

09,12,04

Механизмы термостимулированной люминесценции в УФ-облученных нанотрубках диоксида циркония

© И.А. Петренёв¹, А.С. Вохминцев¹, С.А. Старовойтова¹, И.А. Вайнштейн^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: i.a.petrenev@urfu.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Нанотубулярный слой диоксида циркония синтезирован методом анодного окисления. Изучены кривые спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции в области 390–550 nm после возбуждения УФ-излучением с длиной волны 300 nm. Выполнена оценка энергетических и кинетических параметров кривых термостимулированной люминесценции. Предложен механизм термоактивационных процессов с участием собственных дефектов решетки.

Ключевые слова: спектрально-разрешенная термостимулированная люминесценция, диоксид циркония, нанотрубки, электронные и дырочные ловушки.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51580.09s

1. Введение

Нанопористые и нанотубулярные массивы диоксида циркония (ZrO_2 -nt) используются в различных отраслях науки и техники благодаря высокой химической, механической, температурной стабильности и площади поверхности [1–3]. На их основе производятся батареи, конденсаторы, топливные элементы, твердые электролиты, катализаторы, дозиметры и мемристоры [4–7].

Известно, что точечные дефекты (F-, F⁺- и Zr³⁺-центры) и их агрегаты (например, T-дефекты [8], вакансионные кластеры [9] и т.д.) являются оптически активными центрами и формируют особенности отклика диоксида циркония на различные внешние воздействия. Ранее нанотрубки ZrO_2 -nt, полученные методом анодирования, были изучены с использованием спектральных методик фотолюминесценции (ФЛ) [10–17] и гальванолюминесценции [18]. Кроме того, в ряде работ методами термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в спектральной области 400–650 nm были исследованы порошки моноклинного ZrO_2 в исходном состоянии и после высокотемпературных обработок на воздухе [7,9–24], в вакууме [35] или в атмосфере аргона [26]. Были получены экспериментальные подтверждения наличия ловушек носителей заряда, активных ниже комнатной температуры (223–293 K) [26] и в широком температурном диапазоне от 300 до 750 K [7,19–25] после облучения образцов электронным пучком [7,19,25], β - [20–23] или УФ-излучением [24,26]. Исследования нанотубулярных структур диоксида циркония методом ТСЛ к настоящему времени не известны.

Таким образом, цель данной работы заключалась в изучении термоактивационных процессов в синтезиро-

ванных массивах нанотрубок ZrO_2 после воздействия УФ-излучением.

2. Образцы и методы

Нанотубулярный массив диоксида циркония ZrO_2 -nt был синтезирован методом анодирования Zr-фольги с примесью Hf < 1% [27]. Zr-фольга толщиной 100 μ m предварительно обезжиривалась, погружалась в ультразвуковую ванну, обрабатывалась раствором кислот HF:HNO₃:H₂O = 1:6:20, промывалась дистиллированной водой и сушилась на воздухе. Анодирование проводилось в двухэлектродной электрохимической ячейке при постоянном напряжении 20 V и температуре анода 10°C в течение 6 hr.

Электролит представлял собой раствор этиленгликоля, содержащий 5 wt.% H₂O и 1 wt.% NH₄F.

Морфологические параметры синтезированных слоев изучались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SIGMA VP компании Carl Zeiss. Из СЭМ-снимка, представленного на рис. 1, видно, что слой оксида состоит из самоупорядоченных нанотрубок диаметром 50 nm. При анодном окислении Zr-фольги в указанных выше условиях толщина синтезированных массивов ZrO_2 -nt составляет ~ 5 μ m [27].

После синтеза слои ZrO_2 -nt нагревались до 800 K на воздухе для удаления остатков электролита. Образцы для ТСЛ-исследований представляли собой Zr-подложку прямоугольной формы размерами 12 × 7 mm со слоем ZrO_2 -nt с одной стороны металла.

