

02

Влияние содержания иттрия на люминесцентные свойства кубической керамики $\text{HfO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Eu}_2\text{O}_3$

© Е.В. Дементьева, Г.А. Гусев, П.А. Дементьев, М.А. Яговкина, М.В. Заморянская

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

Поступила в редакцию 02.12.2024

В окончательной редакции 02.12.2024 г.

Принята к публикации 10.12.2024 г.

Исследованы люминесцентные свойства керамики $\text{HfO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Eu}_2\text{O}_3$ с различным содержанием иттрия, изготовленной методом соосаждения из общего раствора с последующим спеканием и дополнительным отжигом в атмосфере аргона. Показано, что керамика имеет кубическую кристаллическую структуру, средний размер зерен составляет около 2–4 мкм. Увеличение содержания иттрия приводит к увеличению параметра решетки, а также к увеличению количества низкосимметричных позиций Eu^{3+} .

Ключевые слова: YSH, Eu^{3+} , керамика, катодолюминесценция.

DOI: 10.61011/OS.2025.01.59875.7408-24

Введение

Керамические материалы представляют большой практический интерес и имеют применение в различных областях науки и техники. В последнее время большое внимание уделяется исследованиям керамики на основе кубических оксидов циркония и гафния, стабилизированных трехвалентными ионами, например, иттрием Y и/или лантаноидами. Ряд работ посвящен изучению люминесцентных свойств Y-стабилизированной керамики на основе ZrO_2 (YSZ), солегированной оксидами ионов трехвалентных металлов [1–4]. Так как оксид циркония, стабилизированный в кубической фазе, обладает уникальной химической, термической и радиационной стойкостью, то продолжают исследования этой керамики для применения в качестве термических барьерных покрытий [5–7]. Также одним из возможных применений керамики на основе Y-стабилизированного ZrO_2 является разработка датчиков ионизирующего излучения, действие которых основано на явлении термолюминесценции. Особый интерес для исследований представляют термолюминесцентные свойства керамики YSZ, активированной редкоземельными ионами Eu [8] и Er [9].

Гафний является химическим аналогом циркония, однако оксид гафния, стабилизированный в кубической фазе, гораздо менее изучен. Для активации керамики будет использован европий, поскольку Eu^{3+} обладает яркой люминесценцией в красной области спектра, а его спектры чувствительны к локальной симметрии [10].

Цель настоящей работы — провести синтез керамики $\text{HfO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Eu}_2\text{O}_3$ с различным содержанием иттрия и определить его влияние на кристаллическую структуру и люминесцентные свойства.

Синтез образцов и методы исследования

Методом соосаждения были получены 4 шихты $\text{HfO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Eu}_2\text{O}_3$ с различным содержанием иттрия. Синтез керамики проводился в течение 3 h при температуре 1500°C. Образцы были распилены, зафиксированы в эпоксидной смоле, и на их поверхность была напылена углеродная пленка для обеспечения стока электронов для исследований методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и катодолюминесценции (КЛ). В дальнейшем отдельные образцы сокращенно называются в формате xY , где x — запланированное содержание иттрия в составе (form. units).

Элементный состав исследуемых образцов был получен методом РСМА. Исследование состава проводилось на электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX, оснащенный четырьмя рентгеновскими спектрометрами, при следующих параметрах электронного пучка: энергия электронов $U = 20 \text{ keV}$, поглощенный ток $I = 15 \text{ nA}$, диаметр пучка $d = 2 \text{ }\mu\text{m}$. Для анализа была выбрана аналитическая линия La для всех элементов. В качестве эталонов были выбраны металлический гафний (для Hf), соединения $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (для определения Y) и EuPO_4 (для определения Eu). Содержание кислорода было рассчитано по стехиометрии. Элементный состав измерялся в нескольких (не менее пяти) случайно выбранных областях образца.

Все образцы были исследованы методом рентгенодифракционного фазового анализа (РДФА). В качестве внутреннего стандарта для определения структурных параметров использовался порошок NaCl. Измерения проводились на дифрактометре D2 (Bruker, Германия) ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 30 kV, 10 mA), оснащенный камерой PSD с детектором LENXEYE.

