanej jonem Tb^{3+}.

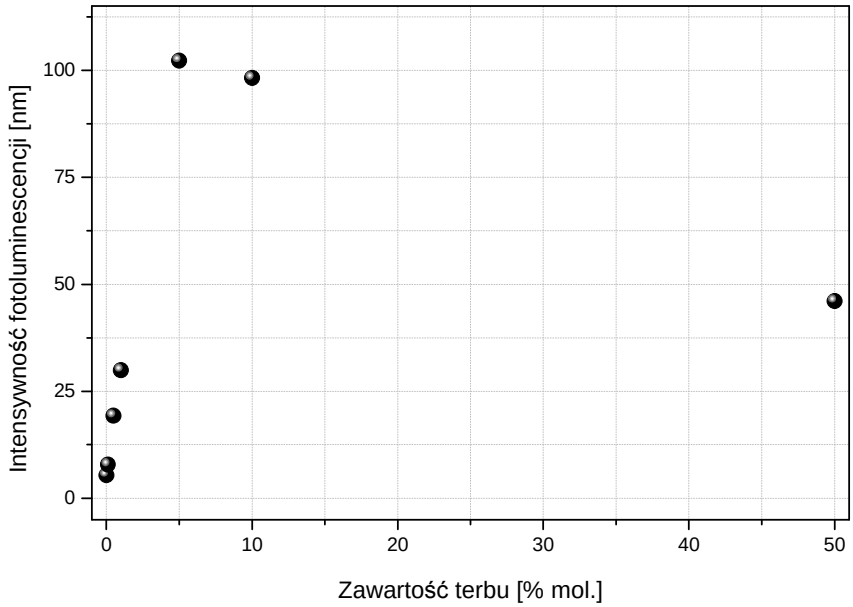


Rys. 41 Typowe widmo wzbudzenia fotoluminescencji (PLE) materiału ZrO_2:Tb na przykładzie nanoproszku stabilizowanego 7% mol. itru, wygrzewanego w temperaturze 1200ºC. Widmo ukazuje intensywność linii 545 nm w funkcji długości fali wzbudzenia. Na rysunku widoczna linia (ok. 315 nm) odpowiadająca za przejście f-d lub transfer ładunku (charge transfer).

Rys. 40 przedstawia widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb z różną zawartością terbu. Zasadniczy charakter widma jest zachowany, obserwowane jest 5 podstawowych przejść energetycznych jonu Tb^{3+}. Wydajność emisji jednak jest różna dla różnych stężeń terbu. Dla ułatwienia dyskusji przedstawiono zależność intensywności linii 545 nm od stężenia terbu osobno (Rys. 43). Można tu zaobserwować maksimum wydajności luminescencji przy stężeniu terbu 5%mol. Początkowy wzrost intensywności emisji przy niskich wartościach stężenia terbu można interpretować poprzez pojawianie się nowych centrów emisji fotoluminescencji. Największą intensywność uzyskano dla 5%mol. Tb. Natomiast, gdy stężenie terbu jest wyższe, obserwowany jest spadek intensywności, który może być spowodowany wygaszaniem indukowanym stężeniem centrów emisji. Gdy stężenie jonów terbu jest zbyt wysokie, można obserwować wygaszanie spowodowane wzajemnym oddziaływaniem energetycznym centrów luminescencji w sieci krystalicznej matrycy.



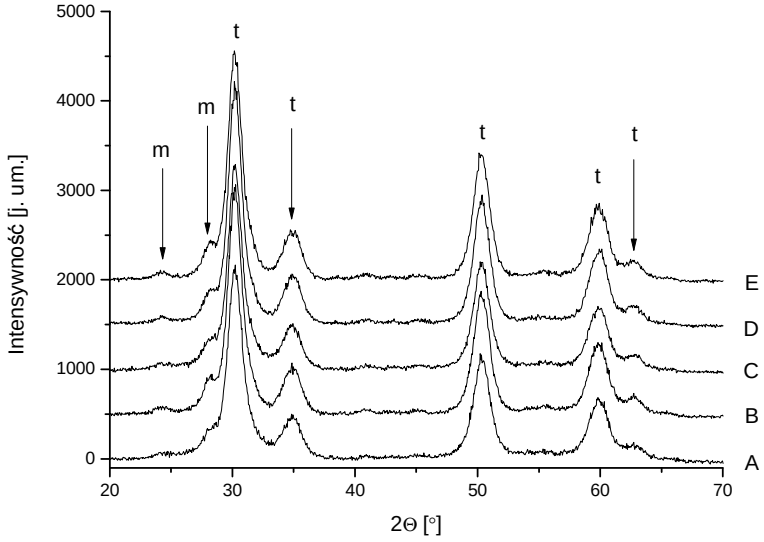
Rys. 42 Widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb. Zawartość terbu w granicach 0-50%mol.



Rys. 43 Zależność intensywności emisji fotoluminescencji (545 nm) od zawartości terbu w nanoproszku ZrO_2:Tb.

7.6 Wpływ czasu procesu hydrotermalnego mikrofalowego na właściwości otrzymanego ZrO_2:Tb

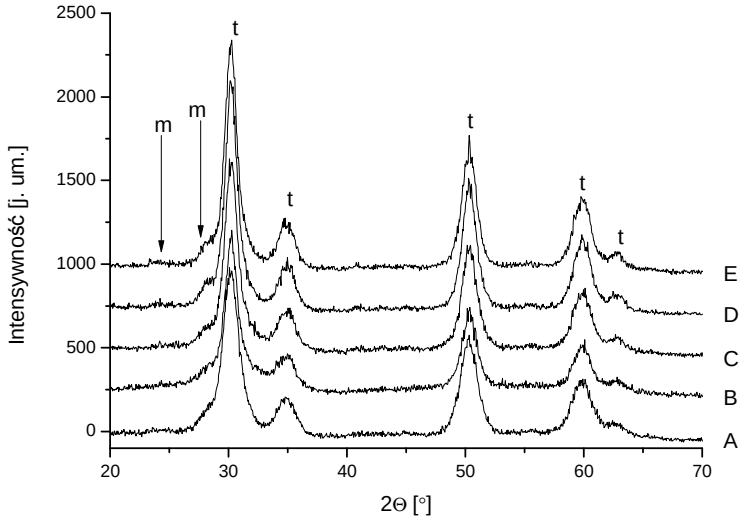
Czas procesu syntezy nanomateriałów jest ważnym parametrem, od którego zależą często właściwości otrzymanego materiału. W technologii materiałów solwotermalnych krystalizacja materiału często jest prowadzona w ciągu wielu dni w celu zapewnienia odpowiednich rozmiarów ziarna otrzymanych materiałów. Przeprowadzono syntezy solwotermalne mikrofalowe materiału na bazie ZrO_2:Tb pod ciśnieniem 5,5 MPa w czasie od 0 do 120 minut. Zawartość terbu wynosiła 1%mol. Czas przeprowadzanego procesu wysokociśnieniowego liczony był od osiągnięcia pożądanego ciśnienia – stąd proces prowadzony „0 minut". Rys. 44 przedstawia dyfraktogramy proszków otrzymanych w czasie 0-20 minut (skok co 5 minut), natomiast Rys. 45 przedstawia dyfraktogramy proszków otrzymanych w czasie 40-120 minut (skok co 20 minut).



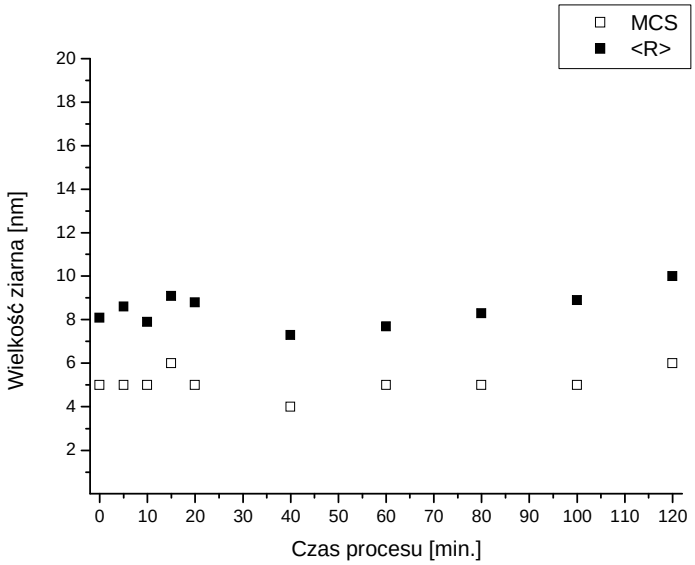
Rys. 44 Wpływ czasu procesu na strukturę ZrO_2:Tb. Oznaczenia: t – faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. Czas procesu: A – 0 minut, B – 5 minut, C – 10 minut, D – 15 minut, E – 20 minut.

Nanoproszki otrzymane w procesach o różnym czasie trwania zawierają głównie fazę tetragonalną oraz małą ilość fazy jednoskośnej ZrO_2. Zawartość fazy jednoskośnej jest różna dla każdego rozpatrywanego czasu procesu solwotermalnego, jednak zależność jej zawartości od czasu syntezy nie jest prosta. Krystalizacja fazy jednoskośnej ZrO_2 ma w procesie solwotermalnym mikrofalowym inny charakter, niż krystalizacja fazy tetragonalnej [51]. Intensywność refleksu ($\bar{1}11$) fazy jednoskośnej ZrO_2 ($2\theta \approx 28°$) zmienia się w zależności od czasu syntezy, sugerując zmianę udziału tej fazy lub zmianę wielkości krystalitów tej fazy w materiale. Stosunek fazy tetragonalnej i jednoskośnej ZrO_2 we wszystkich proszkach zasadniczo nie ulega zmianie (faza m-ZrO_2 na poziomie kilku procent objętościowych). Nie są obserwowane zasadnicze zmiany w strukturze materiału w funkcji czasu trwania procesu solwotermalnego. Oznacza to, że główny etap krystalizacji następuje już podczas wzrostu ciśnienia do wartości zadanej. Ciśnienie jest zatem głównym parametrem, od którego zależą właściwości otrzymanego materiału. Mikrofale zapewniają lokalne ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej, zatem umożliwiają tworzenie się zarodków krystalizacji w sposób nagły, bez konieczności długotrwałego etapu rozrostu ziarna. W czasie do 120 minut nie nastąpił praktycznie rozrost ziarna

ditlenku cyrkonu domieszkowanego terbem (Rys.46). Wielkości ziarna dla wszystkich proszków wynosiła poniżej 10 nm.



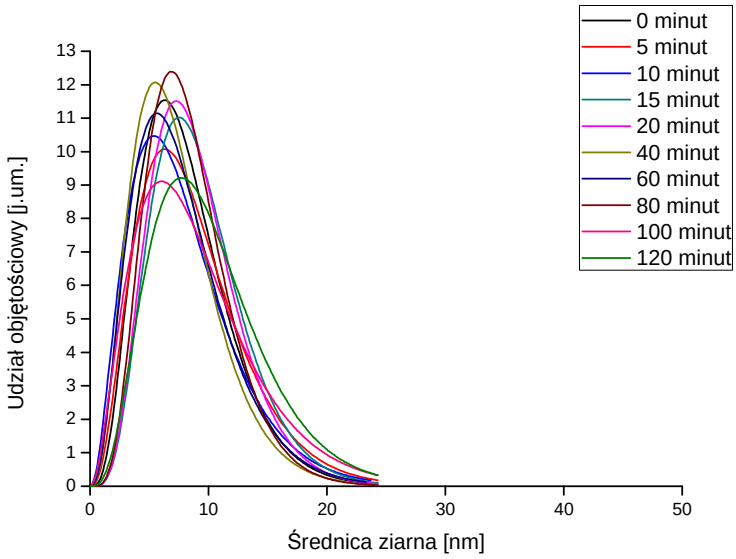
Rys. 45 Wpływ czasu procesu na strukturę ZrO_2:Tb c.d. Oznaczenia: t – faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. Czas procesu: A – 40 minut, B – 60 minut, C – 80 minut, D – 100 minut, E – 120 minut.



Rys. 46 Wpływ czasu procesu solwotermalnego mikrofalowego na MCS i <R> otrzymanego materiału ZrO_2:Tb.

Obserwując tendencję wzrostową, gdy czas syntezy był w granicach 40-120 minut, można przypuszczać, że powolny wzrost ziarna ZrO_2:Tb będzie następował dalej w

funkcji czasu trwania procesu solwotermalnego. Rozkład wielkości ziarna materiału biorąc pod uwagę błąd obliczeniowy nie zmienia się w funkcji czasu procesu (Rys. 47). Dyspersja wielkości wynosi ok. 25 nm, natomiast największy udział objętościowy w proszku reprezentują ziarna o średnicy ok. 10 nm.

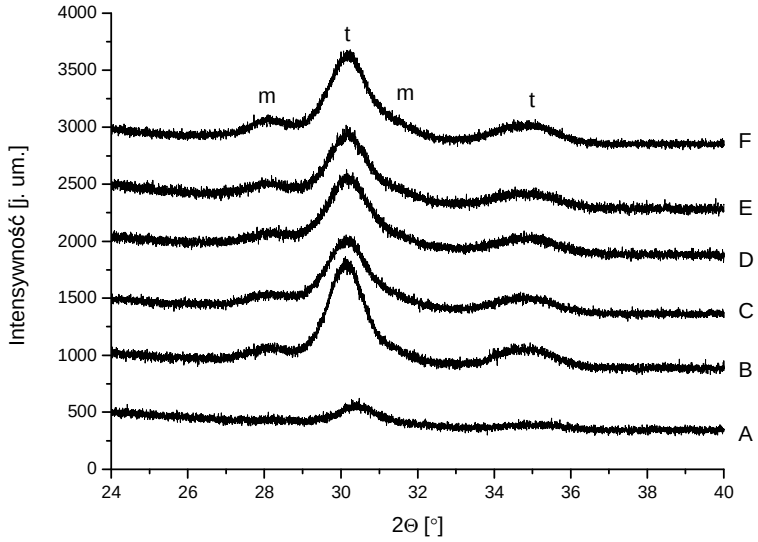


Rys. 47 Rozkład wielkości ziarna w materiale ZrO_2:Tb uzyskanym w procesie solwotermalnym mikrofalowym trwającym od 0 do 120 minut.

7.7 Proces solwotermalny mikrofalowy – krystalizacja materiału ZrO_2:Tb w obecności różnych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik w procesach solwotermalnych ma fundamentalny wpływ na właściwości otrzymanych w efekcie ich użycia materiałów. Wiąże się to zarówno ze zmianą właściwości rozpuszczalnika w warunkach zwiększonego ciśnienia i temperatury w stosunku do warunków standardowych [142-143], jak i z oddziaływaniem z powierzchnią powstających ziaren [144]. Rys. 48 oraz 49 przedstawiają dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2 domieszkowanych 0,5%Tb otrzymanych w procesie solwotermalnym mikrofalowym w obecności różnych rozpuszczalników. Skład fazowy oraz wielkość ziarna zależy od zastosowanego rozpuszczalnika. Materiał otrzymany w obecności wody stanowi mieszaninę fazy tetragonalnej i jednoskośnej ZrO_2. Faza tetragonalna jest

dominująca, natomiast faza jednoskośna stanowi kilka procent objętościowych nanoproszku. Materiał o podobnym składzie fazowym otrzymano, gdy podczas procesu solwotermalnego mikrofalowego obecne były lekkie alkohole alifatyczne, glicerol, aceton lub ksylen. Temperatura wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika zdaje się nie mieć wpływu na skład otrzymanego materiału. Dla porównania temperatury wrzenia zastosowanych rozpuszczalników podano w Tabeli 5. Temperatura wrzenia np. metanolu i glicerolu to odpowiednio 65 i 290°C – z użyciem tych rozpuszczalników otrzymano materiał o podobnym składzie fazowym, z nieznacznie różniącą się wielkością ziarna.

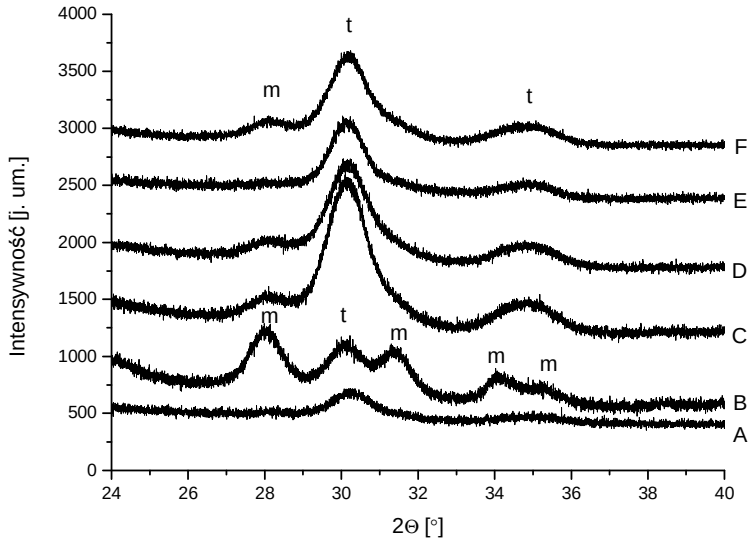


Rys. 48 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych w procesie solwotermalnym mikrofalowym w obecności następujących rozpuszczalników: A – etylenodiamina, B – glicerol, C – izopropanol, D – metanol, E – etanol, F – woda.

Zmniejszoną zawartość fazy jednoskośnej ZrO_2 wykazały proszki otrzymane w obecności etylenodiaminy, glikolu etylenowego lub alkoholu benzylowego. Wyżej wymienione rozpuszczalniki mają wyższą temperaturę wrzenia od wody, zatem warunki syntezy w tych rozpuszczalnikach są bardziej oddalone od krytycznych niż synteza w wodzie.

Kolejną grupą materiałów są te, które wykazują zwiększoną zawartość fazy jednoskośnej ZrO_2. Wśród badanych rozpuszczalników tylko octan etylu wykazuje takie właściwości (Rys. 49B). W tym proszku faza jednoskośna ZrO_2:Tb dominuje nad tetragonalną i łamie zasady związane ze stabilizacją ZrO_2 jonem obcym. Obserwacja

właściwości strukturalnych otrzymanych nanoproszków dostarczyła informacji na temat mechanizmu syntezy metodą solwotermalną mikrofalową. Brak zależności składu fazowego otrzymanego ditlenku cyrkonu od stężenia domieszki świadczy o dużym udziale mechanizmów powierzchniowych podczas syntezy.

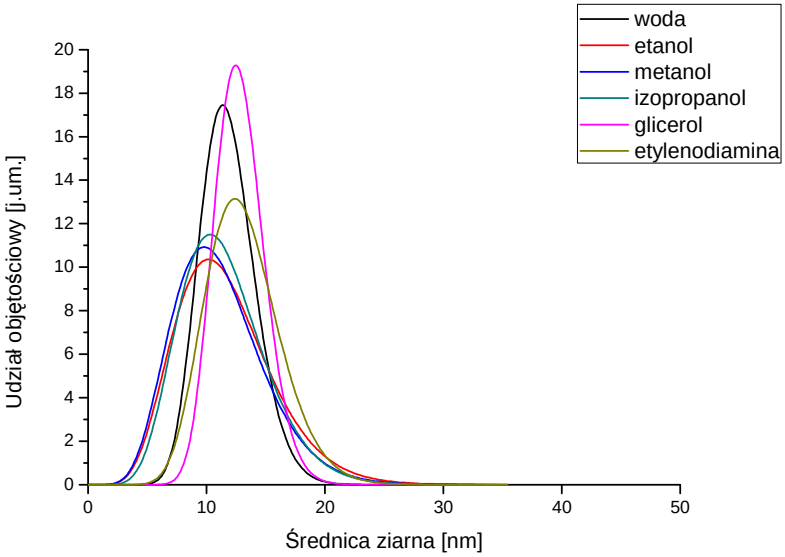


Rys. 49 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych w procesie solwotermalnym mikrofalowym w obecności następujących rozpuszczalników: A – alkohol benzylowy, B – octan etylu, C – ksylen, D – aceton, E – glikol etylenowy, F – woda.

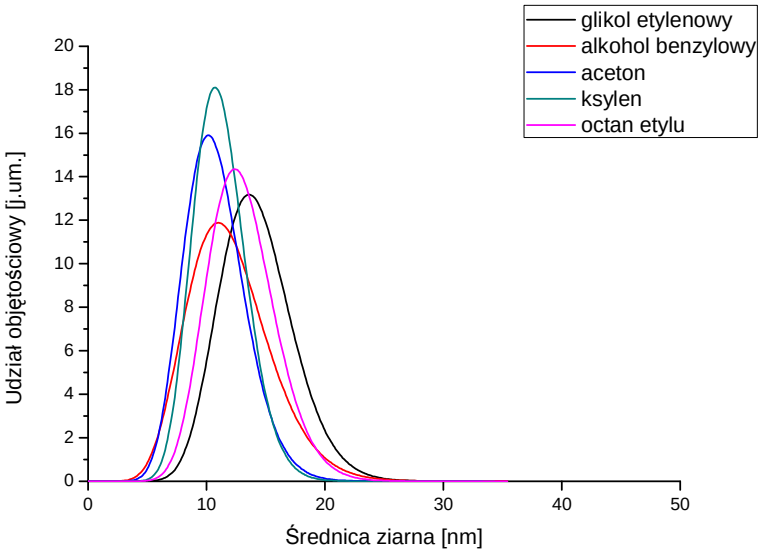
Użyty rozpuszczalnik	**MCS [nm]**	**<R> [nm]**	**T_{wrz} [°C]**
woda	9	12	100
metanol	9	11	65
etanol	9	12	79
izopropanol	9	11	82
glicerol	9	13	290
etylenodiamina	10	13	116
glikol etylenowy	10	14	197
aceton	9	11	56
ksylen	10	11	138
octan etylu	t – 9, m – 13	t – 13, m – 15	77
alkohol benzylowy	9	12	205

Tabela 5 MCS i <R> materiału ZrO_2:Tb otrzymanego w obecności różnych rozpuszczalników w procesie solwotermalnym mikrofalowym.

Pomimo oddziaływania na skład fazowy materiału, rozpuszczalniki mają bardzo mały wpływ na wielkość ziarna. Wielkości ziarna w otrzymanych proszkach zasadniczo nie zmieniają się w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika i wynoszą 11-14 nm (<R>).



Rys. 50 Rozkład wielkości ziarna materiału ZrO_2:Tb otrzymanego metodą solwotermalną mikrofalową w obecności różnych rozpuszczalników.



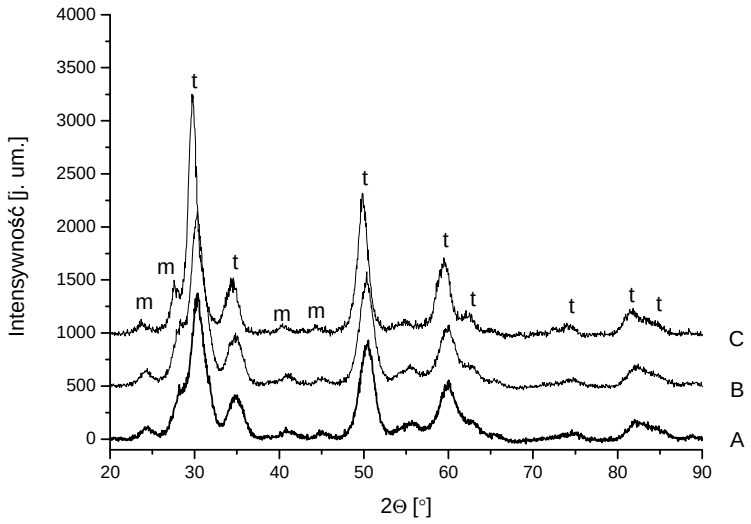
Rys. 51 Rozkład wielkości ziarna materiału ZrO_2:Tb otrzymanego metodą solwotermalną mikrofalową w obecności różnych rozpuszczalników c.d.

Rozkłady wielkości ziarna nie wykazują dużych różnic dla rozpatrywanych rozpuszczalników (Rys. 50 i 51). Materiały otrzymane w obecności alkoholi alifatycznych

i alkoholu benzylowego wykazują dyspersję wielkości powyżej 20 nm, pozostałe w granicach 15 nm. Maksima rozkładu wielkości ziarna zawierają się w granicach 10-20 nm i są różne w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika.

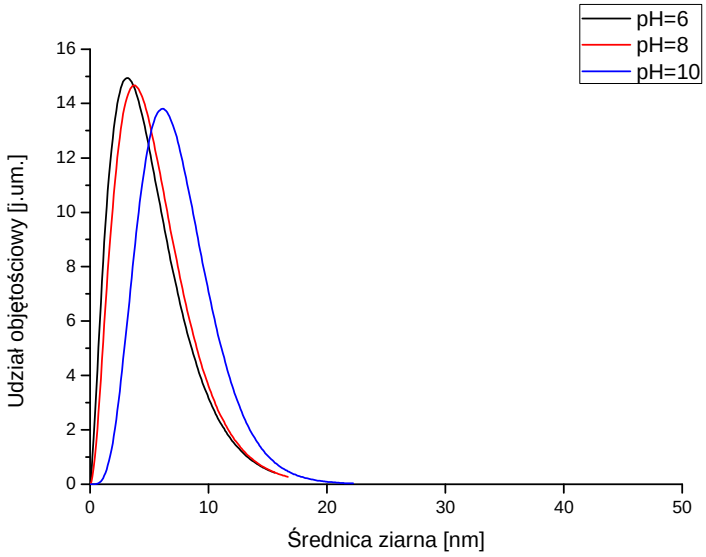
7.8 Wpływ pH na właściwości strukturalne materiału na bazie ZrO2:Tb powstałego w procesie solwotermalnym mikrofalowym

Wpływ pH mieszaniny reakcyjnej badano w zakresie 6-10. Jony cyrkonu już w pH=7 w pełni przechodzą do osadu, jednak osad strącony w pH=8 trudno poddaje się sączeniu. Z badanych pH najlepiej poddaje się sączeniu osad strącany przy wartości 10. Dyfraktogramy rentgenowskie badanych proszków przedstawione są na Rys. 52. Ze wzrostem pH mieszaniny reakcyjnej udział fazy jednoskośnej ZrO_2 maleje od kilkudziesięciu procent dla pH=6 do kilkunastu w pH=10.