Измерения кривых ТСЛ проводилось на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS 55 с высо-

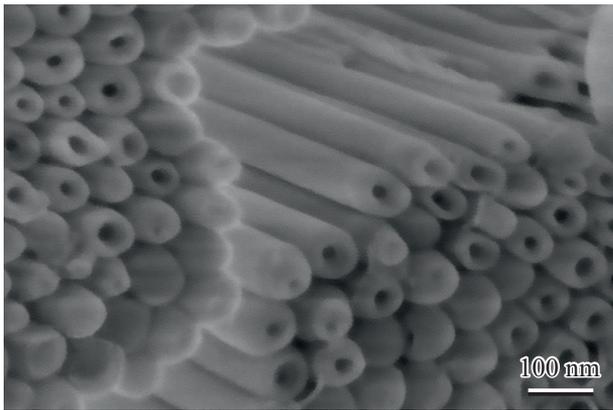


Рис. 1. Изображение синтезированных нанотрубок ZrO₂-nt.

котемпературной приставкой [28]. Исследования ТСЛ выполнялись в диапазоне температур $T = 300\text{--}773\text{ K}$ при скорости нагрева $\beta = 2\text{ K/s}$. Перед измерением ТСЛ образцы нагревались до 773 K для опустошения ловушек и остывали до комнатной температуры внутри закрытой от света камеры спектрометра. После чего исследуемые образцы подвергались воздействию монохроматического УФ-излучения с длиной волны $\lambda = 300\text{ nm}$ (4.1 eV) в течение 10 min при комнатной температуре. Доза УФ-излучения составляла 1 mJ/cm^2 . Спектрально-разрешенная ТСЛ измерялась в диапазоне длин волн от 390 до 550 nm с шагом 20 nm , щель в регистрирующем монохроматоре составляла 20 nm .

Экспериментальные кривые ТСЛ анализировались в рамках формализма кинетики общего порядка [29]:

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \times \left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right]^{\frac{b}{b-1}}, \quad (1)$$

где $I(T)$ — интенсивность ТСЛ; s'' — эффективный частотный фактор, s^{-1} ; n_0 — начальная концентрация заполненных ловушек после облучения, m^{-3} ; E_a — энергия термической ионизации, eV ; k — постоянная Больцмана, eV/K ; T — температура, K ; b — порядок кинетики; β — скорость нагрева, K/s ; $T_0 = 300\text{ K}$ — начальная температура, K .

Энергетические и кинетические характеристики центров захвата определялись методом аппроксимации формы ТСЛ-кривых суперпозицией нескольких независимых пиков общего порядка кинетики согласно выр. (1). Данная методика успешно применяется в ТСЛ дозиметрии ионизирующих излучений при исследовании широкозонных материалов [20–23,30,31].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кривые ТСЛ в различных полосах свечения

На рис. 2 изображены кривые ТСЛ, измеренные в исследуемых полосах свечения. Видно, что все термо-