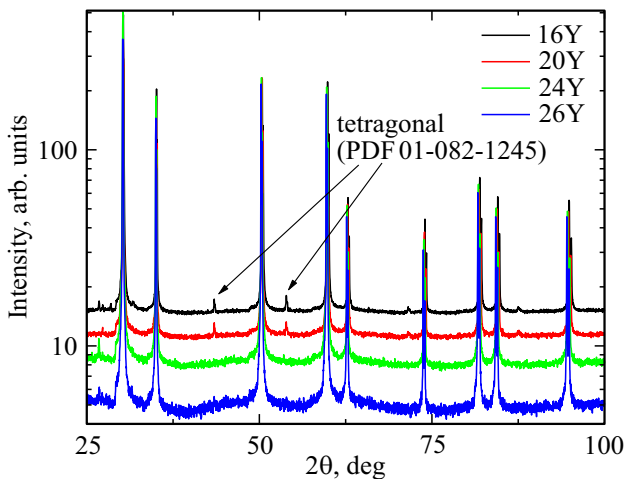


Рис. 1. Кривые качания, полученные для керамики $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$.

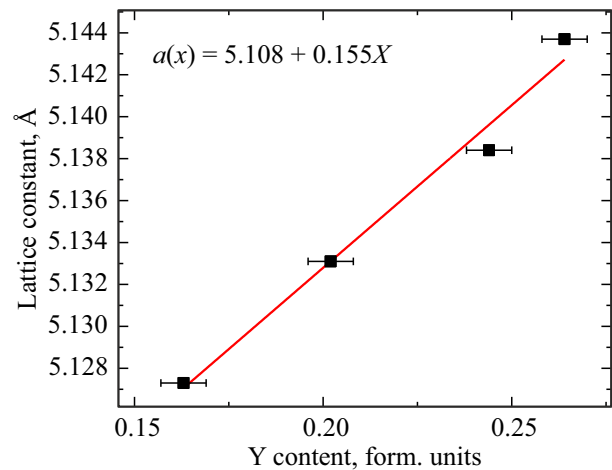


Рис. 2. Зависимость постоянной решетки от содержания иттрия в кубической фазе керамики $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. Элементный состав образцов, измеренный методом РСМА

Название образца	Содержание элемента, form. units		
	Hf	Y	Eu
16Y	0.82 ± 0.01	0.163 ± 0.006	0.016 ± 0.001
20Y	0.786 ± 0.005	0.200 ± 0.006	0.014 ± 0.001
24Y	0.74 ± 0.01	0.244 ± 0.006	0.016 ± 0.001
26Y	0.72 ± 0.02	0.264 ± 0.006	0.016 ± 0.001

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

Люминесцентные свойства образцов керамики исследованы методом КЛ на той же установке СМЕВАХ, дополнительно оборудованной спектрометром оптического диапазона. Спектры КЛ были получены в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}800$ nm при одинаковых условиях: энергия электронного пучка $U = 20$ keV, поглощенный ток $I = 20$ nA и диаметр пучка $d = 5$ μm . КЛ изображения образцов были получены при следующих условиях: энергия электронного пучка $U = 20$ keV, поглощенный ток $I = 100$ nA и диаметр пучка $d = 200$ μm . Времена затухания были получены для наиболее интенсивного перехода ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$. Временные измерения проводились при диаметре электронного пучка 40 μm , поскольку измерения с меньшим диаметром приводили к большему разбросу определяемых параметров [11].

Результаты исследований

Был получен средний элементный состав образцов методом РСМА (табл. 1). Полученные значения содержания элементов соответствовали запланированным, отклонение не превышало пределы ошибки метода измерения для всех образцов (10% для европия, 2% для остальных элементов в образцах). Для всех образцов серии была исследована однородность состава, показано, что иттрий распределяется однородно в выбранном диапазоне концентраций.

На рис. 1 приведены кривые качания, полученные для всех образцов. Показано, что во всех образцах доминирующей фазой является кубическая (PDF 01-077-2286). В образцах 16Y и 20Y наблюдается примесь тетрагональной фазы (PDF 01-082-1245).

