

# Сенсибилизация ионов европия ( $\text{Eu}^{3+}$ ) тербием ( $\text{Tb}^{3+}$ ) в керамике на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием

© А.А. Шакирова<sup>1</sup>, Г.А. Гусев<sup>1</sup>, Е.В. Деметьева<sup>1</sup>, А.А. Аверин<sup>2</sup>, Т.Б. Попова<sup>1</sup>, М.В. Загорянская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
119071 Москва, Россия

e-mail: azaliya.s@inbox.ru

Поступила в редакцию 07.05.2022 г.

В окончательной редакции 06.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Исследовались керамические образцы стабилизированного  $f\text{-ZrO}_2$  следующих составов:  $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.09})\text{O}_{1.91}$ ,  $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Tb}_{0.09})\text{O}_{1.91}$  и  $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.045}\text{Tb}_{0.045})\text{O}_{1.91}$ . Элементный состав был изучен методом рентгеноспектрального микроанализа, люминесцентные свойства — методом локальной катодоллюминесценции (КЛ). Анализ спектров КЛ  $\text{Eu}^{3+}$  подтвердил стабилизацию кубической фазы в керамике при комнатной температуре. Исследование полученных спектров КЛ, кинетики затухания люминесценции полосы  ${}^5D_4\text{-}{}^7F_5\text{Tb}^{3+}$ , КЛ-изображений и спектров возбуждения показали сенсибилизацию европия тербием в  $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.045}\text{Tb}_{0.045})\text{O}_{1.91}$ .

**Ключевые слова:**  $f\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , керамика, сенсибилизация, катодоллюминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53629.3655-22

## 1. Введение

Разработка материалов, эффективно преобразующих высокоэнергетическое излучение в видимый свет, является важной практической задачей. Подобные вещества, называемые сцинтилляторами, широко используются в составе детекторов высокоэнергетического излучения в таких областях, как промышленная дозиметрия, медицина, геология и наука [1,2].

Одними из самых известных сцинтилляторов являются широкозонные оксидные материалы (матрицы), активированные редкоземельными ионами (РЗИ) [3]. РЗИ в них выступают в качестве центров люминесценции [4]. Керамический кубический диоксид циркония обладает высокой механической, химической прочностью и радиационной стойкостью [5], широко используется в качестве огнеупорного структурного материала [6]. Такие свойства делают его перспективной матрицей для создания сцинтиллятора, способного эффективно работать в экстремальных условиях. Однако кубическая фаза  $f\text{-ZrO}_2$  нестабильна при комнатной температуре. Чтобы ее стабилизировать, к оксиду циркония добавляют оксид редкоземельного иона  $\text{R}_2\text{O}_3$ , например  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [7].

Для активации оксидных матриц часто используются ионы трехвалентного европия [8].  $\text{Eu}^{3+}$  позволяет получить материал с яркой люминесценцией в красной области спектра, к которой максимально чувствительны промышленные детекторы излучения [9]. В некоторых случаях анализ формы спектра излучения  $\text{Eu}^{3+}$  позволяет судить об локальном окружении этого иона и,

следовательно, о симметрии матрицы, в которую он внесен [10]. Тем не менее такой активатор в матрице  $f\text{-ZrO}_2$  имеет достаточно низкую интенсивность люминесценции [11]. Для увеличения этой интенсивности можно использовать явление сенсибилизации. Для  $\text{Eu}^{3+}$  самым известным и эффективным сенсибилизатором является  $\text{Tb}^{3+}$  [12]. Передача энергии возбуждения между тербием и европием в  $f\text{-ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}$  ранее не исследовалась.

Целью настоящей работы являлось изучение процесса сенсибилизации европия тербием в керамике на основе стабилизированного кубического диоксида циркония.

## 2. Образцы и методы исследования

В настоящей работе исследовались три образца керамики на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и активированного редкоземельными ионами: европием ( $\text{Eu}^{3+}$ ) (образец 1-Eu  $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.09})\text{O}_{1.91}$ ), тербием ( $\text{Tb}^{3+}$ ) (образец 2-Tb  $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Tb}_{0.09})\text{O}_{1.91}$ ) и  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  (образец 3-Eu/Tb  $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Eu}_{0.045}\text{Tb}_{0.045})\text{O}_{1.91}$ ).

