

Научная статья

УДК 546.05

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.019

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

КУБИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ И $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$

**Екатерина Владимировна Дементьева¹, Азалия Айдаровна Шакирова²,
Екатерина Андреевна Силантьева³, Петр Александрович Дементьев⁴,
Татьяна Борисовна Попова⁵, Борис Евгеньевич Бураков⁶, Мария Владимировна Заморянская⁷**

^{1–7}Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия

¹dementeva@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4473-6584>

²azaliya.s@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9824-1045>

⁶burakov@peterlink.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4765-3100>

⁷zam@mail.ioffe.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>

Аннотация

В работе синтезированы образцы керамики $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$. Были проведены катодолуминесцентные исследования. Показано, что при выбранных режимах синтеза керамика $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ стабилизируется в кубической фазе и она монофазна. Керамика $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ стабилизируется в кубической фазе с небольшими включениями минорной тетрагональной фазы. В образце $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ также наблюдается неоднородное распределение точечных дефектов, ассоциированных с дефицитом кислорода.

Ключевые слова:

кубический диоксид циркония, кубический диоксид гафния, катодолуминесценция

Благодарности:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00465.

Для цитирования:

Синтез и люминесцентные свойства кубической керамики $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ / Е. В. Дементьева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 108–111. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.019.

Original article

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES

OF $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ AND $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ CUBIC CERAMICS

**Ekaterina V. Dementeva¹, Azalia A. Shakirova², Ekaterina A. Silanteva³, Petr A. Dementev⁴,
Tatiana B. Popova⁵, Boris E. Burakov⁶, Maria V. Zamoryanskaya⁷**

^{1–7}Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

¹dementeva@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4473-6584>

²azaliya.s@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9824-1045>

⁶burakov@peterlink.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4765-3100>

⁷zam@mail.ioffe.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>

Abstract

In this work samples of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ceramics are synthesized. Cathodoluminescent studies were carried out. It is shown that, under the chosen synthesis regimes, the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ceramic is stabilized in the cubic phase and is single-phase. The $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ceramic is also stabilized in the cubic phase with small amount of inclusions of the tetragonal phase. Also, in the $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ sample, an inhomogeneous distribution of point defects associated with oxygen deficiency is observed.

Keywords:

YSZ, YSH, cathodoluminescence

Acknowledgments:

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No 23-23-00465, <https://rscf.ru/project/23-23-00465>.

For citation:

Synthesis and luminescent properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ cubic ceramics / E. V. Dementeva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 108–111. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.019.

Введение

Важной задачей является разработка радиационно стойких термoluminesцентных дозиметров, позволяющих измерять высокие дозы. Одним из возможных материалов для создания радиационно- и химически стойких дозиметров является диоксид циркония, активированный редкоземельными ионами [1].

Несмотря на многолетние исследования этого материала, интерес к нему до сих пор высок. Это связано с возможностью широких изменений оптических, структурных, термодинамических и электрофизических свойств в зависимости от типа и доли легирующих примесей. Так, добавление 8–20 % ат. трехвалентных ионов приводит к стабилизации кубической фазы диоксида циркония при комнатной температуре. Эта фаза представляет отдельный интерес в связи с потенциальной возможностью формирования на ее основе прозрачной керамики.

При облучении оксидных материалов альфа-частицами возникают нейтроны, однако диоксид циркония прозрачен для нейтронов и, соответственно, часть энергии не поглощается материалом. В связи с этим еще одной возможностью модификации диоксида циркония является добавление родственного материала — диоксида гафния. Последний, кроме высокой радиационной и термической стойкости, является перспективным high-k-диэлектриком, демонстрируя высокий потенциал по локализации и удержанию зарядов. Гафний имеет пять стабильных изотопов (^{176}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf , ^{180}Hf) и хорошо поглощает нейтроны. Его добавление позволяет расширить применимость данного материала в дозиметрии и увеличить долю поглощенной энергии [2].

