

10 Особенности люминесценции керамики на основе кубического $(\text{Zr}_{0.82-x}\text{Hf}_x\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$

© А.А. Шакирова, Е.В. Дементьева, Т.Б. Попова, М.В. Заморянская

ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: azaliya.s@inbox.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

В окончательной редакции 20.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Исследована керамика на основе кубического $(\text{Zr}_{0.82-x}\text{Hf}_x\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$ с различным содержанием гафния. В ходе работы был получен элементный состав образцов, исследованы спектры катодолуминесценции (КЛ) и кинетика затухания интенсивности люминесценции перехода европия ${}^5D_0-{}^7F_1$. Исследования показали, что увеличение содержания гафния не влияет на положение и количество наблюдаемых полос в спектре люминесценции. Однако изменение соотношения интенсивностей электродипольного и магнитодипольного излучательных переходов говорит о снижении локальной симметрии иона европия при увеличении содержания гафния. Показано, что время затухания перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ в Eu^{3+} не зависит от содержания гафния, но существенно меняется в различных областях образца, что можно связать с влиянием межзеренных границ.

Ключевые слова: твердый раствор $(\text{Zr,Hf,Y,Eu})\text{O}_2$, катодолуминесценция, коэффициент асимметрии, кинетика затухания люминесценции.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55713.76-22

Введение

В последнее время важные задачи дозиметрии связаны с захоронением и иммобилизацией ядерных отходов, анализом последствий крупномасштабных радиационных аварий и экологических катастроф. Для этих целей широко используются термолуминесцентные дозиметры. Необходимым шагом является разработка радиационно-стойких термолуминесцентных дозиметров, способных измерять большие дозы ионизирующего излучения [1].

Одним из возможных материалов для создания радиационно-химически стойких дозиметров является керамика на основе кубического стабилизированного оксида циркония. Такой материал обладает высокой механической, химической и радиационной стойкостью [2], однако кубическая фаза f-ZrO_2 нестабильна при комнатной температуре, чтобы ее стабилизировать, в матрицу оксида циркония вводят оксид редкоземельного иона R_2O_3 , например Y_2O_3 [3].

Одним из недостатков диоксида циркония является то, что он прозрачен для нейтронов, что может приводить к значительной потере энергии при детектировании высокоэнергетического излучения. Химический аналог циркония — гафний — в свою очередь, хорошо поглощает нейтроны, и его добавление позволит получить материал, способный поглощать нейтроны и обладающий высокой радиационной стойкостью [4].

Для активации оксидных матриц часто используются ионы трехвалентного европия [5]. Кроме того что Eu^{3+} обладает яркой люминесценцией в красной области

спектра, он также позволяет исследовать структурные особенности широкозонных материалов. В некоторых случаях анализ формы его спектра излучения позволяет судить об локальном окружении этого иона и, следовательно, о симметрии матрицы, в которую он внесен [6].

Цель настоящей работы — исследовать влияние содержания гафния на катодолуминесцентные свойства.

Образцы и методы исследования

В настоящей работе была исследована концентрационная серия образцов керамики на основе кубического диоксида циркония $(\text{Zr}_{0.82-x}\text{Hf}_x\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$ с различным содержанием гафния ($x = 0, 0.41, 0.62$ и 0.82):

образец 0-Hf $(\text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$;

образец 0.41-Hf $(\text{Zr}_{0.41}\text{Hf}_{0.41}\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$;

образец 0.62-Hf $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.62}\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$;

образец 0.82-Hf $(\text{Hf}_{0.82}\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$.

По литературным данным содержание иттрия 0.17 form. units является достаточным для стабилизации кубической фазы оксида циркония [3], а при содержании европия 0.01 form. units наблюдается наиболее яркая люминесценция [7].

Образцы были синтезированы методом соосаждения из общего водного раствора с последующим холодным прессованием и отжигом на воздухе при температуре 1500°C в течение 3 h (подробно синтез описан в работах [8,9]). Характерный размер зерен для данной керамики составляет 2–6 μm . Образцы были отшлифованы

Таблица 1. Элементный состав образцов

Образец	Содержание элементов, form. un			
	Hf	Zr	Y	Eu
0-Hf	0	0.80 ± 0.02	0.185 ± 0.004	0.012 ± 0.001
0.41-Hf	0.40 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.187 ± 0.004	0.013 ± 0.001
0.62-Hf	0.61 ± 0.01	0.186 ± 0.004	0.194 ± 0.004	0.014 ± 0.001
0.82-Hf	0.78 ± 0.02	0	0.207 ± 0.004	0.012 ± 0.001

и отполированы, на их поверхность наносилась углеродная пленка для обеспечения электропроводимости.

