

Люминесцентные свойства керамики ZrHfYEuO

© Е.В. Дементьева, А.А. Шакирова, П.А. Дементьев, К.Н. Орехова, М.В. Заморянская

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ivanova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023 г.

В окончательной редакции 24.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Исследованы люминесцентные свойства керамики $Zr_{0.38}Hf_{0.45}Y_{0.1}Eu_{0.07}O_{1.91}$, изготовленной методом соосаждения из общего раствора с последующим спеканием и дополнительным отжигом в атмосфере аргона. Показано, что керамика имеет кубическую кристаллическую структуру. Отжиг керамики в атмосфере аргона приводит к увеличению интенсивности люминесценции Eu^{3+} . На основании анализа спектров люминесценции иона европия сделан вывод, что после отжига ион Eu^{3+} занимает более симметричную позицию в решетке кристалла. Появление интенсивных широких полос в спектрах излучения позволяет сделать вывод, что в процессе отжига в атмосфере аргона происходит диффузия кислорода из образца, причем процесс диффузии кислорода активней в областях с малым размером зерен.

Ключевые слова: оксид циркония, оксид гафния, керамика, катодолюминесценция, точечные дефекты, люминесценция Eu^{3+} .

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56887.5619-23

Введение

Керамические материалы представляют большой практический интерес и имеют применение в различных областях науки и техники. Большое внимание в последнее время уделяется исследованиям керамики на основе оксидов циркония и гафния в кубической структурной модификации. Для получения стабильной кубической фазы керамика должна быть стабилизирована трехвалентными ионами, например ионами редкоземельных элементов (в первую очередь иттрия или подобных ему лантаноидов). Много работ посвящено изучению люминесцентных свойств Y-стабилизированной керамики на основе ZrO_2 (YSZ), солегированной оксидами ионов трехвалентных металлов: Dy_2O_3 [1], Er_2O_3 [2], Eu_2O_3 [3,4]. В настоящее время продолжают исследования термодинамических свойств этой керамики в связи с использованием YSZ в качестве термических барьерных покрытий [5,6] и других применений [7]. Также одним из возможных применений керамики на основе Y-стабилизированной ZrO_2 является разработка датчиков ионизированного излучения на основе явления термолюминесценции. В связи с этим ведется активная дискуссия об особенностях кристаллической структуры и электронной структуре ловушек носителей зарядов в этих материалах в зависимости от легирования или метода получения керамики [4]. Особый интерес для исследований представляют термолюминесцентные свойства керамики YSZ, солегированной различными трехвалентными металлами: Eu [8], Er [9] и др.

Исследования в этом направлении позволяют разработать радиационно-стойкие термолюминесцентные дозиметры, позволяющие измерять высокие дозы ионизирующего

излучения. Следует отметить также, что керамика на основе диоксидов циркония и гафния, активированных редкоземельными ионами и стабилизированными в кубической фазе, представляет отдельный интерес в связи с потенциальной возможностью формирования на ее основе прозрачной керамики.

Важной характеристикой материала для термолюминесцентной дозиметрии является наличие высокой концентрации ловушек с достаточно большой энергией активации, чтобы не происходило высвобождение носителей заряда при комнатной температуре. Широко исследуются ловушки в тонких пленках HfO_2 и $Hf_xZr_{x-1}O_2$ [10–13], однако таких исследований для объемных или керамических образцов практически не проводится. В ряде работ показано, что ловушками в данном материале являются вакансии кислорода [14–16]. Одним из способов формирования вакансий кислорода является высокотемпературный отжиг в бескислородной среде. Настоящая работа посвящена исследованию влияния высокотемпературного отжига в атмосфере аргона керамики $Zr_{0.41}Hf_{0.41}Y_{0.09}Eu_{0.09}O_{1.91}$ с кубической кристаллической структурой на ее люминесцентные свойства.