Синтез образцов и методы исследования

Синтезированы образцы керамики на основе кубических стабилизированных иттрием оксидов циркония и гафния. Содержание иттрия и европия было фиксированным и составляло 9 % ат., так как такая концентрация трехвалентных элементов гарантированно стабилизирует оксиды циркония и гафния в кубической фазе [3]. Для синтеза исходной шихты 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 °С в течение 3 ч.

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 кэВ, поглощенный ток I — 15 нА, диаметр пучка d — 2 мкм. 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 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (для Y) и EuPO_4 (для Eu). Содержание кислорода было рассчитано по стехиометрии. Элементный состав измерялся в нескольких (не менее 5) случайно выбранных областях образца и затем усреднялся.

Люминесцентные свойства концентрационной серии образцов исследовали методом катодoluminesценции (КЛ) на той же установке САМЕВАХ, дополнительно оборудованной спектрометром оптического диапазона. Спектры КЛ полос были получены при энергии электронного пучка U — 15 кэВ, поглощенном токе I — 80 нА и диаметре пучка d — 5 мкм. Спектры КЛ образцов были получены при одинаковых условиях в диапазоне длин волн λ 300–750 нм. КЛ изображения образцов были получены при следующих условиях: U — 15 кэВ, I — 100 нА, d — 200 мкм.

Результаты исследований

Для всех образцов были получены изображения в оптическом микроскопе и КЛ (рис. 1). На оптических изображениях всех образцов (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 первых связан с топографией поверхности образцов. Было проведено исследование состава методом РСМА, показано, что контраст не связан с флуктуациями состава в пределах точности метода.

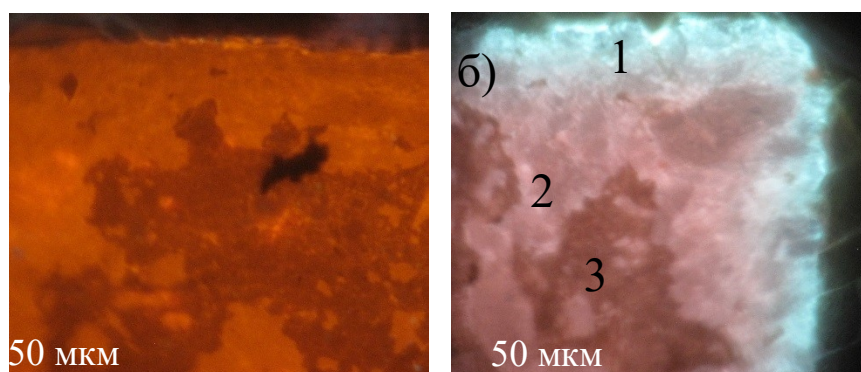


Рис. 1. Католюминесцентные изображения образцов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (б)

В обоих образцах были получены спектры католюминесценции (рис. 2). Они в различных областях образца $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ отличаются только интенсивностью, что тоже может быть связано с неровностью поверхности. В спектре наблюдаются полосы, связанные с переходами $^5\text{D}_1\text{-}^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ Eu^{3+} . Форма спектра соответствует соотношению полос в кубическом оксиде циркония [4]. В образце $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ наблюдаются как узкие пики, связанные с люминесценцией Eu^{3+} , так и широкая полоса в синем спектральном диапазоне, связанная с люминесценцией собственных дефектов. Эта полоса ассоциирована с вакансиями кислорода в основной матрице. Тот факт, что интенсивность данной полосы наиболее велика по краю образца, позволяет предположить, что в процессе отжига наблюдался дефицит кислорода. Спектр Eu^{3+} в областях 2 и 3 соответствует спектру европия в кубическом диоксиде гафния. Также видно, что в спектре области 1 меняется соотношение интенсивностей переходов $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ и $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, что, по литературным данным, скорее всего, связано с примесью тетрагональной фазы в области 1 [5].