Элементный состав исследуемых образцов был определен методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Исследование состава проводилось на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ, оснащенный четырьмя рентгеновскими спектрометрами, при следующих параметрах электронного пучка: энергия $U = 20 \text{ keV}$, поглощенный ток $I = 15 \text{ nA}$, диаметр пучка $d = 2 \mu\text{m}$. Для анализа была выбрана аналитическая линия $L\alpha$ для всех элементов. В качестве эталонов были выбраны металлический цирконий (для Zr), металлический гафний (для Hf), соединения $Y_3Al_5O_{12}$ (для Y) и $EuPO_4$ (для Eu). Содержание кислорода было рассчитано по стехиометрии. Элементный состав измерялся в нескольких (не менее пяти) случайно выбранных областях образцов и затем усреднялся.

Люминесцентные свойства концентрационной серии образцов были исследованы методом катодолюминесценции (КЛ) на той же установке САМЕВАХ, дополнительно оборудованной спектрометром оптического диапазона [10]. Спектры КЛ и кинетика затухания КЛ полос были получены при энергии электронного пучка $U = 20 \text{ keV}$, поглощенном токе $I = 15 \text{ nA}$ и диаметре пучка $d = 2 \mu\text{m}$. Спектры КЛ образцов были зарегистрированы при одинаковых условиях в диапазоне длин волн $\lambda = 400\text{--}750 \text{ nm}$, измерения кинетики затухания проводились в режиме отклонения электронного пучка также при одинаковых условиях для всех образцов. КЛ изображения образцов были получены при следующих условиях: энергия электронного пучка $U = 20 \text{ keV}$, поглощенный ток $I = 15 \text{ nA}$ и диаметр пучка $d = 100 \mu\text{m}$.

Результаты и обсуждение

Элементный состав образцов

Был определен средний элементный состав образцов методом РСМА, результаты представлены в табл. 1. Полученные значения содержания элементов соответствовали запланированному, отклонение от запланированного состава не превышает пределы ошибки метода измерения для всех образцов (10% для европия, 2% для остальных элементов в образцах [11]).

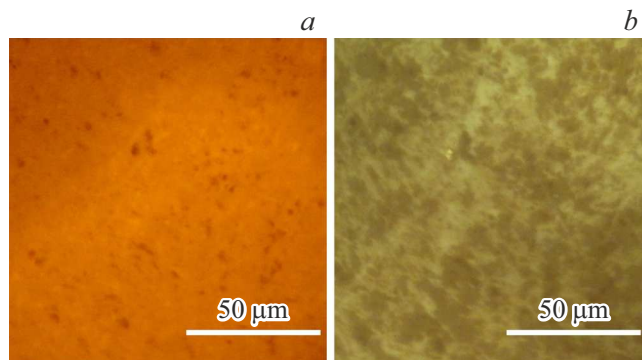


Рис. 1. (а) КЛ изображение образца; (б) изображение образца в оптическом микроскопе.

Таблица 2. Коэффициент асимметрии $\max I_{(ED)}/I_{(MD)}$ исследованных образцов

Образец	$\max I_{(ED)}/I_{(MD)}$	Среднее отклонение
0-Hf	1.33	0.08
0.41-Hf	1.4	0.02
0.62-Hf	1.41	0.02
0.82-Hf	1.46	0.04

КЛ изображения

Для всех образцов были получены изображения в оптическом микроскопе и КЛ изображения. На оптических изображениях всех образцов наблюдается контраст, связанный с топографией поверхности. Темные области на КЛ изображениях совпадают с контрастом на оптических изображениях, что говорит о том, что контраст КЛ изображений также связан с топографией поверхности образцов. Этот вывод подтверждается тем, что по данным РСМА образцы однородны.

В качестве примера на рис. 1, а представлено КЛ изображение образца 0-Hf, на рис. 1, б — изображение этой же области данного образца в оптическом микроскопе.

Спектры КЛ

Измеренные спектры КЛ показаны на рис. 2. Наблюдаемые полосы излучения интерпретированы на основании работы К. Vinnemans [5], благодаря которой было

