02

Влияние содержания иттрия на люминесцентные свойства и локализацию заряда в керамике $(0.23ZrO_2-0.77HfO_2)-Y_2O_3-Eu_2O_3$

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

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

e-mail: dementeva@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 29.10.2025 г.
В окончательной редакции 29.10.2025 г.
Принята к публикации 05.12.2025 г.

Основной целью исследования было определение влияния концентрации иттрия на локализацию зарядов в керамике $(0.23ZrO_2-0.77HfO_2)-Y_2O_3-Eu_2O_3$. В работе была синтезирована керамика $(0.23ZrO_2-0.77HfO_2)-Y_2O_3-Eu_2O_3$ с различным содержанием иттрия методом соосаждения и исследован ее состав и люминесцентные свойства. Все образцы были стабилизированы в кубической фазе и обладали красной люминесценцией с характерными полосами излучения ионов Eu^{3+}. Показано, что увеличение содержания иттрия приводит к увеличению содержания электронных ловушек, связанных с вакансиями кислорода. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых термолюминесцентных детекторов.

Ключевые слова: диоксид гафния, диоксид циркония, оксид иттрия, европий, катодолюминесценция, керамика, термолюминесцентные детекторы, кислородные вакансии, электронные ловушки.

DOI: 10.21883/0000000000

Введение

В связи с возрастанием необходимости утилизации ядерных отходов, а также исследований последствий экологических катастроф необходима разработка радиометрических приборов с различным порогом чувствительности. Для этих приложений широко используются термолюминесцентные дозиметры. Одной из важных задач является разработка радиационно-стойких термолюминесцентных дозиметров (ТЛД), способных измерять высокие дозы ионизирующего излучения. Одним из перспективных материалов для ТЛД является стабилизированный оксид циркония (YSZ) [1,2], однако его прозрачность для нейтронов ограничивает область применения. В отличие от него гафний, имеющий пять стабильных изотопов (^{176}Hf, ^{177}Hf, ^{178}Hf, ^{179}Hf, ^{180}Hf), поглощает нейтроны с высокой эффективностью. В связи с этим замена циркония на гафний в кубической керамике может оказаться весьма перспективной при разработке дозиметров, регистрирующих высокоэнергетические потоки ионизирующего излучения. Несмотря на то, что гафний очень близок по своим химическим свойствам к цирконию, технологические условия получения и свойства материалов на основе гафния могут заметно отличаться от материалов на основе циркония.

Материалы на основе диоксида гафния демонстрируют высокую механическую, химическую и радиационную стабильность. При атмосферном давлении чистый HfO_2 существует в трёх кристаллических модификациях: моноклинной (M, стабильной до 1923 K) [3], тетрагональной (T, 1923–2530 K) и кубической (C, выше 2530 K) [4]. Температуры стабилизации различных кристаллических модификаций оксида гафния заметно превышают температуры стабилизации для оксида циркония. Стабилизация кубической фазы при комнатной температуре достигается введением 8–20 mol.% трёхвалентных катионов (Y^{3+}, Sc^{3+} и др.), что приводит к образованию твёрдых растворов со структурой типа флюорита.

Диоксид гафния и керамика на основе кубического стабилизированного оксида гафния были исследованы с точки зрения термической стабильности [2,5–7], сцинтилляционных [8] и термолюминесцентных свойств [9] в зависимости от легирующих элементов или условий синтеза. Ловушки в тонких плёнках HfO_2 и $Hf_xZr_{x-1}O_2$ широко изучены [10–13], однако эти исследования не охватывали массивные керамические образцы. Влияние соотношения цирконий/гафний на основные свойства керамики были исследованы в работах [14,15]. Также было показано, что замена циркония гафнием приводит к появлению глубоких ловушечных уровней, что говорит о возможности использования таких материалов для термолюминесцентной дозиметрии [16].

Для исследования тонких структурных изменений широкозонных материалов и локальной симметрии ионов, входящих в их состав, может быть использован люминесцентный ион, изоморфно замещающий один из элементов материала. Наиболее известным ионом, используемым для таких исследований, является трехвалентный ион европия. Он обладает яркой люминесценцией в красной области спектра, а его спектры чувствительны к локальному окружению иона [17–19].

Цель настоящей работы — синтез керамик $(0.23ZrO_2-0.77HfO_2)-Y_2O_3$-$Eu_2O_3$ с различным содержанием иттрия и исследование влияния содержания иттрия на люминесцентные свойства керамики и локализацию заряда.