Синтез образцов и методы исследования

Был синтезирован образец керамики ZrHfYEuO с содержанием иттрия и европия около 9% at., так как такая концентрация трехвалентных элементов гарантированно стабилизирует оксиды циркония и гафния в кубической фазе [17]. Для синтеза исходной шихты

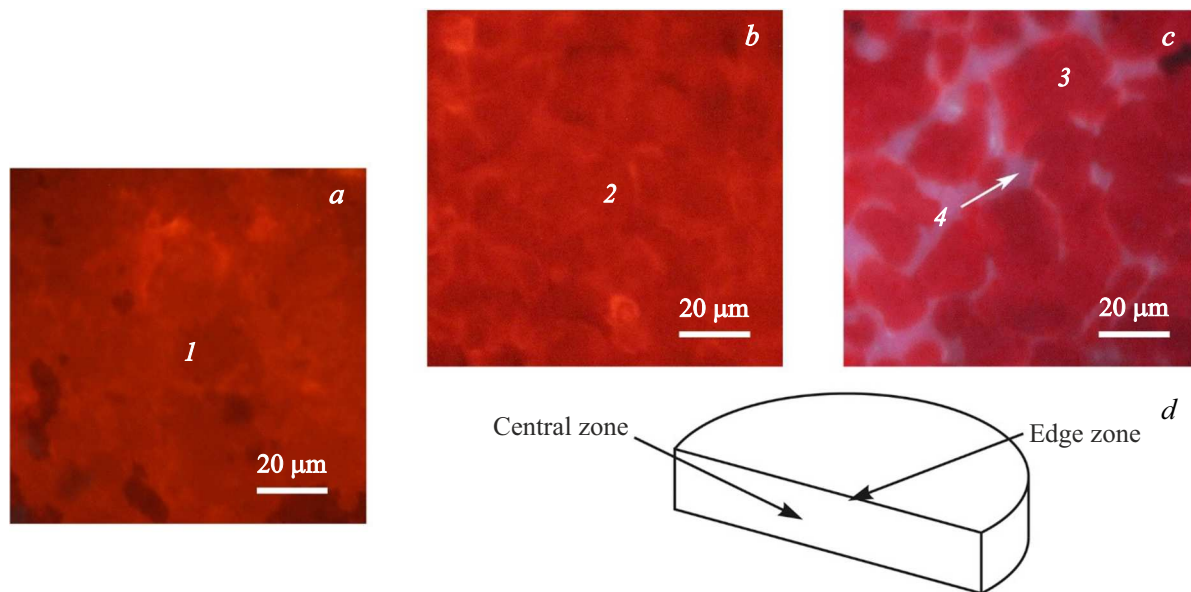


Рис. 1. КЛ-изображения (а) исходной керамики $ZrHfYEuO$, (б) керамики $ZrHfYEuO$ после отжига в атмосфере аргона в центральной области образца, (с) керамики $ZrHfYEuO$ после отжига в атмосфере аргона в краевой области образца, (д) условная схема с обозначением расположения центральной и краевой областей на плоскости спила таблеток. На изображениях цифрами указаны точки, в которых проводились последующие измерения КЛ-спектров и динамики затухания люминесценции.

был выбран метод соосаждения из общего раствора как наиболее перспективный, экономически целесообразный и приемлемый для промышленной реализации. Шихту измельчали и прессовали в таблетки диаметром 8 мм под давлением 10 МПа. Полученные таблетки спекали на воздухе при температуре $1500^{\circ}C$ в течение 3 ч. Затем один из образцов подвергся дополнительному отжигу в атмосфере аргона при температуре $1500^{\circ}C$ в течение 3 ч. Оба образца были распилены, зафиксированы в эпоксидной смоле и на поверхность была напылена углеродная пленка для обеспечения стока электронов.

Элементный состав исследуемых образцов был получен 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 $d = 2 \text{ }\mu\text{m}$. Для анализа была выбрана аналитическая линия $L\alpha$ для всех элементов. В качестве эталонов были выбраны металлический цирконий (для определения 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 образца и затем усреднялся.

