

Д.В. ХОМЕНКОВ, Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК, О.В. МЕЛЬНИЧУК

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
(Вул. Графська, 2, Ніжин 16600; e-mail: khotenkov.dv@ndu.edu.ua)

ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ІНФРАЧЕРВОНОГО ВІДБИВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ZrO_2 З РІЗНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ БУДОВОЮ

УДК 539

У цій роботі продемонстровано застосування спектроскопії інфрачервоного відбивання для ідентифікації кристалічних фаз у матеріалах на основі ZrO_2 . Наведено експериментальні спектри порошків та кераміки з різною будовою, а також запропоновано теоретичні моделі для апроксимації спектрів ІЧ-відбивання на основі частотної залежності діелектричної проникності, описаної формулою Гельмгольца–Кеттлера. Розрахунки виконувалися із застосуванням співвідношень Крамерса–Кроніга. Для опису кубічної, тетрагональної та моноклінної фаз ZrO_2 використовувалися моделі з одним, п'ятьма й сімома осциляторами, відповідно. Проведено моделювання з урахуванням коефіцієнтів затухання фононів. Отримані результати показали наявність вираженого мінімуму відбивання у високочастотній області спектра. Його спектральне положення відповідає високочастотній межі смуги “залишкових променів”, яка є специфічною для різних фаз. Цей мінімум з'являється в діапазонах $710\text{--}720\text{ см}^{-1}$ для кубічного ZrO_2 , $790\text{--}800\text{ см}^{-1}$ для тетрагонального ZrO_2 і $820\text{--}840\text{ см}^{-1}$ для моноклінного ZrO_2 . Показано, що коефіцієнти затухання фононів впливають на форму спектра ІЧ-відбивання, але чинять лише незначний вплив на спектральне положення високочастотного мінімуму. Цей фактор разом з аналізом форми спектра може бути надійним спектральним маркером для ідентифікації кристалічних фаз. Аналіз експериментальних спектрів дав змогу оцінити статичну й високочастотну діелектричну проникність, частоти поперечних і поздовжніх оптичних фононів та відповідні коефіцієнти затухання для порошків і кераміки з різною кристалічною будовою на основі ZrO_2 .

Ключові слова: ZrO_2 , кристалічна структура, коливальні спектри, інфрачервона спектроскопія відбивання, моделювання.

1. Вступ

Матеріали на основі ZrO_2 мають значний практичний потенціал завдяки високій термічній і

Цитування: Хоменков Д.В., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В. Особливості спектрів інфрачервоного відбивання матеріалів на основі ZrO_2 з різною кристалічною будовою. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 5, 459 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

хімічній стабільності, широкій забороненій зоні та йонній провідності [1–10]. Ці матеріали широко застосовуються в мікроелектроніці, дозиметрії, твердотільних паливних елементах, каталізі, сенсорах кисню й біомедичних технологіях. Визначальним фактором, що впливає на функціональні властивості ZrO_2 , є його кристалічна фазова структура: поліморфні форми – моноклінна (*m*), тетрагональна (*t*) і кубічна (*c*) – суттєво змінюють механічні, оптичні й провідні характеристики [1, 2].

Нелегований ZrO_2 , стабільний у моноклінній фазі за кімнатної температури, при нагріванні вище ~ 1100 °C переходить у тетрагональну фазу, а при подальшому зростанні температури – у кубічну [1]. У нанорозмірних системах (зокрема, порошках з розміром зерен < 15 нм або ультратонких плівках товщиною < 10 нм) може відбуватися стабілізація *t*- або *c*-фази навіть за кімнатної температури [3, 4] за рахунок значного поверхневого натягу, зумовленого розвиненою питомою поверхнею і високим співвідношенням площі поверхні до об'єму матеріалу. Проте під час термічної обробки (близько 600–700 °C) ріст зерен і виражена кристалізація зазвичай призводять до повернення до моноклінної фази [1, 5].

Для стабілізації тетрагональної та кубічної фаз у порошках ZrO_2 з більшими розмірами зерен зазвичай застосовують легування субвалентними катіонами (наприклад, Y^{3+} [6, 7], Ca^{2+} [8], Sc^{3+} [9] або різними рідкісноземельними елементами [7, 10, 11]). Введення таких домішок створює вакансії кисню, які компенсують різницю валентності домішки та іону цирконію, і сприяють стабілізації *t*- або *c*-фаз за нижчих температур. Ітріє є одним із найпоширеніших стабілізаторів [6, 12], оскільки залишається хімічно стабільним у катіонній підгрупі під час високотемпературного відпалу. Водночас використовується легування одночасно кількома домішками, зокрема, скандієм і церієм, ніобієм і ербієм [13], ітрієм і міддю [1, 14] тощо. Вибір типу домішки залежить не лише від її здатності до ефективної стабілізації структури матриці, а й від конкретного застосування легованого ZrO_2 . Вимагається також і структурна стабільність кристалічної ґратки за робочих умов задля уникнення деградації матеріалів і приладів на їхній основі. Тому моніторинг структурних трансформацій є важливим.

Традиційні методи дослідження структурних характеристик матеріалів, такі як просвічувальна електронна мікроскопія або рентгенівська дифракція, забезпечують детальну інформацію щодо структурних характеристик матеріалів і структур [1, 15], і вони залишаються незамінними. Однак, на відміну від рентгенівської дифракції, використання електронної мікроскопії вимагає значного часу й зусиль на підготовку зразків, особливо для аналізу великої кількості зразків або відстеження структурних змін під час обробки.

У цьому контексті використання оптичних методів, зокрема, методу комбінаційного розсіяння світла (КРС) та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, стає надзвичайно корисним. Відмінність методів полягає в тому, що в КРС-спектрах активні моди відповідають змінам поляризованості молекули, а не дипольного моменту [16]. Це дає змогу досліджувати моди, які слабо виражені в ІЧ-спектрах, що робить методи взаємодоповнюючими.

Обидва методи можуть бути використані не лише для визначення кристалічної структури матеріалів на основі ZrO_2 , а й для відстеження фазових перетворень. Якщо в нанопорошках або кераміці існує декілька фаз, то фонони різних фаз можуть суттєво перекриватися, що призводить до розширення фононних смуг і зсуву їхніх частот. Це особливо критично для наноструктурних матеріалів зі змішаними фазами. Зокрема, в роботі [16] вимірювання спектрів КРС уможливило чітке диференціювання різних поліморфних фаз ZrO_2 . Були виявлені характерні лінії для моноклінної фази при ~ 177 , 188, 472 та 612 см^{-1} і тетрагональної фази в області ~ 145 , 266, 472 і 646 см^{-1} . Водночас амплітуда піку в області 472 см^{-1} перевищувала амплітуду максимуму в області 612 см^{-1} у моноклінній фазі, але була значно меншою за інтенсивність зазначених смуг у тетрагональній фазі. Це дало змогу чітко розрізнити внесок моноклінної фази.

Визначенню фононних мод у полікристалічній кераміці й нанопорошках з малими розмірами зерен може також перешкоджати розсіянню Релея, яке може домінувати в спектрах КРС [15]. У цьому випадку спектроскопія дифузного ІЧ-відбивання й спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбивання можуть бути корисними для дослідження дрібнозернистих порошків, а також матеріалів, що містять зерна з різною кристалічною структурою.

Наявність невеликої кількості *m*- і *t*- ZrO_2 фаз можна виявити в частково дестабілізованому кубічному ZrO_2 за їх характерними лініями в спектрах ІЧ-відбивання [17]. Водночас ці спектри для кубічної й тетрагональної фаз нанопорошків відрізняються незначно [18], але характерні частоти моноклінної фази легко виявляються навіть за низьких концентрацій [19]. Зокрема, присутність фонуна з частотою $740\text{--}750\text{ см}^{-1}$ є свідченням формування моноклінної фази [20]. Однак незважа-

ючи на значну кількість експериментальних даних, спектри ІЧ-поглинання досліджувалися переважно для плівок ZrO_2 [21, 22], які використовувалися як діелектрик, розташований під затвором. Водночас даних про спектри ІЧ-відбивання порошків або кераміки мало [15, 20, 23], а теоретичні моделі для спектрів ІЧ-відбивання різних фаз ZrO_2 описані лише в небагатьох роботах [19, 20, 24]. Це значно ускладнює кількісну інтерпретацію ІЧ-спектрів у матеріалах, що містять змішані фази або значні концентрації дефектів.

Наші попередні дослідження [15] показали, що кореляція результатів, отриманих за допомогою методів електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу, з оптичними спектрами може забезпечити швидку, неруйнівну діагностику фазового складу й структурної еволюції систем на основі ZrO_2 . У цій роботі запропоновано теоретичні моделі для опису спектрів ІЧ-відбивання різних кристалічних фаз ZrO_2 . Ці моделі застосовано для кількісної апроксимації експериментальних спектрів відбивання порошків і кераміки. Водночас використано спектри КРС для підтвердження фазового складу зразків і встановлення зв'язку між оптичними й структурними особливостями.