Rys. 52 Dyfraktogramy proszków otrzymanych w procesie solwotermalnym mikrofalowym przy różnych wartościach pH mieszaniny reakcyjnej. Oznaczenia: t – faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. A – pH=6, B – pH=8, C – pH=10.

Wielkości ziarna rosną wraz ze wzrostem pH od 5 do 10 nm (<R>) (Tabela 6). Jest to zatem parametr, którym można kontrolować skład fazowy otrzymanego materiału. Dyspersja wielkości ziarna wynosi ok. 20 nm dla wszystkich proszków (Rys. 53), natomiast zmienia się położenie maksimum rozkładu wielkości ziarna. Dla proszków strąconych przy pH=6-8 maksimum jest przy około 5 nm, a dla proszku wytworzonego w pH=10 maksimum położone jest przy 10 nm.



Rys. 53 Rozkład wielkości ziarna materiału ZrO_2:Tb otrzymanego w procesie solwotermalnym mikrofalowym przy różnych wartościach pH mieszaniny reakcyjnej.

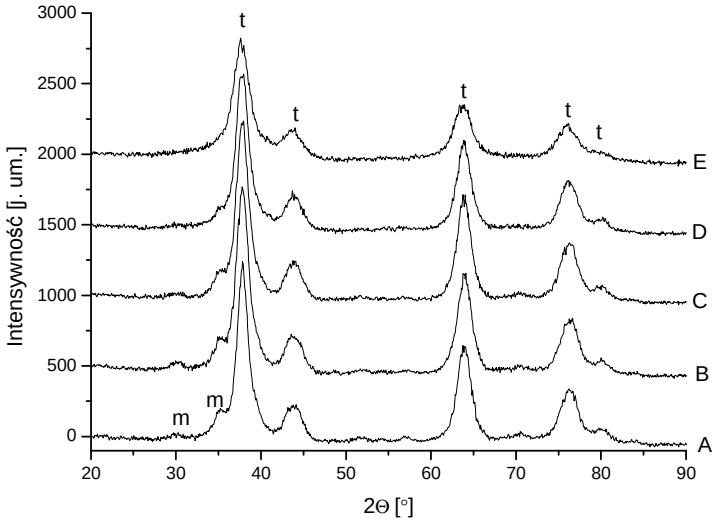
pH procesu	MCS [nm]	<R> [nm]
6	7	5
8	5	6
10	6	10

Tabela 6 Wartości MCS oraz <R> dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych w różnych warunkach pH.

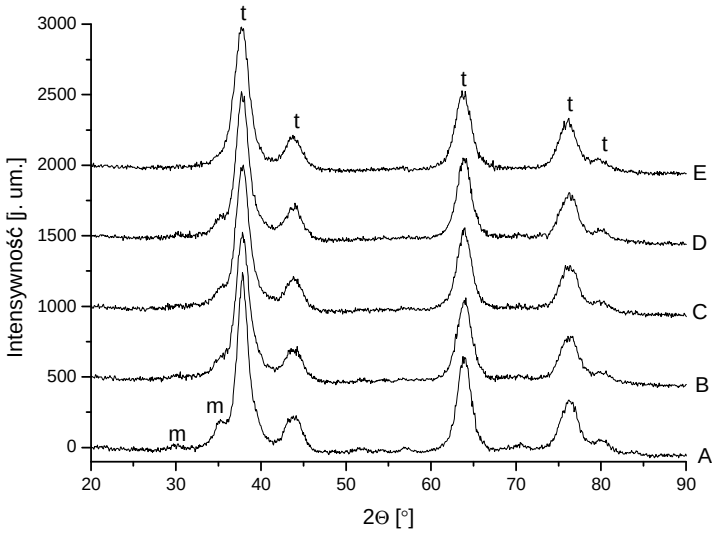
7.9 Synteza solwotermalna mikrofalowa nanokrystalicznego ditlenku cyrkonu z dodatkiem terbu na różnym stopniu utlenienia

Nanoproszki ZrO_2:Tb otrzymano metodą solwotermalną mikrofalową. Użyto różnych źródeł terbu. Zawartość jonów Tb^{3+} oraz Tb^{4+} w poszczególnych prekursorach była różna. W $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ występują jony terbu tylko na +3 stopniu utlenienia, w tlenku Tb_4O_7

występują jony zarówno Tb^{3+} jak i Tb^{4+}, w tlenku TbO_2 terb występował tylko jako jon Tb^{4+}. Spośród wymienionych połączeń terbu tylko azotan (V) terbu (III) jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Tlenki zostały wprowadzone do roztworu poprzez roztworzenie w stężonym kwasie azotowym (V).

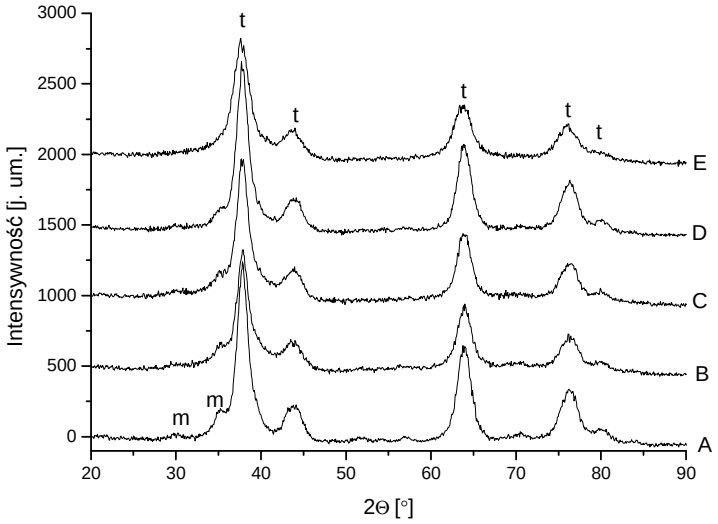


Rys. 54 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był azotan (V) terbu (III). Oznaczenia: t – faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. A – 0%mol.Tb, B – 0,1%mol.Tb, C – 0,5%mol.Tb, D – 1%mol.Tb, E – 5%mol.Tb.



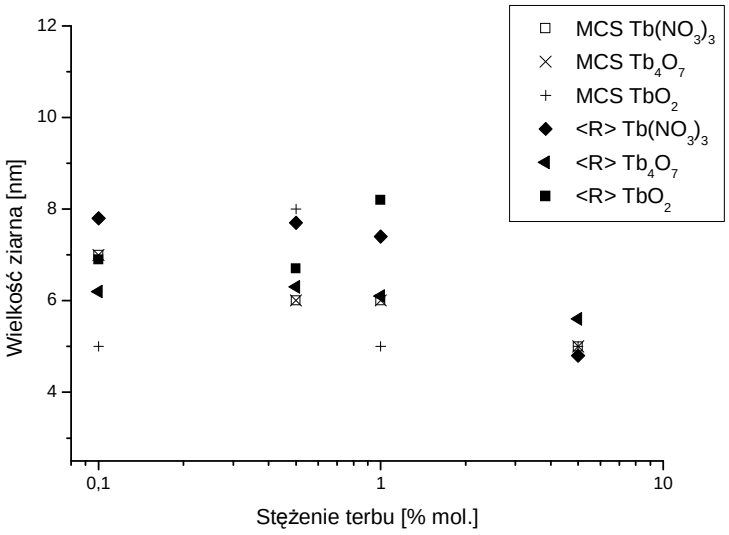
Rys. 55 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był Tb_4O_7. Oznaczenia: t – faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. A – 0%mol.Tb, B – 0,1%mol.Tb, C – 0,5%mol.Tb, D – 1%mol.Tb, E – 5%mol.Tb.

Rys. 54-56 przedstawiają dyfraktogramy otrzymanych nanoproszków. Zawartość terbu w każdej serii proszków wynosiła od 0,1%mol. do 5%mol. Dla porównania na rysunkach umieszczono także dyfraktogram czystego ditlenku cyrkonu otrzymanego wedle tej samej procedury.



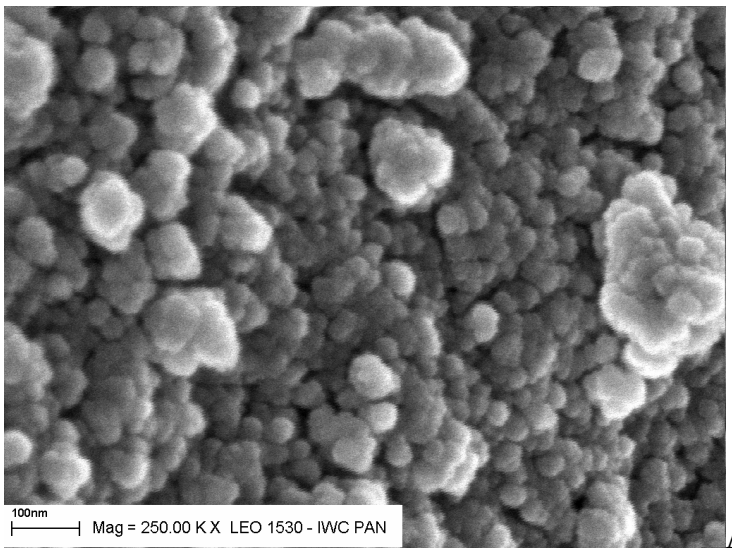
Rys. 56 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był TbO_2. Oznaczenia: t – faza tetragonalnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. A – 0% mol.Tb, B – 0,1% mol.Tb, C – 0,5% mol.Tb, D – 1% mol.Tb, E – 5% mol.Tb.

Otrzymane preparaty nie wykazują dużych różnic strukturalnych w zależności od zastosowanego źródła terbu. Typowy efekt stabilizacji stężeniowej terbem obserwowany jest we wszystkich proszkach. Dla stężeń do 1% mol. obecna jest faza jednoskośna ZrO_2 w granicach od kilku do kilkunastu procent objętościowych. Faza tetragonalna ZrO_2 występuje jako dominująca we wszystkich proszkach, a średnice ziarna dla tej fazy przedstawiono na Rys. 57. Zaobserwowano powstanie mniejszych ziaren przy zawartości terbu 5%mol. Ziarna w otrzymanym materiale wykazują wielkość w granicach 5-8 nm, zależnie od stężenia terbu.

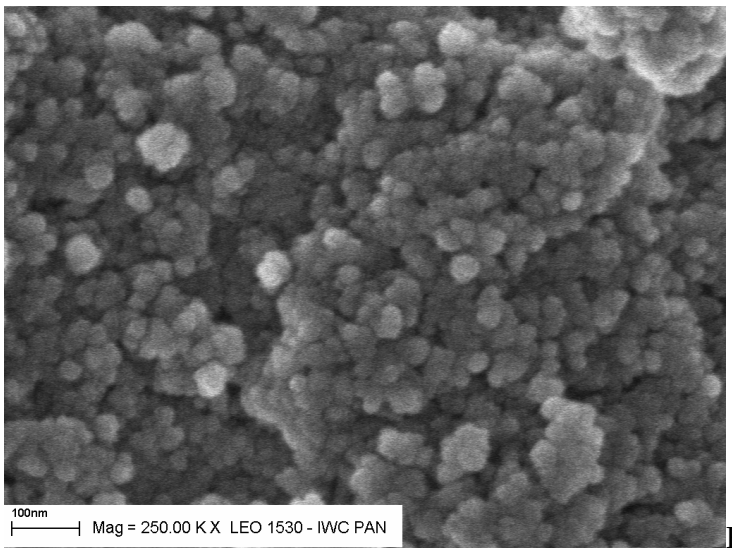


Rys. 57 MCS i <R> nanoproszków ZrO_2 z dodatkiem terbu, otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu były: $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Tb_4O_7 oraz TbO_2.

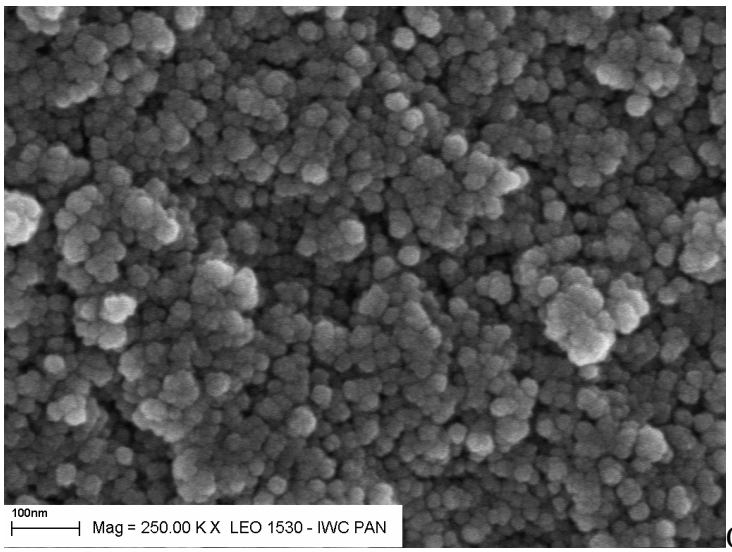
Na Rys. 58 przedstawiono obrazy SEM nanoproszków ZrO_2:Tb z 1% mol. zawartością terbu. Zależnie od zastosowanego źródła terbu, morfologia proszków różni się. Proszki powstałe z użyciem azotanu (V) terbu (III) tworzą największe aglomeraty o wielkości rzędu nawet kilkuset nanometrów. Gdy do syntezy użyto tlenków terbu, aglomeraty mają rozmiary poniżej 100 nm, a ich rozmiary są bardziej uporządkowane. Także kształty aglomeratów zależą od zastosowanych odczynników. W przypadku azotanu (V) terbu (III) kształty są kuliste lub podłużne, natomiast gdy zastosowano tlenki terbu kształt aglomeratów jest zbliżony do kulistego.



A

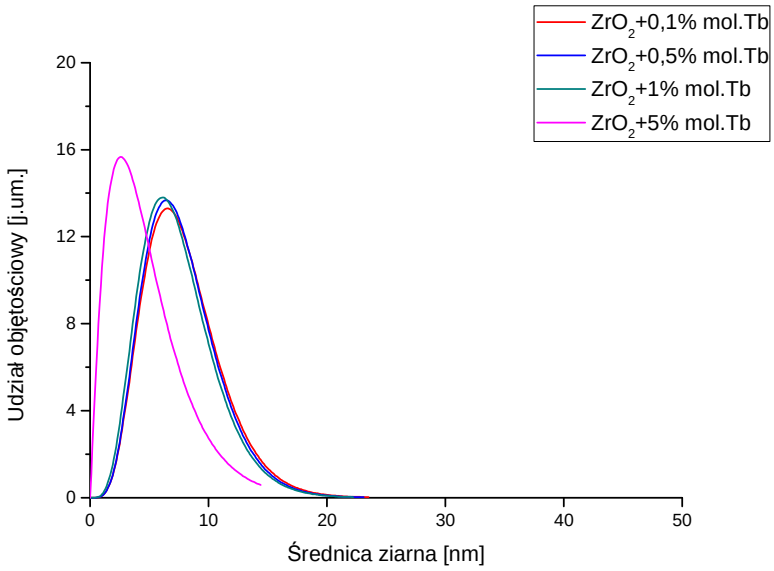


B



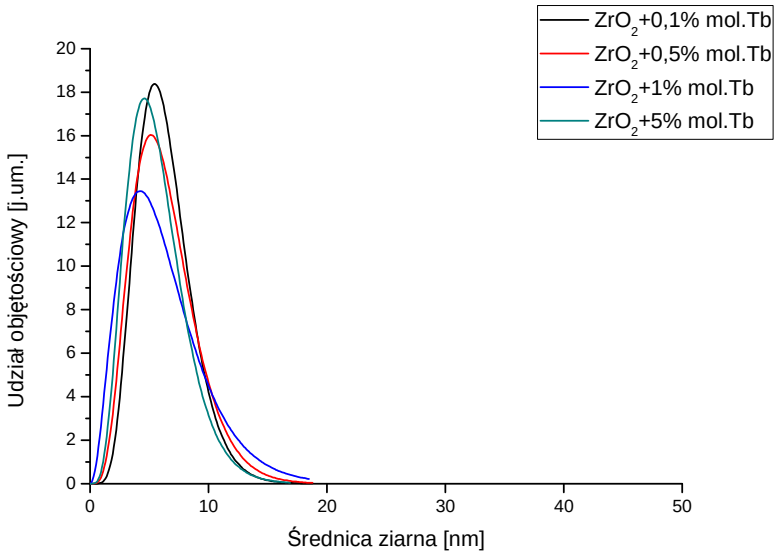
C

Rys. 58 Obrazy SEM nanoproszków ZrO_2 z dodatkiem terbu, otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu były: A - $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, B - Tb_4O_7, C - TbO_2. Zawartość terbu wynosi 1% mol.

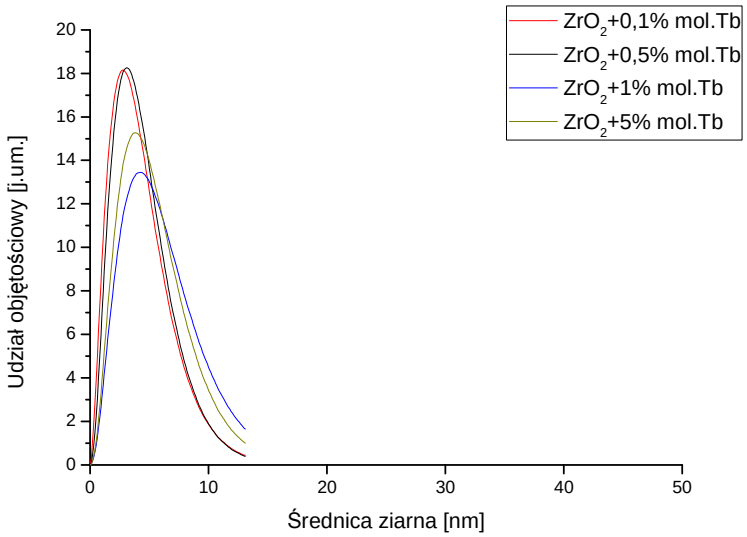


Rys. 59 Rozkład wielkości ziarna obliczony dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był azotan (V) terbu (III).

Rozkłady wielkości ziarna także są bardzo podobne dla wszystkich sekwencji. Typowo dyspersja wielkości wynosi około 20 nm, a maksimum rozkładu położone jest przy około 10 nm. Dla stężeń 5%mol. dyspersja zawęża się o 3-5 nm, a maksimum rozkładu przesuwa się w kierunku mniejszych wartości (ok. 5 nm).



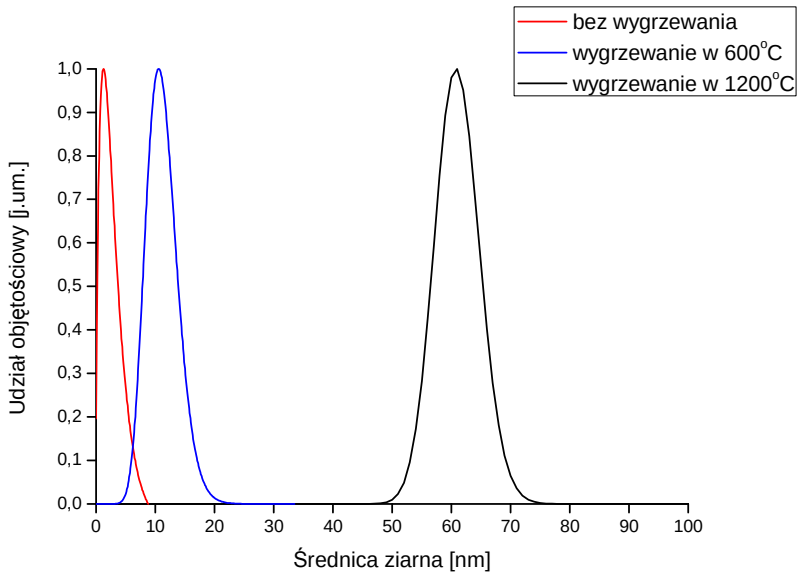
Rys. 60 Rozkład wielkości ziarna obliczony dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był Tb_4O_7.



Rys. 61 Rozkład wielkości ziarna obliczony dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był TbO_2.

7.9.1 Wygrzewanie

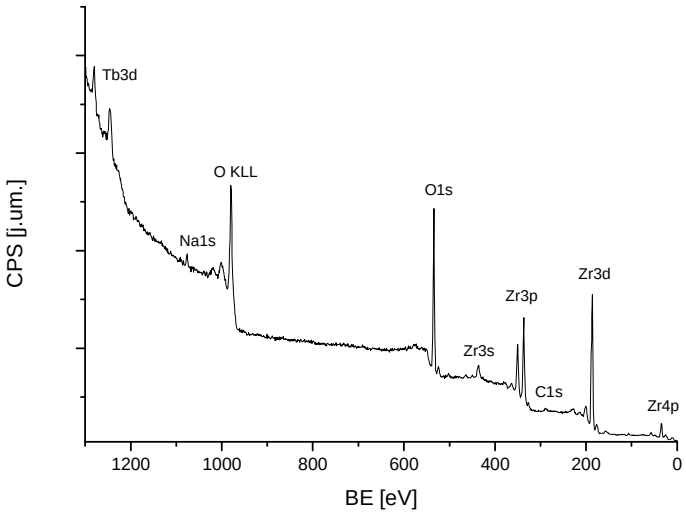
Nanoproszki zostały poddane wygrzewaniu w atmosferze powietrza w temperaturach 600ºC oraz 1200ºC. Typowy rozkład wielkości ziarna pokazano na Rys. 62, dla preparatu zawierającego 1% Tb, a otrzymanego z użyciem azotanu (V) terbu (III). Rozkłady zostały znormalizowane ze względu na duże różnice w udziałach objętościowych poszczególnych frakcji. Wartości <R> dla rozważanego nanoproszku wynosiły: bez wygrzewania – 6 nm, wygrzewany w 600ºC – 11 nm oraz wygrzewany w 1200ºC – 61 nm. Dyspersja wielkości ziarna zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania od ok. 10 nm dla proszku nie poddanego wygrzewaniu do ok. 30 nm dla proszku wygrzanego w temperaturze 1200ºC.



Rys. 62 Typowy znormalizowany rozkład wielkości ziarna obliczony dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową oraz wygrzewanych w temperaturze 600 oraz 1200°C przez 20 minut. Źródłem terbu był azotan (V) terbu (III), a zawartość terbu w materiale wynosi 1%mol.

W celu zbadania składu chemicznego powierzchni rozważanego tu powyżej preparatu, poddano go analizie XPS (spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim). Przykładowe widmo przeglądowe nanoproszku ZrO_2:Tb przedstawia Rys. 63. Podejście ilościowe zakłada pomiar powierzchni pod liniami fotoelektronów poszczególnych pierwiastków, co uczyniono używając oprogramowania CasaXPS. Analizowano zawartość atomową poszczególnych pierwiastków w analizowanym obszarze. Badano zmiany składu ilościowego proszków w funkcji temperatury wygrzewania. Do analizy ilościowej użyto następujących linii fotoelektronów: tlen – linia O1s (530eV), cyrkon – linia Zr3d (185eV), węgiel – linia C1s (287 eV) oraz terb – linia Tb3d5/2 (1240eV). Relacje ilościowe w poszczególnych preparatach przedstawia Tabela 7. Udział terbu na powierzchni analizowanych preparatów rośnie wraz z temperaturą wygrzewania od ok. 0,1%at. dla proszku nie poddanego wygrzewaniu do ok. 2,34%at. dla proszku poddanego wygrzewaniu w temperaturze 1200ºC. Wzrost stężenia terbu na powierzchni ziaren materiału jest spowodowany dyfuzją jonów ku powierzchni. Ze wzrostem temperatury maleje natomiast udział węgla na powierzchni materiału. Węgiel prawdopodobnie pochodzi głównie z fazy gazowej (atmosfera powietrza, gaz resztkowy w komorze spektrometru), skąd w postaci tlenków adsorbuje się na powierzchni ziaren ZrO_2.

W proszku nie poddanym wygrzewaniu jego udział jest największy, co nie dziwi, gdyż występowanie małego ziarna (poniżej 10 nm) wiąże się z dużą porowatością powierzchni, a co za tym idzie dużą powierzchnią właściwą, co zwiększa możliwość adsorpcji cząsteczek gazów.



Rys. 63 Przeglądowe widmo XPS proszku ZrO_2:Tb, gdzie źródłem terbu był azotan (V) terbu (III), a zawartość terbu w materiale wynosi 1%mol.