Люминесцентные свойства образцов керамики исследованы методом катодолуминесценции (КЛ) на той же установке САМЕВАХ, дополнительно оборудованной спектрометром оптического диапазона. Спектры КЛ образцов были получены в диапазоне длин

волн $\lambda = 350\text{--}800 \text{ nm}$ при одинаковых условиях: энергия электронного пучка $U = 20 \text{ keV}$, поглощенный ток $I = 50 \text{ nA}$ и диаметре пучка $d = 5 \text{ }\mu\text{m}$. КЛ-изображения образцов были получены при следующих условиях: энергия электронного пучка $U = 20 \text{ keV}$, поглощенный ток $I = 100 \text{ nA}$ и диаметр пучка $d = 200 \text{ }\mu\text{m}$.

Рельеф поверхности исследовался при помощи атомно-силового микроскопа NTegra-Aura (NTMDT-SI, Москва, Россия) с использованием стандартных кремниевых зондов (жесткость $\sim 4 \text{ N/m}$, характерный радиус закругления острия зонда $\sim 10 \text{ nm}$). Измерения производились в полуконтактном режиме на воздухе.

Результаты исследований

Методом РСМА было показано, что средний элементный состав керамики — $Zr_{0.38}Hf_{0.45}Y_{0.1}Eu_{0.07}O_{1.91}$. Отклонение от запланированного состава не превышает пределы ошибки метода измерения (10% для европия; 2% для остальных элементов в образцах [18]).

Для исходного и отожженного образцов были получены изображения в оптическом микроскопе и КЛ-изображения (рис. 1). На оптических изображениях исходного образца (не приведены в статье) 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. Дополнительные РСМА-исследования, показали, что данный контраст не связан с флуктуациями состава в пределах точности метода.