2. Експериментальні деталі

Кераміка на основі ZrO_2 була виготовлена з використанням комерційних порошків високої чистоти (99,99%). Вони були придбані в компанії Alfa Aesar (Thermo Fisher Scientific, США; чистий ZrO_2), Tosoh (Японія; порошок стабілізований ітрієм, 8YSZ) і DKKK (Японія; порошок, стабілізований скандієм та церієм, 10Sc1CeSZ) і використані без додаткового очищення.

Для виготовлення кераміки комерційні порошки пресували в таблетки діаметром 0,5 дюйма під тиском 50 МПа і відпалювали за температури 1400 °С протягом 3 годин на повітрі. Для спікання кераміки використовувалася піч Nabetherm LHT/17. Таблетки нагрівали разом із піччю до робочої температури зі швидкістю 38 °С/хв, витримували за температури відпалу протягом 3 годин, а потім охолоджували до кімнатної температури разом із піччю.

У роботі, крім комерційних порошків, досліджувалися також порошки, виготовлені в лабораторії методом співосадження з використанням пре-

курсорів високої чистоти: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ від Thermo Fisher Scientific (США). Кількість прекурсорів обиралася таким чином, щоб досягти вмісту Y_2O_3 на рівні 3 або 8 мол.% у кінцевому порошку. Докладніші відомості щодо виготовлення таких порошків наведено в роботі [15].

Спектри КРС вимірювали в геометрії зворотного розсіяння за допомогою комплексу 785-nm Raman Spectrometer System (StellarNet Inc., США). Система складалася з лазера RamulasTM 785 нм (з довжиною хвилі 785 нм і напівшириною 0,2 нм) з регульованою потужністю (від 0 до 499 мВт), термоелектрично охолоджуваного спектрометра Raman-HR-TEC-785 з роздільною здатністю 4 cm^{-1} і високою чутливістю CCD-детектора в області 200–2750 cm^{-1} , а також зонда Raman-probe-785, що генерував лазерний пучок діаметром 0,15 мм на поверхні зразка, розміщеного в тримачі Raman probe holder. Потужність лазера на зразку підтримувалася низькою, щоб уникнути зміни властивостей внаслідок нагріву. Спектри КРС реєструвалися з часом інтеграції 15 секунд (3 секунди на спектр із п'ятикратним усередненням). Поляризація розсіяного світла не аналізувалася.

Спектри дифузного ІЧ-відбивання реєструвалися в діапазоні 300–4000 cm^{-1} за допомогою фур'є-спектрометра IRTracer-100, оснащеного модулем дифузного відбивання DRS-8000A (Shimadzu Corporation, Японія) за кута падіння збуджувального світла 10°. Як еталон використано золоте дзеркало. Спектри записано з роздільною здатністю 1 cm^{-1} . Для зменшення шорсткості поверхні кераміки застосовували її механічне полірування. Для аналізу порошків методом ІЧ-спектроскопії їх змішували з порошком KBr (чистота 99,99%) у рівному масовому співвідношенні й пресували в таблетки діаметром 0,5 дюйма під тиском 50 МПа.

3. Результати та обговорення

3.1. Експериментальні спектри КРС та ІЧ-відбивання зразків на основі ZrO_2 з різною структурою

На рис. 1 наведено типові спектри КРС для порошків (рис. 1, *a*) і кераміки (рис. 1, *b*) з моноклінною (криві 1), тетрагональною (криві 2) та кубічною (криві 3) структурою. Зразками з тетрагональною структурою були порошки, леговані ітрі-

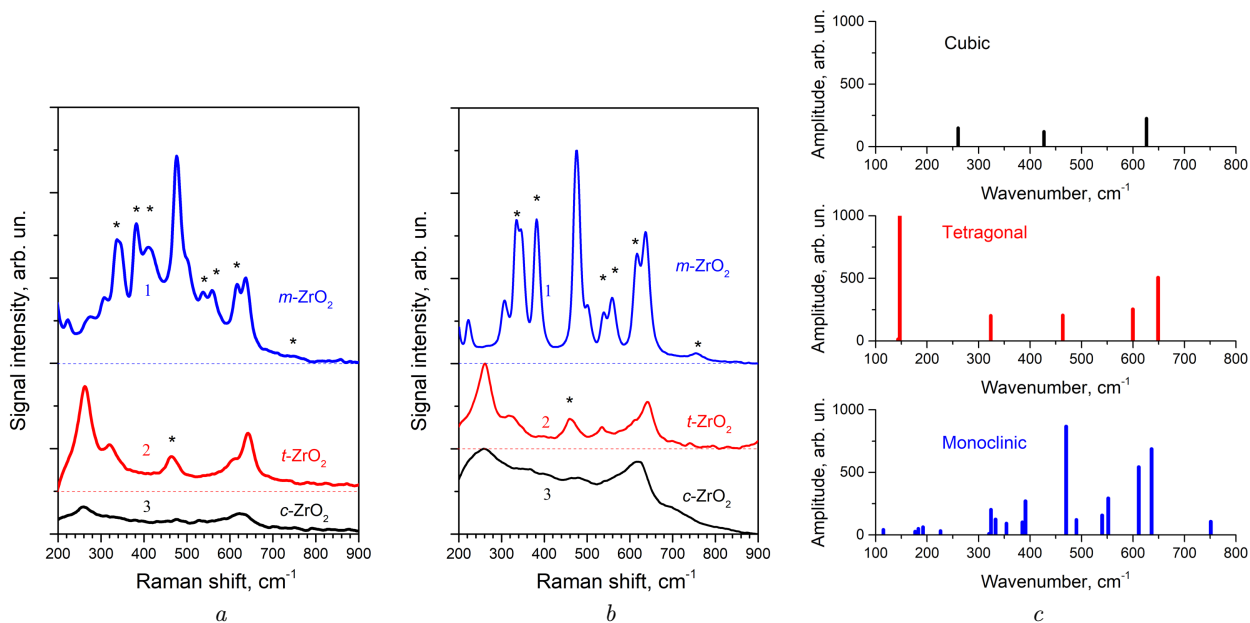


Рис. 1. Спектри КРС порошків (а) і кераміки (б) ZrO_2 , нелегованого, що має моноклінну структуру (1), та легованого ітрієм з вмістом 3 мол.% Y_2O_3 , що має тетрагональну структуру (2), а також 8 мол.% Y_2O_3 , що має кубічну структуру (3). Спектри зсунуті вздовж вертикалі для наочності. Відповідні фоновні моди, визначені для різних фаз (с). Символом * на рисунку (а) позначено активні ГЧ-моди, які спостерігаються в спектрах ГЧ-відбивання згідно з [17, 24]

єм із вмістом 3 мол.% Y_2O_3 (3YSZ), і кераміка на їхній основі, спечена за температури 1400 °С. Як зразки з кубічною структурою використовувався порошок із 8 мол.% Y_2O_3 (8YSZ) і кераміка на його основі. Варто зазначити, що спектри КРС оксиду цирконію, легованого 10 мол.% Sc_2O_3 і 1 мол.% CeO_2 , (10Sc1CeSZ), який теж має кубічну структуру, є подібними до спектрів зразків 8YSZ, наведених кривими 3 на рис. 1, а, б.

Аналіз цих спектрів дає можливість визначити частоти фоновнів, характерних для кожної фази, та їхній внесок у спектр КРС (рис. 1, с). Видно, що фоновні моди тетрагональної й кубічної фаз є ширшими та мають меншу амплітуду, ніж моди моноклінної фази. Водночас у діапазоні 200–800 cm^{-1} найбільша амплітуда спостерігається для фоновнів за частоти $\nu = 476 \text{ cm}^{-1}$ для $m\text{-ZrO}_2$ і за частоти $\nu = 260 \text{ cm}^{-1}$ і 642 cm^{-1} відповідно для $t\text{-ZrO}_2$ і $c\text{-ZrO}_2$. Для тетрагональної фази ці смуги є подвійними, що узгоджується з даними інших авторів [12]. Керамічні зразки мають більш виражені смуги, характерні для кожної з фаз (рис. 1, б), особливо для моноклінної кераміки (рис. 1, б, крива 1). Це зумовлено спіканням зерен у процесі відпаду кераміки.

На рис. 2 наведено типові спектри ГЧ-відбивання нанопорошків з різною кристалічною структурою (рис. 2, а) і кераміки на їхній основі (рис. 2, б), спектри КРС яких наведено на рис. 1, а і 1, б відповідно. Найбільшу кількість особливостей демонструють зразки з моноклінною і тетрагональною структурою. Спостерігаються декілька максимумів поблизу 450, 500, 580, 670 і 760 cm^{-1} для моноклінної фази, тоді як для тетрагональної фази вони виражені слабше (рис. 2). Спектр ГЧ-відбивання кубічної фази є широким і безструктурним.

Варто зазначити, що амплітуда ГЧ-відбивання є найбільшою для кубічних зразків і найменшою для моноклінної фази. Для сигналів КРС, отриманих від цих фаз, спостерігається протилежна тенденція: максимальна амплітуда характерна саме для моноклінної фази, що особливо помітно для керамічних зразків.