Планируемое содержание иттрия для всех образцов составляло 0.09 form. un. (formula units), что являлось достаточным для стабилизации кубической фазы [7]. Планируемое содержание европия и тербия в образцах 1-Eu и 2-Tb составляло по 0.09 form. un. для каждого РЗИ. Такие концентрации являлись близкими к оптимальным для максимизации выхода люминесценции (до

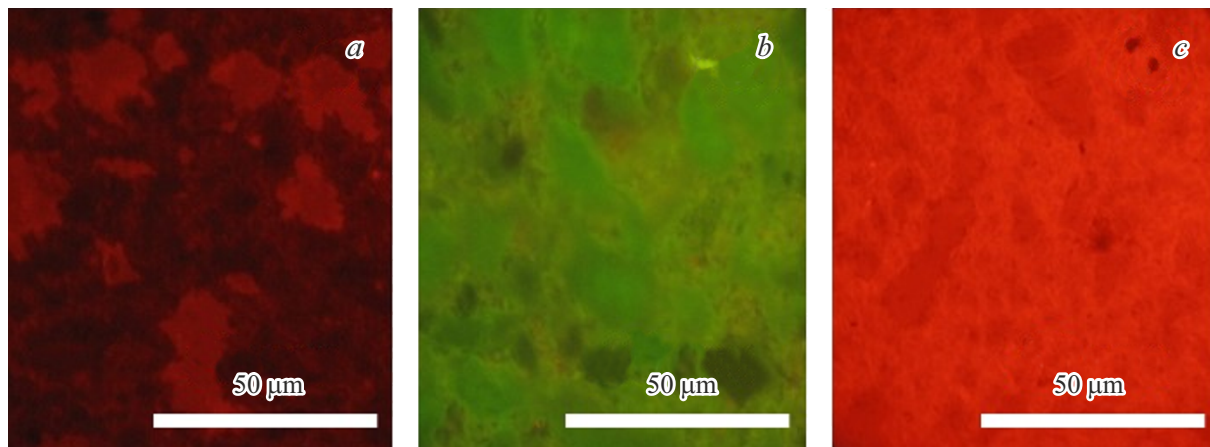


Рис. 1. КЛ-изображения образцов: (а) 1-Eu, (b) 2-Tb, (с) 3-Eu/Tb.

наступления концентрационного тушения)  $\text{Eu}^{3+}$  [13,14] и  $\text{Tb}^{3+}$  [15].

Шихта для получения керамики была синтезирована методом соосаждения из общего водного раствора. Этот метод был выбран как один из самых дешевых и перспективных для промышленного производства. Для синтеза были получены индивидуальные водные растворы  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ . Была проведена их фильтрация и калибровка с целью определения концентрации оксидов  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . Затем полученные растворы были смешаны в рассчитанных пропорциях. Соосаждение в смеси проводилось добавлением избытка 25% водного раствора аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  в отношении 1:2. Полученный осадок был отфильтрован в бумажном фильтре, после чего промыт дистиллированной водой, чтобы избавиться от остатков нитратов аммония. Затем осадок был просушен при  $150^\circ\text{C}$  в течение 12 h и прокален при температуре  $800^\circ\text{C}$  на протяжении 2.5 h.

Полученная шихта, смешанная с жидким пластификатором (3% водный раствор поливинилового спирта), была перетерта вручную в агатовой ступке. Затем она была спрессована в таблетки диаметром 8 mm под давлением 10 МПа. Таблетки были отожжены при  $1600^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 3 h.

Элементный состав полученных образцов был исследован методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ, оснащенный четырьмя рентгеновскими спектрометрами. Энергия электронного пучка равнялась  $U = 20 \text{ keV}$ , значение поглощенного тока  $I = 15 \text{ nA}$ , диаметр пучка  $d = 2 \text{ }\mu\text{m}$ . Для анализа была выбрана аналитическая линия  $L\alpha$  для всех элементов. В качестве эталонов использовались чистый цирконий (для циркония) и следующие соединения:  $\text{EuPO}_4$  (для европия),  $\text{TbPO}_4$  (для тербия),  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (для иттрия). Содержание кислорода было рассчитано по стехиометрии. Элемент-

ный состав измерялся в нескольких случайно выбранных точках образца и затем усреднялся.