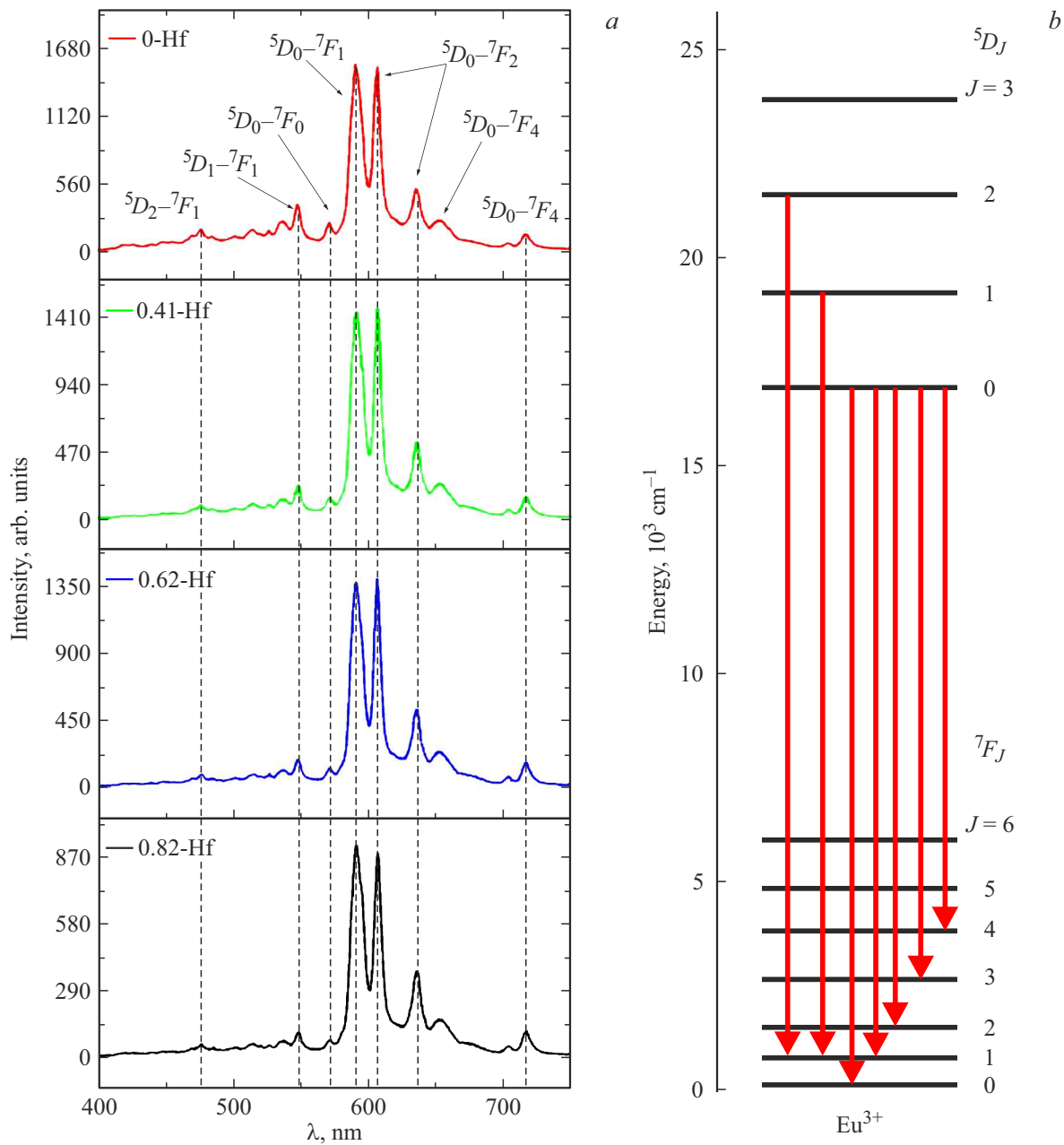


Рис. 2. (а) Спектры КЛ образцов; (б) схема энергетических переходов иона европия в $(\text{Zr}_{0.82-x}\text{Hf}_x\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$.

определено, что все полосы люминесценции связаны с переходами в ионе Eu^{3+} . В частности, в спектрах КЛ всех образцов наблюдались переходы с уровня 5D_1 на 7F_1 , с 5D_2 на 7F_1 и с уровня 5D_0 на ${}^7F_{0,1,2,3,4}$. Видно, что содержание гафния не влияет на положение и количество наблюдаемых полос. Анализ спектров люминесценции подтвердил, что керамика действительно стабилизировалась в кубической фазе. Об этом свидетельствует отсутствие расщепления полосы перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2 \text{Eu}^{3+}$ [8].

По методике, предложенной в работе [6], был рассчитан коэффициент асимметрии для всех образцов (табл. 2). В данной работе было показано, что коэффици-

ент асимметрии $\max I_{(ED)}/I_{(MD)}$ (отношение максимумов интенсивностей полос ${}^5D_0 - {}^7F_1$ и ${}^5D_0 - {}^7F_2$) очень чувствителен к изменению локальной симметрии иона Eu^{3+} .