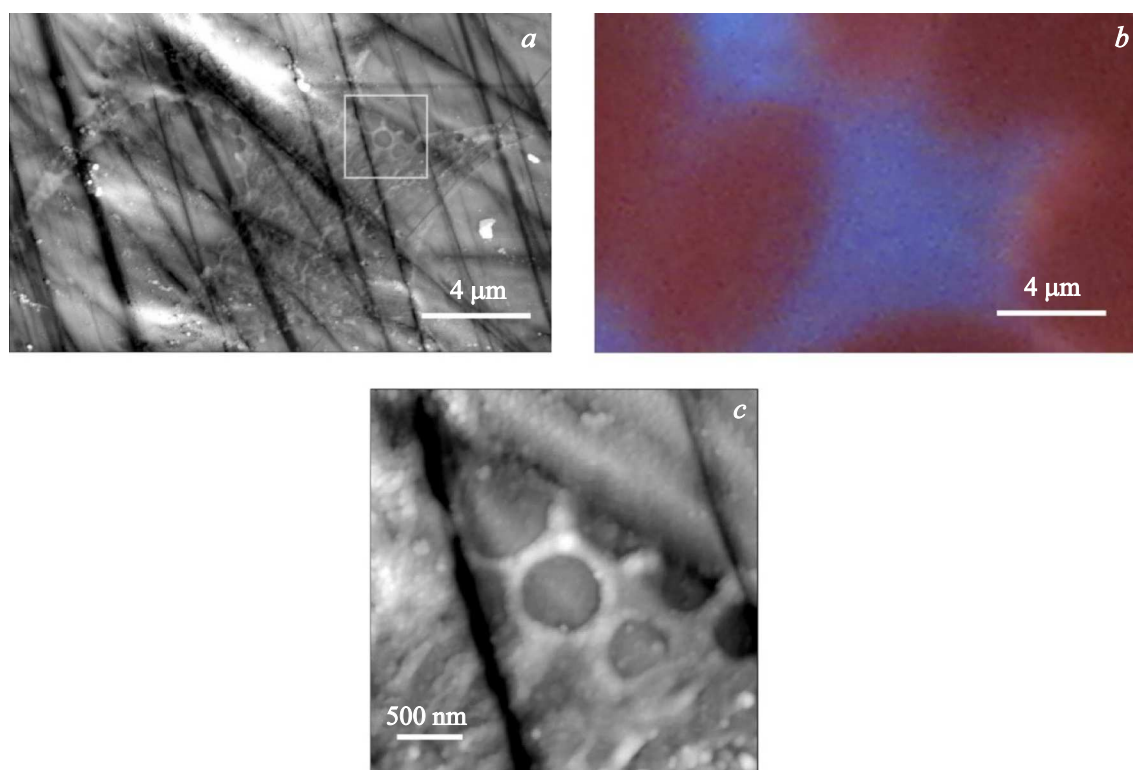


Рис. 2. (а) АСМ-изображение области $20 \times 12 \mu\text{m}$. Полный перепад высот составляет 115 нм; (b) вырезанная часть КЛ-изображения (рис. 1, c), соответствующая АСМ-изображению; (c) увеличенное АСМ-изображение области с микрорельефом (показана на рис. а квадратом). Полный перепад высот составляет 56 нм.

В керамике, отожжённой в атмосфере аргона, можно выделить две области: центральную и краевую. На рис. 1, b и рис. 1, c приведены соответствующие КЛ-изображения. Для более легкого понимания на рис. 1, d приведена условная схема расположения областей получения КЛ-изображений и спектров на поверхности спила таблеток. В краевых областях на КЛ-изображениях наблюдаются голубые области. Размер области отожжённого образца, в которой наблюдаются голубые включения, составляет приблизительно $500 \mu\text{m}$. С целью выяснения причин возникновения голубых включений было проведено АСМ-исследование рельефа поверхности образца. Полученные результаты приведены на рис. 2. На рис. 2, a приведено изображение участка поверхности размером $20 \times 12 \mu\text{m}$. Хорошо заметны глубокие следы от механической обработки поверхности. Кроме того, можно заметить, что на данном участке поверхности наблюдаются области двух типов — гладкие и обладающие микрорельефом. Одна из таких областей (отмечена квадратом) была изучена подробнее (рис. 2, c). Видно, что микрорельеф представляет собой набор зерен с хорошо различимыми границами с характерным размером порядка 500 нм. Также в правом верхнем углу данного изображения видна гладкая область, на которой таких особенностей, действительно, не наблюдается. По характерным особенностям исследованное место было идентифицировано на КЛ-изображении, приведенном на

рис. 1, c, и из него была вырезана область, точно совпадающая с АСМ-изображением. Можно легко заметить, что голубые включения с высокой точностью совпадают с областями с микрорельефом на АСМ-изображении. Таким образом можно утверждать, что синяя люминесценция наблюдается в областях с размером зерен порядка 500 нм.

В КЛ-спектре исходной керамики (рис. 3, a) наблюдаются полосы, связанные с переходами ${}^5D_1 - {}^7F_1$ и ${}^5D_0 - {}^7F_{0,1,2,3,4}$ Eu^{3+} . Соотношение полос основных переходов соответствует соотношению полос в кубическом оксиде циркония [19,20]. КЛ-спектры отожжённого образца (рис. 3, b, c) также содержат узкие полосы, связанные с люминесценцией Eu^{3+} , однако в некоторых областях образца соотношение полос основных переходов отличается от соотношения, наблюдаемого для кубической фазы. Согласно статье [19], данное соотношение пиков характерно для включений моноклинной фазы. Соответственно можно утверждать, что подавляющая часть керамики сохранилась в кубической фазе, но также появились включения моноклинной фазы. Интенсивность люминесценции отожжённой керамики примерно в 4 раза превышает интенсивность исходной. В КЛ-спектрах в областях с голубой люминесценцией (рис. 1, c и рис. 3, c) наблюдается широкая полоса в синем спектральном диапазоне, связанная с люминесценцией собственных дефектов. Данная полоса