Синтез образцов и методы исследования

Методом соосаждения получены 4 шихты $(0.23ZrO_2-0.77HfO_2)-Y_2O_3-Eu_2O_3$ с различным содержанием иттрия. Из полученной серии шихт произведен синтез керамики в течение 3 h при температуре 1500°C. В дальнейшем отдельные образцы будут сокращенно называться в формате xEu-yYSZH, где x и y — мольное содержание Eu_2O_3 и содержание Y_2O_3, округленные до целых процентов.

Для исследований методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и катодолюминесценции (КЛ) образцы были распилены, зафиксированы в эпоксидной смоле и на их поверхность была напылена углеродная пленка для обеспечения стока электронов. Элементный состав исследуемых образцов был получен методом РСМА. Исследование состава проводилось на электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX, оснащенном четырьмя рентгеновскими спектрометрами, при следующих параметрах электронного пучка: энергия электронов $U = 20$ keV, поглощенный ток $I = 15$ nA, диаметр пучка $d = 2\,\mu$m. Для анализа была выбрана аналитическая линия L_α для всех элементов. В качестве эталонов были выбраны металлический гафний (для Hf), соединения $Y_3Al_5O_{12}$ (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 образцов.

Люминесцентные свойства образцов керамики исследованы методом катодолюминесценции (КЛ) на той же установке CAMEBAX, дополнительно оборудованной спектрометром оптического диапазона. Спектры КЛ были получены в диапазоне длин волн $\lambda = 350-800$ nm при одинаковых условиях: энергия электронного пучка $U = 20$ keV, поглощенный ток $I = 20$ nA и диаметр пучка $d = 5\,\mu$m. КЛ-изображения образцов были получены при следующих условиях: энергия электронного пучка $U = 20$ keV, поглощенный ток $I = 100$ nA и диаметр пучка $d = 200\,\mu$m. Временные измерения проводились при диаметре электронного пучка $40\,\mu$m, поскольку измерения с меньшим диаметром приводили к большему разбросу определяемых параметров [20].

Для исследования ловушечных состояний традиционно используется метод термолюминесценции [16]. Также для определения типа ловушек и их содержания может быть использован метод, основанный на измерении динамики поглощенного тока и интенсивности КЛ в растровом электронном микроскопе [13].

Зависимости интенсивности КЛ на длине волны 500 nm и поглощенного тока от времени облучения при стационарном облучении электронным пучком получены при следующих параметрах электронного пучка: $U = 20$ keV, поглощенный ток $I = 50$ nA и диаметр пучка $d = 50\,\mu$m.

При облучении образца электронным пучком происходит генерация неравновесных носителей заряда. Если в образце есть ловушки, то с момента начала облучения образца электронным пучком они захватывают носители заряда (электроны или дырки). В общем виде зависимости поглощенного тока от времени облучения электронным пучком для образца, содержащего по одному типу ловушек электронов и дырок, может быть описано следующим образом:

$$J = J_0 - A_e \exp(-t/\tau_e) + A_h \exp(-t/\tau_h),$$

где экспонента $A_e \exp(t/\tau_e)$ описывает вклад электронных ловушек, а экспонента $A_h(-t/]\tau_h)$ — вклад дырочных ловушек. Коэффициенты $1/\tau_e$ и $1/\tau_h$ — вероятность захвата электронов и дырок ловушками соответственно. Количество ловушек определяется как $A_e\tau_e$. Следует заметить, что ловушек для носителей обоих знаков может быть несколько типов, и соответственно экспериментальные зависимости могут быть существенно сложнее. Таким образом, измерение динамики поглощенного тока при непрерывном облучении электронным пучком позволяет исследовать захват носителей заряда ловушками.