Stężenie powierzchniowe węgla zmniejsza się już po wygrzewaniu w 600ºC do ok. 7,74%mol. – rozpoczyna się rozrost ziarna, maleje powierzchnia, która może być zajęta przez tlenki węgla. Wygrzewanie w temperaturze 1200ºC nie zmienia znacząco zawartości węgla na powierzchni, jest to dowód na gazowe pochodzenie węgla. Zawartość cyrkonu i tlenu będzie dyskutowana w formie wzajemnego stosunku ilościowego tych pierwiastków. Ułatwi to porównanie do połączeń, które mogą występować w układzie stechiometrycznym tj. ZrO_2 (stosunek Zr:O wynosi 1:2), $ZrO(OH)_2$ (stosunek Zr:O wynosi 1:3) oraz $Zr(OH)_4$ (stosunek Zr:O wynosi 1:4). W badanych proszkach stosunek Zr:O wynosi 1:2,58 dla proszku nie poddanego wygrzewaniu, 1:2,21 dla proszku wygrzanego w temperaturze 600ºC oraz 1:2,47 dla preparatu wygrzanego w temperaturze 1200ºC. Liczby te ukazują, że w preparatach występuje nadmiar tlenu w stosunku do cyrkonu, co może być spowodowane istnieniem pewnego udziału wodorotlenku cyrkonu lub cyrkonylu w materiale. Nadmiar tlenu zależny jest od temperatury wygrzewania i dla materiału wygrzanego w temperaturze 600ºC jest najmniejszy. Należy wziąć jednak pod uwagę, rosnący udział atomowy terbu na powierzchni, także występującego w postaci

tlenkowej. W proszku wygrzanym w temperaturze 1200ºC pojawiła się pewna ilość sodu w obszarze analizy. Sód może występować w ilościach śladowych w zastosowanych do syntez odczynnikach.

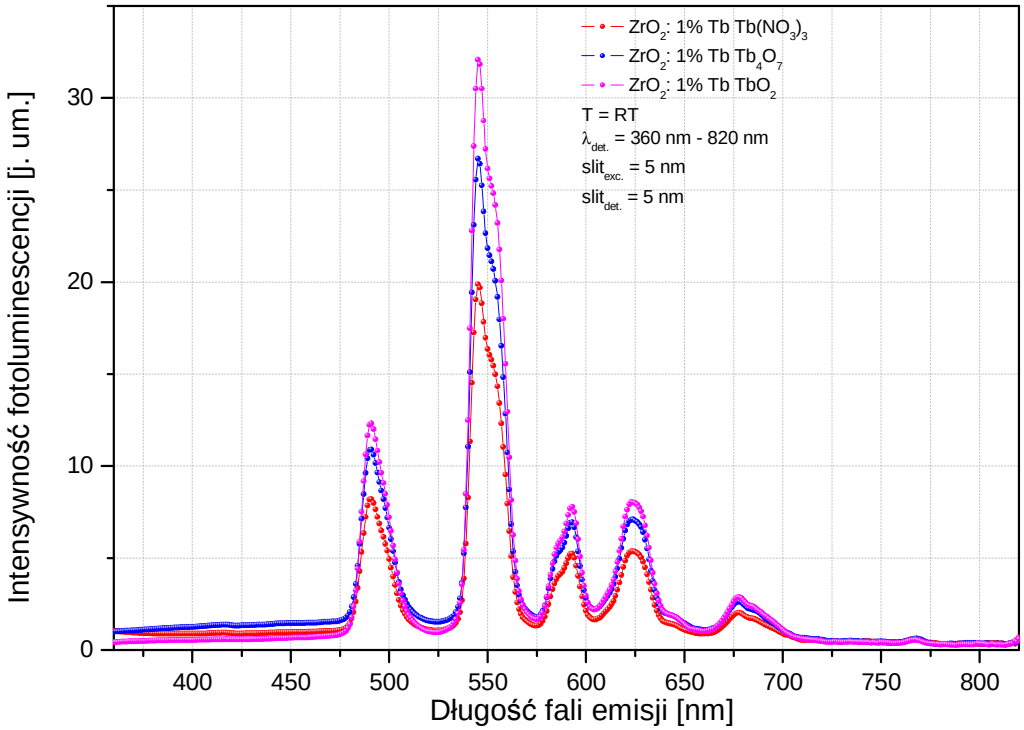
Pierwiastek	**Linia fotoelektronów**	**Stężenia atomowe [%at.]**		
		brak wygrzewania	**600°C**	**1200°C**
Cyrkon	Zr3d	22,27	28,53	25,41
Tlen	O1s	57,56	63,29	62,87
Węgiel	C1s	20,07	7,74	7,69
Terb	$Tb3d_{5/2}$	0,1	0,44	2,34
Sód	Na1s	-	-	1,7

Tabela 7 Analiza ilościowa XPS pierwiastków występujących w proszkach zawierających 1%Tb (do syntezy użyto $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).

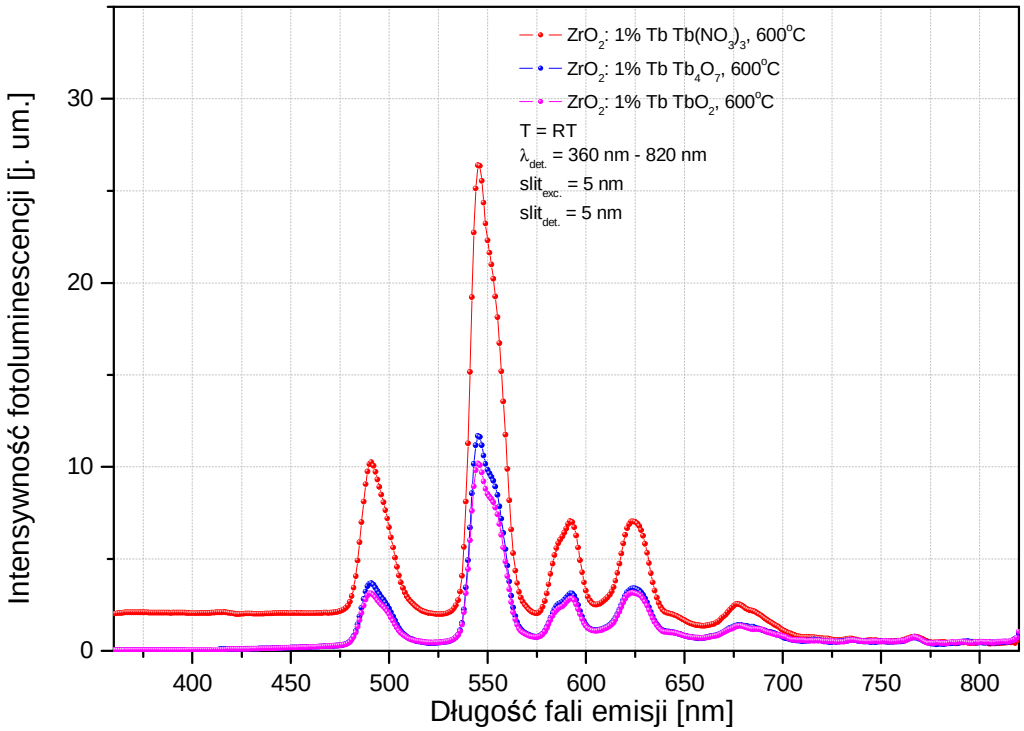
7.9.2 Luminescencja

Widma fotoluminescencji preparatów ZrO_2:Tb przygotowanych z użyciem różnych źródeł terbu przedstawiono na Rys. 64-66. Rozpatrywane proszki zawierały 1% mol. terbu i zostały poddane wygrzewaniu w temperaturach 600 oraz 1200ºC. Obserwowane są znaczne zmiany w widmach emisji luminescencji w funkcji wygrzewania. Stosunki intensywności preparatów w ramach tej samej temperatury wygrzewania także się zmieniają. W grupie preparatów nie poddanych wygrzewaniu najintensywniejszą emisję wykazuje proszek domieszkowany z użyciem TbO_2, natomiast po wygrzaniu w temperaturze 600ºC preparat ten wykazuje najmniej intensywną emisję. Całkowita zmiana stosunków intensywności w proszkach bez wygrzewania i wygrzewanych w temperaturze 600ºC może być spowodowana różnicami pomiędzy preparatyką poszczególnych próbek. Użycie kwasu azotowego (V) do przeprowadzenia tlenków terbu do roztworu może wiązać się z wprowadzeniem dodatkowych zanieczyszczeń oraz doprowadzić do zmiany mikrostruktury proszku. Jony terbu występują tutaj w funkcji wskaźnika otoczenia strukturalnego. Wygrzewanie w temperaturze 600ºC wprowadza zmiany strukturalne w materiale, które najbardziej odciskają się na preparatach powstałych z użyciem tlenków terbu (największy spadek intensywności luminescencji, Rys. 65). Mniej wątpliwości natomiast nasuwają preparaty wygrzewane w temperaturze 1200ºC. We wszystkich

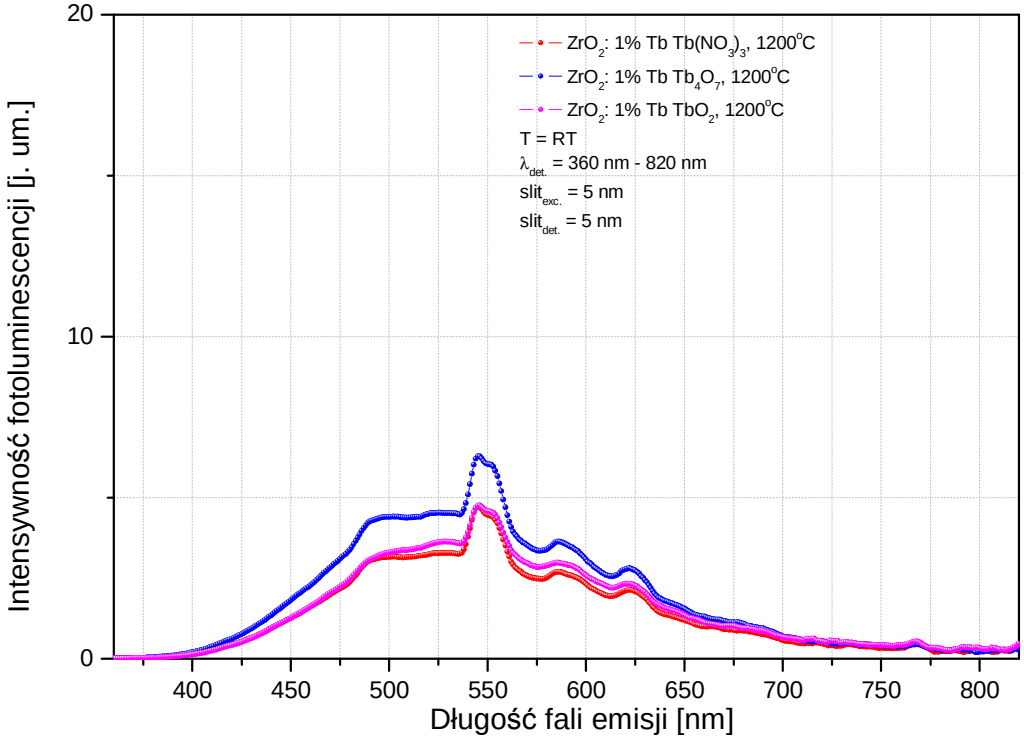
proszkach następuje znaczny spadek intensywności luminescencji aktywowanej jonem Tb^{3+}, natomiast pojawia się szeroka linia emisji pochodzącej z matrycy ZrO_2 (Rys. 66). Najbardziej prawdopodobnymi powodami wygaszenia jest utlenianie się jonów terbu pod wpływem wygrzewania, grupowanie się jonów terbu z wzajemnym wygaszaniem lub połączony efekt tych dwóch. W połączeniu z ilościowymi wnioskami z XPS, bardziej prawdopodobne jest grupowanie się jonów terbu na powierzchni ziaren ZrO_2, jednak nie można wykluczyć powstawania jonów Tb^{4+}, nie wykazujących emisji w zakresie widzialnym.



Rys. 64 Widma fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb, gdzie źródłem terbu były: azotan (V) terbu (III), tlenek terbu (III) i (IV) oraz tlenek terbu (IV).



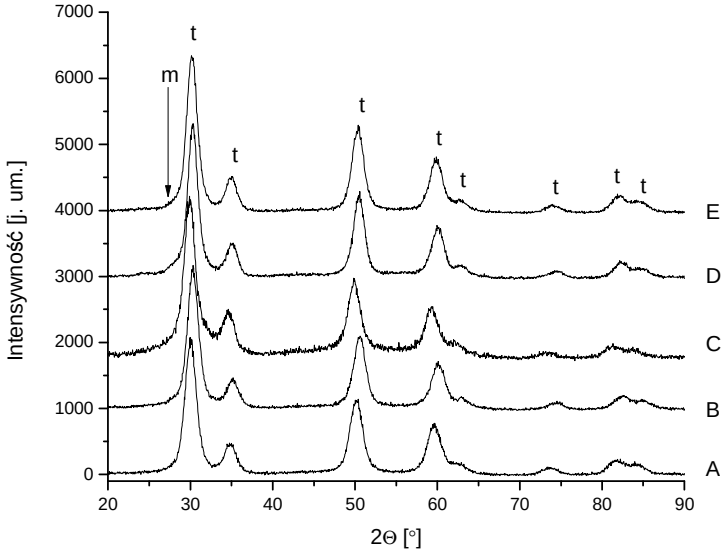
Rys. 65 Widma fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb, gdzie źródłem terbu były: azotan (V) terbu (III), tlenek terbu (III) i (IV) oraz tlenek terbu (IV). Preparaty wygrzewane w temperaturze 600ºC.



Rys. 66 Widma fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb, gdzie źródłem terbu były: azotan (V) terbu (III), tlenek terbu (III) i (IV) oraz tlenek terbu (IV). Preparaty wygrzewane w temperaturze 1200ºC.

7.10 Stabilizacja ZrO_2 – dodatek typowych jonów stabilizujących fazy wysokotemperaturowe ditlenku cyrkonu

Najbardziej znanymi z literatury stabilizatorami ditlenku cyrkonu, oprócz itru, są: skand, lantan, magnez oraz wapń. Domieszkowanie tymi pierwiastkami wywołuje efekt stabilizacji wysokotemperaturowych faz ditlenku cyrkonu. Mechanizm stabilizacji tymi pierwiastkami może być podobny jak w przypadku itru: zakładając substytucję jonu cyrkonu jonem obcym o mniejszym ładunku, powstają naładowane wakacje anionowe, wokół których sieć krystaliczna ulega deformacji. Po przekroczeniu pewnego stężenia wakacji anionowych następuje przejście fazowe do fazy ZrO_2 o wyższej symetrii. W świetle technologii luminoforów nieorganicznych zjawisko to może doprowadzić do powstania korzystnego otoczenia dla jonu terbu i nowego centrum emisji promienistej. Rys. 67 przedstawia dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2 domieszkowanego 0,5%mol. terbu stabilizowanego dodatkiem 7% mol. różnych metali.



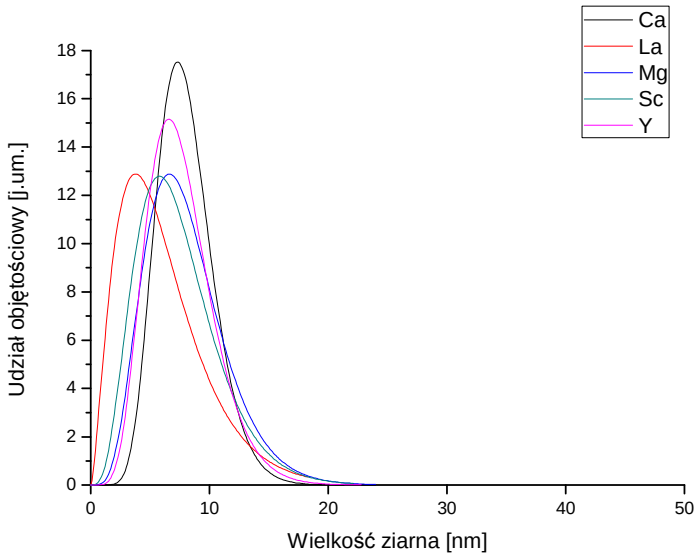
Rys. 67 Dyfraktogramy materiału na bazie ZrO_2:Tb stabilizowanego: A – itrem, B – skandem, C – lantanem, D – magnezem, E – wapniem. Zawartość terbu wynosi 0,5%mol., natomiast zawartość stabilizatora 7%mol.

Zasadniczo efekt stabilizacji uzyskano dla wszystkich preparatów: nie stwierdzono istnienia fazy jednoskośnej ZrO_2. Występująca w preparatach faza tetragonalna ZrO_2

wykazywała wielkości ziarna <R> w granicach 6-8 nm (Tabela 8). Rozkłady wielkości ziarna także nie zaskakują: dyspersja wielkości ziarna jest w granicach 25 nm, a maksima rozkładu znajdują się w granicach ok. 10 nm, wyłączając stabilizację lantanem, gdzie maksimum znajduje się ok. 5 nm (Rys.68).

Stabilizator	**MCS [nm]**	**<R> [nm]**
Ca	4	8
La	5	6
Mg	4	8
Sc	4	7
Y	4	8

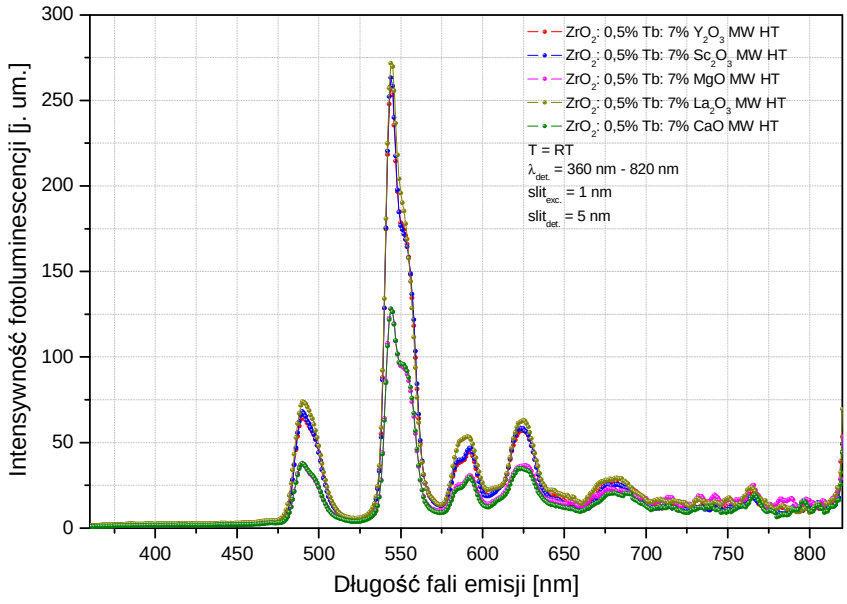
Tabela 8 MCS i <R> materiału na bazie ZrO_2:Tb stabilizowanego dodatkiem jonów różnych metali.



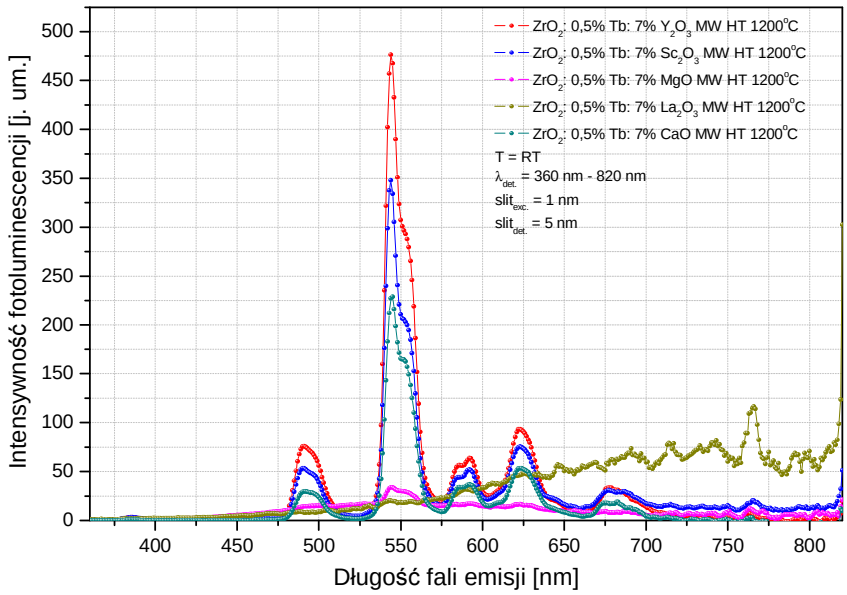
Rys. 68 Rozkład wielkości ziarna obliczony dla materiału na bazie ZrO_2:Tb stabilizowanego dodatkiem jonów różnych metali.

Widma fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb stabilizowanych dodatkiem różnych jonów przestawiono na Rys. 69 (po procesie solwotermalnym) oraz 70 (po wygrzewaniu w temperaturze 1200ºC). Luminofory były wzbudzane poprzez kanał sprzężenia z matrycą f-d (około 300 nm). Pod względem intensywności emisji luminescencji materiały

można podzielić na dwie grupy: stabilizowane jonami dwudodatnimi oraz stabilizowane jonami trójdodatnimi. Stabilizacja jonami skandowców skutkowała emisją około dwukrotnie bardziej intensywną niż w przypadku stabilizacji magnezowcami. Jony magnezu i wapnia wprowadzone do matrycy ZrO_2 tworzą inną liczbę defektów sieciowych niż jony skandowców ze względu na różnicę ładunku. Tworzy to otoczenie dla centrów emisji mniej sprzyjające promienistej rekombinacji niż w przypadku jonów 3+. Po wygrzaniu w temperaturze 1200ºC relacje intensywności są zasadniczo podobne. Materiał stabilizowany itrem oraz skandem wykazują najwyższe wydajności emisji, natomiast proszek stabilizowany wapniem wykazuje intensywność w przybliżeniu dwukrotnie mniejszą. Inne zjawisko zachodzi w przypadku stabilizacji lantanem i magnezem. Ponieważ materiał był pobudzany poprzez sprzężenie f-d, można wnioskować, że sprzężenie to zostało zerwane w przypadku lantanu i magnezu. Wygrzewanie ditlenku cyrkonu w temperaturze 1200ºC wiąże się z dużym wzrostem ziarna, usunięciem większości wody oraz możliwością dyfuzji jonów. W przypadku materiału ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem wygrzewanie doprowadziło do powstania wielu kanałów promienistej rekombinacji związanych ze sprzężeniem jon cerowca-matryca ZrO_2.



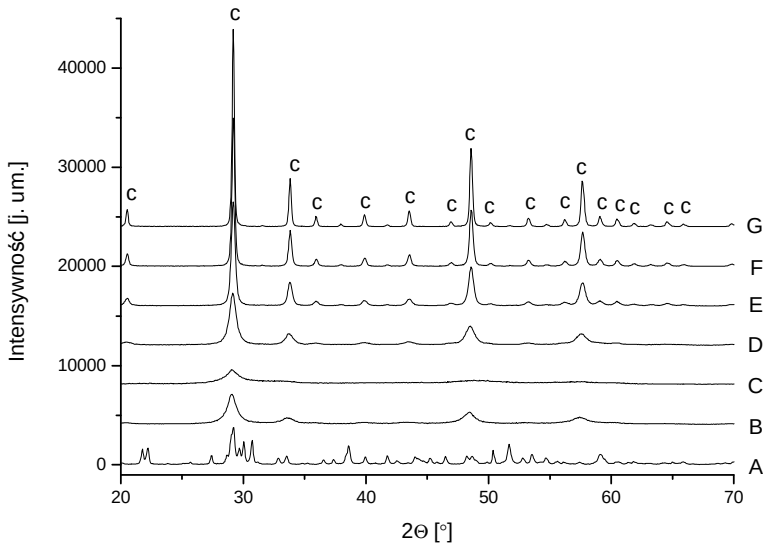
Rys. 69 Widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb stabilizowanych jonami różnych metali. Preparaty otrzymane metodą solwotermalną mikrofalową, nie poddawane wygrzewaniu.



Rys. 70 Widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb stabilizowanych jonami różnych metali. Preparaty otrzymane metodą solwotermalną mikrofalową, poddane wygrzewaniu w temperaturze 1200°C.

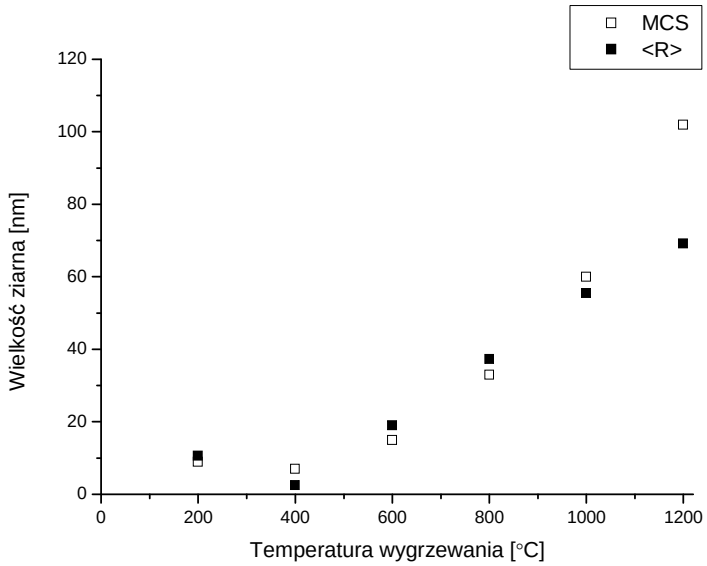
7.11 Tlenek itru – synteza prekursora i ewolucja strukturalna wywołana wygrzewaniem

Przedstawiono ewolucję strukturalną tlenku itru otrzymanego metodą solwotermalną mikrofalową. Rys. 71 przedstawia dyfraktogramy proszku Y_2O_3 wygrzanego w zakresie temperatur 200-1200°C oraz nie poddanego wygrzewaniu. Materiał uzyskany w procesie solwotermalnym jest mieszaniną faz jednoskośnego YOOH (karta PDF nr 13-0169) oraz jednoskośnego Y_2O_3 (karta PDF nr 01-0831), Rys.71A – refleksy nieoznaczone). Możliwe jest także istnienie $Y(OH)_3$ (karta PDF nr 21-1448). YOOH oraz $Y(OH)_3$ w temperaturach do 600°C reagują do Y_2O_3, a proces ten jest widoczny na dyfraktogramach. Wygrzewanie w 200°C zmienia całkowicie strukturę materiału – mocno poszerzone refleksy znajdują się w położeniach kątowych odpowiadających za fazę regularnego Y_2O_3. Wygrzewanie w 400°C powoduje znaczne poszerzenie refleksów wskazując, że w tej temperaturze następuje zmniejszenie uporządkowania dalekiego zasięgu w materiale. W zakresie temperatur 600-1200°C następuje już tylko rozrost ziarna regularnego Y_2O_3. W zakresie temperatur 200-600°C następuje zatem fundamentalna zmiana w strukturze materiału spowodowana najprawdopodobniej rozkładem termicznym YOOH z utworzeniem pośredniego produktu o strukturze amorficznej.