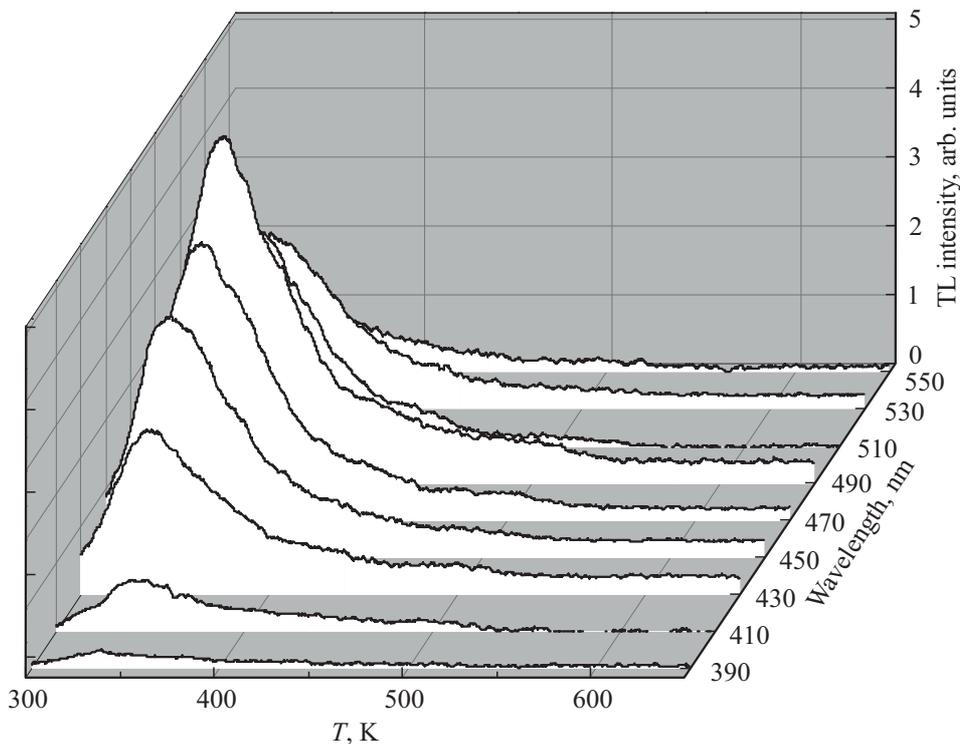


Рис. 2. Экспериментальные кривые ТСЛ при различных длинах волн регистрации.

активационные кривые имеют один пик с максимумом при температуре около 340 К, а в области 400–550 К для каждой из них регистрируется менее интенсивное плечо. Отметим, что все экспериментальные кривые в исследуемой спектральной области имеют схожую форму и что наибольшая интенсивность ТСЛ наблюдается в полосе 490 нм. Далее для интерпретации природы центров рекомбинации, участвующих в регистрируемых термоактивационных процессах в исследуемом температурном диапазоне, строился и анализировался спектр свечения ТСЛ.

3.2. Спектральные характеристики ТСЛ

На рис. 3 изображена зависимость светосуммы ТСЛ от энергии фотонов для ZrO_2 -nt. Каждая точка спектра соответствует площади под экспериментальной ТСЛ-кривой (рис. 2) в указанном температурном диапазоне для исследуемых полос свечения.

Видно, что спектр ТСЛ удовлетворительно описывается двумя пиками гауссовой формы G1 и G2 с энергиями максимумов $E_{\max} = 2.47 \pm 0.02$ и 2.72 ± 0.03 eV и полуширинами $\omega = 0.23 \pm 0.04$ и 0.39 ± 0.12 eV соответственно. Полученные результаты согласуются с нашими исследованиями ФЛ-свойств нанотубулярных слоев ZrO_2 [10], для которых регистрируются также две полосы свечения гауссовой формы с $E_{\max} = 2.43 \pm 0.01$ и 2.68 ± 0.03 eV, а также $\omega = 0.35 \pm 0.01$ и 0.48 ± 0.02 eV соответственно. Кроме того, в независимых исследованиях образцов порошков моноклинного ZrO_2 в спектрах ТСЛ [7,19–26], ФЛ [7,23,25,26] и импульсной катодолюминесценции [7,25] регистрируется широкая неэлементарная полоса свечения в диапазоне 400–650 нм (3.10–1.91 eV) с максимумом в области 480–500 нм (2.58–2.48 eV).

Таким образом, близкий спектральный состав люминесценции при различных видах возбуждения ZrO_2 -nt и порошков моноклинного ZrO_2 может указывать на преобладание моноклинной фазы в исследуемых образцах. Указанный факт также согласуется с исследованиями нанотрубок ZrO_2 -nt методом рентгеновской дифракции, для которых регистрируется образование моноклинной фазы в результате отжига при 400°C в течение 1 hr на воздухе [32]. В то же время можно сделать вывод об участии двух центров излучательной рекомбинации в исследуемых термоактивационных процессах.

Анализ литературы показал, что свечение в полосе G1 (~ 2.4 eV) связано с рекомбинацией дырок из валентной зоны с электронами, захваченными ионами Zr^{3+} [8]. О природе полосы G2 (2.5–2.7 eV) на сегодняшний день нет единого мнения [25]. Одни связывают люминесценцию с релаксацией примесных ионов Ti^{3+} , которые могут присутствовать в ZrO_2 в очень низкой концентрации [33]. В нашем случае наличие в исследуемых образцах примесных ионов Ti исключено на этапе синтеза. Другие — с релаксацией кислородных вакансий в объеме или на поверхности образца [34,35]. Имеются