Люминесцентные свойства были исследованы методом локальной катодолуминесценции (КЛ) на той же установке САМЕВАХ, дополнительно оснащенной спектрометром видимого диапазона [16]. Спектры КЛ и кинетические кривые были получены при энергии пучка  $U = 20 \text{ keV}$ , поглощенном токе  $I = 15 \text{ nA}$  и диаметре пучка  $d = 2 \text{ }\mu\text{m}$ . Спектры КЛ для всех образцов измерялись в одинаковых условиях при комнатной температуре в диапазоне длин волн 460–660 nm. КЛ-изображения были получены в расфокусированном электронном пучке диаметром  $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$ . Измерения кинетики затухания КЛ проводились в режиме отклонения электронного пучка.

Для обеспечения электропроводимости на образцы дополнительно наносилась углеродная пленка на универсальном вакуумном poste ЖЕЕ-4С.

Регистрация спектров возбуждения проводилась на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Спектры возбуждения были получены на спектрофлуориметре Fluorolog-3 „Horiba“ с детектором R928, в качестве источника использовалась ксеноновая лампа на 450 W.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Элементный состав

Средний элементный состав образцов по данным РСМА представлен в табл. 1. Полученные значения для активаторов соответствовали запланированным, максимальное отклонение от средней величины по поверхности образца не превышало 6%. Наблюдалось незначительное, по сравнению с заданным, увеличение содержания иттрия в образцах 1-Eu и 3-Eu/Tb.

Таблица 1. Средний элементный состав образцов по данным РСМА

Образец	Планируемый состав	Содержание элемента (РСМА), formula units			
		Zr	Y	Eu	Tb
1-Eu	$(Zr_{0.82}Y_{0.09}Eu_{0.09})O_{1.91}$	$0.78 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.003$	0
2-Tb	$(Zr_{0.82}Y_{0.09}Tb_{0.09})O_{1.91}$	$0.86 \pm 0.05$	$0.07 \pm 0.03$	0	$0.07 \pm 0.02$
3-Eu/Tb	$(Zr_{0.82}Y_{0.09}Eu_{0.045}Tb_{0.045})O_{1.91}$	$0.79 \pm 0.02$	$0.12 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.002$	$0.05 \pm 0.003$