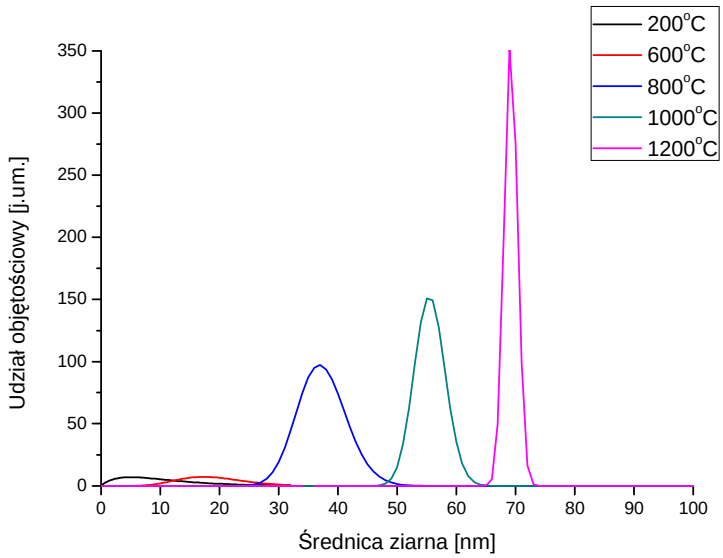


Rys. 71 Dyfraktogramy proszków Y_2O_3 otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową i wygrzanych w różnych temperaturach. Oznaczenia: A – bez wygrzewania, B – 200°C, C – 400°C, D – 600°C, E – 800°C, F – 1000°C, G – 1200°C.

Rozrost ziarna następuje szybciej niż w ditlenku cyrkonu (Rys. 72): w temperaturze 800°C ziarno osiąga już ok. 35 nm (dla ZrO_2 otrzymanego metodą zarówno kalcynacji jak i solwotermalną wielkość ziarna wynosi ok.18nm).



Rys. 72 Wielkości ziarna (MCS oraz <R>) proszku Y_2O_3 wygrzanego w różnych temperaturach.



Rys. 73 Rozkład wielkości ziarna dla proszku Y_2O_3 wygrzanego w różnych temperaturach.

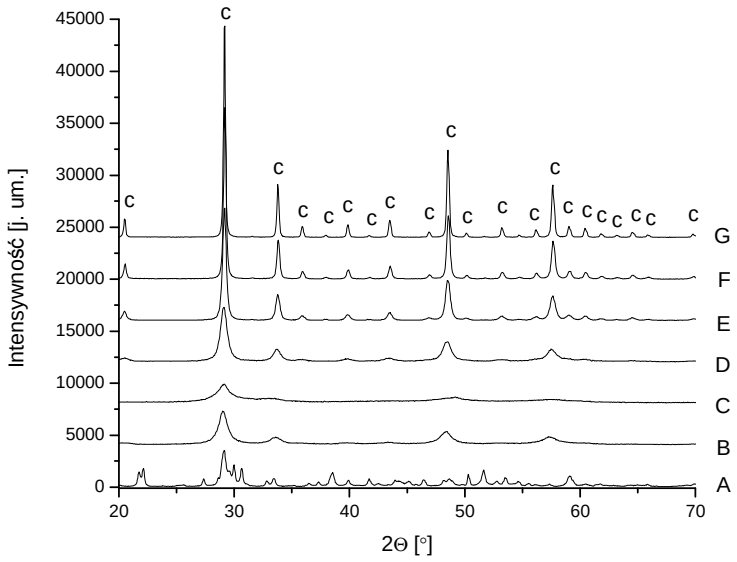
W temperaturze 1200°C ziarno materiału ma wielkość 70 nm (<R>), 100 (MCS). Mniejszym błędem obarczona jest wartość <R>, wynosi on ok. 6%, zatem ta wartość jest bardziej prawdopodobna. Rozkłady wielkości ziarna (Rys. 73) ukazują ewolucję rozrostu ziarna w funkcji temperatury wygrzewania. Zależność jest prosta: im wyższa temperatura wygrzewania, tym dyspersja wielkości jest mniejsza, a średnica cząstek o największym udziale objętościowym rośnie. Oznacza to, że w wyższych temperaturach wygrzewania różnorodność wielkości ziarna w materiale jest mała. Dla materiału wygrzanego w 1200°C dyspersja wielkości ziarna jest mniejsza od 10 nm z błędem ok. 8%.

7.12 Synteza Y_2O_3:Tb oraz ewolucja strukturalna materiału w funkcji temperatury wygrzewania

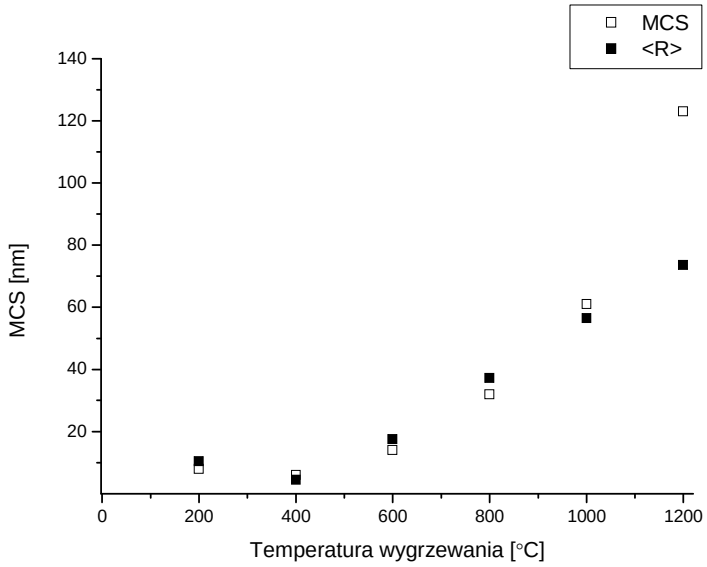
Podobnie jak w przypadku syntezy czystego Y_2O_3, tak w przypadku zastosowania domieszki terbu, obserwujemy strukturalne przemiany w zakresie temperatur 200-600ºC. Zasadniczo dodatek 0,5%mol. terbu nie zmienił kształtu ewolucji strukturalnej materiału w funkcji wygrzewania materiału. Dyfraktogram na Rys. 74A przedstawia preparat otrzymany w procesie solwotermalnym mikrofalowym. Jest to mieszanina

najprawdopodobniej 3 faz: Y_2O_3 (karta PDF nr 01-0831), YOOH (karta PDF nr 20-1413) oraz $Y(OH)_3$ (karta PDF nr 21-1448). YOOH reaguje (oddaje wodę) do Y_2O_3 w temperaturze 460ºC [145].

Również Y_2O_3 domieszkowany terbem wykazuje większą szybkość wzrostu ziarna niż ZrO_2 i już w temperaturze 800ºC można uzyskać ziarno o wielkości 40 nm, dwukrotnie większe niż w przypadku ditlenku cyrkonu. Wielkości ziarna Y_2O_3:Tb w zależności od temperatury wygrzewania pokazano na Rys. 75. W zakresie temperatur wygrzewania 800-1200ºC stwierdzono tylko fazę regularnego tlenku itru (Rys. 8). Charakter wzrostu ziarna materiału jest nieco inny niż w przypadku czystego Y_2O_3 (Rys. 76). Wzrost temperatury wygrzewania nie powoduje zawężania się dyspersji wielkości ziarna w materiale, dyspersje wielkości ziarna pozostają na podobnym poziomie około 35 nm w zakresie temperatur 800-1200ºC. Także największą objętość w materiale zajmują ziarna o około 5 nm większe niż w czystym Y_2O_3. Dodatek terbu jest powodem nieco innego charakteru wzrostu krystalitów Y_2O_3.

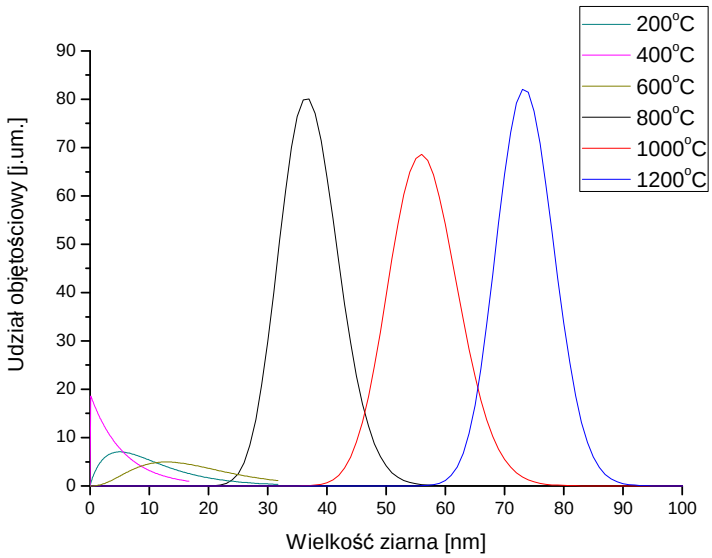


Rys. 74 Dyfraktogramy Y_2O_3:Tb wygrzewanego w różnych temperaturach. Oznaczenia: c – faza regularnego Y_2O_3. A – bez wygrzewania, B – 200°C, C – 400°C, D – 600°C, E – 800°C, F – 1000°C, G – 1200°C.

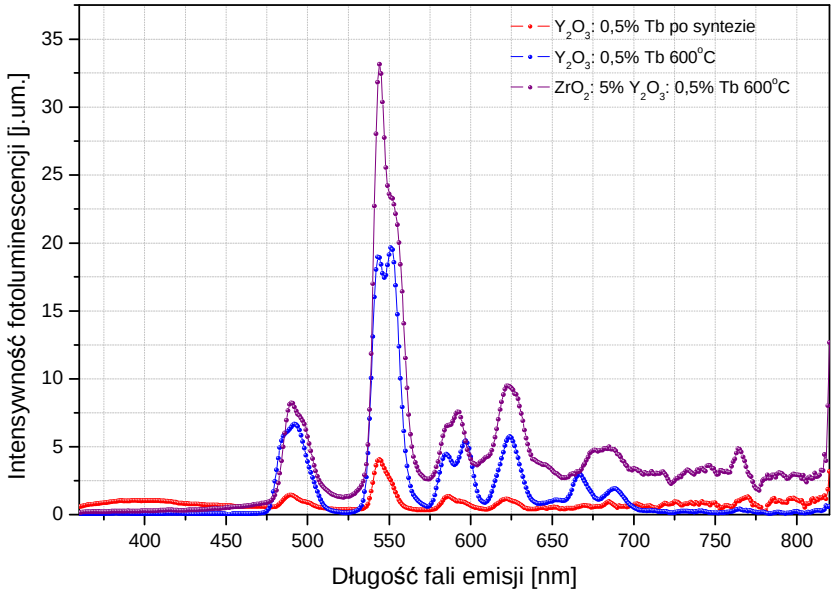


Rys. 75 MCS oraz <R> materiału na bazie Y_2O_3:Tb wygrzanego w różnych temperaturach.

Widma emisji fotoluminescencji materiału Y_2O_3:Tb z 0,5%mol. zawartością terbu przedstawiono na Rys. 77. Dokonano także porównania z widmem materiału na bazie ZrO_2:Tb z dodatkiem 5%mol. Y, otrzymanego w procesie solwotermalnym mikrofalowym oraz wygrzanego w temperaturze 600ºC. Najniższą intensywność wykazuje preparat Y_2O_3:Tb bez wygrzewania. Proszek zawiera różne fazy, które nie stanowią dobrej matrycy dla emisji luminescencji aktywowanej jonami Tb^{3+}. Wygrzewanie w temperaturze 600ºC poprawia znacznie wydajność emisji, która jednak jest niższa w porównaniu z luminescencją materiału bazującego na ZrO_2 stabilizowanym.



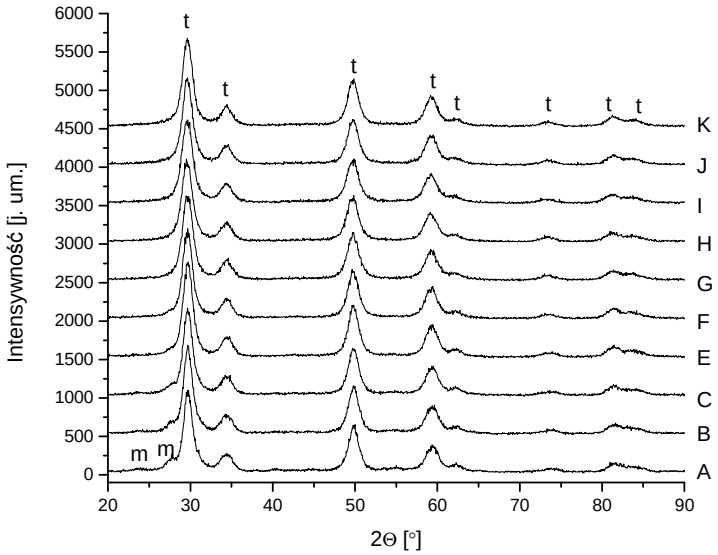
Rys. 76 Rozkład wielkości ziarna dla materiału na bazie Y_2O_3:Tb wygrzanego w różnych temperaturach.



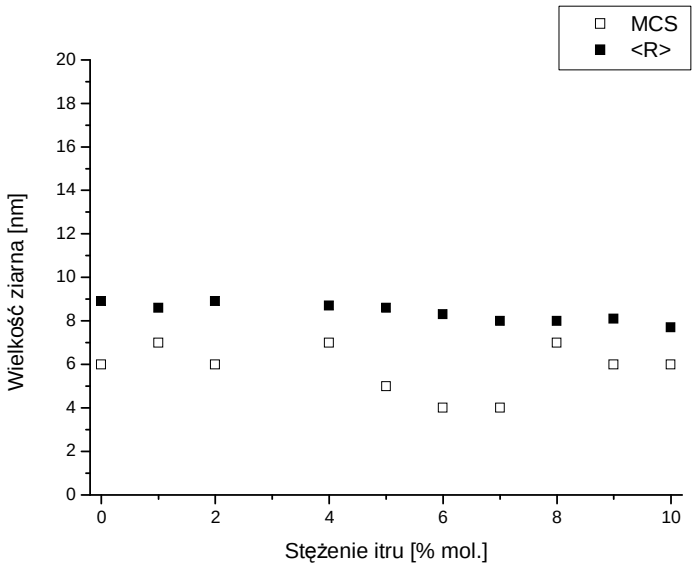
Rys. 77 Porównanie widm emisji fotoluminescencji nanoproszków Y_2O_3:Tb (bez wygrzewania i wygrzanego w temperaturze 600ºC) z widmem nanoproszku ZrO_2:Tb z 5%mol. itru, wygrzanego w temperaturze 600ºC.

7.13 Dodatek itru – wpływ stężenia na strukturę ZrO_2:Tb otrzymanego w procesie solwotermalnym mikrofalowym

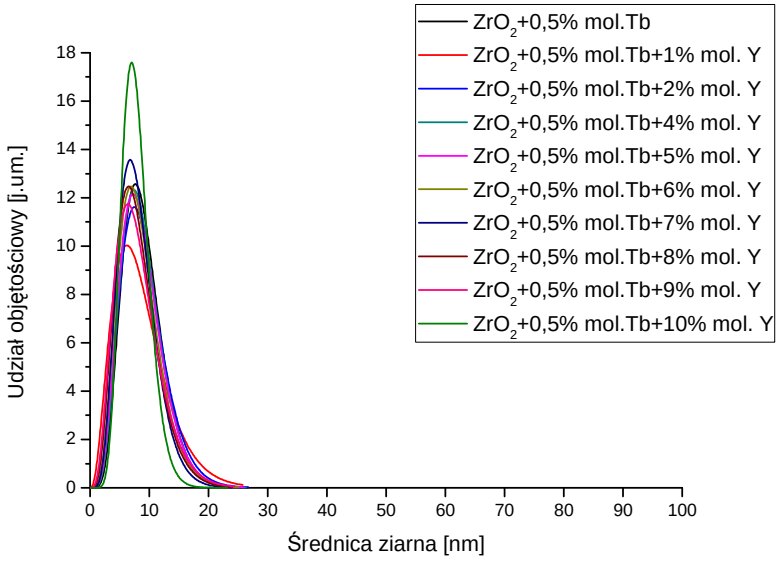
Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb zawierających różną ilość itru przedstawiono na Rys.78. Zawartość terbu we wszystkich proszkach wynosiła 0,5%. Zawartość itru zawierała się w przedziale 0-10%mol. Dyfraktogramy ukazują ewolucję strukturalną materiału w funkcji stężenia itru. Proszki w zakresie stężeń itru od 0 do 5% mol. mają w składzie zarówno fazę tetragonalną jak i jednoskośną ZrO_2. W zakresie 6-10% mol. itru materiał zawiera tylko fazę tetragonalną (lub regularną) ZrO_2. Wielkość ziarna <R> wynosiła dla wszystkich proszków około 9 nm (Rys. 79).



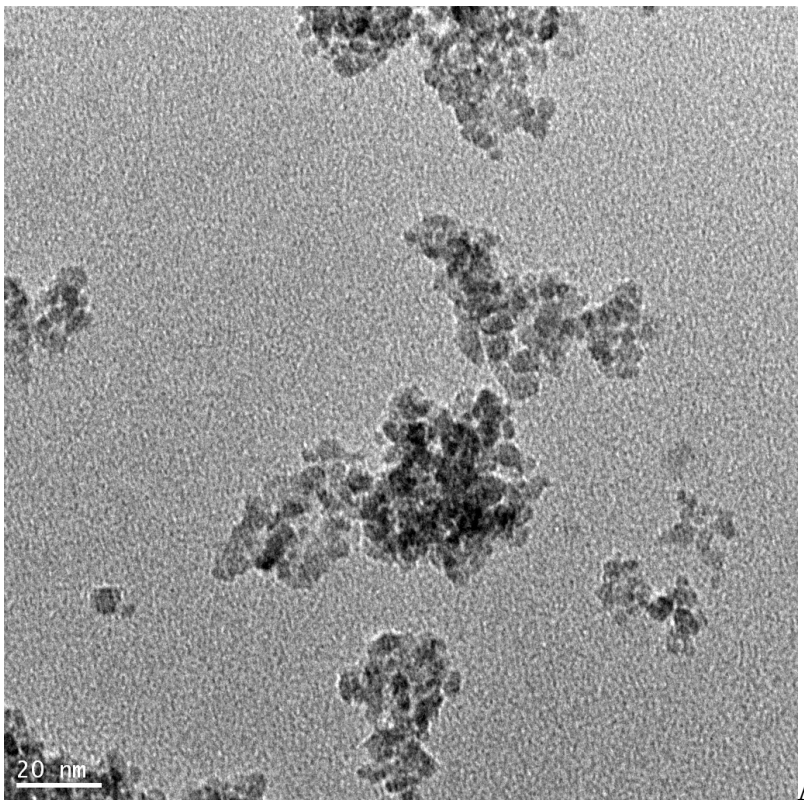
Rys. 78 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb z dodatkiem itru. Stężenie itru zmienia się w zakresie 0-10%mol. Oznaczenia: m – faza jednoskośnego ZrO_2, t – faza tetragonalnego (regularnego) ZrO_2. Zawartość itru: A – 0% mol., B – 1% mol., C – 2% mol., E – 4% mol., F – 5% mol., G – 6% mol., H – 7% mol., I – 8% mol., J – 9% mol., K – 10% mol.



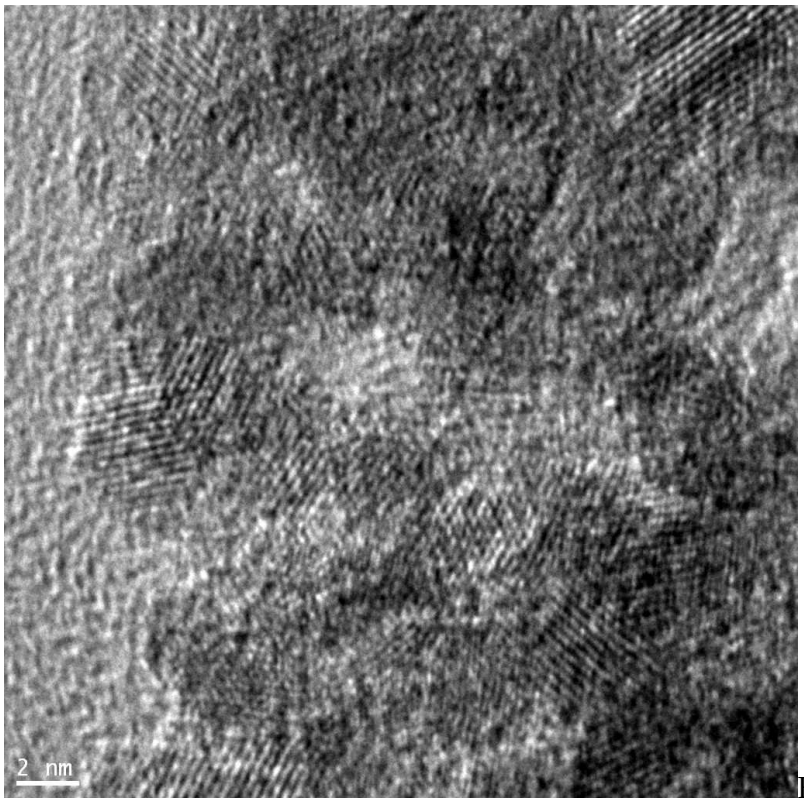
Rys. 79 Wartości MCS i <R> dla nanoproszków ZrO_2:Tb w funkcji zawartości itru w preparacie.



Rys. 80 Rozkład wielkości ziarna dla nanoproszków ZrO_2:Tb w funkcji zawartości itru w preparacie.



A



B

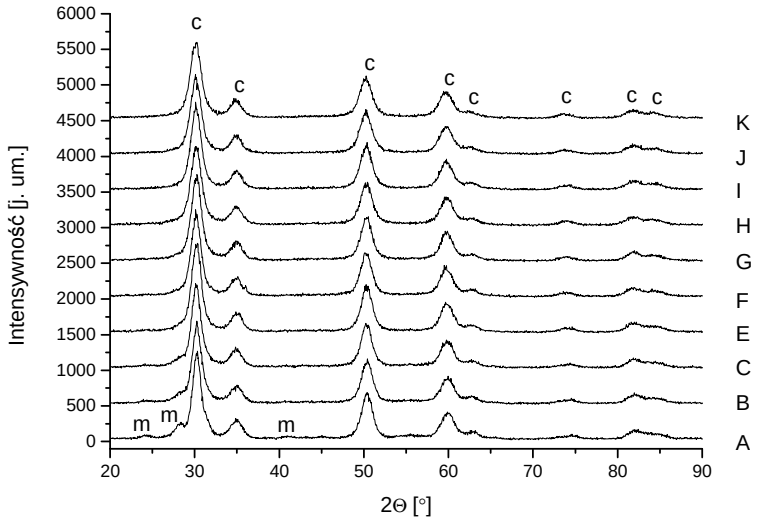
Rys. 81 Obrazy TEM nanoproszku ZrO_2 otrzymanego metodą solwotermalną mikrofalową. Stężenie itru wynosi 6% mol., stężenie terbu wynosi 5%mol.

Rozkłady wielkości ziarna (Rys. 80) ukazują, że wzrost stężenia itru w materiale zawęża różnorodność wielkości krystalitów. Preparaty zawierające 0-9% mol. itru mają dyspersję wielkości ziarna ok. 25 nm przy najczęściej występującym (objętościowo) ziarnie o średnicy 10 nm. Natomiast proszek z zawartością itru 10% mol. wykazuje dyspersję około 20 nm. Obrazy TEM pokazano na Rys. 81. Widoczne na zdjęciach ziarna ditlenku cyrkonu mają rozmiary 4-16 nm i mają kształt okrągły lub podłużny.