Для исследования структурных изменений широкозонных материалов и локальной симметрии ионов, входящих в их состав, может быть использован люминесцентный ион, изоморфно замещающий один из элементов материала. Наиболее известным ионом, используемым для таких исследований, является трехвалентный ион европия. Он обладает яркой люминесценцией в красной области спектра, а его спектры чувствительны к локальному окружению иона [16–18,20]. Переход $^5D_0^7_F_1$ Eu^{3+} является магнитодипольным (MD), и его интенсивность слабо зависит от локального окружения ионов Eu^{3+} в отличие от электродипольного (ED) перехода $^5D_0^7_F_2$. В кристаллических структурах, обладающих центром инверсии, интенсивность ED перехода $^5D_0^7_F_2$ падает вследствие запрета по четности, и MD переход в спектре люминесценции $^5D_0^7_F_1$ становится самым интенсивным [20]. Отношение $I_{(ED)}/I_{(MD)}$ называется коэффициентом асимметрии, и чем он больше, тем ниже симметрия локальной позиции, которую занимает Eu^{3+}. Такие исследования можно проводить и на основе метода локальной КЛ. Это позволяет совмещать исследования локальной симметрии и ловушечных состояний, используя один прибор — растровый электронный микроскоп.

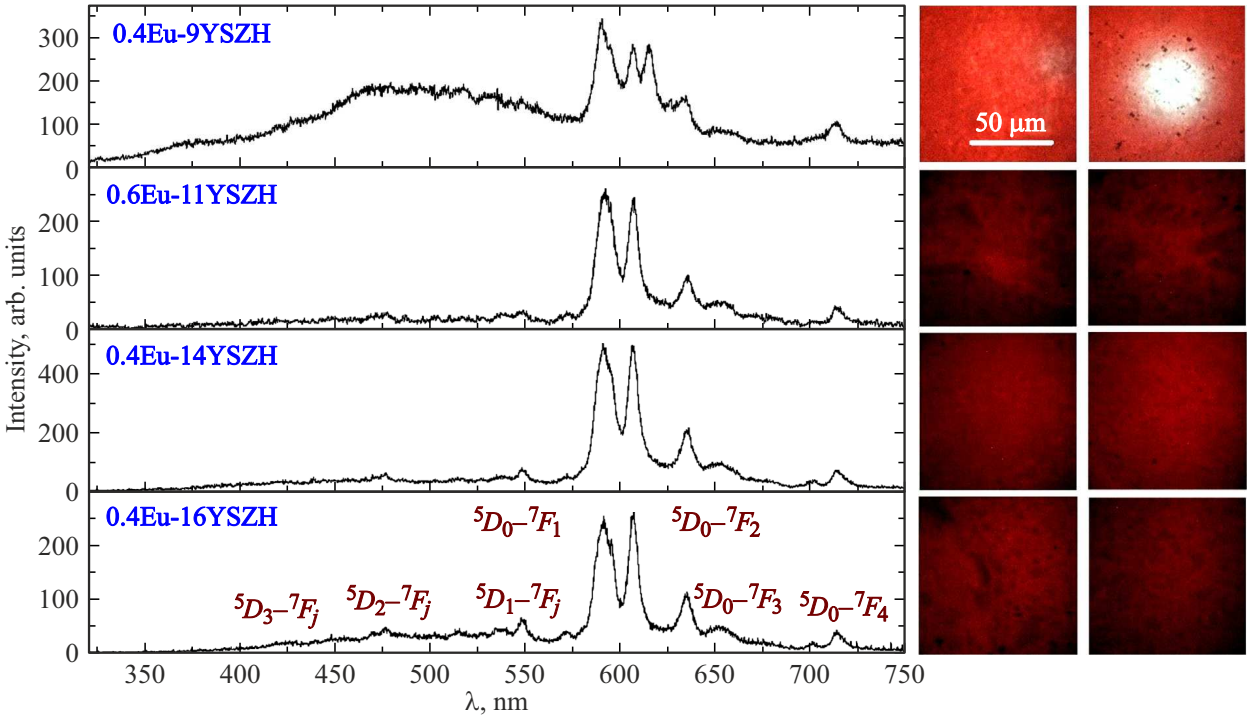

Рис. 1. Спектры и КЛ-изображения керамики $(0.23ZrO_2–0.77HfO_2)$-Y_2O_3-Eu_2O_3 с различным содержанием иттрия.