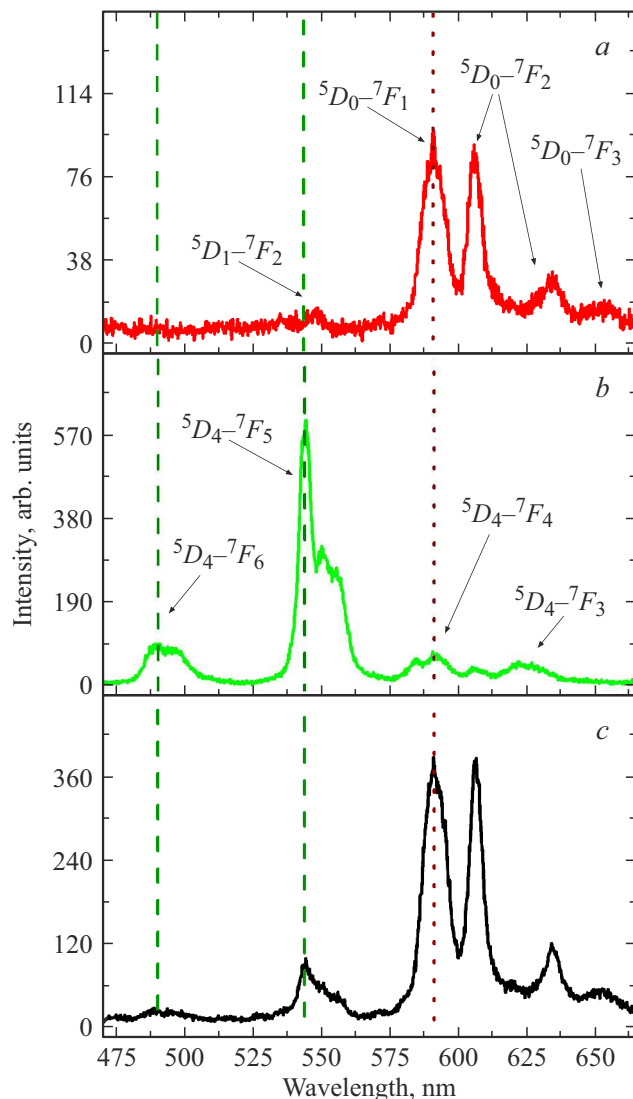


Рис. 2. Спектры КЛ образцов: (а) 1 — Eu, (б) 2 — Tb, (с) 3 — Eu/Tb.

### 3.2. КЛ исследования

На КЛ-изображениях всех образцов наблюдался цветовой контраст (рис. 1). Данный контраст не может быть объяснен неоднородностью образцов по составу, так как методом РСМА было продемонстрировано, что образцы однородны. Контраст КЛ-изображений может быть связан с особенностями полировки материалов.

Таблица 2. Времена затухания полосы  ${}^5D_{4-7}F_5$  Tb $^{3+}$ 

Образец	$\tau_1$ , ms	$A_1$ , %	$\tau_2$ , ms	$A_2$ , %
2-Tb	0.6	50	0.1	50
3-Eu/Tb	0.3	43	0.04	57

Полученные спектры КЛ представлены на рис. 2. Наблюдаемые на спектрах полосы излучения были расшифрованы по литературным данным [8,11,17–19]. В спектре образца 1-Eu наблюдались полосы, связанные с переходами с уровней  ${}^5D_0$  Eu $^{3+}$  на уровни  ${}^7F_{1,2,3}$  и полоса перехода  ${}^5D_1-{}^7F_2$ . Для образца 2-Tb проявились линии, относящиеся к переходам с уровня  ${}^5D_4$  Tb $^{3+}$  на уровни  ${}^7F_{3,4,5,6}$ . Спектр образца 3-Eu/Tb содержал полосы излучения обоих РЗИ — Eu $^{3+}$  и Tb $^{3+}$ .

Количество расщеплений полос спектра люминесценции РЗИ зависит от локального окружения этого иона [10]. Исходя из этого анализ спектров люминесценции образцов, содержащих европий, позволил подтвердить стабилизацию кубической фазы  $f-ZrO_2$ . В первую очередь об этом говорило отсутствие расщепления полосы перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  Eu $^{3+}$  [11].

Сравнение самых ярких полос Eu $^{3+}$  спектра показало увеличение интенсивности люминесценции европия в четыре раза для образца 3-Eu/Tb по сравнению с образцом 1-Eu (рис. 2, а, с). Увеличение яркости также хорошо видно при сопоставлении КЛ-изображений (рис. 1, а, с). Также было проведено сравнение интенсивностей люминесценции полос, связанных с ионами Tb $^{3+}$ . Их интенсивность уменьшилась в 4.5 раза в образце 3-Eu/Tb по сравнению с образцом 2-Tb (рис. 2, б, с). Такое перераспределение интенсивностей люминесценции может указывать на сенсбилизацию европия тербием.

Для полосы  ${}^5D_{4-7}F_5$  Tb $^{3+}$  ( $\lambda = 545$  nm) спектра КЛ образцов 2-Tb и 3-Eu/Tb была получена кинетика затухания КЛ (рис. 3). Подробно техника кинетических измерений описана в работе [19]. Каждая полученная кривая была аппроксимирована суммой двух экспонент:

$$y = y_0 + A_1 \exp(-(t - t_0)/\tau_1) + A_2 \exp(-(t - t_0)/\tau_2).$$

Расчитанные времена затухания ( $\tau$ ) представлены в табл. 2 ( $A_1$ ,  $A_2$  — вклад первой и второй экспоненты соответственно).