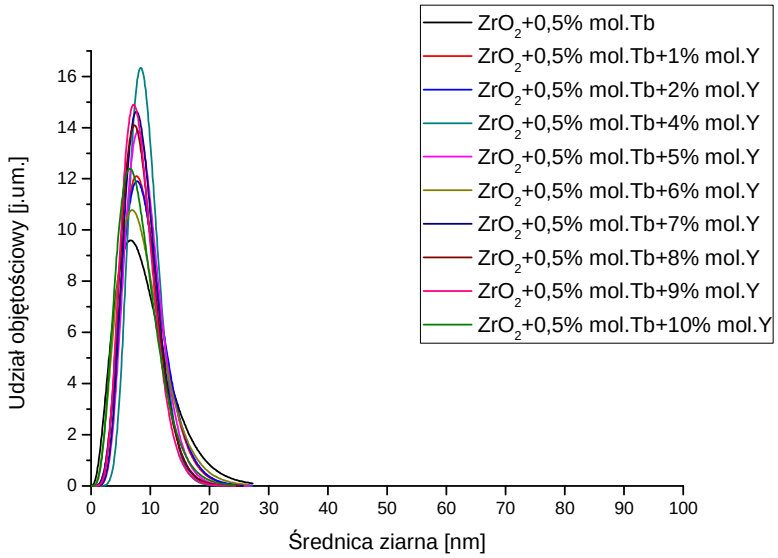
7.14 Dodatek itru – wpływ wygrzewania na strukturę ZrO_2:Tb otrzymanego w procesie solwotermalnym mikrofalowym

Zmiany strukturalne w nanoproszkach ZrO_2:Tb stabilizowanych itrem w funkcji wygrzewania przedstawiono na Rys. 82, 84, 86, 88, 90. Zawartość itru w nanoproszkach była w zakresie 0-10% mol. Proszki wygrzano w temperaturach 200, 400, 600, 800 oraz 1000ºC. Skład fazowy proszków zmienia się z zawartością itru: gdy zawartość itru jest w granicach 0-5% mol. widoczna jest obecność fazy jednoskośnej. Zawartość fazy jednoskośnej ZrO_2 w preparatach jest niska, maksymalnie kilkanaście procent objętościowych, a dodatkowo małe średnice ziarna w preparatach wygrzewanych w zakresie 200-600ºC powodują mocne poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych, co dodatkowo utrudnia oszacowanie. Zasadniczo dominującą fazą we wszystkich proszkach jest faza tetragonalna lub regularna ZrO_2. Identyfikację utrudniają duże poszerzenia refleksów, ze względu na małe rozmiary ziarna materiału. Dopiero wygrzewanie w temperaturze 1000ºC spowodowało wystarczające zawężenie refleksów umożliwiając rozróżnienie faz tetragonalnej i regularnej ZrO_2 (Rys. 7). Obserwacja grup refleksów położonych przy $2\theta \approx 35^o$ oraz $2\theta \approx 60^o$ umożliwia rozróżnienie faz i podanie ich orientacyjnej zawartości (Rys. 88). W badanych preparatach w zakresie 0-2% mol. itru występuje tylko faza tetragonalna, w zakresie do 6% mol. itru preparaty zawierają mieszaninę faz tetragonalnej i regularnej, natomiast gdy zawartość itru wynosi 7% mol. i więcej, w proszkach występuje już tylko faza regularna ZrO_2 (pełna stabilizacja). Obserwowany jest spadek wielkości ziarna wraz ze wzrostem zawartości itru w preparacie (Rys. 92 i 93). Spadek ten widoczny jest po wygrzewaniu w temperaturach 800 i 1000ºC. Oznacza to zmniejszenie szybkości wzrostu krystalitów ZrO_2, gdy materiał jest stabilizowany itrem. Rozkłady

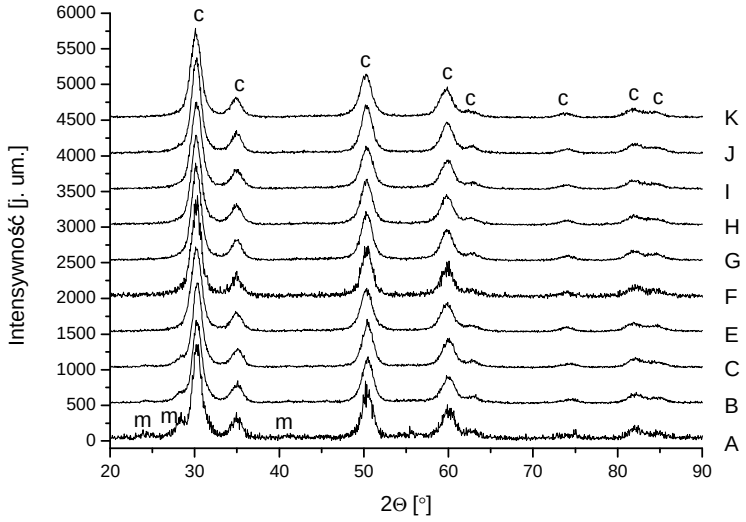
wielkości ziarna przedstawione są na Rys. 83, 85, 87, 89, 91. Dyspersja wielkości ziarna preparatów wygrzanych w temperaturach 200 oraz 400ºC sięga 30 nm i jest niezależna od stężenia itru w proszku. Największą objętość w materiale zajmują ziarna o średnicach około 10 nm. Gdy nanoproszki wygrzano w temperaturze 600ºC (Rys. 87) można zaobserwować zmianę dyspersji ziarna w funkcji zawartości itru. Im wyższe stężenie stabilizatora tym dyspersja jest węższa, czyli zróżnicowanie wielkości ziaren w preparacie mniejsze. Dla stężenia 10% mol. rozrzut wielkości ziaren wynosi około 10 nm i wzrasta do około 30 nm dla proszku bez dodatku itru. W preparatach wygrzanych w temperaturze 800ºC dyspersja zmienia się od około 10 do 40 nm, a dla wygrzanych w temperaturze 1000ºC 15-60 nm. Maksima rozkładu przesuwają się w kierunku niższych rozmiarów ziarna dla preparatów z wyższą zawartością itru. Niektóre z preparatów zawierających 1-5%mol. itru wykazują niższą dyspersję wielkości ziarna od pozostałych. Może to być spowodowane przejściem fazowym faza tetragonalna ZrO_2 → faza jednoskośna ZrO_2, a rozkłady wielkości ziarna były sporządzane tylko dla fazy tetragonalnej.



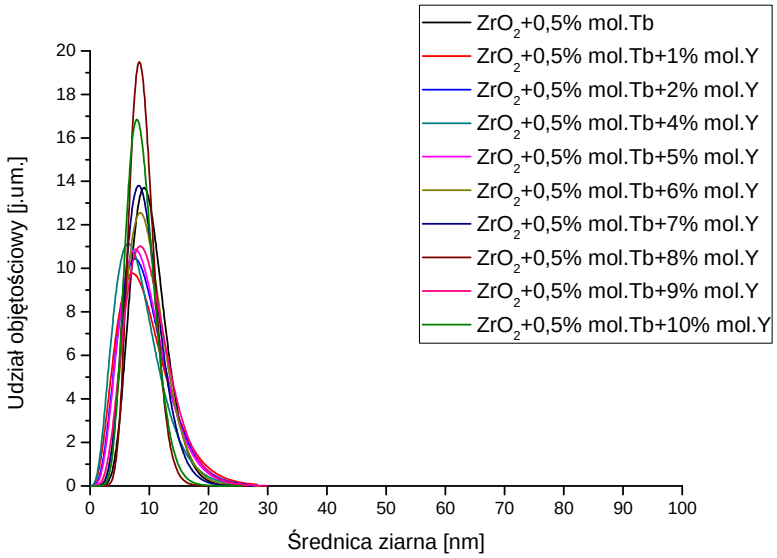
Rys. 82 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 200°C. Preparaty zawierają itr w zakresie stężeń 0-10%mol oraz 0,5%mol. terbu. Oznaczenia: c – faza regularnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. Zawartość itru: A – 0%mol., B – 1%mol., C – 2%mol., E – 4%mol., F – 5%mol., G – 6%mol., H – 7%mol., I – 8%mol., J – 9%mol., K – 10%mol.



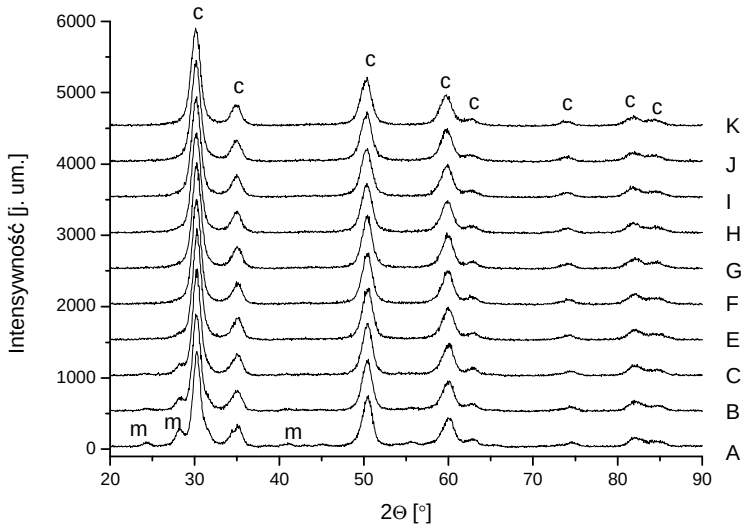
Rys. 83 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10%mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 200°C.



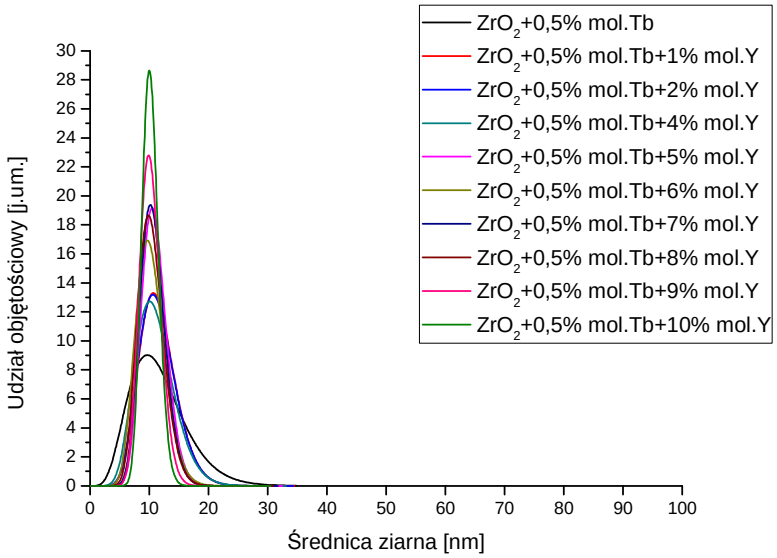
Rys. 84 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 400°C. Preparaty zawierają itr w zakresie stężeń 0-10%mol oraz 0,5%mol. terbu. Oznaczenia: c – faza regularnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. Zawartość itru: A – 0%mol., B – 1%mol., C – 2%mol., E – 4%mol., F – 5%mol., G – 6%mol., H – 7%mol., I – 8%mol., J – 9%mol., K – 10%mol.



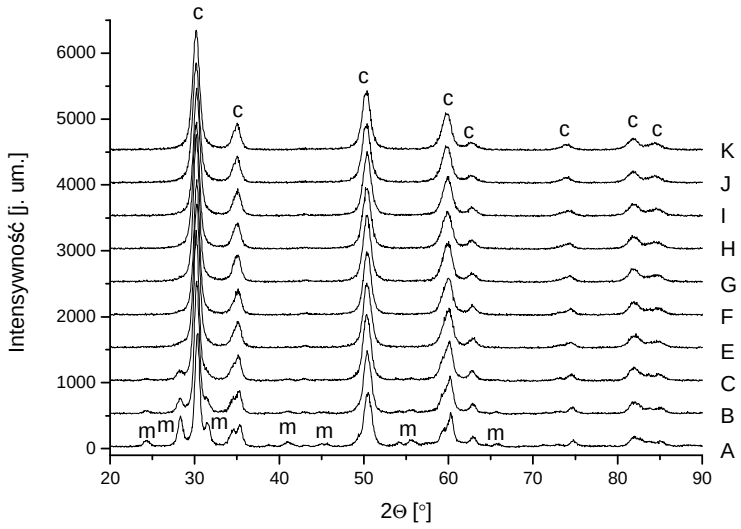
Rys. 85 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10%mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 400°C.



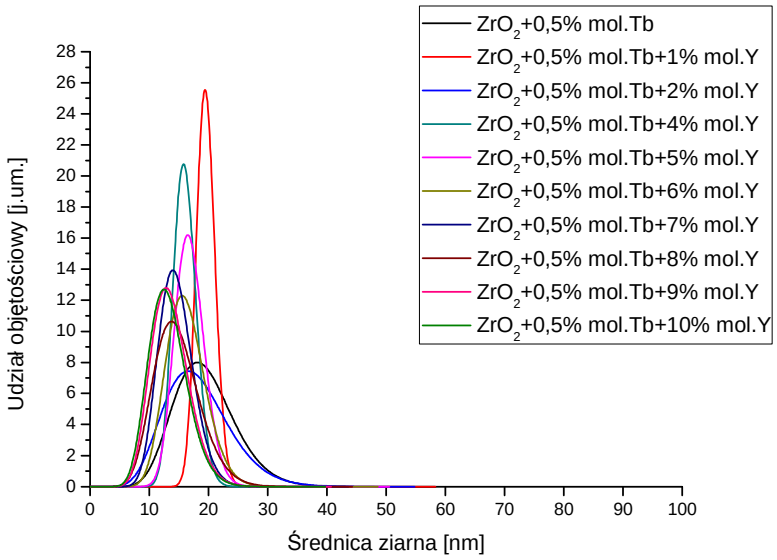
Rys. 86 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 600°C. Preparaty zawierają itr w zakresie stężeń 0-10% mol oraz 0,5% mol. terbu. Oznaczenia: c – faza regularnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. Zawartość itru: A – 0% mol., B – 1% mol., C – 2% mol., E – 4% mol., F – 5% mol., G – 6% mol., H – 7% mol., I – 8% mol., J – 9% mol., K – 10% mol.



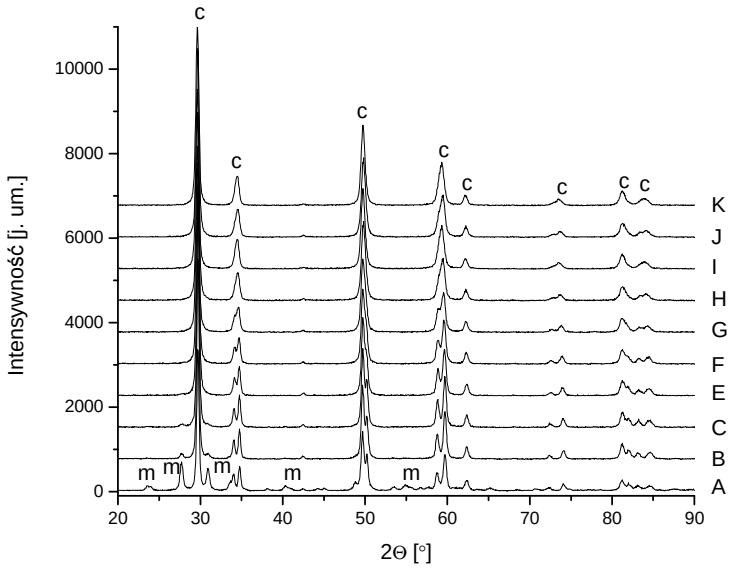
Rys. 87 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10% mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 600°C.



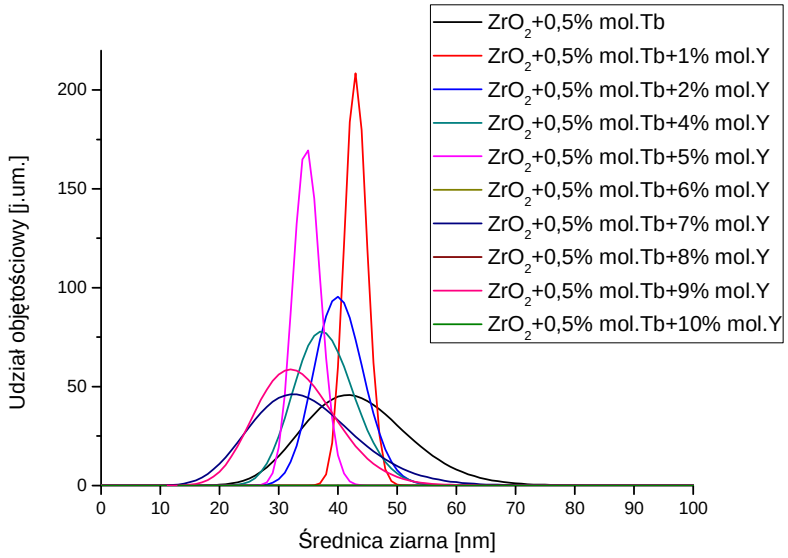
Rys. 88 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 800°C. Preparaty zawierają itr w zakresie stężeń 0-10 %mol oraz 0,5 %mol. terbu. Oznaczenia: c – faza regularnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. Zawartość itru: A – 0% mol., B – 1% mol., C – 2% mol., E – 4% mol., F – 5% mol., G – 6% mol., H – 7% mol., I – 8% mol., J – 9% mol., K – 10% mol.



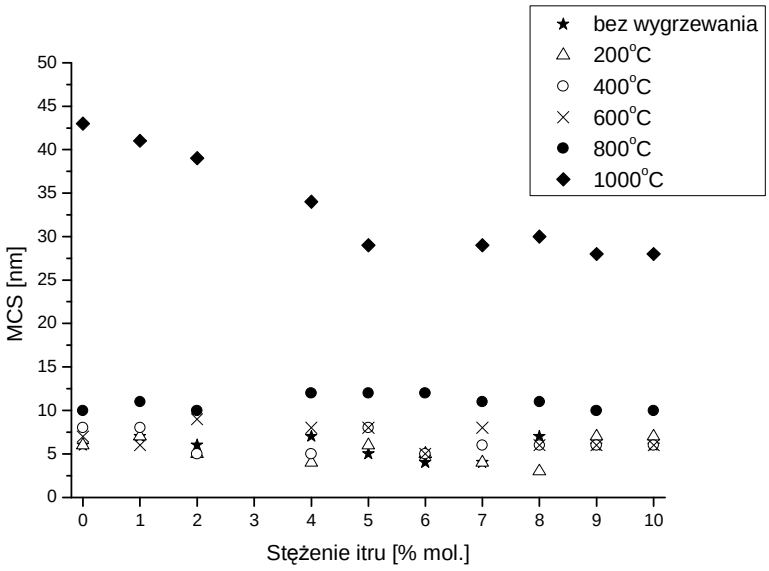
Rys. 89 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10% mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 800°C.



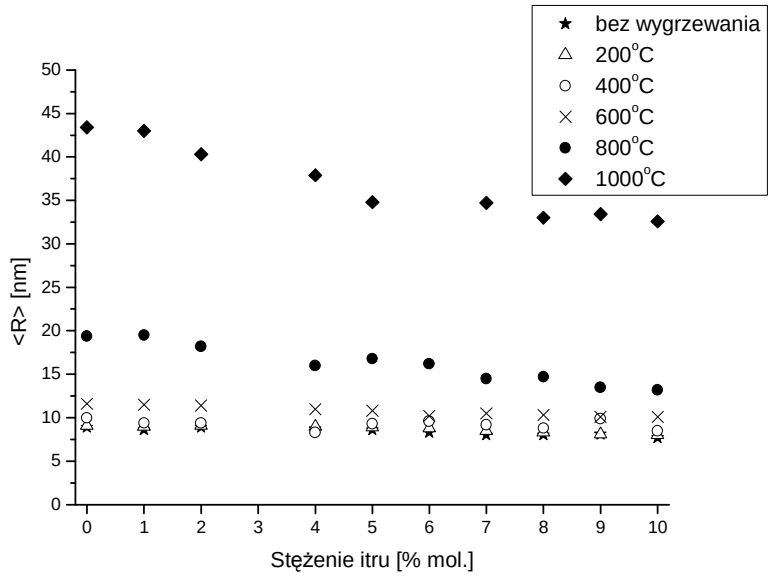
Rys. 90 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 1000°C. Preparaty zawierają itr w zakresie stężeń 0-10% mol oraz 0,5% mol. terbu. Oznaczenia: c – faza regularnego ZrO_2, m – faza jednoskośnego ZrO_2. Zawartość itru: A – 0% mol., B – 1% mol., C – 2% mol., E – 4% mol., F – 5% mol., G – 6% mol., H – 7% mol., I – 8% mol., J – 9% mol., K – 10% mol.



Rys. 91 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10% mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 1000°C.



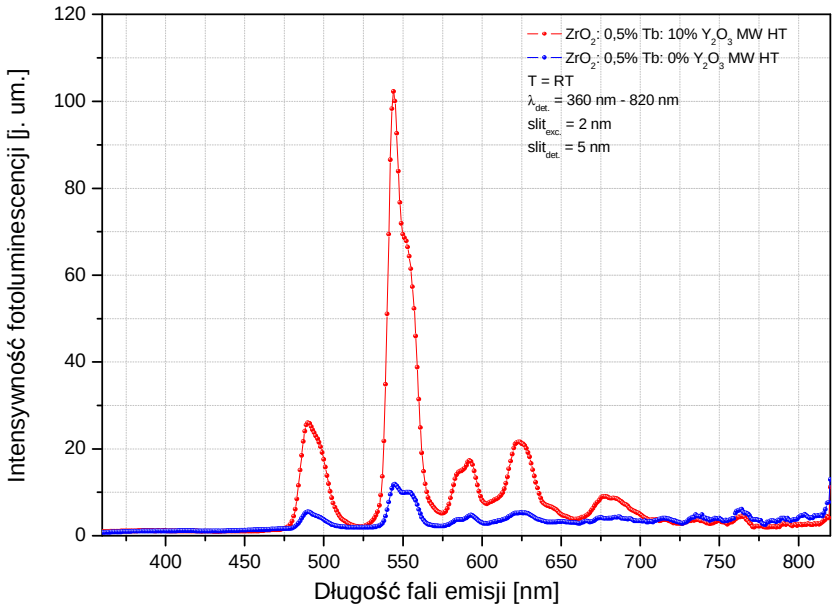
Rys. 92 Wartości MCS nanoproszków ZrO_2:Tb wygrzewanych w różnych temperaturach w funkcji zawartości itru. Stężenie terbu we wszystkich proszkach wynosi 0,5% mol.



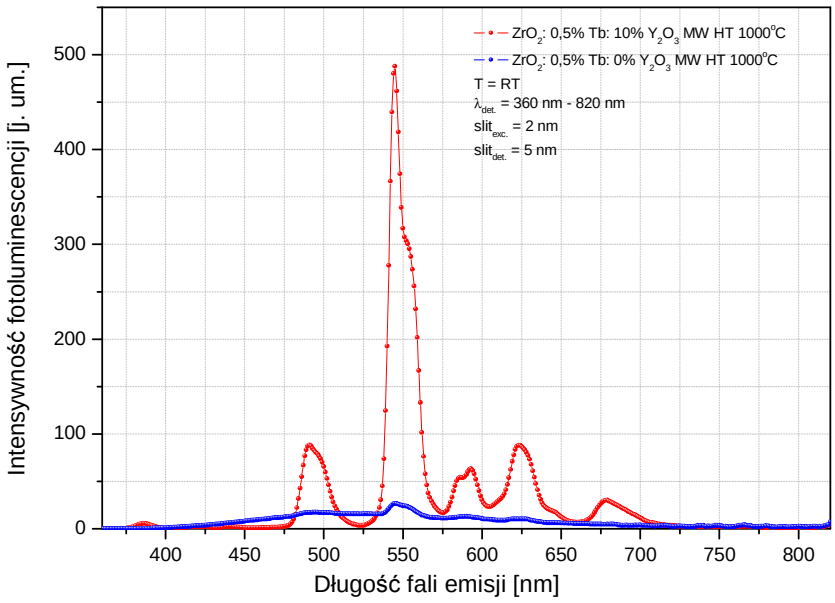
Rys. 93 Wartości <R> nanoproszków ZrO_2:Tb wygrzewanych w różnych temperaturach w funkcji zawartości itru. Stężenie terbu we wszystkich proszkach wynosi 0,5% mol.

Widma emisji luminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb o zawartości itru 0% mol. oraz 10% mol. przedstawiono na Rys. 94 i 95. Dokonano porównania materiału stabilizowanego itrem z materiałem bez stabilizacji. Wydajność emisji luminescencji w preparacie stabilizowanym była niemal dziesięciokrotnie większa od wydajności materiału bez stabilizacji. Wygrzewanie proszków w temperaturze 1000ºC powiększyło dodatkowo tą różnicę. Po wygrzewaniu intensywność luminescencji materiału zawierającego itr wzrosła pięciokrotnie. Natomiast w widmie emisji materiału bez stabilizacji uwidoczniła się szeroka linia emisji matrycy ZrO_2, a wąskie linie emisji aktywowanej terbem relatywnie zmniejszyły intensywność.

Widma wzbudzenia luminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb o zawartości 10% mol. oraz bez itru przedstawiono na Rys. 96 i 97. Na widmach widoczne są zasadnicze 2 możliwe typy wzbudzenia. Linia położona około 310 nm odpowiada za wzbudzenie poprzez sprzężenie z matrycą f-d lub za transfer ładunku, natomiast grupa linii położona około 400 nm odpowiada za wzbudzenie wewnątrzcentrowe f-f.



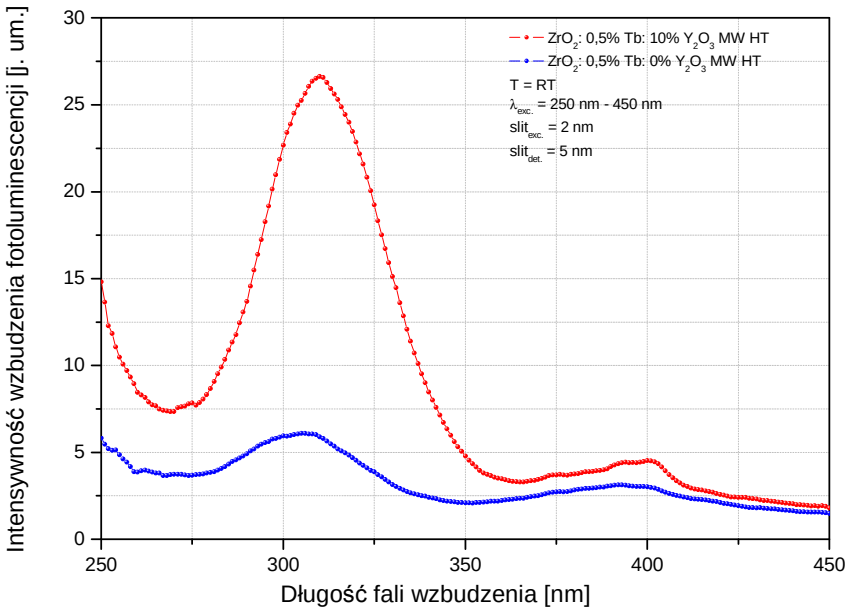
Rys. 94 Porównanie widm emisji materiału ZrO_2:Tb z zawartością 10%mol. itru (czerwona linia) oraz bez dodatku itru (niebieska linia).