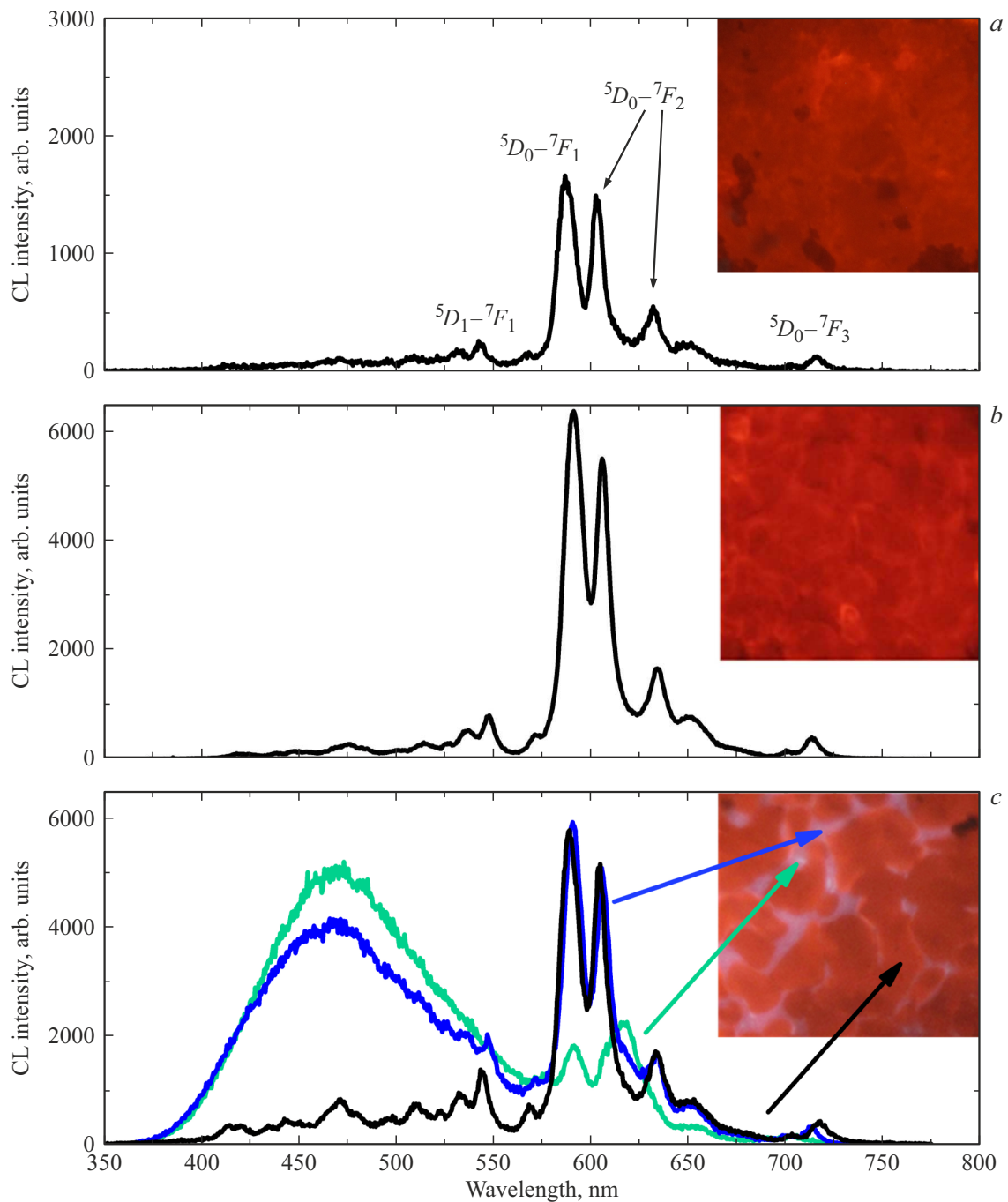


Рис. 3. КЛ-изображения и спектры (а) исходной керамики ZrHfYEuO (рис. 1, а); (б) керамики ZrHfYEuO после отжига в атмосфере аргона в центральной области (рис. 1, б); (с) керамики ZrHfYEuO после отжига в атмосфере аргона в краевой области (рис. 1, с).