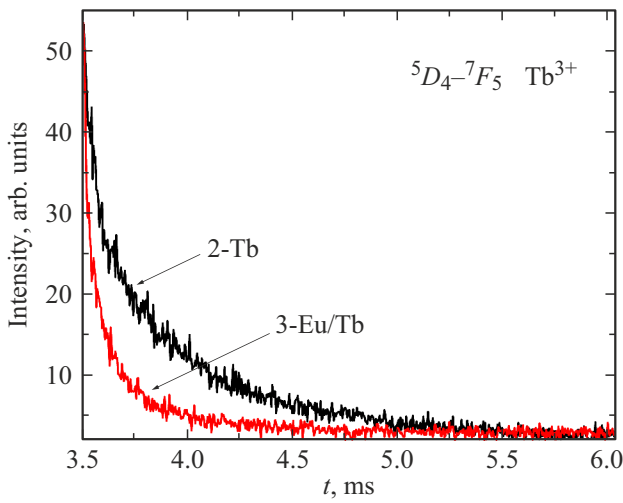


Рис. 3. Кинетика затухания КЛ полосы  ${}^5D_4\text{-}{}^7F_5 \text{ Tb}^{3+}$  для образцов 2 — Tb и 3 — Eu/Tb.

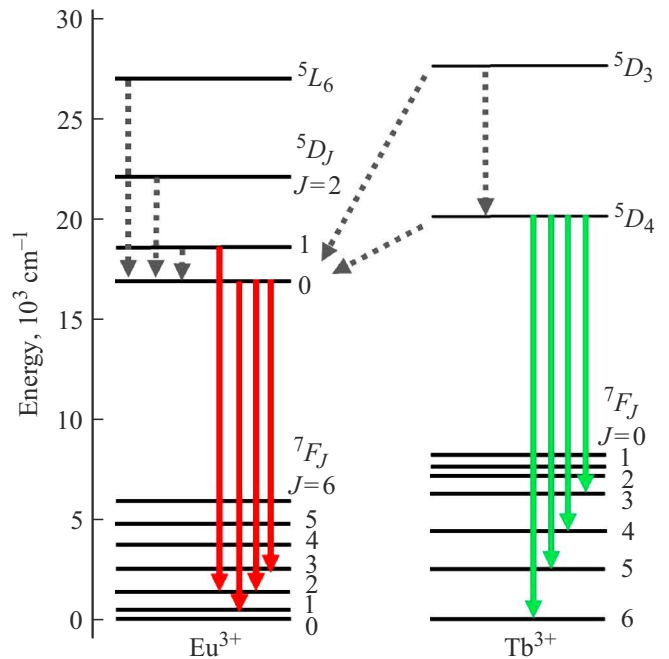


Рис. 5. Схема энергетических переходов в образце 3 — Eu/Tb. Сплошные линии — излучательные переходы, пунктирные линии — безызлучательная передача энергии.