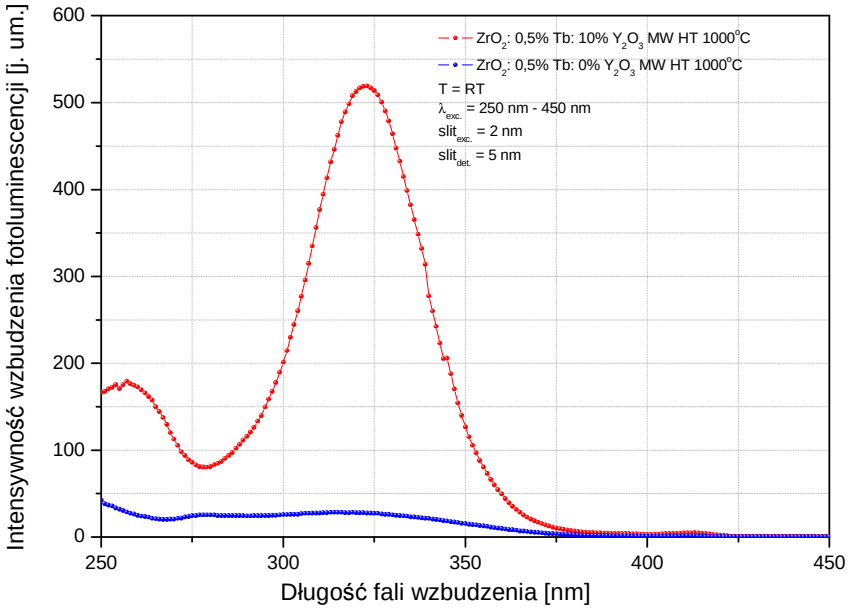
Rys. 95 Porównanie widm emisji materiału ZrO_2:Tb z zawartością 10%mol. itru (czerwona linia) oraz bez dodatku itru (niebieska linia). Preparaty wygrzewane w temperaturze 1000ºC.

Różnica pomiędzy nanoproszkami stabilizowanymi i bez zawartości itru polega na wydajności poszczególnych typów wzbudzenia. Preparat zawierający itr wykazuje o wiele lepsze sprzężenie matrycy z centrum emisji luminescencji. Oznacza to, że wzbudzany jest

ZrO_2, a energia jest emitowana promieniście z jonów Tb^{3+}. Wynikiem tego zjawiska jest możliwość uzyskania wysokich wydajności emisji luminescencji z materiału bazującego na stabilizowanym ZrO_2.

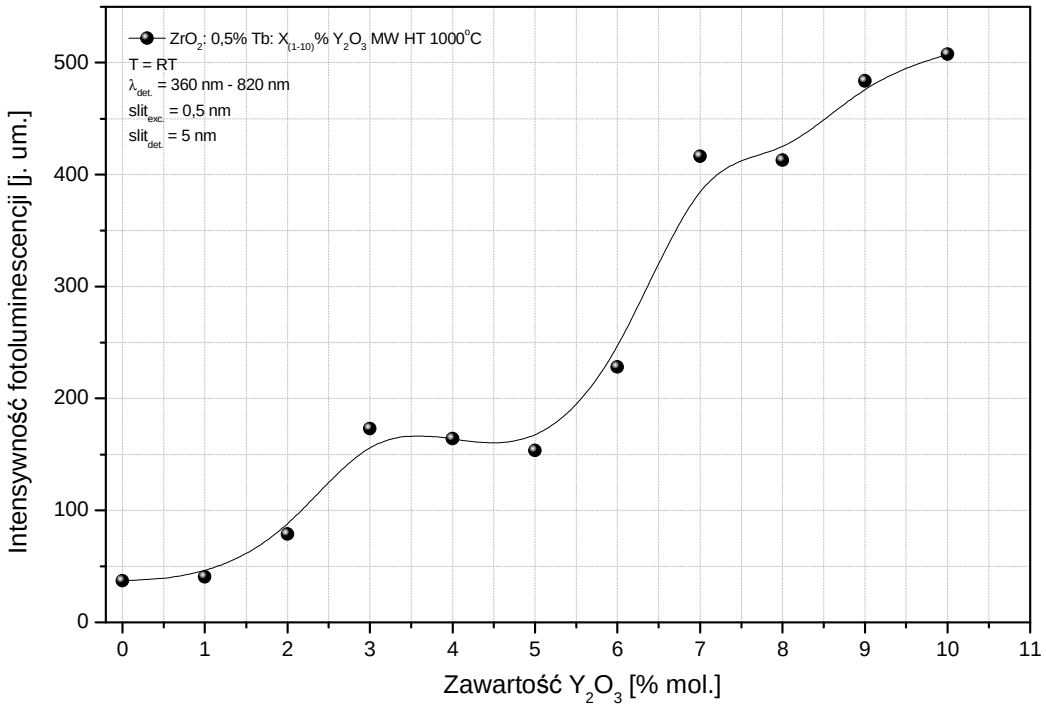


Rys. 96 Porównanie widm ekscytacji materiału ZrO_2:Tb z zawartością 10% mol. itru (czerwona linia) oraz bez dodatku itru (niebieska linia).

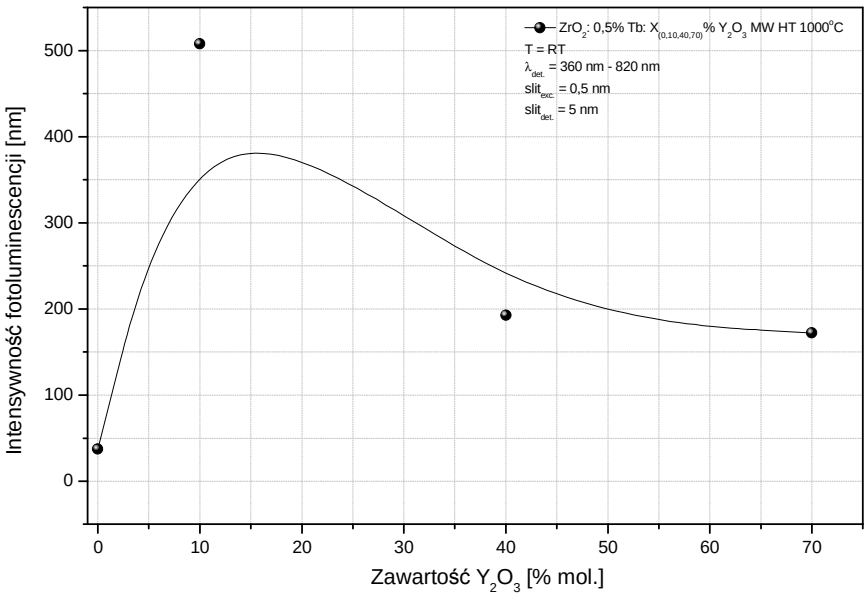


Rys. 97 Porównanie widm ekscytacji materiału ZrO_2:Tb z zawartością 10% mol. itru (czerwona linia) oraz bez dodatku itru (niebieska linia). Preparaty wygrzewane w temperaturze 1000ºC.

Po wygrzewaniu w temperaturze 1000ºC intensywność linii odpowiadającej za sprzężenie f-d w stabilizowanym luminoforze znacznie rośnie (Rys. 97), natomiast w proszkach bez stabilizacji sprzężenie maleje względem linii preparatu zawierającego itr. Wytłumaczenie tego zjawiska może być różne. Różnica pomiędzy średnicami ziarna w rozpatrywanych proszkach to 13 nm (30 nm stabilizowany, 43 nm bez zawartości itru). Porównując widma fotoluminescencji ZrO_2:Tb wygrzanego i bez wygrzewania można sądzić, że za wysokimi intensywnościami emisji idzie duża średnica ziarna luminoforu. Zależność intensywności luminescencji od zawartości itru w proszkach wygrzewanych w 1000ºC przedstawiona jest na Rys. 98. Pokazana zależność dotyczy emisji światła zielonego 545 nm.

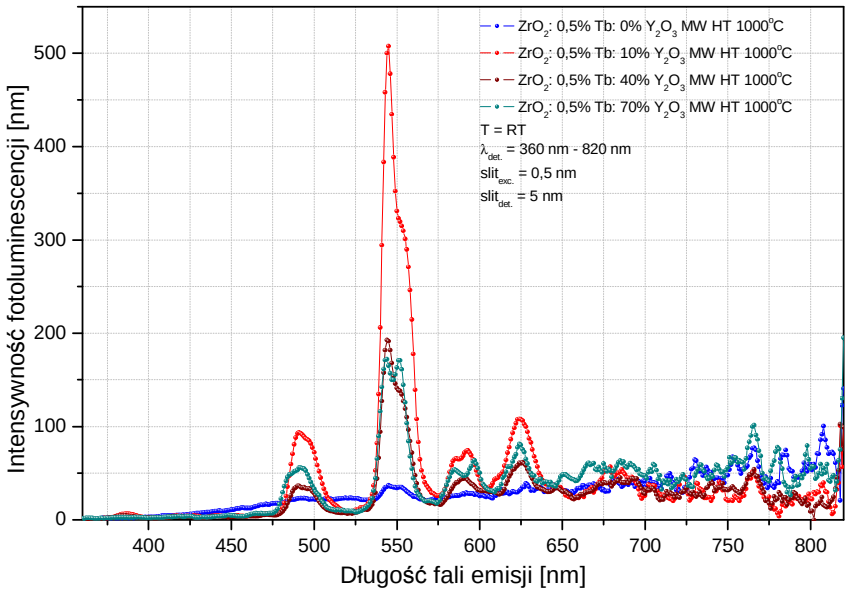


Rys. 98 Zależność intensywności emisji fotoluminescencji (545 nm) od stężenia itru w nanoproszkach ZrO_2:Tb. Stężenie itru w zakresie 0-10%mol.

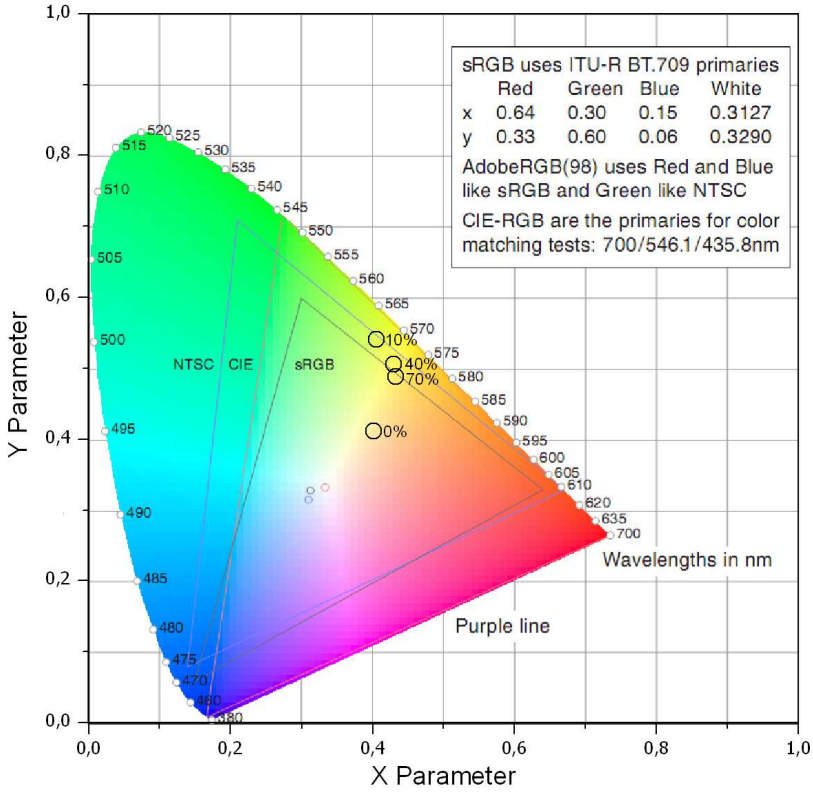


Rys. 99 Zależność intensywności emisji fotoluminescencji (545 nm) od stężenia itru w nanoproszkach ZrO_2:Tb. Stężenie itru w zakresie 0-70%mol.

Zależność przedstawiona na Rys.98 nie jest liniowa i w zakresie od 0 do 10% występują dwa maksima lokalne dla 3 i 7%mol. itru. Tendencja w zależności stężeniowej jest wzrostowa i preparat zawierający 10% mol. wykazuje najwyższą emisję luminescencji. Na Rys. 99 pokazano natomiast jak intensywność fotoluminescencji zależy od stężenia itru w szerszym zakresie stężeń. Zależność ukazuje wpływ zawartości itru na intensywność linii 545 nm emisji fotoluminescencji w zakresie 0-70%mol.



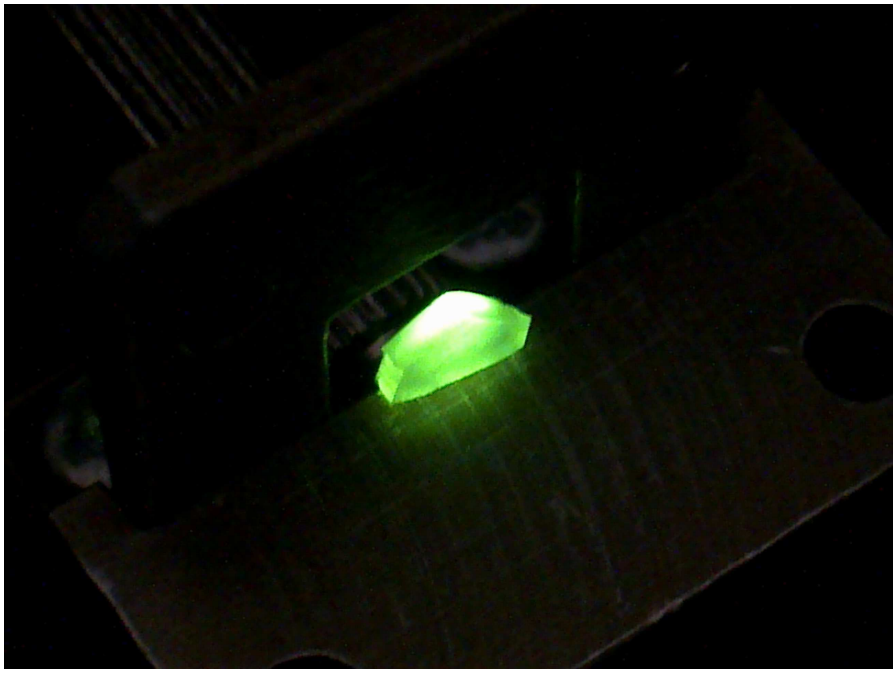
Rys. 100 Widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb. Zawartość itru w materiale wynosi 0, 10, 40 i 70%mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 1000ºC.



Rys. 101 Mapa kolorów przedstawiająca kolor emisji luminescencji dla preparatów ZrO_2:Tb zawierających 0, 10, 40, 70%mol. itru.

Preparaty z zawartością itru 40 oraz 70% mol. wykazują intensywność o połowę niższą niż w proszku zawierającym 10% itru. Oznacza to, że maksymalna intensywność luminescencji występuje dla stężenia z zakresu 10-40%, jeśli nie występują inne zjawiska zależne od stężenia itru. Rys. 100 przedstawia widma emisji fotoluminescencji dla preparatów zawierających 0, 10, 40 oraz 70% itru. Widmo preparatu bez stabilizacji oprócz charakterystycznego sygnału emisji z jonu Tb^{3+}, wykazuje też szeroką emisję z matrycy ZrO_2. Widmo preparatu zawierającego 10%mol. itru ma kształt charakterystyczny dla emisji aktywowanej jonem Tb^{3+} w matrycy ZrO_2. Natomiast, gdy zawartość itru w luminoforze wynosi 70% mol. widmo przybiera kształt podobny do widma emisji Y_2O_3:Tb (Rys. 73), co oznacza, że przynajmniej część jonów terbu znajduje się w matrycy Y_2O_3. Możliwe jest przekroczenie progu rozpuszczalności itru w ZrO_2 z wydzieleniem osobnej fazy tlenku itru, lub utworzenie nowej fazy, która stanowi inne otoczenie przestrzenne dla jonu cerowca i jest powodem innego charakteru emisji. Rys. 101 przedstawia mapę kolorów, na której umiejscowiono kolor emisji luminescencji

preparatów zawierających 0, 10, 40 oraz 70% mol. itru. Emisja preparatu bez stabilizacji jest umiejscowiona w obszarze barwy białej. Preparat zawierający 10% mol. itru emituje luminescencję o kolorze zielono żółtym. Preparaty zawierające 40 oraz 70% mol. itru emitują luminescencję w kolorze znajdującym się na granicy pomiędzy zielonkawo żółtym a żółtym. Rys. 102 przedstawia pastylkę powstałą z nanoproszku ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem, emitującą zieloną luminescencję pod wpływem pobudzenia 314 nm.



Rys. 102 Luminescencja materiału ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem. Wzbudzenie 314 nm.

8. Podsumowanie

8.1 Wielkość ziarna ditlenku cyrkonu i jej modyfikacja; kontrola składu fazowego

Poprzez syntezę solwotermalną mikrofalową uzyskano nanoproszki ZrO_2 o wąskim rozkładzie wielkości ziarna. Materiał poddany wygrzewaniu zachowuje tą cechę, co umożliwia precyzyjną analizę jego właściwości zależnych od wielkości ziarna. Rozkład wielkości ziarna można modyfikować poprzez dodatek itru – ulega on zawężeniu co dodatkowo poprawia precyzję kontroli wielkości ziarna w materiale. Podobne zachowanie obserwuje się w nanoproszkach ZrO_2 otrzymanych metodą kalcynacji, jednak jego skala jest mniejsza, a dyspersja wielkości uzyskanych tą metodą proszków – duża, sięgająca 50 nm. Materiały uzyskane metodą solwotermalną mikrofalową zachowują swój rozkład wielkości ziarna nawet, gdy są wygrzewane w temperaturze 1000ºC. Jednak tutaj widać wpływ zawartości stabilizatora na dyspersję wielkości ziarna w proszkach. Do uzyskania wąskiego rozkładu preferowane są preparaty z zawartością itru 1-4 %mol.

Wzrost ziarna w materiałach uzyskanych metodą kalcynacji oraz metodą hydrotermalną mikrofalową zachodzi w różny sposób. Prekursor wykorzystany w metodzie kalcynacji jest amorficzny, poddany jest dużemu gradientowi temperatury w piecu, przeto poszczególne krystality mogą uzyskać różne kształty i rozmiar. Materiał na bazie ZrO_2 uzyskany metodą solwotermalną mikrofalową ma postać krystaliczną już przed etapem kalcynacji – powstałe zarodki krystalizacji ulegają wzrostowi – nie występuje już taka duża dowolność form ziarna jak w przypadku kalcynacji z materiału amorficznego. Krystality ZrO_2 uzyskane podczas procesu solwotermalnego mikrofalowego mają wielkość zazwyczaj poniżej 10 nm, a gdy uzyskana jest faza tetragonalna lub regularna ZrO_2 – mają kształt kulisty. W materiałach uzyskanych metodą solwotermalną mikrofalową zachowane są postulaty Garviego – czyli możliwość występowania poszczególnych faz ZrO_2 tylko po przekroczeniu krytycznych rozmiarów ziarna. Jednym z widocznych dowodów występowania tego zjawiska, jest zwiększony udział fazy jednoskośnej w materiałach solwotermalnych w porównaniu z proszkami uzyskanymi poprzez kalcynację, gdy materiał był wygrzany w takiej temperaturze, że została przekroczona pierwsza krytyczna średnica wg Garviego. Po przekroczeniu średnicy około 10 nm liczba defektów w sieci krystalicznej ditlenku cyrkonu jest wystarczająca, żeby mogło zajść przejście fazowe faza tetragonalna → faza jednoskośna

ZrO_2. Ponieważ dyspersja wielkości ziarna w materiale solwotermalnym jest mniejsza niż w materiale uzyskanym drogą kalcynacji, większa ilość ziaren przekracza krytyczną średnicę w tym samym momencie, skutkując w powstaniu większej ilości fazy jednoskośnej ZrO_2. Stwierdzono także, że czas procesu solwotermalnego mikrofalowego nie ma wpływu na strukturę materiału. Dowodzi to, że zasadnicza struktura materiału kształtuje się w sposób błyskawiczny i czynnik czasowy nie ma tu kluczowego znaczenia. Prawdopodobnymi parametrami mającymi największy wpływ na kształt końcowy ziaren materiału są warunki ciśnienia i temperatury.

Wraz ze wzrostem stężenia itru w materiale na bazie ZrO_2 średnia wielkość ziarna maleje. Przyczyn może być wiele, za najbardziej prawdopodobne uznano zwiększoną symetrię powstałych struktur oraz możliwość zagęszczenia itru na powierzchni ziarna lub utworzenie warstwy tlenku itru, uniemożliwiającej rozrost ziarna ZrO_2. Średnice ziarna fazy tetragonalnej lub regularnej ZrO_2 są mniejsze niż fazy jednoskośnej, zatem wzrost stężenia itru powoduje wzrost objętościowego udziału jednej z tych faz w preparacie, zmniejsza wartość statystycznie liczonej średniej wielkości ziarna. Struktura typu core-shell z tlenkiem itru na powierzchni lub jego wytrącenia także wydają się prawdopodobne, szczególnie przy wyższych stężeniach itru, jednak wzrost termiczny krystalitów tlenku itru jest dużo szybszy niż w przypadku ZrO_2. Dlatego bezpieczniej jest mówić o zwiększeniu stężenia itru przy powierzchni ziarna stabilizowanego ZrO_2.

Jak wiadomo, wiele jonów obcych ma wpływ na stabilizację wysokotemperaturowych faz ZrO_2, jest tak na przykład w przypadku terbu. Stwierdzono pełną stabilizację fazy tetragonalnej lub regularnej ZrO_2, gdy zawartość terbu wynosiła 5% mol. Stwierdzono także zmniejszenie wielkości ziarna ze wzrostem stężenia terbu, tak jak to miało miejsce w przypadku itru. Zatem zmniejszenie ziarna materiału bazującego na ZrO_2 zdaje się nie zależeć od jego składu jakościowego, co skłania do strukturalnej interpretacji tego zjawiska.

8.2 Wpływ niektórych parametrów syntezy na właściwości nanoproszków ZrO_2

Proces solwotermalny mikrofalowy daje możliwość kontroli składu fazowego ZrO_2 nie tylko poprzez domieszkowanie jonami obcymi czy kontrolę wielkości ziarna. Specyficzny mechanizm krystalizacji w procesie wysokociśnieniowym umożliwia modyfikację właściwości strukturalnych materiału poprzez użycie różnych rozpuszczalników w trakcie procesu. Wypróbowano przydatność kilku łatwo dostępnych

rozpuszczalników organicznych do modyfikacji struktury materiału na bazie ZrO_2. Stwierdzono możliwość całkowitej zmiany relacji fazowych w otrzymanych nanoproszkach przez dodatek rozpuszczalnika organicznego do mieszaniny reakcyjnej.

Etap strącania osadu z roztworu jonów cyrkonylowych przeprowadzano przy pH=10, ze względu na pełne wytrącenie jonów z roztworu oraz brak widocznego charakteru amfoterycznego cyrkonu, który mógłby się ujawnić przy wyższych wartościach. Stwierdzono zmianę właściwości materiału, gdy roztwór alkalizowano do pH 6 lub 8. Przyrost udziału fazy jednoskośnej ZrO_2 oraz przesunięcie rozkładu wielkości ziarna w kierunku mniejszych wartości sprawia, że pH jest wygodnym parametrem umożliwiającym kontrolę właściwości w technologii otrzymywania luminoforów na bazie ZrO_2. Wadą zmiany pH poniżej 10 są trudności na etapie sączenia strąconego osadu, gdyż zmienia się jego struktura. Trudności te nie mają miejsca, gdy strącanie odbywa się w $pH \geq 10$.

8.3 Luminescencja

We wszystkich widmach luminescencji materiałów ZrO_2:Tb przedstawionych powyżej, widoczna jest wyraźna luminescencja jonów Tb^{3+}, z ostrymi liniami odpowiadającymi za przejścia $^5D_4 - {}^7F_6$, $^5D_4 - {}^7F_5$, $^5D_4 - {}^7F_4$, $^5D_4 - {}^7F_3$, $^5D_4 - {}^7F_2$, $^5D_4 - {}^7F_1$.

8.4 Stężenie terbu

Wydajność emisji luminescencji zależy od wielu czynników, a najbardziej oczywistym jest liczba centrów emisji luminescencji, którą można sterować poprzez zawartość terbu w materiale. Niestety, gdy stężenie jonu cerowca jest zbyt wysokie, następuje wygaszanie stężeniowe (concentration quenching), spowodowane przez zjawiska prowadzące do bezpromienistej relaksacji centrów zbyt blisko położonych względem siebie w sieci krystalicznej. Stwierdzono, że stężenie terbu około 5% mol. prowadzi do najintensywniejszej luminescencji w matrycy ZrO_2.

8.5 Wygrzewanie

Wygrzewanie i rozrost ziarna był kolejnym czynnikiem, który uznano za ważny w technologii luminoforów ZrO_2:Tb. Nanoproszki powstałe w procesie solwotermalnym mikrofalowym domieszkowane były terbem w postaci jonów Tb^{3+} oraz Tb^{4+}. Zróżnicowanie uzyskano stosując różne źródła terbu: $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Tb_4O_7 oraz

TbO_2. Wygrzewanie w temperaturze 1200ºC doprowadziło do znacznego wygaszenia luminescencji charakterystycznej dla jonów Tb^{3+}. Najbardziej prawdopodobne przyczyny zjawiska to utlenianie się jonów terbu lub grupowanie się jonów terbu. Koncepcja zakładająca utlenianie wiąże się z tym, że jony Tb^{4+} nie wykazują emisji luminescencji w zakresie widzialnym, przeto obserwowane wygaszenie charakterystycznego widma luminescencji pochodzącej od jonów Tb^{3+} można tłumaczyć zmianą ich ładunku. Z kolei możliwość grupowania jonów domieszki ma podstawę w tym, że metodą XPS stwierdzono wzbogacenie powierzchni ziaren wygrzanego materiału w terb, w stosunku do proszku nie poddanego wygrzewaniu. Dyfuzja jonów terbu ku powierzchni ziarna mogła być bezpośrednią przyczyną zaniku luminescencji poprzez wygaszanie stężeniowe.