Была определена постоянная решетки для кубической фазы для всех образцов и построена её зависимость от содержания иттрия (рис. 2). Постоянная решетки линейно увеличивается с увеличением содержания иттрия: $a(x) = 5.108 + 0.155x$. Отклонение от линейной зависимости может быть связано с неоднородностью распределения иттрия в образце, величина которой лежит в пределах ошибки измерений метода РСМА. Монотонное увеличение постоянной решетки указывает на успешное формирование твердого раствора.

Исследование топографии методом АСМ показало, что поверхность керамики преимущественно состоит из спеченных зерен с результирующим характерным размером около 10 μm (рис. 3, a). Наличие на поверхности выемок позволяет оценить исходный размер зерен — 2–4 μm . Более подробное изучение поверхности показало, что в своей основе зерна керамики имеют частицы с характерным размером 50–100 nm (рис. 3, b).

На рис. 4 представлены полученные КЛ изображения. Видно, что все образцы обладают однородной красной люминесценцией, неоднородности люминесценции свя-

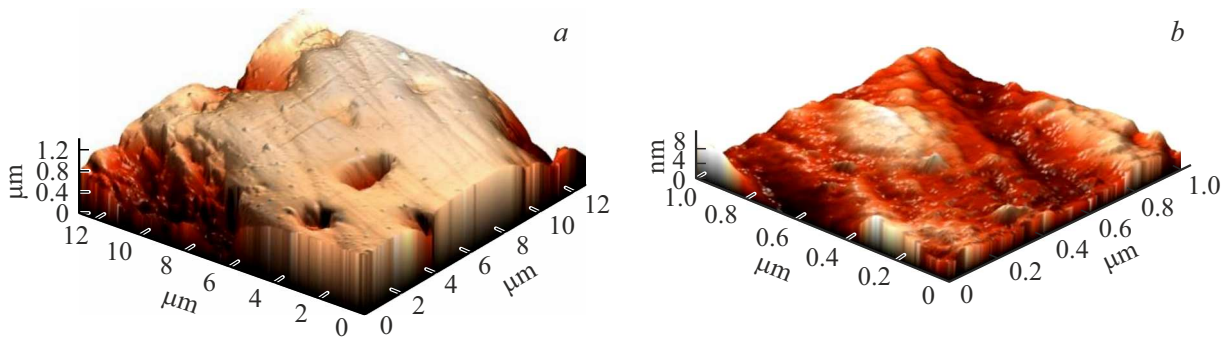


Рис. 3. АСМ изображения поверхности керамики 20Y: (a) поле сканирования $13 \times 13 \mu\text{m}$, (b) поле сканирования $1 \times 1 \mu\text{m}$.