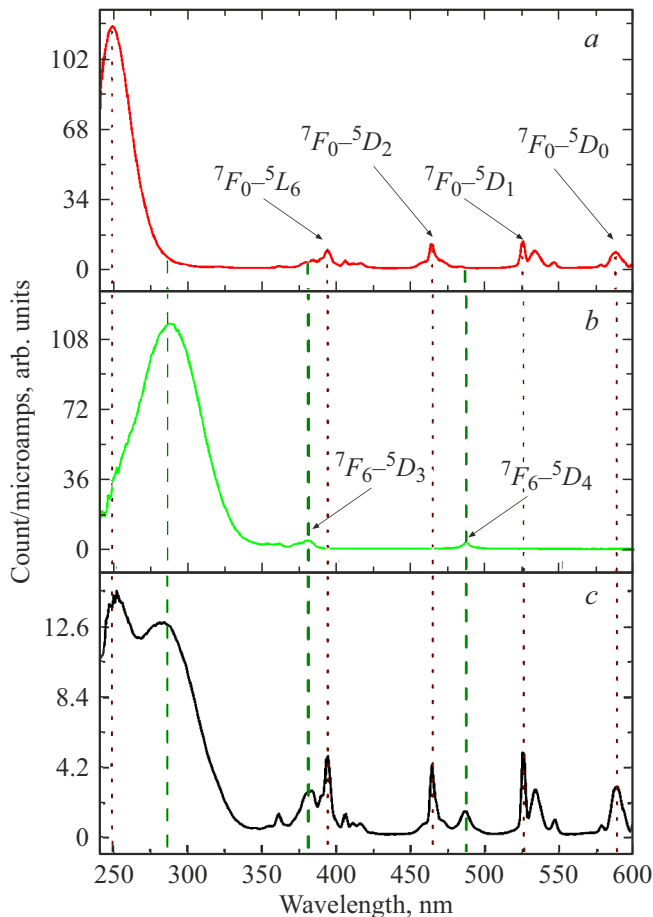


Рис. 4. Спектры возбуждения образцов: (a) 1 — Eu (полоса  ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2 \text{ Eu}^{3+}$ ,  $\lambda = 604 \text{ nm}$ ), (b) 2 — Tb (полоса  ${}^5D_4\text{-}{}^7F_5 \text{ Tb}^{3+}$ ,  $\lambda = 545 \text{ nm}$ ), (c) 3 — Eu/Tb (полоса  ${}^5D_0\text{-}{}^7F_2 \text{ Eu}^{3+}$ ,  $\lambda = 604 \text{ nm}$ ).

Наличие более короткого времени затухания может быть связано с влиянием границ зерен, из которых состоит керамика [19].

В образце 3-Eu/Tb времена затухания КЛ полосы  ${}^5D_4\text{-}{}^7F_5 \text{ Tb}^{3+}$  уменьшаются в два раза по сравнению с образцом 2-Tb, что свидетельствует о появлении дополнительного канала переноса энергии от возбужденного уровня тербия. Данный факт может указывать на передачу энергии возбуждения от тербия к европию.

### 3.3. Исследования спектров возбуждения

Были получены спектры возбуждения для образцов 1-Eu и 3-Eu/Tb на длине волны излучения  $\lambda = 604 \text{ nm}$  (полоса  $\text{Eu}^{3+} \text{ } {}^5D_0\text{-}{}^7F_2$ ) и для образца 2-Tb на длине волны  $\lambda = 545 \text{ nm}$  (полоса  $\text{Tb}^{3+} \text{ } {}^5D_4\text{-}{}^7F_5$ ) (рис. 4). Соответствующие энергетическим переходам линии на спектрах возбуждения были расшифрованы по литературным данным [8,20].

Рисунок 4, a показывает, что возбуждение уровня  ${}^5D_0 \text{ Eu}^{3+}$  в образце 1-Eu, помимо прямого захвата, происходило с уровней  ${}^5D_1$ ,  ${}^5D_2$  и  ${}^5L_6$ . Возбуждение уровня  ${}^5D_4 \text{ Tb}^{3+}$  в образце 2-Tb происходило как напрямую, так и через уровень  ${}^5D_3$  (рис. 4, b). В спектре возбуждения уровня  ${}^5D_0 \text{ Eu}^{3+}$  в образце 3-Eu/Tb наблюдались полосы, связанные с переносом энергии как с уровнями  $\text{Eu}^{3+}$ , так и с уровнями  $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 4, c). Это наглядно показало сенсибилизацию европия тербием. Наличие широких полос на спектрах возбуждения требует отдельного исследования.

Полученные в ходе работы данные доказывают сенсификацию европия тербием в кубическом диоксиде циркония. На основании полученных данных была построена схема энергетических переходов в  $f-ZrO_2$ , активированном  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  (рис. 5).

#### 4. Выводы

В настоящей работе были синтезированы керамические образцы кубического диоксида циркония следующих составов:  $(Zr_{0.82}Y_{0.09}Eu_{0.09})O_{1.91}$ ,  $(Zr_{0.82}Y_{0.09}Tb_{0.09})O_{1.91}$  и  $(Zr_{0.82}Y_{0.09}Eu_{0.045}Tb_{0.045})O_{1.91}$ . Средний элементный состав образцов соответствовал заданному. Анализ спектров КЛ  $Eu^{3+}$  подтвердил стабилизацию кубической фазы в керамике  $ZrO_2$  при комнатной температуре.