3.2. Теоретичне моделювання спектрів ГЧ-відбивання

Для розрахунку теоретичних спектрів ГЧ-відбивання порошків і кераміки зі змішаними фазами необхідно спочатку розглянути випадок однієї фа-

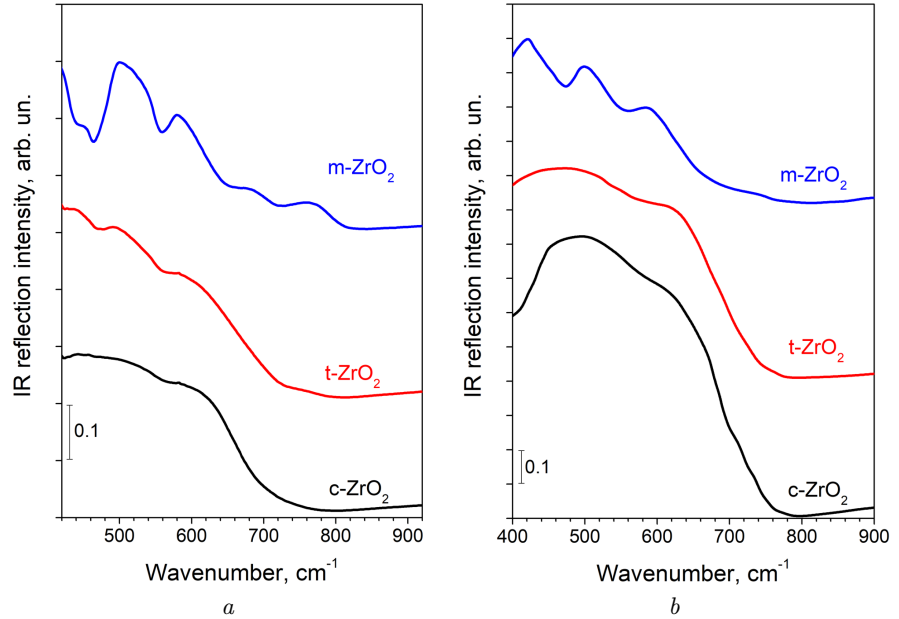


Рис. 2. Спектри ІЧ-відбивання нанопорошків (а) ZrO_2 , нелегованого, що має моноклінну структуру (1), а також легovanого ітрієм із вмістом 3 мол.% Y_2O_3 , що має тетрагональну структуру (2), і 8 мол.% Y_2O_3 , що має кубічну структуру (3), та відповідної кераміки на їх основі (б). Спектри зсунуті вздовж вертикальної осі для наочності

зи (кубічної, тетрагональної або моноклінної) і застосувати аналіз спектральної дисперсії для визначення фононних мод кожної фази. Потім можна аналізувати матеріали зі змішаними фазами, виявляючи внесок кожної конкретної фази та ідентифікуючи відповідні фононні частоти й коефіцієнти затухання. Крім того, можна визначити, чи існують спектральні діапазони, в яких можуть виконуватися умови для спостереження поляритонів. Цей аспект є важливим з огляду на можливе створення оптичних хвилеводів на основі оксиду цирконію.

Аналіз спектрів ІЧ-відбивання проводився в області “залишкових променів” матеріалів на основі ZrO_2 з використанням моделі діелектричної проникності з адитивним і факторизованим внеском активних оптичних фононів в ІЧ-області [25] та враховував взаємодію інфрачервоного випромінювання лише з фононною підсистемою оскільки оксид цирконію є діелектриком.

Для однофазного матеріалу спектр ІЧ-відбивання моделювався на основі частотної залежності діелектричної сталості, заданої відомою формулою Гельмгольца–Кеттлера [26, 27]:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \varepsilon_f, \quad (1)$$

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\nu_{Lj}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{Lj}}{\nu_{Tj}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{Tj}}, \quad (2)$$

де ε_∞ – діелектрична високочастотна проникність; ε_f – внесок активних поперечних (ТО) і поздовжніх (ЛО) оптичних фононів з частотами ν_T та ν_L ; γ_f – відповідний коефіцієнт затухання фонону; ν – частота ІЧ-випромінювання. Дійсну частину $\varepsilon_1(\nu)$ і уявну частину $\varepsilon_2(\nu)$ діелектричної проникності можна отримати, розв’язавши обернену задачу ІЧ-спектроскопії відбивання. Коефіцієнт відбивання розраховується за формулою $R(\nu)$:

$$R(\nu) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon(\nu)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\nu)} + 1} \right]^2. \quad (3)$$

Використовуючи рівняння (2) для діелектричної проникності, для спрощення розрахунків рівняння (3) було перетворено до вигляду:

$$R(\nu) = \frac{\sqrt{K_0} - \sqrt{2(\sqrt{K_0} + \varepsilon_1)} + 1}{\sqrt{K_0} + \sqrt{2(\sqrt{K_0} + \varepsilon_1)} + 1}, \quad (4)$$

де $K_0 = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2$, $A = \varepsilon_\infty$, $B = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$,

$$y_1 = \left(\frac{\nu}{\nu_T} \right)^2, \quad D = \left(\frac{\gamma_f}{\nu_T} \right)^2,$$

$$\varepsilon_1 = \frac{A + B(1 - y_1)}{[(1 - y_1)^2 + Dy_1]}, \quad \varepsilon_2 = \frac{B(Dy_1)^{\frac{1}{2}}}{[(1 - y_1)^2 + Dy_1]},$$

ε_0 – статична діелектрична проникність.

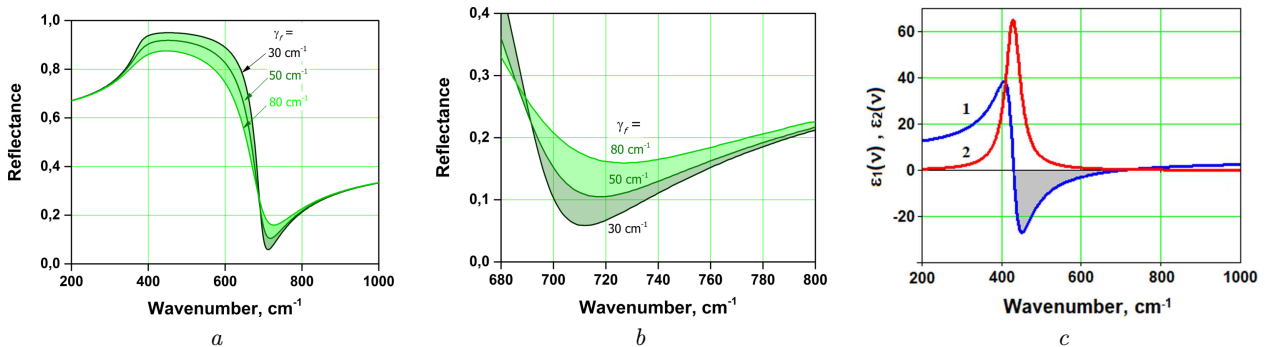


Рис. 3. Теоретичні спектри ІЧ-відбивання для кубічної фази ZrO_2 , розраховані для різних коефіцієнтів затухання фононів ($\gamma_f = 30, 50$ і 80 cm^{-1}) (a); збільшений фрагмент спектрального діапазону $680\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$, що демонструє зміну спектрального положення мінімуму відбивання (b); розраховані залежності дійсної $\epsilon_1(\nu)$ (крива 1) і уявної $\epsilon_2(\nu)$ (крива 2) частин діелектричної проникності для кубічного ZrO_2 (c). Сіре забарвлення характеризує область, де можливе існування поляритонів

Моделювання спектрів ІЧ-відбивання для різних фаз ZrO_2 у діапазоні “залишкових променів” виконувалося за формулою (4), враховуючи лише фононну підсистему й адитивний внесок активних оптичних фононів (див. таблицю). Результати моделювання спектрів отримано з середньквадратичною похибкою, яка не перевищувала $\delta = 0,3 \cdot 10^{-2}$.

Для кубічної фази ZrO_2 застосовувалася одноосциляторна модель. Вона є найпростішою завдяки високій симетрії кристалічної структури. Для тетрагональної та моноклінної фаз використовуються моделі, що містять п’ять [24] і сім [18] осциля-

торів, відповідно. Самоузгоджені параметри осциляторів для всіх моделей наведено в таблиці.

Спектри ІЧ-відбивання були змодельовані спочатку для кубічної фази, а потім – для тетрагональної та моноклінної (далі вони описуються в такій самій послідовності). При апроксимації експериментальних ІЧ-спектрів отримані параметри ТО- і LO-фононів мають певну невизначеність, зумовлену перекриттям спектральних смуг, кореляцією параметрів моделі, обмеженою спектральною роздільною здатністю. Для монокристалічного оксиду цирконію типовий діапазон похибок становить близько $\pm 2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає загальноприйнятій точності методу ІЧ-спектроскопії в поєднанні зі спектральним моделюванням. Водночас, для наноструктурного порошку й кераміки похибка може бути більшою внаслідок розширення мод і становити $\pm 5\text{--}8 \text{ cm}^{-1}$.