имеет максимум интенсивности при 2.7 eV (470 nm) и полуширину 0.5 eV, и полоса ассоциирована с вакансиями кислорода в основной матрице [16,21]. Интересно, что в зернах с красной люминесценцией в краевой области (рис. 1, с, точка 3) наблюдается увеличение интенсивности высокоэнергетических переходов Eu^{3+} с уровней 5D_3 и 5D_1 , что может быть связано с увеличением собственных дефектов в данной области

и появлением широкой полосы в данном диапазоне. Как показано на рис. 2, интенсивная синяя люминесценция наблюдается в областях керамики с малым размером зерен. Соответственно можно утверждать, что в процессе отжига в аргоне происходит диффузия кислорода из образца, причем диффузия происходит активнее в областях с малым размером зерен.

Времена затухания люминесценции для перехода ${}^5D_0 - {}^7F_1$ Eu^{3+} и вклады экспонент с различным показателем τ , полученные в областях, указанных на рис. 1

Образец	После отжига			
	Исходный	2	3	4
№ точки	1	2	3	4
A_1	0.49 ± 0.02	0.44 ± 0.02	0.44 ± 0.02	0.44 ± 0.02
$\tau_1, \mu\text{s}$	625 ± 20	520 ± 20	615 ± 30	580 ± 20
A_2	0.51 ± 0.02	0.56 ± 0.02	0.56 ± 0.02	0.56 ± 0.02
$\tau_2, \mu\text{s}$	40 ± 2	64 ± 5	60 ± 5	65 ± 5

Переход ${}^5D_0 - {}^7F_1$ является магнитодипольным (МД) и слабо зависит от локального окружения ионов Eu^{3+} в отличие от электродипольного (ЭД) перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$. В окружении с симметрией инверсии интенсивность ЭД перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$ падает вследствие запрета по четности, и МД переход ${}^5D_0 - {}^7F_1$ становится самым интенсивным в спектре люминесценции [20]. Соотношение $I_{(\text{ЭД})}/I_{(\text{МД})}$ называется коэффициентом асимметрии, и чем он больше, чем ниже симметрия локальной позиции, которую занимает Eu^{3+} . Расчет коэффициента асимметрии проводился по методике, предложенной в работе [20] и апробированной в работе [23]. Показано, что в исходном образце коэффициент асимметрии равен 1.21 ± 0.01 , а в образце после отжига во всех исследуемых областях он равен 1.180 ± 0.005 .

Были измерены времена затухания полосы Eu^{3+} ${}^5D_0 - {}^7F_1$ в исходном и отожженном образцах и широкой полосы в синем диапазоне спектра (рис. 4). Динамики затухания перехода Eu^{3+} ${}^5D_0 - {}^7F_1$ хорошо аппроксимируются двумя экспонентами. Короткую составляющую затухания обычно ассоциируют с центрами, расположенными вблизи межзеренных границ [22,23]. Результаты аппроксимации представлены в таблице. Видно, что после отжига в аргоне незначительно увеличивается вклад короткого времени, а само короткое время удлиняется в полтора раза, причем времена в различных областях образца совпадают в пределах погрешности. Длинное время не меняется в пределах погрешностей измерения. Увеличение времени затухания и интенсивности люминесценции перехода Eu^{3+} ${}^5D_0 - {}^7F_1$ говорит об уменьшении количества дефектов, способствующих безызлучательной рекомбинации, в керамике после дополнительного отжига.