Было показано, что интенсивность КЛ  $Eu^{3+}$  увеличилась в 4 раза, а интенсивность КЛ  $Tb^{3+}$  уменьшилась в 4.5 раза для образца  $(Zr_{0.82}Y_{0.09}Eu_{0.045}Tb_{0.045})O_{1.91}$  по сравнению с образцом, активированным только европием или тербием соответственно. Кроме того, времена затухания КЛ полосы  ${}^5D_4-{}^7F_5$   $Tb^{3+}$  уменьшились в два раза для образца, содержащего оба РЗИ, по сравнению с материалом, содержащим только  $Tb^{3+}$ . Эти факты, а также анализ спектров возбуждения подтвердили сенсификацию европия тербием в полученном диоксиде циркония.

Дальнейшие исследования будут направлены на поиск оптимального содержания ионов-активаторов для максимизации интенсивности люминесценции  $Eu^{3+}$  в матрице  $f-ZrO_2$ . Такие исследования помогут в создании сцинтиллятора, эффективно работающего в экстремальных условиях.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] P. Lecoq, A. Gektin, M. Korzhik. *Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering, second ed.* (Springer, Switzerland, 2017). DOI: 10.1007/978-3-319-45522-8
- [2] M. Nikl. *Meas. Sci. Technol.*, **17**, R37 (2006). DOI: 10.1088/0957-0233/17/4/R01
- [3] T. Yanagida. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B.*, **94** (2), 75 (2018). DOI: 10.2183/pjab.94.007
- [4] A.J. Steckl, J.M. Zavada. *MRS Bull.*, **24**, 16 (1999). DOI: 10.1557/S0883769400053008
- [5] K. Yuan, X. Jin, Z. Yu, X. Gan, X. Wang, G. Zhang, L. Zhu, D. Xu. *Ceram. Int.*, **44** (1), 282 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.171
- [6] D.R. Clarke, S.R. Phillpot. *Mater. Today*, **8** (6), 22 (2005). DOI: 10.1016/S1369-7021(05)70934-2
- [7] J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro. *J. Solid State Chem.*, **54** (2), 179 (1984). DOI: 10.1016/0022-4596(84)90145-2
- [8] K. Binnemans. *Coord. Chem. Rev.*, **295**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015
- [9] V. Vishwnath, M. Srinivas, N. Patel, D. Modia, K.V.R. Murthy. *AIP Conference Proc.*, **1731**, 110019 (2016). DOI: 10.1063/1.4948040
- [10] В.А. Кравец, К.Н. Орехова, М.А. Ягловкина, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **125** (2), 180 (2018). DOI: 10.21883/OS.2022.10.53629.3655-22
- [11] E.V. Ivanova, V.A. Kravets, K.N. Orekhova, G.A. Gusev, T.B. Popova, M.A. Yagovkina, O.G. Bogdanova, B.E. Burakov, M.V. Zamoryanskaya. *J. Alloys Compd.*, **808**, 151778 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151778
- [12] Z. Fu, X. Wang, Y. Yang, Z. Wu, D. Duan, X. Fu. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **43** (7), 2819 (2014). DOI: 10.1039/C3DT52231H
- [13] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, W. Lojkowski. *Opt. Mater.*, **32** (8), 827 (2010). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.03.002
- [14] S.D. Meetei, S.D. Singh, V. Sudarsan. *J. Alloys Compd.*, **514**, 174 (2012). DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.11.051
- [15] B. Marí, K.C. Singh, M. Sahal, S.P. Khatkar, V.B. Taxak, M. Kumar. *J. Lumin.*, **130** (11), 2128 (2010). DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.06.005
- [16] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Instrum. Exp. Tech.*, **47** (4), 447 (2004). DOI: 10.1023/B:INET.0000038392.08043.d6
- [17] M. García-Hipólito, R. Martínez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, C. Falcony. *J. Lumin.*, **93** (1), 9 (2001). DOI: 10.1016/S0022-2313(01)00168-5
- [18] Г.А. Гусев, С.М. Маслобоева, М.А. Ягловкина, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **130** (2), 294 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.10.53629.3655-22
- [19] G.A. Gusev, K.N. Orekhova, V.A. Kravets, A.I. Isakov, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya. *J. Lumin.*, **222**, 117084 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117084
- [20] V.F. Zolin, L.N. Puntus, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, R. Szostak. *J. Alloys Compd.*, **380** (1–2), 279 (2004). DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.03.055