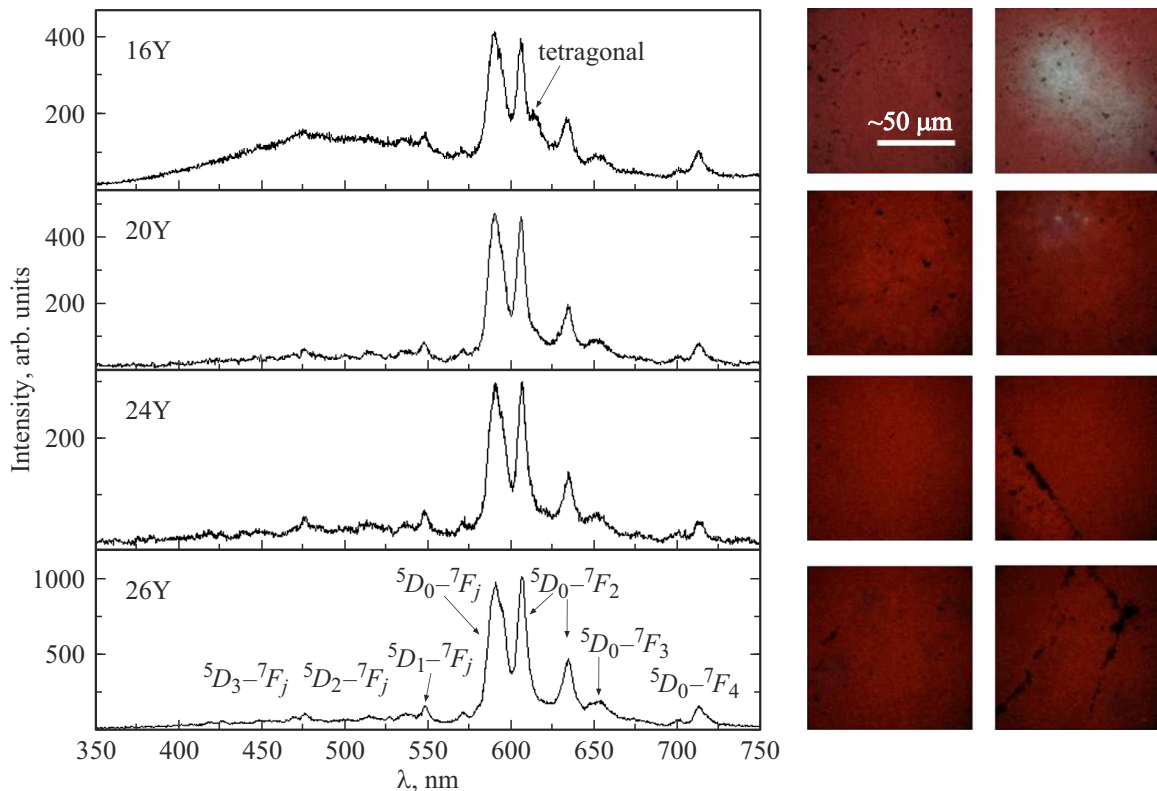


Рис. 4. Спектры и КЛ изображения керамики с различным содержанием иттрия.

заны только с рельефом поверхности, кроме образца 16Y, в котором наблюдаются области с белой люминесценцией размером от 40 до $200 \mu\text{m}$. В спектрах КЛ всех образцов присутствуют полосы излучения, связанные с переходами в ионах Eu^{3+} , в том числе с высокоэнергетическими переходами (${}^5D_0-{}^7F_j$, ${}^5D_1-{}^7F_j$ и ${}^5D_2-{}^7F_j$). Соотношения интенсивностей полос и их положение характерны для оксида гафния с кубической кристаллической структурой [12,13]. В КЛ спектре образца 16Y наблюдается дополнительная полоса с максимумом излучения 615 nm. Данная полоса связана с расщеплением уровней перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$, возникающим в более низкосимметричных фазах оксида гафния, например в тетрагональной [13].

Была подробно исследована природа контраста на КЛ изображении для образца 16Y (рис. 5). В спектре КЛ, полученном в области (I) образца 16Y, наблюдается интенсивная широкая полоса люминесценции в видимой области спектра с максимумом излучения 2.4 eV (рис. 5). Согласно литературным данным [14,15], эта полоса представляет собой сумму двух полос с максимумами излучения 2.2 eV (YB) и 2.7 eV (BB). На основании экспериментальных данных по люминесценции этих материалов, электрофизических исследований, фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования было установлено, что за полосу с максимумом люминесценции 2.7 eV в HfO_2 , ZrO_2 , HfZrO ответственны одиночные вакансии кислорода [14,16]. В работе [15]

Таблица 2. Коэффициенты асимметрии и времена затухания перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$

Параметры функции (1)	16Y(1)	16Y(2)	20Y	24Y	26Y
$\max I_{(ED)}/I_{(MD)}$	0.95	0.96	0.98	1.01	1.04
A_1	0.48 ± 0.04	0.47 ± 0.06	0.48 ± 0.06	0.50 ± 0.03	0.49 ± 0.03
t_1, ms	0.19 ± 0.03	0.07 ± 0.02	0.28 ± 0.06	0.28 ± 0.04	0.27 ± 0.03
A_2	0.52 ± 0.05	0.53 ± 0.01	0.52 ± 0.06	0.50 ± 0.06	0.51 ± 0.03
t_2, ms	1.18 ± 0.06	1.02 ± 0.07	1.36 ± 0.06	1.34 ± 0.07	1.28 ± 0.04