Таблица 1. Элементный состав образцов, измеренный методом РСМА

Название образца	HfO_2, mol%	ZrO_2, mol%	Y_2O_3, mol%	Eu_2O_3, mol%	Hf/(Hf + Zr)
0.4Eu−9YSZH	72.2	18.6	8.8	0.4	0.79
0.6Eu−11YSZH	68.3	20.5	10.5	0.6	0.77
0.4Eu−14YSZH	66.2	19.5	13.9	0.4	0.77
0.4Eu−16YSZH	64.5	19.3	15.7	0.4	0.77

Результаты и обсуждение

Элементный состав и кристаллическая структура

Был определен элементный состав методом РСМА (табл. 1). Полученные значения содержания элементов соответствовали запланированным, отклонение не превышало предела ошибки метода измерения для всех образцов (10% rel. для европия; 2% rel. 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 представлены полученные КЛ-изображения. Видно, что все образцы, кроме образца 0.4Eu−9YSZH, обладают однородной красной люминесценцией, неоднородность люминесценции связана только с рельефом поверхности. В образце 0.4Eu−9YSZH наблюдаются области со светлой люминесценцией размером от 40 до 200 μm. В спектрах КЛ всех образцов присутствуют полосы излучения, связанные с переходами в ионах Eu^{3+}, в том числе с высокоэнергетическими переходами ($^5D_0-^7Fj$, $^5D_1-^7Fj$ и $^5D_2-^7Fj$). Соотношения интенсивностей полос и их спектральное положение характерны для оксида гафния с кубической кристаллической структурой [16–18]. В КЛ-спектре образца 0.4Eu-9YSZH 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 моноклинной [18].

Был рассчитан коэффициент асимметрии для всех образцов по методике, предложенной в работе [16] (табл. 2). 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:

$$I = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right).$$

Короткую составляющую кинетики затухания мы связываем с центрами, расположенными близко к границам зерен [16,21]. Времена перехода $^5D_0-^7F_1$ в образце 0.4Eu−9YSZH 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

Таблица 2. Коэффициенты асимметрии и времена затухания перехода 5D0-7F1

Sample	max $I_{(ED)}/I_{(MD)}$	A_1	τ_1, ms	A_2	τ_2, ms
0.4Eu–9YSZH	0.83	0.47±0.03	0.21±0.05	0.53±0.04	1.2±0.1
0.6Eu–11YSZH	0.94	0.47±0.02	0.31±0.03	0.53±0.02	1.43±0.08
0.4Eu–14YSZH	0.98	0.48±0.11	0.32±0.03	0.52±0.04	1.41±0.05
0.4Eu–16YSZH	1.04	0.49±0.03	0.29±0.02	0.51±0.03	1.29±0.02