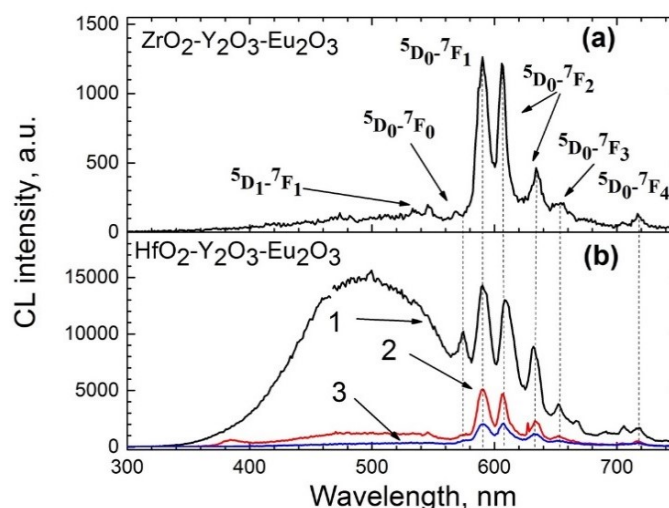


Рис. 2. Католюминесцентные спектры образцов: а — $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$; б — $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (спектры получены в областях, указанных на рис. 1)

Выводы

Был проведен синтез керамики $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ методом соосаждения из водного раствора с последующим спеканием. Показано, что керамика $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ монофазна, однородна по элементному составу и люминесцентным свойствам, а керамика $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ имеет примесь минорной тетрагональной фазы и неоднородную люминесценцию. Неоднородность люминесценции связана с неравномерным распределением вакансий кислорода в кубической фазе.

Список источников

1. “Oxygen quenching” in Eu-based thermographic phosphors: Mechanism and potential application in oxygen/pressure sensing / L. Yang [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 254. P. 578–587.
2. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system / V. G. Sevastyanov [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 153. P. 78–87.
3. Tailoring the initial characterization of fully stabilized HfO_2 with Y_2O_3/Ta_2O_5 / J. Yuan [et al.] // *J. Alloy. Compd.* 2021. Vol. 867. P. 159113.
4. Properties of Eu^{3+} -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing / E. V. Ivanova [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 808. P. 151778.
5. Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphors synthesized under hydrothermal conditions / A. N. Bugrov [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. Vol. 9 (3). P. 378–388.

References

1. Yang L., Peng D., Shan X., Guo F., Liu Y., Zhao X., Xiao P. “Oxygen quenching” in Eu-based thermographic phosphors: Mechanism and potential application in oxygen/pressure sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, Vol. 254, pp. 578–587.
2. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N. T. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, Vol. 153, pp. 78–87.
3. Yuan J., Zhou X., Dong S., Jiang J., Deng L., Song W., Dingwell D. B., Cao X. Tailoring the initial characterization of fully stabilized HfO_2 with Y_2O_3/Ta_2O_5 . *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 867, pp. 159113.
4. Ivanova E. V., Kravets V. A., Orekhova K. N., Gusev G. A., Popova T. B., Yagovkina M. A., Bogdanova O. G., Burakov B. E., Zamoryanskaya M. V. Properties of Eu^{3+} -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol. 808, pp. 151778.
5. Bugrov A. N., Smyslov R. Yu., Zavialova A. Yu., Kirilenko D. A., Pankin D. V. Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphors synthesized under hydrothermal conditions. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, Vol. 9 (3), pp. 378–388.

Информация об авторах

Е. В. Дементьева — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;
А. А. Шакирова — инженер;
Е. А. Силантьева — аспирант, младший научный сотрудник;
П. А. Дементьев — научный сотрудник;
Т. Б. Попова — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;
Б. Е. Бураков — доктор геологических наук, ведущий научный сотрудник;
М. В. Заморянская — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

E. V. Dementeva — PhD (Physics), Senior Researcher;
A. A. Shakirova — Engineer;
E. A. Silanteva — Graduate Student, Junior Researcher;
P. A. Dementev — Researcher;
T. B. Popova — PhD (Physics), Senior Researcher;
B. E. Burakov — Dr. Sc. (Geology), Leading Researcher;
M. V. Zamoryanskaya — Dr. Sc. (Physics), Main Researcher.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.