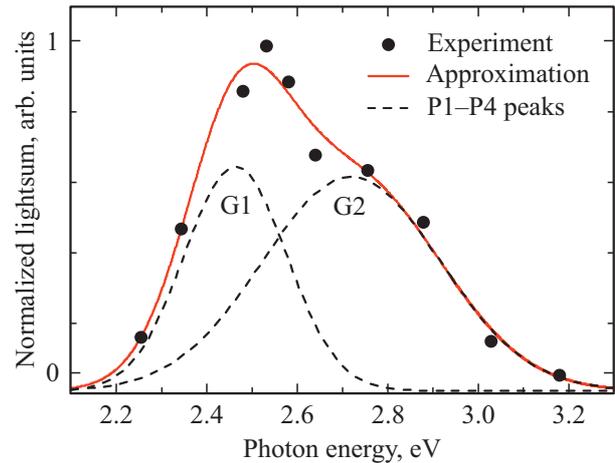


Рис. 3. Разложение спектра ТСЛ на пики гауссовой формы.

также мнения об участии комплексных дефектов, включающими в себя ассоциированные кислородные вакансии [36] или ионы Zr^{3+} , связанные с двумя соседними вакансиями кислорода (Т-центрами) [8].

Возможное участие Т-центров в механизмах регистрируемой ТСЛ удовлетворительно согласуется с положением уровня возбужденного состояния Т-дефектов, который находится на 4.2 eV выше потолка валентной зоны [8]. Отметим, что используемый метод синтеза образцов ZrO_2 -nt и их развитая поверхность способствует накоплению большого числа кислородных вакансий и ионов Zr^{3+} соответственно. В то же время повышается вероятность формирования Т-центров, что подтверждается сравнимыми интенсивностями гауссовых компонент в спектре ТСЛ (рис. 3).

3.3. Оценки энергетических и кинетических параметров

На рис. 4 показаны аппроксимации экспериментальных кривых ТСЛ в полосах $\lambda_{em} = 490$ и 430 нм, относящихся к свечениям в областях G1 и G2 соответственно. Разложения выполнены с использованием суперпозиции 4 пиков (P1–P4) общего порядка кинетики согласно выр. (1). В таблице приведены полученные значения параметров аппроксимации с коэффициентами детерминации $R^2 > 0.999$.

Анализ таблицы показал, что значения T_{\max} для ТСЛ-пиков в полосе $\lambda_{em} = 430$ нм сдвинуты в низкотемпературную область на 2–10 К относительно значений T_{\max} соответствующих пиков в полосе $\lambda_{em} = 490$ нм. В механизмах ТСЛ, ответственных за пики P1–P3, доминируют процессы второго порядка кинетики, а за пики P4 — первого. Все наблюдаемые пики характеризуются близкими значениями E_a . Для пиков P1 и P2 значения эффективного частотного фактора изменяется в диапазоне $s'' = (8.5-6.2) \cdot 10^9$ s⁻¹, а для пиков P3 и P4 — $s'' = (9.7-0.9) \cdot 10^7$ s⁻¹. Таким образом, одинаковый характер описания кривых ТСЛ говорит о том,

что за изучаемые ТСЛ-процессы в исследуемых полосах свечения отвечают одни и те же ловушки носителей заряда.

Полученные значения параметров термоактивационных процессов (таблица) удовлетворительно согласуются с ТСЛ-исследованиями порошка моноклинного ZrO_2 в полосе 350–450 nm после β -облучения дозой 10 Gy [22]. В данной работе кривые ТСЛ были описаны четырьмя пиками первого порядка кинетики с близкими значениями $E_a = 0.69–0.74$ eV и $s = 3 \cdot 10^8–9 \cdot 10^9$ s⁻¹. Авторы работы [22] связали регистрируемые ТСЛ-пики с четырьмя электронными ловушками.

Отметим, что в нашем случае значения параметра s'' для пиков P1 и P2 на два порядка выше аналогичных значений для пиков P3 и P4 при близких значениях $E_a = 0.71–0.80$ eV и изменении значений T_{max} пиков от 334 до 496 K. По данным работ [37,38], кислородные вакансии в ZrO_2 являются электронными ловушками с $E_a \approx 0.7$ eV. В то же время из расчетной работы [39] междоузельные ионы O_i^{2-} , находящиеся в окружении трех Zr-ионов, являются дырочными ловушками и имеют энергию сродства к дырке, равную 0.78 eV. Это, в свою очередь, также соответствует диапазону полученных значений E_a для пиков P1–P4 (таблица).