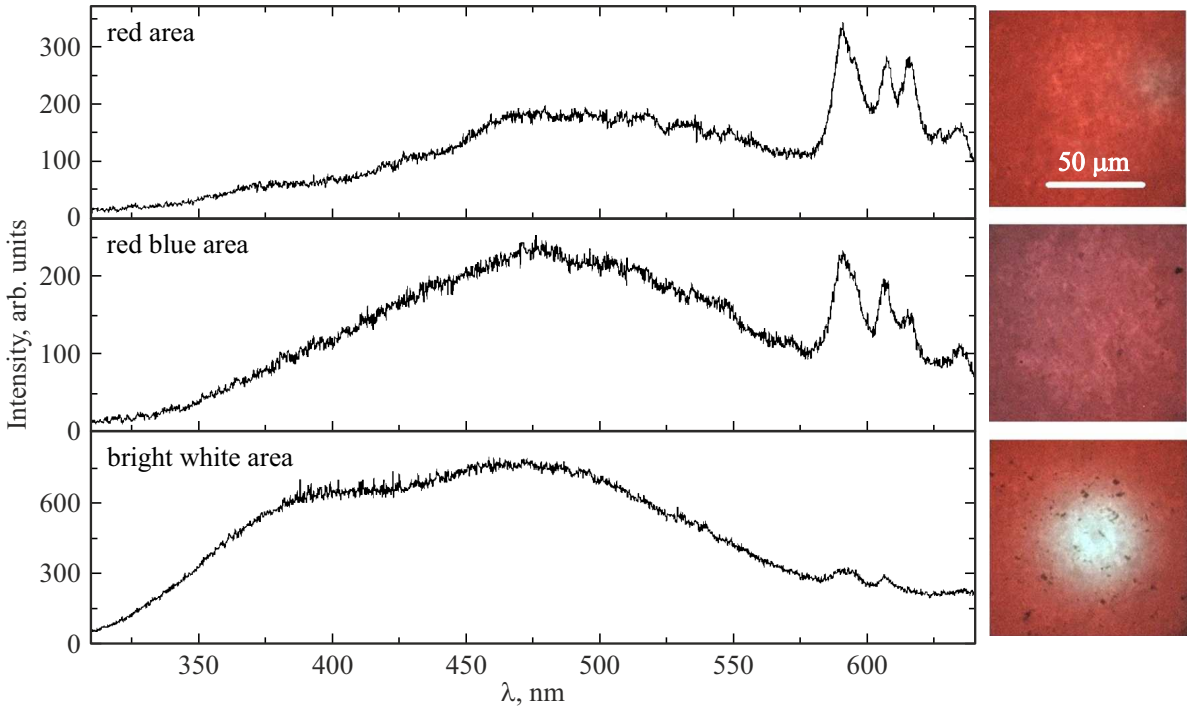

Рис. 2. Спектры и КЛ-изображения керамики 0.4Eu-9YSZH.

зависят от содержания иттрия при его концентрациях более 11 mol.%.

Из КЛ-спектров видно, что в образце 0.4Eu–9YSZH с содержанием иттрия 9 mol.% наблюдается выпадение минорной фазы и образование большого количества точечных дефектов: вакансий и поливакансий кислорода. Кроме того, появление интенсивной полосы излучения в синем диапазоне спектра КЛ говорит о высоком содержании точечных дефектов в этом образце. Высокое содержание точечных дефектов подтверждается тем, что времена затухания в образце с содержанием иттрия 9 mol.% меньше, чем в остальных образцах серии. Скорее всего, наличие точечных дефектов приводит к увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации. Для образцов 0.6Eu–11YSZH, 0.4Eu–14YSZH и 0.4Eu–16YSZH времена затухания не зависят от содержания иттрия. Важно отметить, что при увеличении концентрации иттрия растет коэффициент асимметрии, что говорит о росте количества менее симметричных центров европия.

Была подробно исследована природа контраста на КЛ-изображении для образца 0.4Eu–9YSZH (рис. 2). Как видно на рис. 2, в образце наблюдаются области с различной люминесценцией. В спектре КЛ, полученном в области (1) с яркой голубой люминесценцией образца 0.4Eu–9YSZH, наблюдаются интенсивные широкие полосы люминесценции в видимой области спектра с максимумом излучения 470 (2.6 eV) и 390 nm (3.2 eV). На участке (2) интенсивность обеих широких полос уменьшается, при этом интенсивность полосы с максимумом 3.2 eV заметно меньше. В основной части образца — области с красной люминесценцией (3) полосы с максимумом излучения 3.2 eV фактически не наблюдается. В спектре наблюдается в основном полоса с максимумом излучения 2.6 eV, при этом ее интенсивность становится еще меньше. На основании экспериментальных данных по люминесценции этих материалов, электрофизических исследований, фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования было установлено, что за полосу с максимумом люминесценции 2.6 eV в HfO_2, ZrO_2, HfZrO ответственны