Каждая полученная кинетика затухания для всех образцов была аппроксимирована суммой двух экспонент:

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

Параметры A_1 и A_2 дают информацию о вкладе каждой экспоненты в кинетику затухания люминесценции, а показатели экспонент τ_1 и τ_2 характеризуют времена

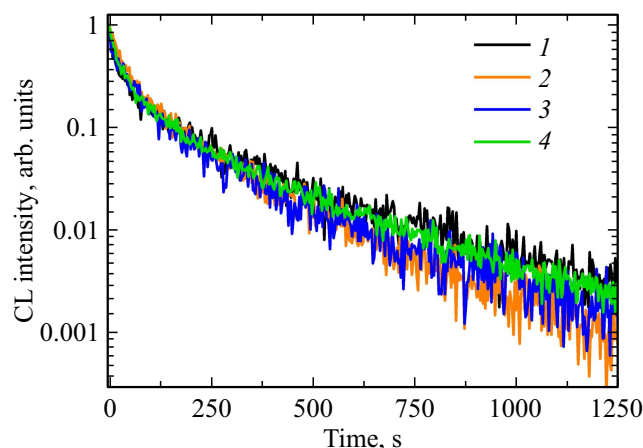


Рис. 4. Динамики затухания перехода Eu^{3+} ${}^5D_0 - {}^7F_1$ в полулогарифмическом масштабе, полученные в различных областях: исходный образец, точка 1, и отожженный образец, точки 2, 3 и 4, соответствующие точкам на рис. 1.

затухания люминесценции. Полученные значения параметров приведены в таблице.

Была также измерена кинетика затухания широкой полосы в синем диапазоне, связанной с люминесценцией собственных дефектов. Динамика ее затухания также аппроксимируется двумя экспонентами с временами $2.3 \pm 0.1 \mu\text{s}$ и $0.4 \pm 0.1 \mu\text{s}$. Можно предположить, что, так же как и для ионов европия, более короткое время затухания связано с центрами, расположенными вблизи границ.

Выводы

Из приведённых выше данных видно, что отжиг в атмосфере аргона приводит к ряду изменений в структуре и оптических свойствах керамики. Во-первых, уменьшается содержание дефектов, что выражается в увеличении времени жизни и увеличении интенсивности люминесценции Eu^{3+} . Во-вторых, после отжига наблюдается уменьшение коэффициента асимметрии, что говорит о том, что ион Eu^{3+} занимает более симметричную позицию. В-третьих, на КЛ-изображениях визуализируются области с синей люминесценцией. По КЛ-спектрам видно, что цвет областей связан с появлением широкой полосы с максимумом 2.7 eV. В литературе данная полоса связывается с дефектами дефицита кислорода. Можно утверждать, что в процессе отжига в атмосфере аргона происходит диффузия кислорода из образца, причем процесс диффузии кислорода активнее в областях с малым размером зерен.

Финансирование работы

Е.В. Дементьева, А.А. Шакирова, П.А. Дементьев, К.Н. Орехова благодарят за поддержку Рос-