8.6 Wpływ stabilizatora na luminescencję ZrO_2:Tb

Luminescencja materiału zależy od lokalnej symetrii wokół centrum promienistej emisji. Symetrię tą możemy modyfikować zmieniając skład fazowy matrycy. Domieszkowanie jonami obcymi jest metodą stabilizacji nieczułą na wygrzewanie. Stabilizacja wynikająca z rozmiaru ziarna przestaje mieć znaczenie, gdy materiał poddawany jest obróbce termicznej. Uzyskano pełny efekt stabilizacji ZrO_2 gdy, oprócz itru, zastosowano dodatek także magnezu, wapnia, skandu i lantanu. Następnie materiał wygrzano w temperaturze 1200ºC. Intensywność fotoluminescencji w przypadku stabilizacji każdym z jonów była większa niż ZrO_2:Tb bez stabilizacji. Oznacza to, że stabilizacja aktywuje dodatkowe kanały pobudzenia jonów poprzez matrycę. Stabilizatorem, którego dodatek spowodował największy przyrost intensywności luminescencji był lantan. Wygrzanie nanoproszków spowodowało całkowitą zmianę ich właściwości. Wydajne sprzężenie z matrycą zostało zerwane w przypadku stabilizacji magnezem i lantanem. Natomiast w przypadku skandu, wapnia oraz itru nastąpiło kolejne wzmocnienie wydajności emisji charakterystycznej dla jonów terbu Tb^{3+}. Najwydajniejsza emisja luminescencji wystąpiła w przypadku stabilizacji itrem.

8.7 Tlenek itru domieszkowany terbem

Żeby wykluczyć możliwość emisji luminescencji terbu z matrycy Y_2O_3 wytworzono nanoproszki Y_2O_3:Tb. Materiał otrzymany w procesie solwotermalnym mikrofalowym pod ciśnieniem 6 MPa nie zawiera czystej fazy Y_2O_3, lecz jest mieszaniną faz zawierających grupy hydroksylowe oraz Y_2O_3. Materiał został zatem wygrzany w temperaturze 600ºC, aby uzyskać proszek zawierający głównie Y_2O_3:Tb. Po wygrzewaniu

intensywność luminescencji pochodzącej z jonów terbu wzrosła kilkakrotnie. Jednak intensywność luminescencji materiału ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem jest wyższa, sugerując, że zwiększenie wydajności luminescencji jest efektem współdomieszkowania jonami terbu i itru.

8.8 Wygrzewanie materiału ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem

Wygrzewanie ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem prowadzi do zwiększenia intensywności luminescencji, przeciwnie do materiału bez dodatku itru. Stabilizacja itrem prowadzi do utworzenia wydajnego kanału pobudzenia 4f-5d lub transferu ładunku (CT) w luminoforze. Nie poddanie termicznej obróbce nanoproszków ma jednak inną zaletę, w takich luminoforach jest aktywny kanał pobudzenia wewnątrzcentrowego f-f (ok. 400 nm), co rozszerza możliwości zastosowania materiałów jako markerów luminescencyjnych w medycynie i biologii, do detekcji zmian chorobowych oraz monitoringu propagacji leku w organizmie.

8.9 Zależność od stężenia itru

Zależność wydajności emisji w luminoforach ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową od zawartości itru nie jest liniowa. W zakresie 0-10% mol. Y istnieją dwa maksima lokalne intensywności luminescencji, co sugeruje, że oprócz składu chemicznego także wielkość ziarna ma wpływ na efektywność emisji. W zakresie 0-70% mol. Y maksymalną efektywność luminescencji nanoproszki wykazały dla stężenia 10% mol. itru. Wynika z tego, że efektywność sprzężenia centrum emisji – matryca dla tego stężenia jest największa. Znaleziono także, że zmianą zawartości itru możliwa jest kontrola koloru emisji luminescencji w otrzymanych materiałach.

9. Najważniejsze wnioski

1. Metodą solwotermalną mikrofalową otrzymano nanoproszki ZrO_2 o wąskim rozkładzie wielkości ziarna. Potwierdzono znaną z literatury możliwość kontroli wielkości ziarna oraz składu fazowego materiału poprzez domieszki, obróbkę termiczną, zmianę pH procesu.

2. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano wiele nowych, nieopisanych dotychczas w literaturze rezultatów, w tym:

   a) Stwierdzono, że luminofory na bazie ditlenku cyrkonu domieszkowanego terbem otrzymane metodą solwotermalną mikrofalową wykazują ostre linie emisji jonu Tb^{3+}.
   b) Zastosowanie rozpuszczalnika organicznego z procesie wysokociśnieniowym pozwala kontrolować skład fazowy materiału w szerokim zakresie.
   c) Wykazano, że nanoluminofory ZrO_2:Tb można pobudzać zarówno poprzez matrycę (sprzężenie 4f-5d) jak i wewnątrzcentrowo (przejście 4f-4f). Wzbudzenie poprzez matrycę wymaga długości fali 300 nm i jest bardzo wydajne, natomiast pobudzenie wewnątrzcentrowe wymaga długości fali ok. 400 nm, co umożliwia zastosowanie otrzymanych materiałów w biologii i medycynie.
   d) Wykazano możliwość zastosowano różnych stabilizatorów oraz wygrzewania do zwiększenia efektywności emisji luminescencji jonów Tb^{3+}. Wygrzewanie spowodowało zerwanie sprzężenia matryca-centrum emisji w przypadku stabilizacji magnezem i lantanem, ale w przypadku stabilizacji wapniem, itrem oraz skandem spowodowało zwiększenie wydajności luminescencji. Największą wydajność uzyskano przy stabilizacji itrem. Brak stabilizatora także zrywa sprzężenie jon cerowca – matryca ZrO_2.
   e) Stwierdzono, że proszki zawierające ok. 10%mol. itru wykazują się największą wydajnością emisji luminescencji.
   f) Istnieje możliwość kontroli koloru emisji luminescencji w otrzymanych materiałach, poprzez zmianę zawartości itru.

10. Literatura

[1] ***The crystal structure of monoclinic ZrO_2***, McCullough J.D., Trueblood K.N., Acta Crystallographica, 12, 1959, 507

[2] ***The crystal structure of baddeleite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2***, Acta Crystallographica, 18, 1965, 983

[3] ***The crystal structure of tetragonal ZrO_2***, Teufer G., Acta Crystallographica, 15, 1962, 1187

[4] ***Verification of existence of cubic zirconia at high temperature***, Smith D.K., Cline C.F., Journal of the American Chemical Society, 45, 1962, 249

[5] ***Characterization of the Cotunnite-Type Phases of Zirconia and Hafnia by Neutron Diffraction and Raman Spectroscopy***, Haines J., Leger J.M., Journal of American Ceramic Society, 80, 1997, 1910–1914

[6] ***Formation of a new polymorph of ZrO_2 with orthorhombic crystal structure contained in a mesoporous structure***, Mondal A., Ram S., Chemical Physics Letters 382, 2003, 297–306

[7] ***Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia***, Jones R.L., Mess D., Surface and Coatings Technology, 86, 1996, 94-101

[8] ***Oxygen ion displacement in compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO_2–12 mol% Y_2O_3 powders***, Lamas D.G., Walsoe de Reca N.E., Materials Letters, 41, 1999, 204-208

[9] ***Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges***, Ganduglia-Pirovano M.V., Hoffman A., Sauer J., Surface Science Reports, 62, 2007, 219-270

[10] ***Pure orthorhombic zirconia islands grown on single-crystal sapphire substrates***, Trolliard G., Benmechta R., Mercurio D., Acta Materialia, 55, 2007, 6011-6018

[11] ***An Introduction to Zirconia***, Stevens R., MEL, 1986

[12] ***The system zirconia-hafnia***, Ruh R., Garrett H.J., Domagala R.F., Tallan N.M., Journal of the American Ceramic Society, 51, 1968, 23-27

[13] ***Thermal transformations in solids***, Ubbelohde A.R., Quarterly Reviews, Chemical Society, 11, 1957, 246-272

[14] Filipovich V., Kalinina A., Structure of Glass, 5, 1965, 34

[15] ***Heats of immersion in the zirconium oxide-water system***, Holmes H.F., Fuller Jr E.L., Gammage R.B., J. Phys. Chem., 76, 1972, 1497-1502

[16] ***Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals***, Garvie R.C., The Journal of Physical Chemistry, 82, 1978, 218-224

[17] ***The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect***, Garvie R. C., The Journal of Physical Chemistry, 69, 1965, 1238-1243

[18] ***Phase transformations and phase stability in nanocrystalline materials***, Rong Y., Current Opinion in Solid State and Materials Science, 9, 2005, 287-295

[19] ***Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia***, Shukla S., Seal S., Vij R., Bandyopadhyay S., Nano Letters, Vol.3, No.3, 2003, 397-401

[20] ***Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2,*** Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U., Journal of the American Ceramic Society, 57, 1973, 97-101

[21] ***Thermodynamic tetragonal phase stability in sol-gel derived nanodomains of pure zirconia***, Shukla S., Seal S., J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 3395-3399

[22] ***Facile synthesis of ZrO_2 powders: Control of morphology***, Grover V., Shukla R., Tyagi A.K., Scripta Materialia, 57, 2007, 699-702

[23] ***Synthesis of stable nanocrystalline cubic zirconia***, Roy S., Ghose J., Materials Research Bulletin, 35, 2000, 1195-1203

[24] ***Ceramic steel?***, Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T., Nature, 258, 1975, 703-704

[25] ***Preparation of Fully Cubic Calcium Stabilized Zirconia With 10%mol. Calcium Oxide Dopant Concentration by Microwave Processing***, Singh A.P., Kaur N., Kumar A., Singh K.L., J. Am. Ceram. Soc., 90, 2007, 789-796

[26] ***The thermal behavior of 8 mol% yttria-stabilized zirconia nanocrystallites prepared by sol-gel process***, Lee Y.-H., Kuo C.-W., Hung I.-M., Fung K.-Z., Wang M.-C., Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 2005, 3709-3715

[27] ***Metastable Phase Diagram of Nanocrystalline ZrO_2-Sc_2O_3 Solid Solutions***, Abdala P.M., Craievich A.F., Fantini M.C.A., Temperini M.L.A., Lamas D.G., Journal of Physical Chemistry, 113, 2009, 18661-18666

[28] ***La-Stabilized zirconia: Synthesis and characterization***, Singh P., Sainkar S.R., Kuber M.V., Gunjikar V.O., Shinde R.F., Date S.K. Materials Letters, 9, 1990, 65-70

[29] ***Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperatures by using rare earth ions: Sm^{3+} and Tb^{3+}***, Cordova-Martinez W., De la Rosa-Cruz E., Diaz-

Torres L.A., Salas P., Montoya A., Avendano M., Rodriguez R.A., Barbarosa-Garcia O., Optical Materials, 20, 2002, 263-271

[30] ***Influence of Cr_2O_3 on the stability of low temperature t-ZrO_2***, Stefanić G., Popović S., Musić S., Materials Letters 36 (1998) 240-244

[31] ***A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only***, Fabris S., Paxton A.T., Finnis M.W., Acta Materialia, 50, 2002, 5171-5178

[32] ***Electron spin resonance studies of radiation effects in inorganic solids***, Wertz J.E., Orton J.W., Auzins R., Discussions of the Faraday Society, 31, 1961, 140

[33] ***Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the one-pot reaction***, Cong Y., Li B., Yue S., Fan D., Wang X., J. Phys. Chem. C, 113, 2009, 13974-13978

[34] ***Science and Technology of Zirconia*** V, Kountouros P., Petzow G., Technomic: Lancaster, 1993, 30

[35] ***Nano ZrO_2 (Y_2O_3) particles processing by heating of ethanol-aqueous salt solutions***, Li W., Gao L., Ceramics International, 27, 2001, 543-546

[36] ***Photoluminescence excitation bands corresponding to defect states due to oxygen vacancies in yttria-stabilized zirconia***, Nakajima H., Mori T., Journal of Alloys and Compounds, 408-412, 2006, 728-731

[37] ***Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments***, Weller M., Herzog R., Kilo M., Borchardt G., Weber S., Scherrer S., Solid State Ionics, 175, 2004, 409-413

[38] ***Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules***, Guo X., Chem. Mater., 16, 2004, 3988-3994

[39] ***Grain Growth of Differently Doped Zirconia***, Allemann J.A., Michel B., Marki H.B., Gauckler L.J., Moser E.M., Journal of European Ceramic Society 15 (1995) 951-958

[40] ***The size dependence of structural stability in nano-sized ZrO_2 particles***, Zhang Y.L., Jin X.J., Rong Y.H., Hsu T.Y., Jiang D.Y., Shi J.L., Materials Science and Engineering A, 438-440, 2006, 399-402

[41] ***Thermal, spectroscopic and X-ray diffractional analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values***, Guo G.-Y., Chen Y.-L., Ying W.-J., Materials Chemistry and Physics, 84, 2004, 308-314

[42] ***Reconstructive phase formation of ZrO_2 nanoparticles in a new orthorhombic crystal structure from an energized porous $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$ precursor***, Mondal A., Ram S., Ceramics International, 30, 2004, 239-249

[43] ***Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol-Gel and Precipitation Techniques***, Tyagi B., Sidhpuria K., Shaik B., Jasra R.V., Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, 8643-8650

[44] ***Synthesis of nanocrystalline high-temperature zirconia phases***, Petrunin V.F., Popov V.V., Hongzhi Z., Timofeev A.A., Inorganic Materials, Vol.40, No.3, 2004, pp. 251-258

[45] ***Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia***, Bokhimi X., Morales A., Garcia-Ruiz A., Xiao T.D., Chen H., Strutt P.R., Journal of Solid State Chemistry, 142, 1999, 409-418

[46] ***An EXAFS study of nanocrystalline yttrium stabilized cubic zirconia films and pure zirconia powders***, Rush G.E., Chadwick A.V., J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 9597-9606

[47] Schafthaul K. F. E., Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad., 20, 1845, 557, 569, 575, 592 (1845)

[48] ***Oxides of Titanium Subgroup Metals***, Kuznetsov V. A., Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions, Consultants Bureau, New York, 1973, 43–55

[49] ***Handbook of hydrothermal technology***, Byrappa K., Yoshimura M., Knovel, 2000

[50] ***Application of microwave heating to chemical syntheses***, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, Whittaker A.G., Mingos D.M.P., 29, 1994, 195-219

[51] ***Effect of pressure on synthesis of Pr-doped zirconia powders produced by microwave driven hydrothermal reaction***, Opalińska A., Leonelli C., Łojkowski W., Pielaszek R., Grzanka E., Chudoba T., Matysiak H., Wejrzanowski T., Kurzydłowski K.J., Journal of Nanomaterials, Vol. 2006, pp. 1-8

[52] ***The applications of microwaves in chemical syntheses***, Mingos. D.M.P., Research on Chemical Intermediates, 20, 1994, 85-91

[53] ***Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry***, Mingos D.M.P., Baghurst D.R., Chemical Society Reviews, 20, 1991, 1-47

[54] ***ERTEC-Poland***, dr Edward Reszke, Reaktor / Mineralizator mikrofalowy Magnum II, karta wyrobu

[55] ***Microwave driven hydrothermal synthesis of oxide nanopowders for applications in optoelectronics***, Łojkowski W., Opalińska A., Strachowski T., Presz A., Gierlotka S., Grzanka E., Pałosz B., Strek W., Hreniak D., Grigorjeva L., Millers D., Bondioli F., Leonelli C., Reszke E., Procedings for Nano-Micro-Interface: Bringing the Micro and Nano Words – Edited by H.-J. Fecht and M. Werner, XXIV, 2004-MILEY-VCH

[56] ***Mechanochemical synthesis of ultrafine ZrO_2 powder***, Ding J., Tsuzuki T., McCormick P.G., NanoStructured Materials, Vol. 8, No. 1, pp. 75-81, 1997

[57] ***Microwave-hydrothermal synthesis and hyperfine characterization of praseodymium-doped nanometric zirconia powders***, Bondioli F., Leonelli C., Manfredini T., J. Am. Ceram. Soc., 88, 3, 633-638, 2005

[58] ***Microwave-Hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders***, Bondioli F., Ferrari A.M., Leonelli C., Siligardi C., Pellacani G.C., J. Am. Ceram. Soc., 84, 11, 2728-2730, 2001

[59] ***Microwave – hydrothermal synthesis of nanocrystalline Pr-doped zirconia powders at pressures up to 8 MPa***, Bondioli F., Ferrari A.M., Braccini S., Leonelli C., Pellacani G.C., Opalińska A., Chudoba T., Grzanka E., Pałosz B., Łojkowski W., Solid State Phenomena, Vol. 94, 2003, pp. 193-196

[60] ***Quantitative methods for nanopowders characterization***, Wejrzanowski T., Pielaszek R., Opalińska A., Matysiak H., Łojkowski W., Kurzydłowski K.J., Applied Surface Science 253 (2006) 204-208

[61] ***Nanoparticles doped with TM and RE ions for applications in optoelectronics***, Godlewski M., Yatsunenko S., Nadolska A., Opalińska A., Łojkowski W., Drozdowicz-Tomsia K., Goldys E.M., Optical Materials, 31, 2009, 490-495

[62] ***Grain Size and Grain Size Distribution of Pr-doped Zirconia Nanopowders Determined by Different Methods***, Opalińska A., Pielaszek R., Łojkowski W., Leonelli C., Matysiak H., Wejrzanowski T., Kurzydłowski K.J., Materiały Ceramiczne, 62, 2010, 550-555

[63] ***Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules***, Steigerwald M. L., Alivisatos A. P., Gibson J. M., Harris T. D., Kortan R., Muller A. J., Thayer A. M., Duncan T. M., Douglass D. C., Brus L. E., Journal of the American Chemical Society 110, 1988, 3046-3050

[64] ***Photochemistry of colloidal metal sulfides. 8. Photo-physics of extremely small CdS particles: Q-state CdS and magic agglomeration numbers***, Fojtik A., Weller H., Koch U., Henglein A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 1984, 969-977

[65] ***Size-controlled Si nanocrystals for photonic and electronic applications***, Zacharias M., Yi L.X., Heitmann J., Scholz R., Reiche M., Gosele U., Solid State Phenomena, 94, 2003, 95

[66] ***Physics of nanocrystalline luminescent ceramics***, Herr U., Kaps H., Konrad A., Solid State Phenomena, 94, 2003, 85-94

[67] ***Diffraction studiem of nanocrystal subjected to high pressure***, Pielaszek R., PhD Thesis, Faculty of Physics, Warsaw University, October 2002

[68] ***X-ray optics: the diffraction of X-rays by finite and imperfect crystals***, Wilson A.J.C., Methuens, London, 1962

[69] ***Zirconia based nanomaterials for oxygen sensors – generation, characterization and optical properties***, Fidelus J.D., Łojkowski W., Millers D., Grigorjeva L., Smits K., Piticescu R.R., Solid State Phenomena Vol. 128 (2007) pp. 141-150

[70] ***Comparision of ZrO_2:Y nanocrystals and macroscopic single crystal luminescence***, Smits K., Millers D., Grigorjeva L., Fidelus J.D., Lojkowski W., Journal of Physics: Conference Series, 93, 2007, 1-6

[71] ***An FT-IR spectroscopic investigation of hydroxide groups in nano-crystals of ZrO_2***, Opalińska A., Dzwolak W., Łojkowski W., Chudoba T., Grzanka E., nieopublikowany

[72] ***Structure, morphology and luminescence properties of Pr-doped nanocrystalline ZrO_2 obtained by hydrothermal method***, Opalińska A., Hreniak D., Łojkowski W., Strek W., Presz A., Grzanka E., Solid State Phenomena, 94, 2003, 141-144

[73] ***The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes***, Etsell T. H., Flengas S. N., Chemical Reviews, 70, 1970, 339-376

[74] ***Luminescence of nanosized ZrO_2 and ZrO_2:Pr powders***, Millers D., Grigorjeva L., Opalińska A., Łojkowski W., Solid State Phenomena, Vol. 94, 2003, pp. 135-140

[75] ***Concentration-dependent fluorescence quenching in $La_{1-x}Pr_xP_5O_{14}$***, Dornauf H., Heber J., Journal of Luminescence, 22, 1980, 1–16

[76] ***Luminescence of ZrO_2 nanocrystals***, Millers D., Grigorjeva L., Łojkowski W., Opalińska A., Solid State Phenomena, Vol. 106, 2005, pp. 103-107

[77] ***The study of surface properties of ZrO_2***, Zhao Q., Wang X., Cai T., Applied Surface Science, 225, 2004, 7

[78] ***Relation between structural properties of Pr^{3+} -doped yttria-stabilized zirconia nanopowders and their luminescence efficiency***, Fidelus J.D., Yatsunenko S., Godlewski M., Paszkowicz W., Werner-Malento E., Łojkowski W., Scripta Materialia, 61, 2009, 415-418

[79] ***Surface chemistry of zirconia nanopowders doped with Pr_2O_3: An XPS Study***, Suchorski Y., Wrobel R., Becker S., Opalińska A., Narkiewicz U., Podsiadły M., Weiss H., Acta Physica Polonica A, 114, 2008, S-125 – S-134

[80] ***Luminescent materials***, Blasse G., Grabmaier B.C., Springer-Verlag, 1994

[81] ***Photoluminescence of nanometer zirconia powders***, Li Q., Ai D., Dai X., Wang J., Powder Technology, 137, 2003, 34-40

[82] ***Photoluminescence of tetragonal ZrO_2 nanoparticles synthesized by microwave irradiation***, Liang J., Deng Z., Jiang X., Li F., Li Y., Inorg. Chem., 41, 2002, 3602-3604

[83] ***Luminescence properties of zirconium oxide films***, Ken Yueh H., Cox B., Journal of Nuclear Materials, 323, 2003, 57-67

[84] ***Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO_2 powders prepared via the Pechini-type sol-gel process***, Lin C., Zhang C., Lin J., J. Phys. Chem. C, 111, 2007, 3300-3307

[85] ***Strong luminescence of pure and yttria doped zirconia xerogels***, Pan M., Liu J.-R., Yang P., Lu M.-K., Xu D., Yuan D.-R., Chen D.-R., Journal of Materials Science Letters, 20, 2001, 1565-1567

[86] ***Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO_2 nanopowders***, Yang H., Ouyang J., Zhang X., Wang N., Du C., Journal of Alloys and Compounds, 458, 2008, 474-478

[87] ***Nanoparticles doped with TM and RE ions for applications in optoelectronics***, Godlewski M., Yatsunenko S., Nadolska A., Opalińska A., Łojkowski W., Drozdowicz-Tomsia K., Goldys E.M., Optical Materials, 31, 2009, 490-495

[88] ***Preparation and characterization of photoluminescent praseodymium-doped ZrO_2 nanostructured powders***, Ramos-Brito F., Garcia-Hipolito M., Martinez-Martinez R., Martinez-Sanchez E., Falcony C., J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 2004, L13-L16

[89] ***Luminescence of the Eu^{3+} ion in Zr^{4+} Compounds***, van der Voort D., Blasse G., Chem. Mater. 1991, 3, 1041-1045

[90] ***Optical properties of nanocrystal and bulk $ZrO_2:Eu^{3+}$***, Liu H.-Q., Wang L.-L., Chen S.-G., Zou B.-S., Journal of Alloys and Compounds, 448, 2008, 336-339

[91] ***Synthesis and luminescence characteristics of Eu^{3+} -doped ZrO_2 nanoparticles***, Moon B.K., Kwon I.M., Jeong J.H., Kim C.-S., Yi S.-S., Kim P.S., Choi H., Kim J.H., Journal of Luminescence, 122-123, 2007, 855-857

[92] ***Effect of annealing temperature on luminescence of Eu^{3+} ions doped nanocrystal zirconia***, Huangquing L., Lingling W., Shuguang C., Bingsuo Z., Zhiwei P., Applied Surface Science, 253, 2007, 3872-3876

[93] ***Sensitization of luminescence of europium compounds on solid matrices by terbium (III) ions***, Topilova Z.M., Meshkova S.B., Dotsenko V.P., Kiriyak A.V., Antonovich V.P., Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 71, No. 2, 2004, 253-256

[94] ***Energy transfer between Tb^{3+} and Eu^{3+} in rare earth pentaphosphates***, Anh T.K., Hung N.D., Chi N.H., Son N.M., phys. stat. sol. (a) 84, K159, 1984

[95] ***Upconversion photoluminescence of $ZrO_2:Er^{3+}$ nanocrystals synthesized by using butadinol as high boiling point solvent***, Jia R., Yang W., Bai Y., Li T., Optical Materials, 28, 2006, 246-249

[96] ***Upconversion in $Er^{3+}:ZrO_2$ nanocrystals***, Patra A., Friend C.S., Kapoor R., Prasad P.N., J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 1909-1912

[97] ***Effect of crystal structure and concentration on luminescence in $Er^{3+}:ZrO_2$ nanocrystals***, Patra A., Chemical Physics Letters, 387, 2004, 35-39

[98] ***Surface modification of $ZrO_2:Er^{3+}$ nanoparticles to attenuate aggregation and enhance upconversion fluorescence***, Lu Q., Guo F., Sun L., Li A., Zhao L., J. Phys. Chem. C, 112, 2008, 2836-2844