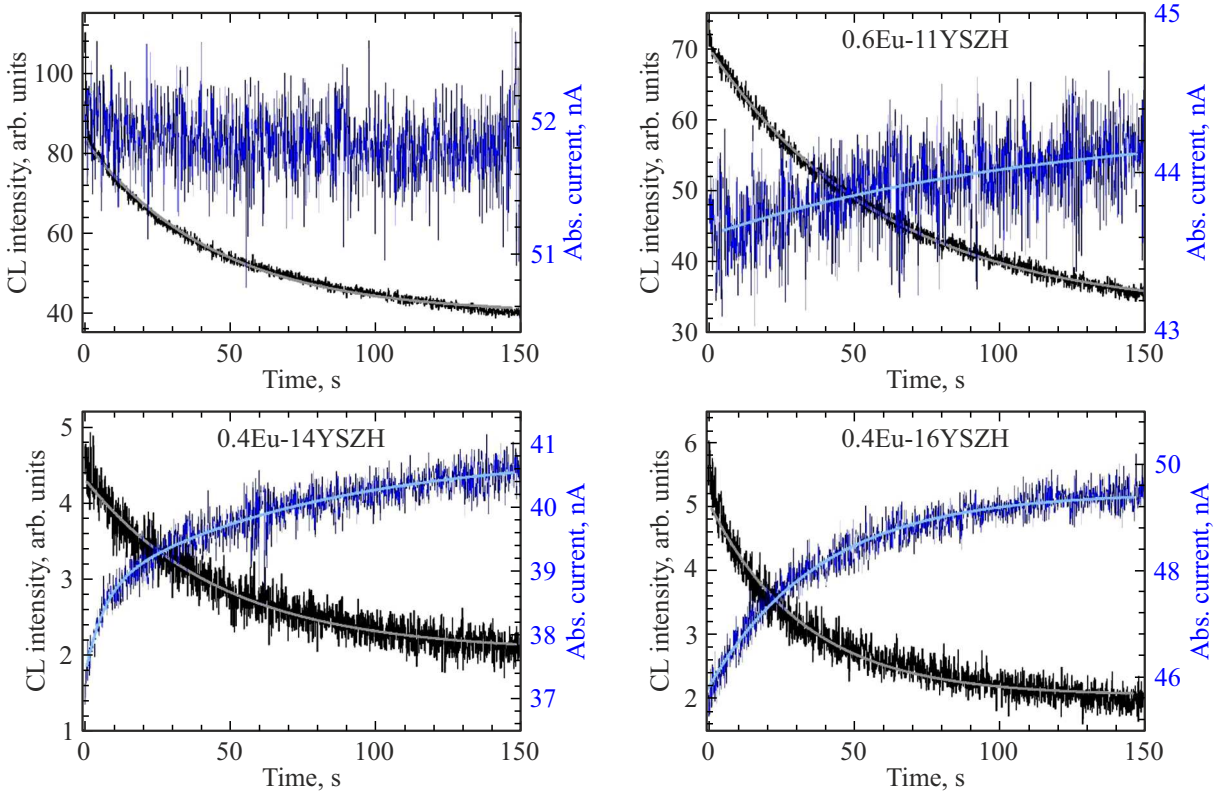

Рис. 3. Динамика КЛ-интенсивности полосы 500 nm (черные линии) и динамика поглощенного тока (синие линии).

одиночные вакансии кислорода [22,23]. Было измерено время затухания полосы излучения 2.6 eV в образце 0.4Eu–9YSZH. Кривые затухания также хорошо аппроксимируются суммой двух экспонент с показателями $23\pm3\,\mu$s и $5\pm1\,\mu$s.

Были получены динамики интенсивности КЛ на длине волны 500 nm и поглощенного тока при стационарном облучении электронным пучком. Длина волны 500 nm была выбрана, поскольку на этой длине волны не ожидается люминесценция полос европия, только люминесценция, связанная с точечными дефектами. Как видно из рис. 3, динамика интенсивности КЛ не зависит от содержания Y и связана с нарастанием углеводородной контаминационной плёнки в области облучения электронным пучком непосредственно в процессе облучения, которая эффективно поглощает часть излучения [24].

Как видно из рис. 3, динамика поглощенного тока явным образом зависит от содержания Y — чем больше содержание Y, тем более выражено изменение поглощенного тока. Экспоненциальное возрастание тока в процессе облучения электронным пучком связано с заполнением электронных ловушек в процессе облучения. Это согласуется с тем, что при увеличении содержания Y увеличивается количество кислородных вакансий, которые в оксидных материалах выступают в качестве ловушек для электронов [25].

Выводы

Была синтезирована керамика $(0.23ZrO_2-0.77HfO_2)$-Y_2O_3-Eu_2O_3 с содержанием Y_2O_3 от 9 до 16 mol.%. При анализе спектров КЛ показано, что керамика стабилизирована в кубической фазе. В керамике с содержанием Y_2O_3 9 mol.% наблюдается примесь моноклинной фазы. Установлена четкая зависимость между содержанием иттрия и коэффициентом асимметрии, что говорит об увеличении количества ионов Eu^{3+} в более низкосимметричной позиции при увеличении содержания иттрия. Изучение КЛ керамики в синем и УФ диапазонах позволило обнаружить повышенное количество точечных дефектов в образце с содержанием Y_2O_3 9 mol.%. Исследование ловушек носителей заряда показало закономерное увеличение количества электронных ловушек с ростом концентрации иттрия.