Самоузгоджені параметри для ZrO_2 з різною кристалічною структурою

Параметри	ϵ_0	ϵ_∞	$\nu_T, \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma_f, \text{ cm}^{-1}$)	$\nu_L, \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma_f, \text{ cm}^{-1}$)
ZrO_2 , кубічна [17]	27	4,8	375 (10)	695 (10)
ZrO_2 , тетрагональна [24]	25	4,8	164 (97)	232 (119)
			339 (69)	354 (95)
			467 (106)	650 (139)
			580 (35)	581 (39)
			672 (172)	734 (113)
ZrO_2 , моноклінна [18]	16	4,8	92 (130)	104 (260)
			330 (55)	381 (80)
			410 (20)	423 (28)
			480 (30)	515 (60)
			534 (100)	556 (138)
			570 (60)	615 (60)
			740 (110)	760 (120)

3.2.1. Кубічна фаза ZrO_2

Спектри ІЧ-відбивання для кубічної фази ZrO_2 були розраховані з використанням співвідношення Крамерса–Кроніга. Статична діелектрична стала визначалася на основі значень відповідних ТО- та LO-фононів (див. таблицю) за співвідношенням Ліддена–Сакса–Теллера [26]. Спектри отримано спочатку для малого значення коефіцієнта затухання фононів ($\gamma_f = 30 \text{ cm}^{-1}$), а потім – при його варіюванні від $\gamma_f = 30 \text{ cm}^{-1}$ до 80 cm^{-1} із кроком $\Delta\gamma_f = 5 \text{ cm}^{-1}$.

На рис. 3, a наведено лініями спектри, отримані для $\gamma_f = 30, 50$ і 80 cm^{-1} . Значні зміни

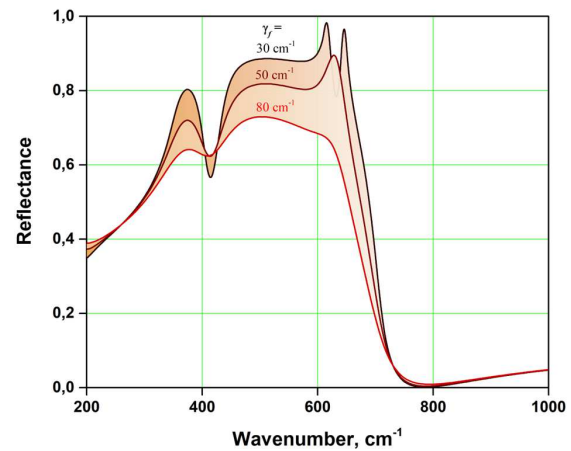
форми спектрів спостерігаються в усьому діапазоні “залишкових променів”, а найбільш виражені варіації спостерігаються в області $\nu = 580\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *a*). Аналіз цих даних показує, що зі збільшенням затухання коефіцієнт відбивання $R(\nu)$ суттєво зменшується: R_{\max} в області $\nu = 500\text{ см}^{-1}$ зменшується з 0,95 ($\gamma_f = 30\text{ см}^{-1}$) до 0,87 ($\gamma_f = 80\text{ см}^{-1}$), а R_{\min} зростає з 0,06 ($\gamma_f = 30\text{ см}^{-1}$) до 0,15 ($\gamma_f = 80\text{ см}^{-1}$) і супроводжується зміщенням мінімуму від $\nu_{\min} \sim 71\text{ см}^{-1}$ до $\nu_{\min} \sim 727\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *a, b*).

У результаті розв’язання оберненої задачі отримано залежності дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ частин діелектричної проникності (рис. 3, *c*). Ці залежності необхідні для подальшої підгонки експериментальних спектрів, що буде продемонстровано нижче. Для попередньої оцінки діапазону “залишкових променів” розглядається спектральна область з аномальною дисперсією, для якої $\varepsilon_1(\nu) \leq -1$. Для кубічного ZrO_2 така область спостерігається в діапазоні $400\text{--}660\text{ см}^{-1}$, що виділено на рис. 3, *c* сірим кольором. Варто зазначити, що частотний інтервал аномальної дисперсії відповідає діапазону, в якому можуть існувати поверхневі фонон-поляритони. Їх існування становить інтерес для створення різноманітних оптичних комунікаційних пристроїв, зокрема для передавання енергії оптичним сигналом, що поширюється у хвилюваннях.

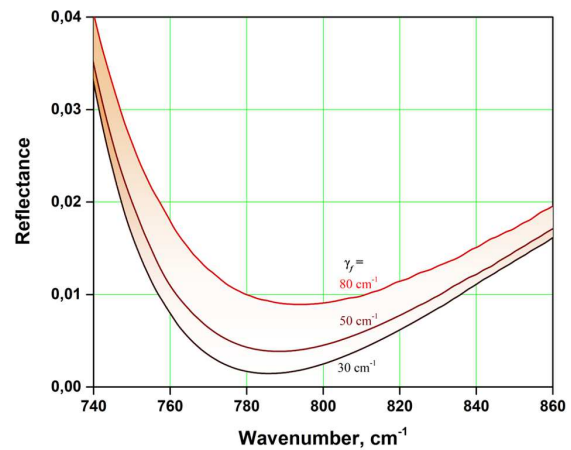
3.2.2. Тетрагональна фаза ZrO_2

На рис. 4, *a* наведено розраховані спектри ІЧ-відбивання для тетрагональної фази ZrO_2 у частотному діапазоні $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ з урахуванням адитивного й факторизованого внесків осциляторів у фононну підсистему ZrO_2 і з використанням параметрів, наведених у таблиці. Коефіцієнти затухання поперечних і поздовжніх оптичних фононів варіювалися аналогічно до моделювання кубічного ZrO_2 : $\gamma_f = 30\text{--}80\text{ см}^{-1}$ з кроком 5 см^{-1} , але на рис. 4, *a* показано криві для $\gamma_f = 30, 50$ і 80 см^{-1} , а область між ними зафарбовано.

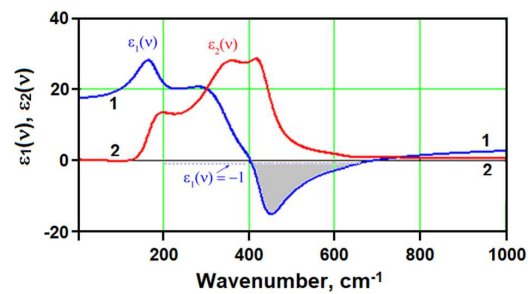
Видно, що зі збільшенням затухання фононів відбувається розширення фононних мод і зниження їхньої інтенсивності. У результаті загальний коефіцієнт відбивання зменшується. Найбільш суттєві зміни спостерігаються для R_{\max} коли $\nu = 500\text{ см}^{-1}$, величина якого зменшується від 0,9