Значения температуры максимума T_{max} , энергии ионизации E_a , частотного фактора s'' и порядка кинетики b для пиков P1–P4 в полосах 490 и 430 nm

Пик	λ_{em}, nm	$T_{max}, \pm 2 K$	$E_a, \pm 0.03 eV$	s'', s^{-1}	b
P1	490	343	0.73	$8.3 \cdot 10^9$	1.9
	430	334	0.76	$8.5 \cdot 10^9$	1.6
P2	490	377	0.80	$8.0 \cdot 10^9$	2.0
	430	367	0.78	$6.2 \cdot 10^9$	2.0
P3	490	425	0.76	$9.7 \cdot 10^7$	2.0
	430	416	0.71	$2.1 \cdot 10^7$	1.8
P4	490	496	0.80	$8.6 \cdot 10^6$	1.1
	430	494	0.80	$1.0 \cdot 10^7$	1.0

Таким образом, обнаруженные спектральные особенности ТСЛ и полученные параметры центров захвата (см. таблицу), а также их сравнение с независимыми экспериментальными и теоретическими работами [8,25,32–39] позволяют предложить модель механизмов для исследуемых ТСЛ-процессов в нанотубулярных массивах диоксида циркония с участием как электронных, так и дырочных ловушек.

При внутризонном возбуждении образцов ZrO_2 -nt монохроматическим УФ-излучением с энергией 4.1 eV протекают следующие ТСЛ-процессы. При поглощении фотона с энергией 4.1 eV e из валентной зоны переходит на возбужденный уровень Т-дефекта с последующей безызлучательной релаксацией e на уровень Zr^{3+} -центра. При этом образовавшаяся в валентной зоне h захватывается междоузельным ионом O_i^{2-} . Далее при повторном поглощении фотона с энергией 4.1 eV e переходит в зону проводимости и захватывается кислородной вакансией (V_O). Затем нагрев УФ-облученных образцов приводит к появлению свободных e и h в зоне проводимости и валентной зоне соответственно. В дальнейшем регистрируется излучательная рекомбинация с участием Zr^{3+} -центров (в полосе G1), а также F-, F⁺-центров и их комплексов (в полосе G2).

4. Заключение

Методом анодирования синтезированы нанотубулярные слои ZrO_2 -nt толщиной 5 μm с внутренним диаметром нанотрубок 50 nm. Измерена серия кривых ТСЛ в фиксированных полосах свечения в диапазоне 390–550 nm образцов ZrO_2 -nt после облучения УФ-излучением.

В спектре свечения ТСЛ обнаружены две компоненты гауссовой формы G1 и G2 с максимумами при 2.47 и 2.72 eV соответственно. Анализ литературы показал, что свечение в полосе G1 связано с рекомбинацией дырок из валентной зоны с электронами, захваченными