Коэффициент асимметрии $\max I_{(ED)}/I_{(MD)}$ является отношением максимумов интенсивностей электродипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$, который сильно зависит от окружения иона-активатора, и магнитодипольного перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$, слабо зависящего от окружения. Сравнивая $\max I_{(ED)}/I_{(MD)}$ концентрационной серии образцов, можно судить об изменении локального окружения иона Eu^{3+} .

Результаты исследования показывают увеличение коэффициента асимметрии с увеличением содержания гаф-

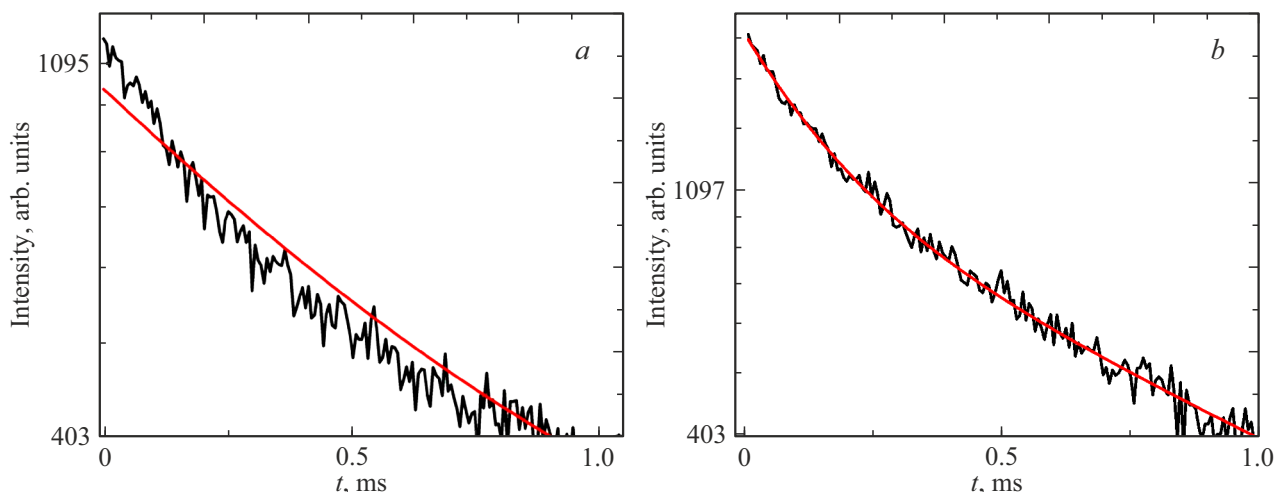


Рис. 3. Кинетика интенсивности КЛ образца 0.41-Hf (черная кривая) в полулогарифмическом масштабе, аппроксимированная моно- (a) и биэкспоненциальной функциями (красные кривые) (b).

Таблица 3. Параметры затухания люминесценции для перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$ Eu^{3+}

Образец 0-Hf				Образец 0.41-Hf			
Параметры номер области	1	2	3		1	2	3
A_1	0.59	0.54	0.46	A_1	0.49	0.14	0.56
τ_1 , ms	0.12	0.21	0.16	τ_1 , ms	0.16	0.09	0.23
A_2	0.41	0.46	0.54	A_2	0.51	0.86	0.44
τ_2 , ms	0.78	1.17	0.94	τ_2 , ms	0.89	0.75	1.24
τ_{aver} , ms	0.66	1.00	0.84	τ_{aver}	0.78	0.74	1.04
Образец 0.62-Hf				Образец 0.82-Hf			
	1	2	3		1	2	3
A_1	0.50	0.53	0.55	A_1	0.38	0.51	0.52
τ_1 , ms	0.19	0.24	0.22	τ_1 , ms	0.11	0.17	0.22
A_2	0.50	0.47	0.45	A_2	0.62	0.49	0.48
τ_2 , ms	1.09	1.25	1.22	τ_2 , ms	0.83	1.06	1.14
τ_{aver} , ms	0.96	1.07	1.04	τ_{aver}	0.78	0.93	0.98

ния. Это говорит о снижении симметрии окружения европия с увеличением содержания гафния.

Исследование кинетики затухания перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$ Eu^{3+}

В ходе работы также была исследована кинетика затухания интенсивности люминесценции перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$ ($\lambda = 590$ nm) европия для всех образцов. Методика измерения кинетики затухания описана в работах [11,12]. Для каждого образца были получены кинетические зависимости в различных областях образца. Пример зависимости интенсивности КЛ от времени представлен рис. 3, b в полулогарифмическом масштабе.