a

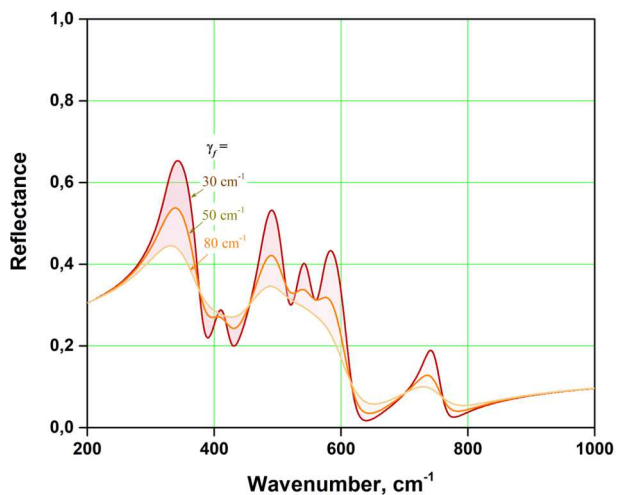


b

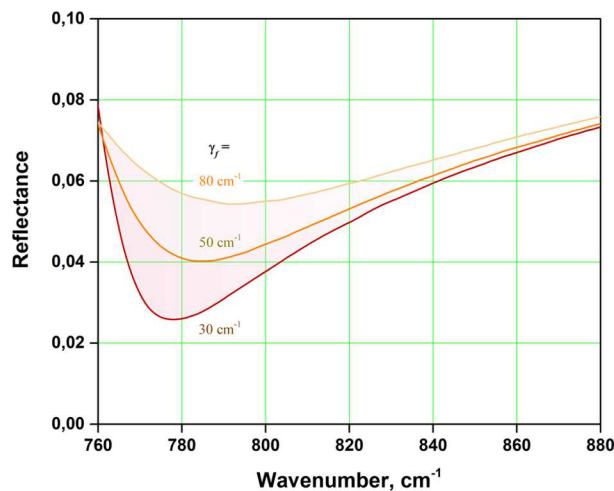


c

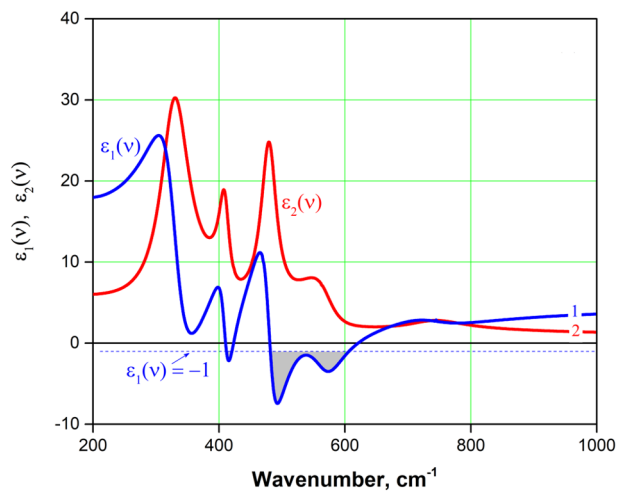
Рис. 4. Теоретичні спектри ІЧ-відбивання для тетрагональної фази ZrO_2 у діапазоні $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (*a*), отримані для різних коефіцієнтів затухання фононів ($\gamma_f = 30, 50$ і 80 см^{-1}), та їх збільшений фрагмент у діапазоні $740\text{--}860\text{ см}^{-1}$, що демонструє зміну положення мінімуму відбивання (*b*); розраховані криві дійсної частини $\varepsilon_1(\nu)$ (крива 1) та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ частин (крива 2) діелектричної проникності для *t*- ZrO_2 (*c*)



a



b



c

Рис. 5. Теоретичні спектри ІЧ-відбивання для моноклінної фази ZrO_2 у діапазоні $200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (a) і детальна представлення спектрів в області $760\text{--}880\text{ cm}^{-1}$, що демонструють зміну мінімуму відбивання, отримані для $\gamma_f = 30, 50$ і 80 cm^{-1} (b). Розраховані криві для дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ (крива 1) й уявної $\varepsilon_2(\nu)$ (крива 2) частин діелектричної проникності для $m\text{-}ZrO_2$ (c)

($\gamma_f = 30\text{ cm}^{-1}$) до $0,7$ ($\gamma_f = 80\text{ cm}^{-1}$). Натомість величина R_{\min} змінюється незначно, але водночас відбувається зміщення положення мінімуму з $\nu_{\min} \approx 786\text{ cm}^{-1}$ до $\nu_{\min} \approx 796\text{ cm}^{-1}$ (рис. 4, b).

Отримані теоретичні частотні залежності дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ частин діелектричної проникності тетрагонального ZrO_2 наведено на рис. 4, c, де сірим кольором виділено спектральну ділянку, що відповідає частотам поверхневих (граничних) фонон-поляритонів. Ця ділянка має більшу спектральну ширину ($400\text{--}660\text{ cm}^{-1}$) порівняно з областю, визначеною для кубічного ZrO_2 ($420\text{--}640\text{ cm}^{-1}$), що робить тетрагональний ZrO_2 більш привабливим для створення комунікаційних приладів.

3.2.3. Моноклінна фаза ZrO_2

Для розрахунку спектрів моноклінної фази були використані значення відповідних ТО- та ЛО-фононів, наведені в таблиці. На рис. 5, a показано результати моделювання спектрів для $m\text{-}ZrO_2$ у діапазоні $200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ із застосуванням співвідношень Крамерса-Кроніга. Коефіцієнт згасання фононів варіювався в інтервалі $\gamma_f = 30\text{--}80\text{ cm}^{-1}$. Аналогічно попереднім випадкам, на рис. 5, a наведено лише криві для $\gamma_f = 30, 50$ і 80 cm^{-1} . Видно, що збільшення γ_f призводить до розширення фононних мод і зменшення їхньої інтенсивності. Як наслідок, загальна величина відбивання зменшується. Найбільш помітні зміни спостерігаються в області $\nu = 330\text{ cm}^{-1}$, де R_{\max} знижує-

ться з $0,65$ ($\gamma_f = 30 \text{ см}^{-1}$) до $0,45$ ($\gamma_f = 80 \text{ см}^{-1}$). Амплітуда високочастотного мінімуму збільшується від $R_{\min} = 0,027$ ($\gamma_f = 30 \text{ см}^{-1}$) до $0,055$ ($\gamma_f = 80 \text{ см}^{-1}$), що супроводжується зміщенням положення мінімуму в бік більших хвильових чисел – від $\nu_{\min} \approx 778 \text{ см}^{-1}$ до $\nu_{\min} \approx 792 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, *b*).

Отримані спектральні залежності для дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ частин діелектричної проникності ZrO_2 з моноклінною структурою наведено на рис. 5, *c*. На відміну від кубічної та тетрагональної фаз, моноклінна фаза демонструє два частотні “вікна”, в яких можуть існувати поверхневі фононні поляритони, а саме: у діапазонах $\nu = 410\text{--}420 \text{ см}^{-1}$ і $480\text{--}610 \text{ см}^{-1}$.

Порівняння спектрів ІЧ-відбивання, розрахованих для різних фаз ZrO_2 , показує, що частотні “вікна” аномальної дисперсії, де $\varepsilon_1(\nu) \leq -1$, суттєво залежать від структурної модифікації ZrO_2 . Для кубічної фази вони спостерігаються в інтервалі $430\text{--}656 \text{ см}^{-1}$, для тетрагональної – $465\text{--}652 \text{ см}^{-1}$, а для моноклінної фази – у двох діапазонах: $408\text{--}423$ і $482\text{--}611 \text{ см}^{-1}$. Найбільшу ширину частотного “вікна” має тетрагональна модифікація.

3.2.3. Моделювання спектрів ІЧ-відбивання з врахуванням різних коефіцієнтів затухання фононів

Слід зазначити, що наведені вище розрахунки виконувалися за умови рівних коефіцієнтів затухання для всіх фононних мод. У реальній кристалічній структурі кожна фононна мода відповідає певному типу коливань атомів ґратки, а її коефіцієнт затухання визначається природою цих атомів (власних або домішкових) і може зазнавати впливу дефектів, розташованих поблизу.

Як приклад, спектр ІЧ-відбивання ZrO_2 з моноклінною та тетрагональною структурою був розрахований із використанням індивідуальних коефіцієнтів затухання для кожної моди, наведених у таблиці. Результати представлені на рис. 6, з якого випливає, що амплітуда ІЧ-відбивання для моноклінної фази є нижчою, а спектральне положення мінімуму у високочастотній області зміщується у бік більших хвильових чисел (рис. 6, *a*) порівняно з відповідним мінімумом для тетрагональної фази (рис. 6, *b*).

3.3. Апроксимація експериментальних спектрів ІЧ-відбивання для зразків з різною кристалічною структурою та їх аналіз

Наведені вище моделі були використані для апроксимації експериментальних спектрів, отриманих для порошоків і кераміки на основі оксиду цирконію. Основну увагу було приділено їхній кристалічній структурі, незалежно від умов виготовлення й природи домішок.

3.3.1. Зразки з кубічною структурою

Для аналізу спектрів ІЧ-відбивання кубічної фази було вибрано зразки на основі комерційного по-

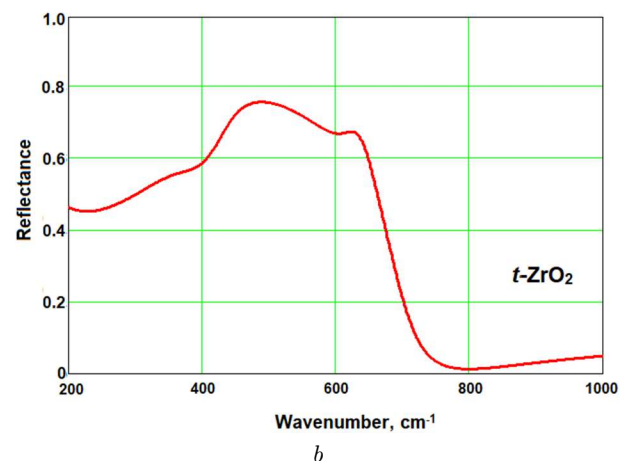
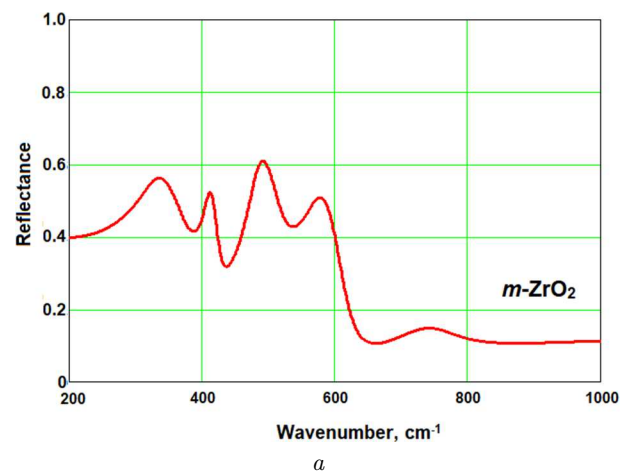