сийский научный фонд (проект № 23-23-00465)
<https://rscf.ru/project/23-23-00465/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Hong, S. Xu, X. Wang, D. Wang, S. Li, B.A. Goodman, W. Deng. *J. Lumin.*, **231**, 117766 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117766
- [2] X. Wang, X. Tan, S. Xu, F. Liu, B.A. Goodman, W. Deng. *J. Lumin.*, **219**, 116896 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116896
- [3] S. Stepanov, O. Khasanov, E. Dvilis, V. Paygin, D. Valiev, M. Ferrari. *Ceram. Int.*, **47**, 6608 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.250
- [4] M. Eibl, S. Shaw, D. Prieur, A. Rossberg, M.C. Wilding, C. Hennig, K. Morris, J. Rothe, T. Stumpf, N. Huittinen. *J. Mater. Sci.*, **55**, 10095 (2020). DOI: 10.1007/s10853-020-04768-3
- [5] L.J. Espinoza-Pérez, E. López-Honorato, L.A. González. *Ceram. Int.*, **46** (10, Part A), 15621 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.109
- [6] K.-J. Hwang, M. Shin, M.-H. Lee, H. Lee, M.Y. Oh, T.H. Shin. *Ceram. Int.*, **45** (7, Part B), 9462 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.026
- [7] A. Loganathan, A.S. Gandhi. *J. Mater. Sci.*, **52**, 7199–7206 (2017). DOI: 10.1007/s10853-017-0956-2
- [8] L. Yang, D. Peng, X. Shan, F. Guo, Y. Liu, X. Zhao, P. Xiao. *Sens. Actuators B Chem.*, **254**, 578 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2017.07.092
- [9] H.S. Lokesh, M.L. Chithambo. *Radiat. Phys. Chem.*, **172**, 108767 (2020). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.108767
- [10] C. Zhao, C. Zhou Zhao, S. Taylor, P.R. Chalker. *Materials*, **7**, 5117 (2014). DOI: 10.3390/ma7075117
- [11] V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, D.R. Islamov. *Phys. Rep.*, **613**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.physrep.2015.11.002
- [12] E.J. Shin, S.W. Shin, S.H. Lee, T.I. Lee, M.J. Kim, H.J. Ahn, J.H. Kim, W.S. Hwang, J. Lee, B.J. Cho. *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 6.2.1 (2020). DOI: 10.1109/IEDM13553.2020.9371984
- [13] C. Jin, C.J. Su, Y.J. Lee, P.J. Sung, T. Hiramoto, M. Kobayashi. *IEEE Trans Electron Devices*, **68** (3), 1304 (2021). DOI: 10.1109/TED.2020.3048916
- [14] T.V. Perevalov, D.V. Gulyaev, V.S. Aliev, K.S. Zhuravlev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelissev. *J. Appl. Phys.*, **116**, 244109 (2014). DOI: 10.1063/1.4905105
- [15] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, V.Sh. Aliev, V.A. Nadolinny, A. Chin. *Materialia*, **15**, 100980 (2021). DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100980
- [16] E.V. Dementeva, P.A. Dementev, M.A. Yagovkina, M.V. Zamoryanskaya. *ACS Appl. Nano Mater.*, **6** (18), 16212 (2023). DOI: 10.1021/acsanm.3c02178
- [17] J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro. *J. Solid State Chem.*, **54** (2), 179 (1984). DOI: 10.1016/0022-4596(84)90145-2
- [18] Г.А. Гусев, С.М. Маслобоева, М.А. Яговкина, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **130** (2), 294 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.02.51998.2759-21 [G.A. Gusev, S.M. Masloboeva, M.A. Yagovkina, M.V. Zamoryanskaya. *Opt. Spectrosc.*, **130** (2), 265 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.02.53221.2759-21].
- [19] 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. Alloy. Compd., **808**, 151778 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151778
- [20] В.А. Кравец, К.Н. Орехова, М.А. Яговкина, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **125** (2), 180 (2018). DOI: 10.61011/OS.2023.10.56887.5619-23 [V.A. Kravets, K.N. Orekhova, M.A. Yagovkina, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. *Opt. Spectrosc.*, **125**, 188 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18080167].
- [21] Е.В. Дементьева, М.В. Заморянская, В.А. Гриценко. *Опт. и спектр.*, **130** (12), 1836 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.12.54088.4244-22 [E.V. Dementeva, M.V. Zamoryanskaya, V.A. Gritsenko. *Opt. Spectrosc.*, **130** (12), 1563 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.12.55242.4244-22].
- [22] А.А. Шакирова, Е.В. Дементьева, Т.Б. Попова, М.В. Заморянская. *Опт. и спектр.*, **131** (5), 10 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.05.55713.76-22
- [23] К. Орехова, М. Заморянская. *J. Lumin.*, **251**, 119228 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119228