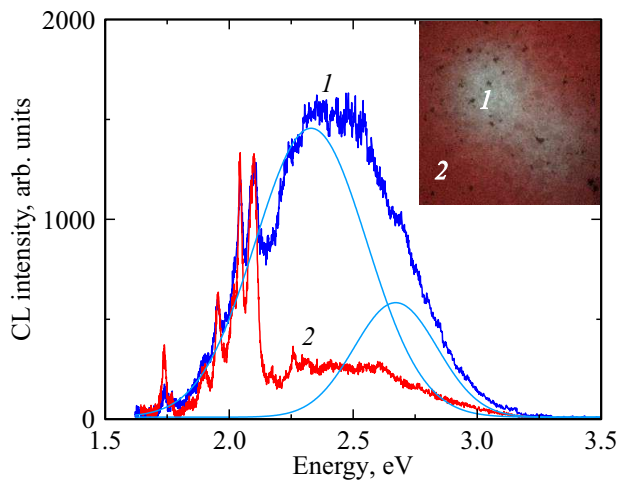


Рис. 5. КЛ изображение (на вставке) и спектры образца 16Y, полученные в различных областях: 1 — область с белой люминесценцией, 2 — область с красной люминесценцией.

было сделано предположение, что полоса с максимумом излучения 2.2 eV связана с образованием поливакансий кислорода, предположительно дивакансий.

Переход ${}^5D_0-{}^7F_1$ является магнитодипольным (MD), и его интенсивность слабо зависит от локального окружения ионов Eu^{3+} в отличие от электродипольного (ED) перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$. В кристаллических структурах, обладающих центром инверсии, интенсивность ED-перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ падает вследствие запрета по четности, и MD-переход в спектре люминесценции ${}^5D_0-{}^7F_1$ становится самым интенсивным [12]. Соотношение $I_{(ED)}/I_{(MD)}$ называется коэффициентом асимметрии, и чем он больше, тем ниже симметрия локальной позиции, которую занимает Eu^{3+} . Был рассчитан коэффициент асимметрии для всех образцов по методике, предложенной в работе [12] (табл. 2). Видно, что коэффициент асимметрии $\max I_{(ED)}/I_{(MD)}$ (отношение максимумов интенсивности полос ${}^5D_0-{}^7F_2$ и ${}^5D_0-{}^7F_1$) очень чувствителен к содержанию иттрия.

При стабилизации оксида циркония редкоземельными элементами происходит гетеровалентное замещение трехвалентным редкоземельным ионом иона Zr^{4+}

с образованием кислородной вакансии V_o . При этом различное расположение вакансий относительно редкоземельных элементов в ближних координационных сферах обуславливает разнообразие его окружения и изменение его локальной симметрии. Согласно исследованиям [17,18], в оксиде циркония, стабилизированном иттрием в кубической фазе и активированном Eu^{3+} , ион Eu^{3+} может находиться в нескольких неэквивалентных позициях. Наиболее симметричная позиция с симметрией D_{2d} образована окружением из 8 атомов кислорода (CN8). С ростом концентрации оксидного стабилизатора увеличивается концентрация кислородных вакансий, что приводит к образованию различных типов локального окружения Eu^{3+} . При появлении вакансии во второй координационной сфере локальная симметрия центра понижается до C_1 . При появлении вакансии в первой координационной сфере Eu^{3+} локальное положение соответствует C_{2v} или ниже. При высоких концентрациях стабилизирующего оксида в первой координационной сфере Eu^{3+} могут наблюдаться сразу 2 вакансии, в этом случае его локальное положение будет соответствовать C_2 [17,18].

В работе [17] было показано, что при увеличении содержания иттрия увеличивается количество центров с более низкой симметрией, и соответственно увеличивается интенсивность полосы электродипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$. Так как гафний является химическим аналогом циркония и его ионный радиус отличается несущественно, следует ожидать аналогичного поведения Eu^{3+} . Таким образом, увеличение коэффициента асимметрии при увеличении содержания иттрия можно объяснить увеличением количества менее симметричных позиций Eu^{3+} .

Времена затухания были получены для наиболее интенсивного перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ (табл. 2). Показано, что кинетические кривые хорошо аппроксимируются суммой двух экспонент, что характерно для керамики:

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

Короткую составляющую кинетики затухания мы связываем с центрами, расположенными близко к границам зерен [12,19]. Времена перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ в образце 16Y

с наименьшим содержанием иттрия заметно короче, чем в остальных образцах, что говорит о большем содержании точечных дефектов в данном образце. Видно, что времена затухания и их вклады не зависят от содержания иттрия при его концентрациях более 0.2 form. units.