Рис. 6. Спектри ІЧ-відбивання, змодельовані для моноклінної (*a*) та тетрагональної (*b*) ZrO_2 фаз із використанням відповідних частот ТО- та LO-фононів і коефіцієнтів затухання згідно з літературними даними [18], [24]

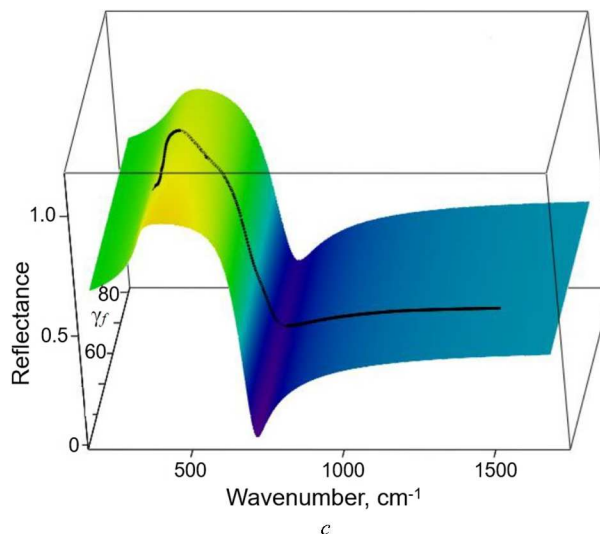
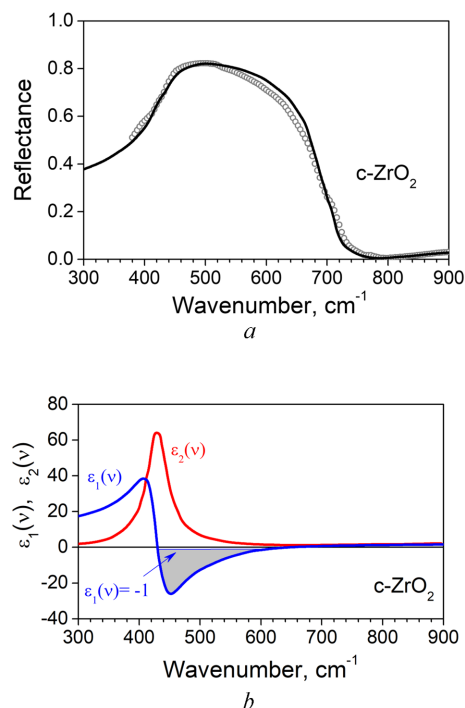


Рис. 7. Експериментальний спектр (символи) та його апроксимація $R(\nu)$ (лінія) для кераміки 10Sc1CeSZ. $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$ (а). Дійсна $\epsilon_1(\nu)$ й уявна $\epsilon_2(\nu)$ частини діелектричної проникності для кераміки 10Sc1CeSZ (b); розрахована поверхня ГЧ-відбивання й експериментальний спектр для зразка 10Sc1CeSZ (c)

рошку 10Sc1CeSZ. На рис. 7, а експериментальні дані ГЧ-відбивання зображено символами для діапазону $300\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ (який відповідає діапазону, наведеному на рис. 2, b для кубічної фази), а також відповідну апроксимацію, виконану згідно з описаним вище підходом. Видно, що розрахована крива добре описує експериментальну криву з урахуванням лише фонових кубічної структури (рис. 7, а), що підтверджується даними КРС. Параметри, наведені в таблиці, та математичні вирази (3) і (4) [26] коректно описують спектри кубічної кераміки, а найкраща узгодженість теорії з експериментом досягнута в області $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$, із середньоквадратичною похибкою $\delta = 0,3 \cdot 10^{-2}$.

На рис. 7, b наведено експериментальні спектри дійсної та уявної частин діелектричної проникності кубічної кераміки 10Sc1CeSZ, отримані за допомогою програмного забезпечення IRTracer-100 у відповідному частотному діапазоні. Аналогічно теоретичному спектру, значення $\epsilon_1(\nu) \leq -1$ спостерігаються в діапазоні $430\text{--}656 \text{ см}^{-1}$, що задовольняє одну з умов існування поверхневих фонових поляритонів на межі кераміка–повітря [26].

Очевидно, що більш точні дані можна отримати шляхом побудови так званої поверхні відбива-

ння $R(\nu, \gamma_f)$, яка є тривимірним представленням коефіцієнта відбивання і моделюється одночасно зі зміною двох параметрів: частоти ГЧ-випромінювання й коефіцієнта затухання фонових.

На рис. 7, c наведено розраховану поверхню ГЧ-відбивання й експериментальний спектр для зразка 10Sc1CeSZ (для порівняння). Поверхня відбивання розраховувалася шляхом сканування частоти й коефіцієнта затухання фонових з кроком $\Delta\nu = 1 \text{ см}^{-1}$ і кроком $0,01\gamma_f$ відповідно. Коли випромінювання не взаємодіє з поверхнею кераміки $R(\nu, \gamma_f) = 1$ і поверхня у цій області є плоскою. При збудженні фонових коливачів на поверхні з'являються “прогалини” (рис. 7, c). Глибина цих “прогалин” залежить від параметрів системи, включно з частотами ГЧ-випромінювання, частотами фонових і високочастотною й статичною діелектричною проникністю. Розрахунки показують, що зміна коефіцієнта затухання γ_f від 30 до 80 см^{-1} практично не впливає на спектри $R(\nu, \gamma_f)$ у діапазонах $100\text{--}360$ і $800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$. Натомість зміни у частотах фонових і значеннях високочастотної й статичної діелектричної проникності призводять до суттєвої деформації спектрів $R(\nu, \gamma_f)$ в області “залишкових променів” кераміки ZrO_2 .

3.3.2. Аналіз спектрів ІЧ-відбивання для тетрагональної кераміки ZYSZ

На рис. 8, *a* подано експериментальний спектр (символи) і криву апроксимації (лінія) для кераміки ZYSZ тетрагональної модифікації. Розрахунок $R(\nu)$ проведено в діапазоні частот 100–1000 cm^{-1} з використанням параметрів фононної підсистеми, вказаних у таблиці для тетрагональної модифікації. Коефіцієнт затухання поперечного і поздовжнього оптичного фону визначено із ширини спектрів КРС.

Як видно з рис. 8, *a*, експериментальна крива досить добре узгоджується з розрахунковою для тетрагональної структури.

На рис. 8, *b* подано експериментальний спектр дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ (крива 1) та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ (крива 2) частин діелектричної проникності для цієї кераміки. Зафарбована ділянка – це область частот 465–652 cm^{-1} , де $\varepsilon_1(\nu) \leq -1$, а отже, виконується одна з умов існування поверхневих фононних поляритонів на межі кераміка $t\text{-ZrO}_2$ – повітря.

3.3.3. Аналіз спектрів ІЧ-відбивання для моноклінної кераміки ZrO_2

На рис. 9, *a* подано експериментальний спектр зразка моноклінної кераміки ZrO_2 (символи) і крива апроксимації (лінія). Методом дисперсійного аналізу спектрів ІЧ-відбивання узгоджено частоти поперечних і поздовжніх оптичних фононів кожного осцилятора й визначено коефіцієнти затухання фононів. Спектр добре моделюється за умови, що зразок має моноклінну структуру, що узгоджується з даними КРС. Частоти максимумів для експериментальної та змодельованої кривих відповідно дорівнюють 352 (357), 419 (422), 497 (497), 579 (586), 744 cm^{-1} , що узгоджується з даними робіт [19, 28] для цієї фази.

На рис. 9, *b* наведено частотну залежність дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ діелектричної проникності ZrO_2 . У частотних діапазонах 408–423 cm^{-1} і 482–510 cm^{-1} значення $\varepsilon_1(\nu) \leq -1$, тобто в цих діапазонах також виконується одна з умов існування поверхневих фононних поляритонів на межі кераміка $m\text{-ZrO}_2$ – повітря.