[99] ***Luminescence and structure of Er^{3+} doped zirconia films deposited by electron beam evaporation***, De Vicente F.S., De Castro A.C., De Souza M.F., Siu Li M., Thin Solid Films, 418, 2002, 222-227

[100] ***Luminescence properties of Sm^{3+}-doped polycrystalline ZrO_2***, Lange S., Sildos I., Hartmanova M., Aarik J., Kiisk V., Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2008, 4380-4382

[101] ***Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO_2 nanophosphor***, De la Rosa E., Diaz-Torres L.A., Salas P., Rodriguez R.A., Optical Materials, 27, 2005, 1320-1325

[102] ***Luminescence and thermoluminescence induced by Gamma and UV-irradiation in pure and rare earth doped zirconium oxide***, De la Rosa-Cruz E., Diaz-

Torres L.A., Salas P., Mendoza D., Hernandez J.M., Castano V.M., Optical Materials, 19, 2002, 195-199

[103] ***Synthesis, characterization and luminescence properties of $ZrO_2:Yb^{3+}$-Er^{3+} nanophosphor***, Salas P., Angeles-Chavez C., Montoya J.A., De la Rosa E., Diaz-Torres L.A., Desirena H., Martinez A., Romero-Romo M.A., Morales J., Optical Materials, 2005, 27, 1295-1300

[104] ***Spectroscopy of Yb^{3+} in cubic ZrO_2 crystals***, Voron'ko Y.K., Vishnyakowa M.A., Lomonova E.E., Popov A.V., Sobol' A.A., Ushakov S.N., Shukshin V.E., Inorganic Materials, Vol.40, No.5, 2004, 502-508

[105] ***Photoluminescence and Raman studies of Sm^{3+} and Nd^{3+} ions in zirconia matrices: example of energy transfer and host-guest interactions***, Assefa Z., Haire R.G., Raison P.E., Spectrochimica Acta Part A, 60, 2004, 89-95

[106] ***Red to blue tunable upconversion in Tm^{3+} - doped ZrO_2 nanocystals***, Patra A., Ghosh P., Chowdhury P.S., Alencar M.A.R.C., Lozano W.B., Rakov N., Maciel G.S., J. Phys. Chem. B 2005, 109, 10142-10146

[107] ***Blue upconversion emission of Tm^{3+}-Yb^{3+} in ZrO_2 nanocrystals: Role of Yb^{3+} ions***, Patra A., Saha S., Alencar M.A.R.C., Rakov N., Maciel G.S., Chemical Physics Letters, 407, 2005, 477-481

[108] ***Blue emission of ZrO_2:Tm nanocrystals with different crystal structure under UV excitation***, Zhang H., Fu X., Niu S., Xin Q., Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2008, 1559-1563

[109] ***Effect of Dy^{3+} doping and calcination on the luminescence of ZrO_2 nanoparticles***, Gu F., Wang S.F., Lu M.K., Zhou G.J., Liu S.W., Xu D., Yuan D.R., Chemical Physics Letters, 380, 2003, 185-189

[110] ***Efficient photoluminescence of Dy^{3+} at low concentrations in nanocrystalline ZrO_2***, Diaz-Torres L.A., De la Rosa E., Salas P., Romero V.H., Angeles-Chavez C., Journal of Solid State Chemistry, 181, 2008, 75-80

[111] ***Thermochemical reduction of Pr^{3+} -doped yttria-stabilized zirconia***, Savoini B., Munoz Santiuste J.E., Gonzalez R., Chen Y., Journal of Luminescence, 72-74, 1997, 714-715

[112] ***Pr^{3+} centers in YSZ single crystals***, Munoz-Santiuste J.E., Savoini B., Gonzalez R., Journal of Alloys and Compounds, 323-324, 2001, 768-772

[113] ***Optical and electron paramagnetic resonance characterization of Dy^{3+} in YSZ single crystals***, Merino R.I., Orera V.M., Povill O., Assmus W., Lomonova E.E., J. Phys. Chem. Solids, Vol. 58, No. 10, pp. 1579-1585, 1997

[114] ***Photoluminescence of Dy^{3+} ions in yttrium-stabilized zirconium oxide with different phases***, Fu X., Niu S., Zhang H., Xin Q., Materials Science and Engineering B, 129, 2006, 14-17

[115] ***Effect of Ce^{3+} doping and calcination an the photoluminescence of ZrO_2 (3% Y_2O_3) fibers***, Zhu L.Y., Wang X.Q., Yu G., Hou X.Q., Zhang G.H., Sun J., Liu X.J., Xu D., Materials Research Bulletin, 2008, 43, 1032-1037

[116] ***The effect of Y^{3+} co-doping on the persistent up-conversion luminescence of the ZrO_2:Yb^{3+}, Er^{3+} nanomaterials***, Hyppanen I., Holsa J., Kankare J., Lastusaari M., Malkamaki M., Pihlgren L., Journal of Luminescence, 129, 2009, 1739-1743

[117] ***Hole burning in YSZ:Pr^{3+} and YSZ:Eu^{3+} with various Y_2O_3 concentration***, Koyama H., Hattori T., Science and Technology of Advanced Materials, 4, 2003, 131-135

[118] ***Structure evolution and photoluminescence properties of ZrO_2:Eu^{3+} nanocrystals***, Wang S.F. Gu F., Lu M. K., Yang Z.S., Zhou G.J., Zhang H.P., Zhou Y.Y., Wang S.M., Optical Material, 2006, 28, 1222-1226

[119] ***Upconversion luminescence of Er^{3+} -doped YSZ single crystals***, Savoini B., Munoz-Santiuste J.E., Gonzalez R., Cruz G.K., Bonardi C., Carvalho R.A., Journal of Alloys and Compounds, 323-324, 2001, 748-752

[120] ***Fluorescence study of zirconia films doped by Eu^{3+}, Tb^{3+} and Sm^{3+} and their comparison with silica films***, Reisfeld R., Zelner M., Patra A., Journal of Alloys and Compounds, 300-301, 2000, 147-151

[121] ***Photoluminescence properties of trace amounts of Pr and Tb in yttria-stabilized zirconia***, Nakajima H., Mori T., Itoh S., Watanabe M., Solid State Communications, 129, 2004, 421-424

[122] ***Photoluminescence and cathodoluminescence of Tb-doped Al_2O_3-ZrO_2 nanostructures obtained by sol-gel method***, Zawadzki M., Hreniak D., Wrzyszcz J., Miśta W., Grabowska H., Malta O.L., Stręk W., Chemical Physics, 291, 2003, 275-285

[123] ***Preparation and luminescence properties of Tb^{3+} doped ZrO_2 and $BaZrO_3$ phosphors***, Mari B., Singh K.C., Sahal M., Khatkar S.P., Taxak V.B., Kumar M., Journal of Luminescence, 130, 2010, 2128, 2132

[124] ***Determination of thermoluminescence kinetic parameters of terbium-doped zirconium oxide***, Rivera T., Azorin J., Falcony C., Martinez E., Garcia M., Radiation Physics and Chemistry, 61, 2001, 421-423

[125] ***Up-conversion of 980 nm light into white light from sol-gel derived thin film made with new combinations of $LaF_3:Ln^{3+}$ nanoparticles***, Sivakumar S., Boyer J.C., Bolero E., van Veggel F.C.J.M., Journal of Materials Chemistry, 19, 2009, 2392-2399

[126] ***Comparison of terbium photoluminescence from ion implanted and sol-gel-derived films***, Pivin J.C., Gaponenko N.V., Molchan I., Kudrawiec R., Misiewicz J., Bryja L., Thompson G.E., Skeldon P., Journal of Alloys and Compounds, 341, 2002, 272-274

[127] ***Luminous properties of Tb^{3+} in the ZrO_2 and TiO_2 nanoparticles***, Moon B.K., Jeong J.H., Yi S., Choi S.E., Kim P.S., Choi H., Kim J.H., Journal of Luminescence, 122-123, 2007, 873-875

[128] ***Cathodoluminescent and photoluminescent properties of terbium doped ZrO_2 films prepared by pneumatic spray pyrolysis technique***, Garcia-Hipolito M., Martinez R., Alvarez-Fregoso O., Martinez E., Falcony C., Journal of Luminescence, 93, 2001, 9-15

[129] ***Preparation, characterization and application of fluorescent terbium complex-doped zirconia nanoparticles***, Ye Z., Tan M., Wang G., Yuan J., Journal of Fluorescence, 15, 2005, 499-505

[130] ***Rengenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej***, Przedmojski J., Warszawa, WNT, 1990

[131] ***X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials***, Klug H.P., Alexander L.E., Wiley-Interscience, 1974

[132] ***Theory of X-Ray diffraction in crystals***, Zachariasen W.H., John Wiley & Sons, New York, USA, 1945

[133] ***Rentgenowska analiza strukturalna***, Bojarski Z., Łągiewka E., Katowice, Wyd. UŚ, 1995

[134] ***Analityczna mikroskopia elektronowa w badaniach struktury materiałów metalicznych***, Błaż L., Fizyka w szkole, 6, 2006, 4-26

[135] ***Scanning and transmission electron microscopy***, Flegler S.L., Heckman Jr J.W., Klomparens K.L., W.H. Freeman and Company, New York, 1993

[136] ***Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy***, Wagner C.D., Perkin-Elmer Corp., 1979

[137] ***Zjawiska optyczne nanoproszków tlenku cyrkonu domieszkowanych prazeodymem i terbem***, Wolska E.A., UKSW, 2008

[138] ***Error estimation in xrd crystallite size measurements***, Gierlotka S., Pielaszek R., Lojkowski W., Doyle S., Solid State Phenomena, 114, 2006, 313-320

[139] ***Fotoluminofory i elektroluminofory krystaliczne***, Wrzesińska A.A., PWN, Wrocław, 1974

[140] ***Color tuning of white light emission from thin films of ZnSe***, Godlewski M., Skrobot M., Guziewicz E., Phillips M.R., Journal of Luminescence, 125, 2007, 85-91

[141] ***Modele barw. Multimedia i grafika komputerowa***, Hebisz T., Instytut Sterowania i Systemów Informatycznych, 2003

[142] ***Critical size of crystalline ZrO_2 nanoparticles synthesized in near-and supercritical water and supercritical isopropyl alcohol***, Becker J., Hald P., Bremholm M., Pedersen J.S., Chevallier J., Iversen S.B., Iversen B.B., ACSNano, Vol.2, No.5, 2008

[143] ***Supercritical water as a solvent***, Weingartner H., Franck E.U., Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 2672-2692

[144] ***Effects of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites***, Jiao X., Chen D., Xiao L., Journal of Crystal Growth 258, 2003, 158-162

[145] ***Synthesis of yttrium oxide nanocrystal via solvothermal process***, Huang G., Zhanglian H., Shizhu Z., Pengyue Z., Xianping F., Journal of Rare Earths, 24, 2006, 47

11. Spis rysunków

Rys. 1 Najważniejsze struktury, w których krystalizuje ditlenek cyrkonu.

Rys. 2 Projekcje struktur rombowych ZrO_2.

Rys. 3 Histereza przejść fazowych (faza tetragonalna – faza jednoskośna) ditlenku cyrkonu w funkcji temperatury wygrzewania.

Rys. 4 Schemat reaktora do syntez solwotermalnych mikrofalowych, konstrukcja firmy Ertec.

Rys. 5 Diagram Dieke'a jonu Tb^{3+}.

Rys. 6 Schemat spektrofluorymetru CM 2203 oraz widok komory pomiarowej.

Rys. 7 Referencyjne dyfraktogramy faz jednoskośnej, tetragonalnej, regularnej ditlenku cyrkonu oraz fazy regularnej tlenku itru.

Rys. 8 Rozmieszczenie poszczególnych barw na diagramie chromatyczności CIE 1931.

Rys. 9 Schematy przygotowania nanoproszków.

Rys. 10 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków czystego ZrO_2 otrzymanych metodą kalcynacji oraz metodą solwotermalną mikrofalową.

Rys. 11 Rozkłady wielkości ziarna (GSD) dla proszków ZrO_2 otrzymanych metodą kalcynacji oraz metodą solwotermalną mikrofalową.

Rys. 12 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków ZrO_2 otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową i wygrzanych w różnych temperaturach.

Rys. 13 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków ZrO_2 otrzymanych metodą kalcynacji w różnych temperaturach.

Rys. 14 MCS oraz <R> proszków otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową wygrzanych w różnych temperaturach.

Rys. 15 MCS oraz <R> proszków otrzymanych metodą kalcynacji, wygrzanych w różnych temperaturach.

Rys. 16 Obraz SEM nanoproszku ZrO_2 otrzymanego metodą kalcynacji w temperaturze 600ºC.

Rys. 17 Krzywe GSD dla preparatów ZrO_2 otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową oraz wygrzanych w różnych temperaturach.

Rys. 18 Krzywe GSD dla preparatów ZrO_2 otrzymanych poprzez kalcynację w różnych temperaturach.

Rys. 19 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków ZrO_2 domieszkowanych itrem otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową.

Rys. 20 Dyfraktogramy rentgenowskie nanoproszków ZrO_2 domieszkowanych itrem otrzymanych metodą kalcynacji.

Rys. 21 Wpływ stężenia itru na MCS i <R> nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową.

Rys. 22 Wpływ stężenia itru na MCS oraz <R> nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą kalcynacji.

Rys. 23 Rozkład wielkości ziarna w nanoproszkach ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 0-10%mol.

Rys. 24 Rozkład wielkości ziarna w nanoproszkach ZrO_2:Y otrzymanych metodą kalcynacji. Zawartość itru w zakresie 0-5%mol.

Rys. 25 Dyfraktogramy prekursorów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych bezpośrednio po współstrąceniu z roztworu i osuszeniu.
Rys. 26 Dyfraktogramy preparatów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych w procesie hydrotermalnym mikrofalowym, nie poddanych wygrzewaniu.
Rys. 27 Dyfraktogramy preparatów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych w procesie hydrotermalnym mikrofalowym wygrzanych w temperaturze 200°C.
Rys. 28 Dyfraktogramy preparatów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych w procesie hydrotermalnym mikrofalowym wygrzanych w temperaturze 600°C.
Rys. 29 Dyfraktogramy preparatów $ZrO_2:Y^{3+}$ otrzymanych w procesie hydrotermalnym mikrofalowym wygrzanych w temperaturze 1000°C.
Rys. 30 Średnie wielkości krystalitów (MCS) obliczone metodą Scherrera dla preparatów wygrzanych w różnych temperaturach, w funkcji stężenia itru w preparacie.
Rys. 31 Typowe wielkości ziarna (<R>) obliczone metodą FW1/4/5M dla preparatów wygrzanych w różnych temperaturach, w funkcji stężenia itru w preparacie.
Rys. 32 Rozkład wielkości ziarna nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 2-10%mol.
Rys. 33 Rozkład wielkości ziarna nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 2-10%mol. Preparaty wygrzewane w temperaturze 200ºC.
Rys. 34 Rozkład wielkości ziarna nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 2-10%mol. Preparaty wygrzewane w temperaturze 600ºC.
Rys. 35 Rozkład wielkości ziarna nanoproszków ZrO_2:Y otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Zawartość itru w zakresie 2-10%mol. Preparaty wygrzewane w temperaturze 1000ºC.
Rys. 36 Dyfraktogramy proszków ZrO_2 z różną zawartością terbu.
Rys. 37 Wartości MCS oraz <R> proszków ZrO_2:Tb w funkcji zawartości terbu.
Rys. 38 Obrazy SEM nanoproszków ZrO_2 zawierających: A – 0,5% mol. Tb, B – 5% mol. Tb, C – 50% mol. Tb.
Rys. 39 Rozkład wielkości ziarna dla proszków ZrO_2 z różną zawartością terbu.
Rys. 40 Typowe widmo emisji fotoluminescencji (PL) materiału ZrO_2:Tb na przykładzie nanoproszku stabilizowanego 7% mol. itru, wygrzewanego w temperaturze 1200ºC.
Rys. 41 Typowe widmo wzbudzenia fotoluminescencji (PLE) materiału ZrO_2:Tb na przykładzie nanoproszku stabilizowanego 7% mol. itru, wygrzewanego w temperaturze 1200ºC.
Rys. 42 Widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb. Zawartość terbu w granicach 0-50%mol.
Rys. 43 Zależność intensywności emisji fotoluminescencji (545 nm) od zawartości terbu w nanoproszku ZrO_2:Tb.
Rys. 44 Wpływ czasu procesu na strukturę ZrO_2:Tb.
Rys. 45 Wpływ czasu procesu na strukturę ZrO_2:Tb c.d.
Rys. 46 Wpływ czasu procesu solwotermalnego mikrofalowego na MCS i <R> otrzymanego materiału ZrO_2:Tb.
Rys. 47 Rozkład wielkości ziarna w materiale ZrO_2:Tb uzyskanym w procesie solwotermalnym mikrofalowym trwającym od 0 do 120 minut.

Rys. 48 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych w procesie solwotermalnym mikrofalowym w obecności następujących rozpuszczalników: A – etylenodiamina, B – glicerol, C – izopropanol, D – metanol, E – etanol, F – woda.

Rys. 49 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych w procesie solwotermalnym mikrofalowym w obecności następujących rozpuszczalników: A – alkohol benzylowy, B – octan etylu, C – ksylen, D – aceton, E – glikol etylenowy, F – woda.

Rys. 50 Rozkład wielkości ziarna materiału ZrO_2:Tb otrzymanego metodą solwotermalną mikrofalową w obecności różnych rozpuszczalników.

Rys. 51 Rozkład wielkości ziarna materiału ZrO_2:Tb otrzymanego metodą solwotermalną mikrofalową w obecności różnych rozpuszczalników c.d.

Rys. 52 Dyfraktogramy proszków otrzymanych w procesie solwotermalnym mikrofalowym przy różnych wartościach pH mieszaniny reakcyjnej.

Rys. 53 Rozkład wielkości ziarna materiału ZrO_2:Tb otrzymanego w procesie solwotermalnym mikrofalowym przy różnych wartościach pH mieszaniny reakcyjnej.

Rys. 54 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był azotan (V) terbu (III).

Rys. 55 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był Tb_4O_7.

Rys. 56 Dyfraktogramy proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był TbO_2.

Rys. 57 MCS i <R> nanoproszków ZrO_2 z dodatkiem terbu, otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu były: $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Tb_4O_7 oraz TbO_2.

Rys. 58 Obrazy SEM nanoproszków ZrO_2 z dodatkiem terbu, otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową.

Rys. 59 Rozkład wielkości ziarna obliczony dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był azotan (V) terbu (III).

Rys. 60 Rozkład wielkości ziarna obliczony dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był Tb_4O_7.

Rys. 61 Rozkład wielkości ziarna obliczony dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową. Źródłem terbu był TbO_2.

Rys. 62 Typowy znormalizowany rozkład wielkości ziarna obliczony dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową oraz wygrzewanych w temperaturze 600 oraz 1200°C przez 20 minut.

Rys. 63 Przeglądowe widmo XPS proszku ZrO_2:Tb, gdzie źródłem terbu był azotan (V) terbu (III), a zawartość terbu w materiale wynosi 1%mol.

Rys. 64 Widma fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb, gdzie źródłem terbu były: azotan (V) terbu (III), tlenek terbu (III) i (IV) oraz tlenek terbu (IV).

Rys. 65 Widma fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb, gdzie źródłem terbu były: azotan (V) terbu (III), tlenek terbu (III) i (IV) oraz tlenek terbu (IV). Preparaty wygrzewane w temperaturze 600°C.

Rys. 66 Widma fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb, gdzie źródłem terbu były: azotan (V) terbu (III), tlenek terbu (III) i (IV) oraz tlenek terbu (IV). Preparaty wygrzewane w temperaturze 1200ºC.
Rys. 67 Dyfraktogramy materiału na bazie ZrO_2:Tb stabilizowanego.
Rys. 68 Rozkład wielkości ziarna obliczony dla materiału na bazie ZrO_2:Tb stabilizowanego dodatkiem jonów różnych metali.
Rys. 69 Widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb stabilizowanych jonami różnych metali. Preparaty otrzymane metodą solwotermalną mikrofalową, nie poddawane wygrzewaniu.
Rys. 70 Widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb stabilizowanych jonami różnych metali. Preparaty otrzymane metodą solwotermalną mikrofalową, poddane wygrzewaniu w temperaturze 1200°C.
Rys. 71 Dyfraktogramy proszków Y_2O_3 otrzymanych metodą solwotermalną mikrofalową i wygrzanych w różnych temperaturach.
Rys. 72 Wielkości ziarna (MCS oraz <R>) proszku Y_2O_3 wygrzanego w różnych temperaturach.
Rys. 73 Rozkład wielkości ziarna dla proszku Y_2O_3 wygrzanego w różnych temperaturach.
Rys. 74 Dyfraktogramy Y_2O_3:Tb wygrzewanego w różnych temperaturach.
Rys. 75 MCS oraz <R> materiału na bazie Y_2O_3:Tb wygrzanego w różnych temperaturach.
Rys. 76 Rozkład wielkości ziarna dla materiału na bazie Y_2O_3:Tb wygrzanego w różnych temperaturach.
Rys. 77 Porównanie widm emisji fotoluminescencji nanoproszków Y_2O_3:Tb (bez wygrzewania i wygrzanego w temperaturze 600ºC) z widmem nanoproszku ZrO_2:Tb z 5%mol. itru, wygrzanego w temperaturze 600ºC.
Rys. 78 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb z dodatkiem itru. Stężenie itru zmienia się w zakresie 0-10%mol.
Rys. 79 Wartości MCS i <R> dla nanoproszków ZrO_2:Tb w funkcji zawartości itru w preparacie.
Rys. 80 Rozkład wielkości ziarna dla nanoproszków ZrO_2:Tb w funkcji zawartości itru w preparacie.
Rys. 81 Obrazy TEM nanoproszku ZrO_2 otrzymanego metodą solwotermalną mikrofalową. Stężenie itru wynosi 6% mol., stężenie terbu wynosi 5%mol.
Rys. 82 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 200°C.
Rys. 83 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10%mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 200°C.
Rys. 84 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 400°C.
Rys. 85 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10%mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 400°C.
Rys. 86 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 600°C.
Rys. 87 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10% mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 600°C.
Rys. 88 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 800°C.

Rys. 89 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10% mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 800°C.
Rys. 90 Dyfraktogramy nanoproszków ZrO_2:Tb otrzymanych metodą hydrotermalną mikrofalową oraz poddanych wygrzewaniu w temperaturze 1000°C.
Rys. 91 Rozkład wielkości ziarna preparatów ZrO_2:Tb z zawartością itru w zakresie 0-10% mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 1000°C.
Rys. 92 Wartości MCS nanoproszków ZrO_2:Tb wygrzewanych w różnych temperaturach w funkcji zawartości itru. Stężenie terbu we wszystkich proszkach wynosi 0,5% mol.
Rys. 93 Wartości <R> nanoproszków ZrO_2:Tb wygrzewanych w różnych temperaturach w funkcji zawartości itru. Stężenie terbu we wszystkich proszkach wynosi 0,5% mol.
Rys. 94 Porównanie widm emisji materiału ZrO_2:Tb z zawartością 10%mol. itru (czerwona linia) oraz bez dodatku itru (niebieska linia).
Rys. 95 Porównanie widm emisji materiału ZrO_2:Tb z zawartością 10%mol. itru (czerwona linia) oraz bez dodatku itru (niebieska linia). Preparaty wygrzewane w temperaturze 1000ºC.
Rys. 96 Porównanie widm ekscytacji materiału ZrO_2:Tb z zawartością 10% mol. itru (czerwona linia) oraz bez dodatku itru (niebieska linia).
Rys. 97 Porównanie widm ekscytacji materiału ZrO_2:Tb z zawartością 10% mol. itru (czerwona linia) oraz bez dodatku itru (niebieska linia). Preparaty wygrzewane w temperaturze 1000ºC.
Rys. 98 Zależność intensywności emisji fotoluminescencji (545 nm) od stężenia itru w nanoproszkach ZrO_2:Tb. Stężenie itru w zakresie 0-10%mol.
Rys. 99 Zależność intensywności emisji fotoluminescencji (545 nm) od stężenia itru w nanoproszkach ZrO_2:Tb. Stężenie itru w zakresie 0-70%mol.
Rys. 100 Widma emisji fotoluminescencji nanoproszków ZrO_2:Tb. Zawartość itru w materiale wynosi 0, 10, 40 i 70%mol. Proszki wygrzewane w temperaturze 1000ºC.
Rys. 101 Mapa kolorów przedstawiająca kolor emisji luminescencji dla preparatów ZrO_2:Tb zawierających 0, 10, 40, 70%mol. itru.
Rys. 102 Luminescencja materiału ZrO_2:Tb stabilizowanego itrem. Wzbudzenie 314 nm.

12. Spis tabel

Tabela 1 Porównanie czterech metod charakteryzacji materiałów o rozmiarach nanometrycznych.

Tabela 2 Wartości średniej wielkości krystalitów (MCS), typowych wielkości ziarna (<R>) oraz dyspersji wielkości ziarna (σ) dla poszczególnych faz występujących w rozpatrywanych preparatach.

Tabela 3 Błąd obliczeniowy [%] dla <R> i σ.

Tabela 4 MCS i <R> materiału ZrO_2:Tb otrzymanego w obecności różnych rozpuszczalników w procesie solwotermalnym mikrofalowym.

Tabela 5 Wartości MCS oraz <R> dla proszków ZrO_2:Tb otrzymanych w różnych warunkach pH.

Tabela 6 Analiza ilościowa XPS pierwiastków występujących w proszkach zawierających 1%Tb (do syntezy użyto $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).

Tabela 7 MCS i <R> materiału na bazie ZrO_2:Tb stabilizowanego dodatkiem jonów różnych metali.