Выводы

Была синтезирована керамика $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с содержанием иттрия от 0.16 до 0.26 form. units. Измерения методами РСМА и РФА показали, что в выбранном диапазоне концентраций формируется твердый раствор с однородным составом. Показано, что при выбранных режимах синтеза увеличение содержания иттрия приводит к исчезновению минорных фаз при содержании иттрия более 0.2 form. units.

В образце с содержанием иттрия 0.16 form. units образовались области с повышенным содержанием вакансий кислорода. Увеличение содержания иттрия приводит к увеличению количества низкосимметричных позиций Eu^{3+} .

Финансирование работы

Е.В. Дементьева, Г.А. Гусев и П.А. Дементьев благодарят за поддержку Российский научный фонд (проект № 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 (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] В.А. Кравец, К.Н. Орехова, М.А. Яговкина, Е.В. Иванова, М.В. Загорянская. *Опт. и спектр.*, **125** (2), 180 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.08.46356.54-18 [V.A. Kravets, K.N. Orekhova, M.A. Yagovkina, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. *Opt. Spectrosc.*, **125** (2018) 188. DOI: 10.1134/S0030400X18080167].
- [11] А.А. Шакирова, Е.В. Дементьева, Т.Б. Попова, М.В. Загорянская. *Опт. и спектр.*, **131** (5), 10 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.05.55713.76-22 [A.A. Shakirova, E.V. Dementeva, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya. *Opt. Spectrosc.*, **131** (3), 172 (2023). DOI: 10.61011/EOS.2023.05.56509.76-22].
- [12] Е.В. Дементьева, А.А. Шакирова, К.Н. Орехова, Т.Б. Попова, М.А. Яговкина, А.И. Лихачев, П.А. Дементев, И.Д. Венецьев, А.Ф. Зятсепин, Д.С. Коселев, В.В. Уточникова, В.Е. Бураков, М.В. Загорянская. *J. Alloys Compd.*, **1007**, 176452 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.176452
- [13] Е.В. Иванова, В.А. Кравец, К.Н. Орехова, Г.А. Гусев, Т.Б. Попова, М.А. Яговкина, О.Г. Богданова, В.Е. Бураков, М.В. Загорянская. *J. Alloys Compd.*, **808**, 151778 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151778
- [14] Д.Р. Исламов, В.А. Гриценко, В.Н. Кручинин, Е.В. Иванова, М.В. Загорянская, М.С. Лебедев. *ФТТ*, **60** (10), 2006 (2018). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59875.7408-24 [D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, V.N. Kruchinin et al. *Phys. Solid State*, **60**, 2050 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418100098].
- [15] Е.В. Дементьева, М.В. Загорянская, В.А. Гриценко. *Опт. и спектр.*, **130** (12), 1836 (2022). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59875.7408-24 [E.V. Dementeva, M.V. Zamoryanskaya, V.A. Gritsenko. *Opt. Spectrosc.*, **130** (12), 1563 (2022). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59875.7408-24].
- [16] M.H. Park, C.-C. Chung, T. Schenk, C. Richter, M. Hoffmann, S. Wirth, J.L. Jones, T. Mikolajick, U. Schroeder. *Adv. Electron. Mater.*, **4**, 1700489 (2018). DOI: 10.1002/aclm.201800091
- [17] М.А. Борик, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин. *Опт. и спектр.*, **122** (4) 599 (2017). [M.A. Borik, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N. Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin, *Opt. Spectrosc.*, **122**, 580 (2017). DOI: 10.1134/S0030400X17040087].
- [18] J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro, J. Solid State Chem., **54**, 179 (1984). DOI: 10.1016/0022-4596(84)90145-2
- [19] Е.В. Дементьева, А.А. Шакирова, П.А. Дементьев, К.Н. Орехова, М.В. Загорянская. *Опт. и спектр.*, **131** (10) 1359 (2023). DOI: 10.61011/OS.2025.01.59875.7408-24