3.3.4. Узагальнення результатів

Розрахунок спектрів ІЧ-відбивання для трьох фаз показав, що їхні мінімуми розташовані в області

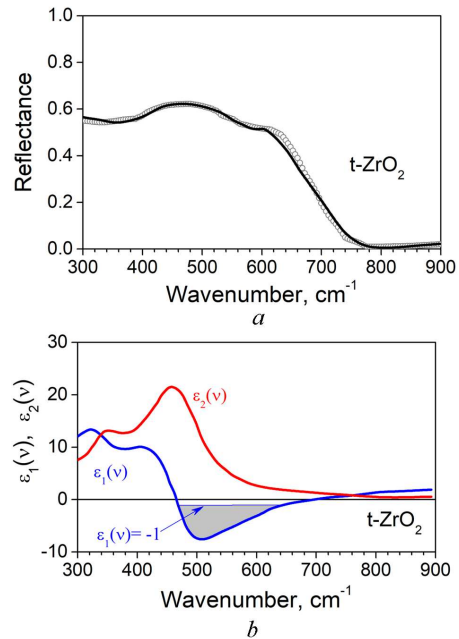


Рис. 8. Експериментальний спектр (символи) і його апроксимація $R(\nu)$ (лінія) для тетрагональної кераміки ZYSZ. $\gamma_f = 45 \text{ cm}^{-1}$ (а). Дійсна $\varepsilon_1(\nu)$ та уявна $\varepsilon_2(\nu)$ частини діелектричної проникності для кераміки ZYSZ (б)

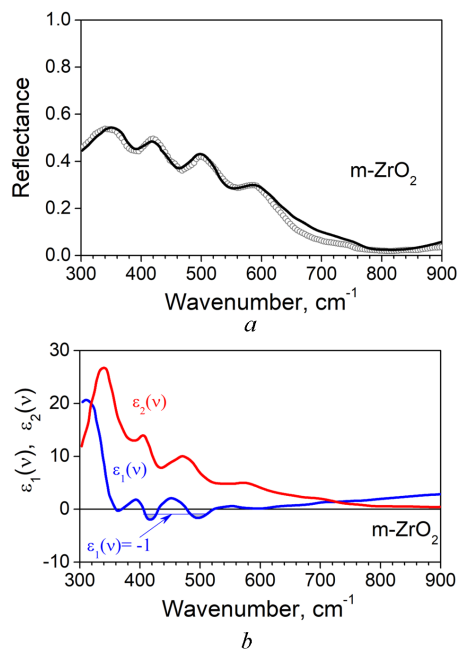


Рис. 9. Експериментальний спектр (символи) та його апроксимація $R(\nu)$ (лінія) для моноклінної кераміки ZrO_2 (а). Дійсна $\varepsilon_1(\nu)$ та уявна $\varepsilon_2(\nu)$ частини діелектричної проникності для кераміки ZrO_2 (б)

700–720 cm^{-1} для *c*-ZrO₂, 790–800 cm^{-1} для *t*-ZrO₂ і 820–840 cm^{-1} для *m*-ZrO₂ фази. Зазначимо, що зміна значення коефіцієнта затухання фону γ_f практично не впливає на спектральне положення мінімуму для кожної фази. Таким чином, ця особливість ІЧ-відбивання може бути використана для визначення типу кристалічної структури порошків і кераміки.

Достовірність отриманих результатів підтверджується узгодженням експериментальних спектрів для керамічних зразків 10Sc1CeSZ, 3YSZ і ZrO₂, які мають відповідно кубічну, тетрагональну і моноклінну фази, із відповідними розрахованими кривими. Зазначимо, що при розрахунку цих фаз враховувалися експериментально визначені характеристики фонових мод. Для нелегованого ZrO₂, що має моноклінну структуру, фонони визначено саме для зв'язків Zr–O. Водночас у стабілізованому ZrO₂, що має тетрагональну або кубічну структуру, фононні моди Zr–O вже зазнали впливу наявності домішкових атомів (Y³⁺, Sc³⁺ і Ce³⁺/Ce⁴⁺). Можна також оцінити величину зсуву цих мод відносно зв'язків Zr–O.

Дійсно, легування оксиду цирконію іонами Y³⁺, Sc³⁺ і Ce³⁺/Ce⁴⁺ істотно впливає не лише на фазову стабільність матеріалу, але й на динаміку кристалічної ґратки й фононні характеристики. Відомо, що заміщення йонів Zr⁴⁺ (йонний радіус $\approx 0,84 \text{ \AA}$ для координаційного числа CN = 8) катіонами з іншим зарядом і розміром, а саме Y³⁺ ($\approx 1,02 \text{ \AA}$), Sc³⁺ ($\approx 0,87 \text{ \AA}$) і Ce³⁺/Ce⁴⁺ ($\approx 1,14 \text{ \AA}$ / $\approx 0,97 \text{ \AA}$, відповідно), призводить до локальних спотворень ґратки й формування кисневих вакансій, необхідних для компенсації заряду. Такі дефектні стани змінюють локальні силові константи зв'язків Zr–O і визначають еволюцію фононних характеристик стабілізованого ZrO₂ залежно від типу й концентрації домішок.

Наявність домішкових атомів супроводжується зменшенням ефективної жорсткості кристалічної ґратки, що проявляється в частковому “пом'якшенні” фононних мод. Водночас, очікувані зсуви частот, як правило, мають помірну величину й зазвичай не перевищують кількох хвильових чисел. Для систем, легуваних ітрієм, типовий зсув становить близько 2–8 cm^{-1} , для Sc-стабілізованого ZrO₂ – 1–4 cm^{-1} , тоді як у випадку легування церієм можливі зсуви до 10 cm^{-1} внаслідок його суттєво більшої маси, часто поєднані з асиметричним

розширенням спектральних смуг. Більші зміни частот, як правило, пов'язані з фазовими перетвореннями, а не з прямим впливом домішкових атомів (коли їхня концентрація мала).

Найбільш чутливими до легування є низькочастотні фононні моди в області частот нижче 300–350 cm^{-1} , які відповідають колективним трансляційним і кутовим (обертальним) коливанням полієдрів Zr–O. Саме ці моди реагують на локальні спотворення ґратки й наявність кисневих вакансій і демонструють помітний, хоча й невеликий, зсув максимумів. Для коливань зв'язків Zr–O у середньому ІЧ-діапазоні (400–650 cm^{-1}) зміни в спектральному положенні максимумів, зазвичай, є менш вираженими, тоді як переважним явищем стає розширення спектральних смуг, про що свідчить зростання коефіцієнтів затухання фонових мод.

Експериментально невеликі зсуви фононних мод можуть бути надійно зареєстровані методом КРС (за умови достатньої спектральної роздільної здатності відповідних спектральних приладів). У спектрах ІЧ-відбивання, де ширина смуг є значною, вплив домішок зазвичай проявляється переважно у зміні форми й інтенсивності коливальних смуг, а не у чіткому зміщенні їхніх максимумів. Таким чином, основним спектральним проявом легування ZrO₂ є не стільки зсув фононних частот, скільки зростання коефіцієнтів затухання, зумовлене посиленням розсіянням фонових мод на точкових дефектах, кисневих вакансіях і локальних полях пружних напружень.

Слід також враховувати обмеження можливостей фазової ідентифікації у випадку матеріалів зі змішаною кристалічною структурою. Для різних фаз ZrO₂ характерні близько розташовані фононні моди, різниця між якими часто не перевищує кількох хвильових чисел. За наявності значного розширення смуг, зумовленого домішками, кисневими вакансіями або нанорозмірною природою досліджуваних матеріалів, внесок окремих фаз може частково перекриватися. У таких умовах спектроскопія ІЧ-відбивання є ефективною для виявлення загальних структурних змін і тенденцій фазової трансформації. Порівняння спектрів ІЧ-відбивання моноклінної, тетрагональної та орторомбічної фаз ZrO₂ вказує на те, що фононна мода в області 740–760 cm^{-1} характерна лише для моноклінної фази, тоді як інші фононні моди мають близькі спектральні характеристики. Тому

враховуючи помітний внесок цієї смуги в спектр ІЧ-відбивання можна стверджувати про наявність моноклінної фази у досліджуваному зразку, тоді як брак цієї моди свідчить про брак цієї фази, або її незначний внесок. Водночас, кількісне визначення близьких за концентрацією фаз потребує поєднання з іншими методами структурного аналізу. Створення методики визначення співвідношення фаз на основі поєднання методів КРС, ІЧ-відбивання, рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії є напрямком подальших досліджень.

4. Висновки

У роботі отримано спектри зовнішнього ІЧ-відбивання на основі розробленої математичної моделі з урахуванням адитивного (кубічна модифікація) й феноменологічного (моноклінна та тетрагональна модифікація) внеску осциляторів у діелектричну функцію. Показано, що розраховані спектри ІЧ-відбивання добре узгоджуються з експериментальними даними, наведеними в цій роботі, а також у відповідних роботах інших авторів. Отримано сімейство розрахованих кривих ІЧ-відбивання для $c\text{-ZrO}_2$ залежно від коефіцієнта затухання фонових і частоти ІЧ-випромінювання.

Показано, що зміни затухання фонових підсистеми суттєво впливають на спектр відбивання в області максимуму “залишкових променів”. Встановлено, що кераміка ZrO_2 добре моделюється за допомогою взаємоузгоджених параметрів, отриманих методом КРС, використовуючи методику, описану для випадку монокристалів оксиду цирконію з орієнтацією $E \perp c$, що підтверджує перспективність неруйнівного методу ІЧ-спектроскопії для визначення оптичних характеристик не лише монокристалів, а й полікристалічних зразків (порошків, товстих шарів і кераміки).

Комплексне поєднання методів ІЧ-відбивання та КРС уможливує експресне структурне дослідження матеріалів на основі ZrO_2 і може використовуватися для визначення трансформації кристалічної структури як при легуванні, так і внаслідок різних термічних обробок.

1. N. Korsunskaya, L. Khomenkova. Multifunctional Zirconia-based Nanocomposites. In *Solid State Composites and Hybrid Systems*. Edited by R. Savkina, L. Khomenkova (CRC Press, 2018), p. 28.