Как видно на рис. 3, b, данная зависимость не может быть аппроксимирована одной экспонентой, поэтому каждая полученная кинетика затухания для всех образцов была аппроксимирована суммой двух экспонент (1):

$$I = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right). \quad (1)$$

Присутствие короткого времени затухания может быть связано с влиянием границ зерен, из которых состоит керамика [4]. В случае описания кинетики затухания биэкспоненциальной функцией может быть рассчитано среднее время затухания люминесценции τ_{aver} , которое определяется выражением (2) [13]

$$\tau_{\text{aver}} = \frac{A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2}. \quad (2)$$

Результаты аппроксимации кинетики затухания для образцов в различных областях представлены в табл. 3 (A_1 , A_2 — вклады соответственно первой и второй экспонент). Ошибка измерения составляет 2% для τ_2 и 6% для τ_1 .

Из представленной таблицы видно, что в каждом образце для различных областей меняется как значение вклада экспонент (например, для 0-Hf A_1 меняется от 0.6 до 0.45), так и времена затухания. Особенно сильно (до 2 раз) меняется короткое время затухания. Также для всей концентрационной серии образцов значение τ_{aver} варьирует от 0.66 до 1.07 ms. Значение τ_{aver} не коррелирует с концентрацией гафния.

В работе [12] было продемонстрировано, что в кинетику затухания редкоземельного иона существенный вклад вносят межзеренные границы и интерфейсы. Вблизи межзеренных границ и интерфейсов присутствуют центры люминесценции с коротким временем затухания. Так как в исследуемой керамике размеры зерен сопоставимы с размером области генерации КЛ (порядка

единиц микрон), то в разных случайных областях может существенно меняться соотношение люминесцентных центров с длинным и коротким временами жизни, и, как следствие, меняется вклад экспонент и τ_{aver} .

Выводы

В работе была исследована серия керамических образцов с различным содержанием гафния следующего состава: $(Zr_{0.82-x}Hf_xY_{0.17}Eu_{0.01})O_{1.91}$ ($x = 0, 0.41, 0.62$ и 0.82).

Было показано, что КЛ изображение поверхности неоднородно. Это связано с особенностями топографии и пробоподготовкой образцов, а не с неоднородностью состава. Также при анализе спектров было показано, что керамические образцы представлены кубической фазой, увеличение содержания гафния приводит к снижению локальной симметрии европия. При исследовании кинетики затухания перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ в Eu^{3+} было обнаружено, что за счет наличия границ зерен керамики и образования центров с коротким временем затухания в случайных областях образцов сильно меняются времена затухания и вклад экспонент, описывающих кинетику КЛ европия. Содержание гафния явным образом не влияет на времена затухания КЛ европия и вклад экспонент, описывающих длинные и более короткие времена затухания.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Chand, R. Mehra, V. Chopra. *V. Lumin.*, **36** (8), 1808 (2021). DOI:10.1002/bio.3960
- [2] K. Yuan, X. Jin, Z. Yu, X. Gan, X. Wang, G. Zhang, L. Zhu, D. Xu, 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
- [3] J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro. *J. Solid State Chem.*, **54** (2), 179 (1984). DOI: 10.1016/0022-4596(84)90145-2
- [4] H. Yu, C. Liu, Zh. Zhang, Sh. Huang, Y. Yang, R. Mao, He Feng, J. Zhao. *Chem. Phys. Lett.*, 738 (2020). DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136916
- [5] K. Binnemans. *Coord. Chem. Rev.*, **295**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015
- [6] В.А. Кравец, К.Н. Орехова, М.А. Яговкина, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **125** (2), 180 (2018). DOI: 10.21883/OS.2023.05.55713.76-22
- [7] 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
- [8] 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
- [9] А.А. Шакирова, Г.А. Гусев, Е.В. Дементьева, А.А. Аверин, Т.Б. Попова, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **130**, 10 (2022). DOI: 10.21883/OS.2023.05.55713.76-22
- [10] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Instrum. Exp. Tech.*, **47** (4), 447 (2004). DOI: 10.1023/B:INET.0000038392.08043.d6
- [11] Г.А. Гусев, С.М. Маслбоева, М.А. Яговкина, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **130** (2), 294 (2022). DOI: 10.21883/OS.2023.05.55713.76-22
- [12] K. Orekhova, M. Zamoryanskaya. *J. Lumin.*, **251**, 119228 (2022).
- [13] I.E. Kolesnikov, D.S. Kolokolov, M.A. Kurochkin, M.A. Voznesenskiy, M.G. Osmolowsky, E. Lähderanta, O.M. Osmolovskaya. *J. Alloys Compd.*, **822**, 153640 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153640