Финансирование работы

Исследование кинетики затухания полос дефектов и ловушек выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-72-00112, https://rscf.ru/project/24-72-00112/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D. Nakauchi, G. Okada, T. Yanagida. Scintillation. J. Lumin., **172**, 61 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.11.028

[2] S. Nikiforov, A. Dauletbekova, M. Gerasimov, Y. Kasatkina, O. Denisova, V. Lisitsyn, M. Golkovski, A. Akylbekova, A.-D. Bazarbek, A. Akilbekov, A. Popov. Crystals, **13** (11), 1585 (2023). DOI: 10.3390/cryst13111585

[3] A. Bagmut, I. Bagmut, V. Zhuchkov, M. Shevchenko. Tech. Phys., **6**, 856 (2012). DOI: 10.1134/S1063784212060035

[4] Q.J. Hong, S.V. Ushakov, D. Kapush, C.J. Benmore, R.J. Weber, A. van de Walle, A. Navrotsky. Sci. Rep., **8** (1), 14962 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-32848-7

[5] Y. Wu, D. Hong, X. Zhong, Y. Niu, X. Zheng. Ceram. Int., **49** (13), 21133 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.03.280

[6] C. Li, Y. Ma, Z. Xue, Y. Yang, J. Chen, H. Guo. Ceram. Int., **44** (15), 18213 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.030

[7] C. Ren, C. Li, H. Guo, H. Wang, Z. Bai, Y. Ma. Ceram. Int., **48** (11), 16432 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.02.196

[8] H. Yu, C. Liu, Z. Zhang, S. Huang, Y. Yang, R. Mao, H. Feng, J. Zhao. Chem. Phys. Lett., **738**, 136916 (2020). DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136916

[9] E. Montes, P. Ceron, J. Guzmá n−Mendoza, C. Falcony, M. Angel Vallejo, M. Antonio Sosa. Ceram. Int., **44** (7), 8081 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.250

[10] C. Zhao, C. Zhou Zhao, S. Taylor, P.R. Chalker. Materials, **7**, 5117 (2014). DOI: 10.3390/ma7075117

[11] 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 Int. Electron Dev. Meeting (IEDM), 6.2.1 (2020). DOI: 10.1109/IEDM13553.2020.9371984

[12] C. Jin, C. J. Su, Y. J. Lee, P. J. Sung, T. Hiramoto, M. Kobayashi. IEEE T. Electron Dev., **68** (3), 1304 (2021). DOI: 10.1109/TED.2020.3048916

[13] E.V. Dementeva, P.A. Dementev, M.A. Yagovkina, M.V. Zamoryanskaya. ACS Appl. Nano Mater., **6**, 16212 (2023). DOI: 10.1021/acsanm.3c02178

[14] Y. Cao, C. Li, Y. Ma, H. Luo, Y. Yang, H. Guo. Ceram. Int., **45** (3), 12851 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.208

[15] D.R. Belichko, T.E. Konstantinova, A.V. Maletsky, G.K. Volkova, A.S. Doroshkevich, M.V. Lakusta, M. Kulik, A.A. Tatarinova, D. Mardare, C. Mita, N. Cornei. Ceram. Int., **47** (3), 3142 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.151

[16] E.V. Dementeva, A.A. Shakirova, K.N. Orekhova, T.B. Popova, M.A. Yagovkina, A.I. Lihachev, P.A. Dementev, I.D. Venevtsev, A.F. Zatsepin, D.S. Koshelev, V.V. Utochnikova, B. E. Burakov, M.V. Zamoryanskaya. J. Alloys Compd., **1007**, 176452 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.176452

[17] V.A. Kravets, K.N. Orekhova, M.A. Yagovkina, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. Opt. Spectrosc., **125**, 188 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18080167

[18] 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

[19] 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

[20] 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

[21] E.V. Dementeva, A.A. Shakirova, P.A. Dementev, K.N. Orekhova, M.V. Zamoryanskaya. Opt. Spectrosc., **131** (10), 1359 (2023). DOI: 10.61011/OS.2023.10.56887.5619-23

[22] Д.Р. Исламов, В.А. Гриценко, В.Н. Кручинин, Е.В. Иванова, М.В. Заморянская, М.С. Лебедев. ФТТ, **60** (10), 2006 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46532.114 [D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, V.N. Kruchinin et al. Phys. Solid State, **60**, 2050 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418100098].

[23] 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/aelm.201800091

[24] K.N. Orekhova, Y.M. Serov, P.A. Dementév, E.V. Ivanova, V.A. Kravets, V.P. Usacheva, M.V. Zamoryanskaya. Tech. Phys., **64**, 1336 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48068.43-19

[25] B. Henderson, J.E. Wertz. Adv. Phys., **17** (70), 749 (1968). DOI: 10.1080/00018736800101386