2. I.O.Polishko, Y.M. Brodnikovskiy, D.M. Brodnikovskiy, N.O. Lysunenko, O.M. Myslyvchenko, O.V. Dudnik, M.Yu. Smirnova-Zamkova, I.O. Marek, A.V. Kotko, O.D. Vasylyev, L.Yu. Khomenkova, R.V. Horda, L.L. Kovalenko, N.O. Korsunskaya, A.G. Bilous. ZrO_2 -based nanopowders for fuel cells and catalysis. In: *2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Krakow, Poland, 2022* (IEEE NAP-2022), p. 1.
3. E.F. López, V.S. Escribano, M. Panizza, M.M. Carnasciali, G. Busca. Vibrational and electronic spectroscopic properties of zirconia powders. *J. Mater. Chem.* **11**, 1891 (2001).
4. S.N. Basahel, T.T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao. Influence of crystal structure of nanosized ZrO_2 on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 73 (2015).
5. N. Korsunskaya, M. Baran, A. Zhuk, Y. Polishchuk, T. Stara, V. Kladko, Y. Bacherikov, Y. Venger, T. Konstantinova, L. Khomenkova. Role of paramagnetic defects in light emission processes in Y-doped ZrO_2 nanopowders. *Mater. Res. Expr.* **1**, 045011 (2014).
6. M. Asadikiya, Y. Zhong. Oxygen ion mobility and conductivity prediction in cubic yttria-stabilized zirconia single crystals. *J. Mater. Sci.* **53**, 1699 (2017).
7. Y. Wang, Z. Zhu, S. Ta, Z. Cheng, P. Zhang, N. Zeng, B.A. Goodman, S. Xu, W. Deng. Optical properties of yttria-stabilized zirconia single-crystals doped with terbium oxide. *Crystals* **12**, 1081 (2022).
8. D. Gazzoli, G. Mattei, and M. Valigi. Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca^{2+} and Cd^{2+} in the ZrO_2 structure. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 824 (2007).
9. Q. Xue, X. Huang, L. Wang, J. Dong, H. Xu, J. Zhang. Effects of Sc doping on phase stability of $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_2$ and phase transition mechanism: First-principles calculations and Rietveld refinement. *Mater. Design* **114**, 297 (2016).
10. K. Smits, D. Olsteins, A. Zolotarjovs, K. Laganovska, D. Millers, R. Ignatans, J. Grabis. Doped zirconia phase and luminescence dependence on the nature of charge compensation. *Sci. Rep.* **7**, 44453 (2017).
11. K. Park, S.J. Yoon, J.W. Pi. Tunable photoluminescence properties of nano-sized $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 : x\text{Dy}^{3+}$ phosphors. *Dyes Pigm.* **143**, 317 (2017).
12. S.K. Tadokoro, E.N.S. Muccillo. Synthesis and characterization of nanosized powders of yttria-doped zirconia. *J. Alloys Compound.* **344**, 186 (2002).
13. K. Smits, A. Sarakovskis, L. Grigorjeva, D. Millers, J. Grabis. The role of Nb in intensity increase of Er ion upconversion luminescence in zirconia. *J. Appl. Phys.* **115**, 213520 (2014).
14. O. Marie, X. Portier, N. Korsunskaya, L. Khomenkova. CO-PROX reactions on copper $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts prepared by a single step co-precipitation technique. *Appl. Catal. B* **278**, 119258 (2020).
15. L. Khomenkova, O. Marchylo, Y. Polishchuk, S. Ponomaryov, O. Isaieva, I. Vorona, L. Melnichuk, X. Portier,

- O. Melnichuk, N. Korsunskaya. Effect of dopant loading and calcination conditions on structural and optical properties of ZrO₂ nanopowders doped with copper and yttrium. *Mater. Res. Exp.* **11**, 065005 (2024).
16. M.A. Waghmare, K.S. Pawar, H.M. Pathan, A.U. Ubale, Influence of annealing temperature on the structural and optical properties of nanocrystalline zirconium oxide. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **72**, 122 (2017).
17. A. Feinberg, C.H. Perry. Structural disorder and phase transitions in ZrO₂-Y₂O₃ system. *J. Phys. Chem. Sol.* **42**, 513 (1981).
18. C.H. Perry, F. Lu, D.W. Liu, B. Alzyab. Phonons and phase transitions in zirconia. *J. Raman Spectrosc.* **21**, 577 (1990).
19. C.M. Phillippi, K.S. Mazdiyasi. Infrared and Raman spectra of zirconia polymorphs. *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 254 (1971).
20. N. Korsunskaya, M. Baran, I. Vorona, V. Nosenko, S. Lavoryk, Y. Polishchuk, V. Kladko, X. Portier, L. Khomenkova. Effect of cooling rate on dopant spatial localization and phase transformation in Cu-doped Y-stabilized ZrO₂ nanopowders. *Phys. Status Solidi C* **14**, 1700183 (2017).
21. L. Khomenkova, D. Lehninger, O. Kondratenko, S. Ponomaryov, O. Gudymenko, Z. Tsybrii, V. Yukhymchuk, V. Kladko, J. Von Borany, J. Heitmann. Effect of Ge content on the formation of Ge nanoclusters in Magnetron-Sputtered GeZrO_x-based structures. *Nanosc. Res. Lett.* **12**, 196 (2017).
22. D. Khomenkov, D. Lehninger, L.Yu. Melnichuk, J. Heitmann, O.V. Melnichuk. Spectroscopic characterization of thermally stimulated transformation of thin films based on transition metal oxides doped with germanium. *J. Nano Electron. Phys.* **17**, 06033 (2025).
23. N. Korsunskaya, M. Baran, I. Vorona, V. Nosenko, S. Lavoryk, X. Portier, L. Khomenkova. Impurity governed modification of optical and structural properties of ZrO₂-based composites doped with Cu and Y. *Nanosc. Res. Lett.* **12**, 157 (2017).
24. C. Pecharróman, M. Ocaña, C.J. Serna. Optical constants of tetragonal and cubic zirconias in the infrared. *J. Appl. Phys.* **80**, 3479 (1996).
25. I.V. Venger, E.F. Venger, L.Yu. Melnychuk, O.V. Melnychuk. *Anisotropy of Surface Plasmon-Phonon Polaritons in ZnO and 6H-SiC Single Crystals* (Naukova Dumka, 2020) (in Ukrainian).
26. O. Melnichuk, L. Melnichuk, E. Venger. Phonon and plasmon-phonon interactions in ZnO single crystals and thin films. In: *Oxide-Based Materials and Structures*. Edited by R. Savkina, L. Khomenkova (CRC Press, 2020), p. 163.
27. O.V. Melnichuk, N.O. Korsunskaya, I.V. Markevich, V.V. Boyko, Yu.O. Polishchuk, Z.F. Tsybrii, L.Yu. Melnichuk, Ye.F. Venger, V.P. Kladko, L.Yu. Khomenkova. Peculiarities of specular infrared reflection spectra of ZnO-based ceramics. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* **24**, 390 (2021).
28. M. Sternik, K. Parlinski. Lattice vibrations in cubic, tetragonal, and monoclinic phases of ZrO₂. *J. Chem. Phys.* **122**, 064707 (2005).

Одержано 24.11.25

D. V. Khomenkov, L. Yu. Melnichuk, O. V. Melnychuk

PECULIARITIES OF THE INFRARED REFLECTANCE SPECTRA OF ZrO₂-BASED MATERIALS WITH DIFFERENT CRYSTALLINE STRUCTURES

The application of infrared reflectance (IRR) spectroscopy to identify crystalline phases in ZrO₂-based materials has been demonstrated. Experimental spectra of powders and ceramics with different structures are presented, and theoretical models are proposed for approximating the IRR spectra on the basis of the frequency dependence of the dielectric permittivity described by the Helmholtz–Kettler formula. Calculations were performed using the Kramers–Kronig relations. Models with one, five, and seven oscillators were used to describe the cubic, tetragonal, and monoclinic ZrO₂ phases, respectively. Simulations were performed while taking the phonon damping coefficients into account. The results obtained showed a pronounced reflectance minimum in the high-frequency spectral interval. Its spectral position corresponds to the high-frequency edge of the “residual-ray band”, which is specific to different phases. This minimum appears in the interval of 710–720 cm⁻¹ for cubic ZrO₂, 790–800 cm⁻¹ for tetragonal ZrO₂, and 820–840 cm⁻¹ for monoclinic ZrO₂. It was shown that phonon damping coefficients affect the shape of the IRR spectrum, but have only a minor effect on the spectral position of the high-frequency minimum. This circumstance, together with an analysis of the spectral shape, can serve as a reliable spectral marker for the identification of crystalline phases. Fitting the experimental spectra made it possible to evaluate the static and high-frequency dielectric constants, the frequencies of transverse and longitudinal optical phonons, and the corresponding damping coefficients for ZrO₂-based powders and ceramics with various crystal structures.

Keywords: ZrO₂, crystal structure, vibrational spectra, infrared reflectance spectroscopy, simulation.