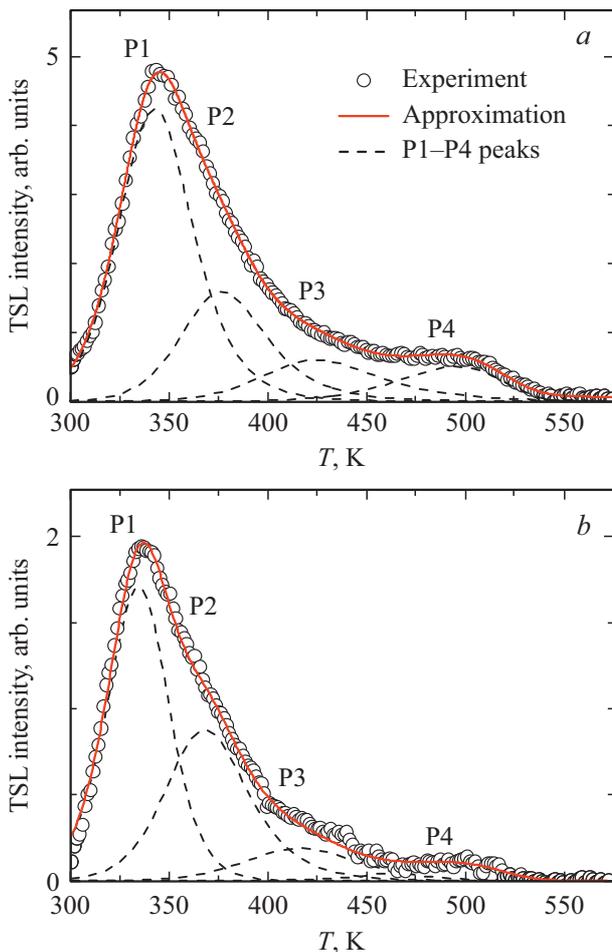


Рис. 4. Разложение кривой ТСЛ в полосах а) 490 и б) 430 nm на элементарные компоненты общего порядка кинетики.

ионами Zr^{3+} , а в полосе G2 — с участием F^- , F^+ -центров и их комплексов.

Выполнено разложение ТСЛ-кривых суперпозицией четырех пиков общего порядка кинетики. Определены энергетические и кинетические характеристики регистрируемых ТСЛ-процессов. Сделаны заключения, что электронными ловушками являются кислородные вакансии, а дырочными — междоузельные ионы кислорода со значениями энергий термической ионизации $E_a = 0.7-0.8$ eV. На основе полученных данных и проведенного анализа литературы предложены механизмы наблюдаемых термоактивационных процессов в нанотрубках ZrO_2 после воздействия УФ-излучением.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научного проекта FEUZ-2020-0059 Министерства науки и высшего образования РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Tsuchiya, J.M. Macak, A. Glicov, L. Taveira, P. Schmuki. *Corros. Sci.* **47**, 12, 3324 (2005).
- [2] H. Tsuchiya, J.M. Macak, I. Sieber, P. Schmuki. *Small* **1**, 7, 722 (2005).
- [3] W.-J. Lee, W.H. Smyrl. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 3, B7 (2005).
- [4] D. Panda, T.-Y. Tseng. *Thin Solid Films* **531**, 1 (2013).
- [5] A.S. Vokhmintsev, R.V. Kamalov, A.V. Kozhevina, I.A. Petrenyov, N.A. Martemyanov, I.A. Weinstein. *Proceed. USBEREIT* **2018**, 348 (2018).
- [6] I.A. Petrenyov, A.S. Vokhmintsev, R.V. Kamalov, I.A. Weinstein. *AIP Conf. Proceed.* **2174**, 020242 (2019).
- [7] S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, M.G. Kazantseva, K.A. Petrovykh. *J. Lumin.* **166**, 111 (2015).
- [8] V.M. Orera, R.I. Merino, Y. Chen, R. Cases, P.J. Alonso. *Phys. Rev. B* **42**, 16, 9782 (1990).
- [9] D.S. Aidhy, Y. Zhang, W.J. Weber. *Scripta Mater.* **98**, 16 (2015).
- [10] A.S. Vokhmintsev, R.V. Kamalov, I.A. Petrenyov, I.A. Weinstein. *AIP Conf. Proceed.* **2313**, 030033 (2020).
- [11] F. Trivinho-Strixino, F.E.G. Guimarães, E.C. Pereira. *Chem. Phys. Lett.* **461**, 1–3, 82 (2008).
- [12] F. Trivinho-Strixino, F.E.G. Guimarães, E.C. Pereira. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **485**, 766 (2008).
- [13] X. Wang, J. Zhao, P. Du, L. Guo, X. Xu, C. Tang. *Mater. Res. Bull.* **47**, 11, 3916 (2012).
- [14] M. Wang, X. Wang, J. Lin, X. Ning, X. Yang, X. Zhang, J. Zhao. *Ceram. Int.* **41**, 7, 8444 (2015).
- [15] N. Fu, X. Wang, L. Guo, J. Zhao, X. Zhang, J. Lin, L. Cong, M. Wang, Y. Yang. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 10, 7253 (2017).
- [16] D. Liu, M. Wang, L. Gong, J. Zhao, M. Zhu, X. Wang. *J. Alloys Compd* **864**, 158781 (2021).
- [17] E.-Y. Seo, S.-K. Choi, I.-S. Shin, W.-K. Kang. *J. Kor. Chem. Soc.* **57**, 5, 547 (2013).
- [18] S. Stojadinović, R. Vasilčić, M. Petković, I. Belča, B. Kasalica, M. Perić, Lj. Zeković. *Electrochim. Acta* **79**, 133 (2012).
- [19] S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, D.L. Savushkin, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein. *Radiation Measurements* **106**, 155 (2017).
- [20] H.S. Lokesh, K.R. Nagabhushana, F. Singh. *J. Lumin.* **192**, 173 (2017).
- [21] H.S. Lokesh, N. Chauman, K.R. Nagabhushana, F. Singh. *Ceram. Int.* **44**, 15, 18871 (2018).
- [22] H.S. Lokesh, M.L. Chithambo, S. Chikwembani. *J. Lumin.* **218**, 116864 (2020).
- [23] H.S. Lokesh, K.R. Nagabhushana, F. Singh. *Opt. Mater.* **107**, 109984 (2020).
- [24] Y. Cong, B. Li, B. Lei, W. Li. *J. Lumin.* **126**, 2, 822 (2007).
- [25] S.V. Nikiforov, A.A. Menshenina, S.F. Konev. *J. Lumin.* **212**, 219 (2019).
- [26] V. Kiisk, L. Puust, K. Utt, A. Maaros, H. Mändar, E. Viviani, F. Piccinelli, R. Saar, U. Joost, I. Sildos. *J. Lumin.* **174**, 49 (2016).
- [27] I.A. Petrenyov, R.V. Kamalov, A.S. Vokhmintsev, N.A. Martemyanov, I.A. Weinstein. *J. Phys. Conf. Ser.* **1124**, 2, 022004 (2018).
- [28] A.S. Vokhmintsev, M.G. Minin, A.M.A. Henaish, I.A. Weinstein. *Measurement* **66**, 90 (2015).
- [29] S.W.S. McKeever, R. Chen. *Radiation Measurements* **27**, 5–6, 625 (1997).
- [30] I.A. Weinstein, A.S. Vokhmintsev, M.G. Minin, V.V. Kartashov, I.V. Chernetsky. *Radiation Measurements* **56**, 236 (2013).
- [31] A.S. Vokhmintsev, M.G. Minin, I.A. Weinstein. *Radiation Measurements* **106**, 55 (2017).
- [32] A.V. Kozhevina, A.S. Vokhmintsev, R.V. Kamalov, N.A. Martemyanov, A.V. Chukin, I.A. Weinstein. *J. Phys. Conf. Series* **917**, 6, 062031 (2017).
- [33] Y. Cong, B. Li, S. Yue, D. Fan, X. Wang. *J. Phys. Chem. C* **113**, 31, 13974 (2009).
- [34] T.V. Perevalov, D.V. Gulyaev, V.S. Aliev, K.S. Zhuravlev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelissev. *J. Appl. Phys.* **116**, 24, 244109 (2014).
- [35] N.G. Petrik, D.P. Taylor, T.M. Orlando. *J. Appl. Phys.* **85**, 9, 6770 (1999).
- [36] N. Korsunskaya, V. Papusha, O. Kolomys, V. Strelchuk, A. Kuchuk, V. Kladko, Yu. Bacherikov, T. Konstantinova, L. Khomenkova. *Phys. Status Solidi C* **11**, 9–10, 1417 (2014).
- [37] C. Bettinali, G. Ferbarresso, J.W. Manconi. *J. Chem. Phys.* **50**, 9, 3957 (1969).
- [38] K.A. Shoaib, F.H. Hashmi, M. Ali, S.J.H. Bukhari, C.A. Majid. *Phys. Status Solidi* **40**, 2, 605 (1977).
- [39] A.S. Foster, V.B. Sulimov, F. Lopez Gejo, A.L. Shluger, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B* **64**, 22, 224108 (2001).

Редактор Е.В. Толстякова