

YSZ КЕРАМИКА С ЕВРОПИЕМ: КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

А.М. Шрайбер

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.А. Степанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: shrayberam@tpu.ru

YSZ CERAMICS WITH EUROPIUM: CATHODOLUMINESCENCE

A.M. Shrayber

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. S.A. Stepanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: shrayberam@tpu.ru

***Abstract.** In this work, we investigated the luminescent properties of yttrium stabilized zirconia ceramics (YSZ) doped with Eu. The polycrystalline YSZ ceramics from nanopowder was consolidated by SPS technique. The integrated cathodoluminescence spectra and decay kinetics were investigated with the pulsed optical spectrometer based on a high-current electron accelerator GIN- 600 ($E_{ex}=0.25$ MeV, $FWHM=15$ ns, $W=23$ mJ/cm²) and AvaSpec-2048 fiber spectrometer. Nature of luminescent centers and mechanisms of luminescence are discussed.*

Введение. Люминесценция ZrO_2 , легированного редкоземельными ионами, изучалась рядом исследователей [1]. В работе [2] было установлено существование в иттрий стабилизированных циркониевых кристаллах нескольких эмиссионных центров, которые могут быть связаны с анионными вакансиями. В спектрах при лазерном возбуждении наблюдаются полосы излучения в области 460 нм (2,69 эВ), 550 нм (2,25 эВ) и 600 нм (2,07 эВ), связанные с F^+ , F_A^+ , F_{AA}^+ . В основном, изучены центры люминесценции в монокристаллах или порошках стабилизированного оксида циркония. Люминесценция ZrO_2 стабилизированного иттрием (YSZ) в поликристаллическом состоянии изучена слабо. Авторы [3] изучали фотолюминесцентные свойства керамики на основе тетрагонального и кубического диоксида циркония. Было установлено, что три типа вакансионно-связанных дефектов присутствует в керамике YSZ, спектры фотолюминесценции тетрагонального и кубического диоксида циркония отличаются соотношением интенсивностей полос свечения каждого типа центров. В работе [4] авторы выделяют в решетке шесть элементарных полос гауссовой формы в структуре спектра катодолюминесценции. В основном, как отмечают авторы, радиационные центры нелегированного и Y-легированного ZrO_2 одинаковы.

Целью данной работы является исследование катодолюминесцентных свойств полупрозрачной YSZ керамики с европием изготовленной методом спарк-плазменного спекания.

Экспериментальная часть. Для изготовления образцов светопропускающей керамики был использован коммерческий гранулированный нанопорошок иттрий стабилизированного диоксида циркония марки TZ-10YS (TOSOH, Япония). Доля стабилизатора Y_2O_3 составляла 10 мол.%. Изготовление керамики осуществлялось на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония). В качестве допанта был использован оксида европия Eu_2O_3 (Неваторг, Россия). В результате спекания были получены керамические образцы цилиндрической формы, высотой 2 мм, диаметром 14 мм.

Для возбуждения катодолуминесценции использовался сильноточный ускоритель электронов ГИН-400 (длительность импульса на полувывоте ~ 10 нс, средняя энергия электронов ~ 250 кэВ). Кинетика затухания свечения регистрировались посредством фотоэлектронного умножителя ФЭУ-97 и цифрового осциллографа Tektronix DPO3034 (300 МГц) с использованием монохроматора MDR-23 (спектральный диапазон 200-2000 нм, линейная дисперсия 1,3 нм/мм). Спектр излучения исследуемых образцов корректируется на спектральную чувствительность оптического тракта. Регистрация интегральных спектров свечения катодолуминесценции осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048 (200 – 1100 нм, обратная линейная дисперсия 1,2 нм/мм).

Результаты. На рис 1 приведены спектры катодолуминесценции для YSZ керамики с содержанием Eu_2O_3 3 масс.% после атмосферного отжига соответственно при 700 °С, 1100 °С, 1300 °С.

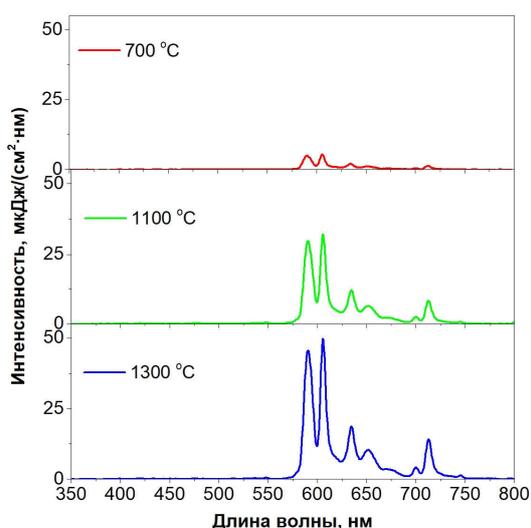


Рис. 1. Интегральные спектры катодолуминесценции (время интегрирования 1 секунда) образцов YSZ керамики с содержанием Eu_2O_3 3 масс.% после атмосферного отжига

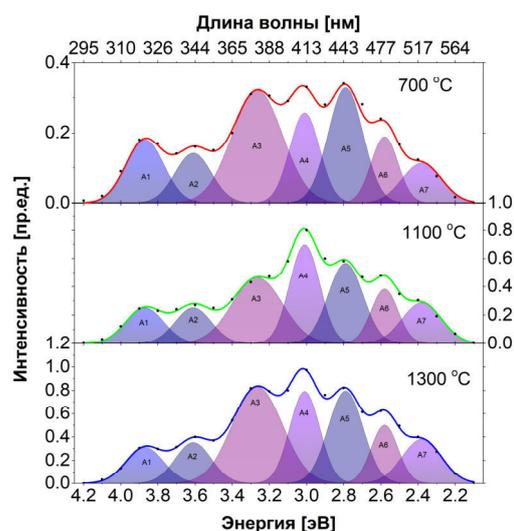


Рис. 2. Спектры импульсной катодолуминесценции образцов YSZ керамики с содержанием Eu_2O_3 3 масс.% после атмосферного отжига

Анализ проведенных измерений интегральных спектров катодолуминесценции показал, что в спектре катодолуминесценции образцов с европием наблюдаются характерные полосы свечения данного иона. Причем с ростом температуры отжига наблюдается рост интенсивности данного свечения в инфракрасной области спектра. Стоит отметить, что в приведенных интегральных спектрах катодолуминесценции практически отсутствует собственное свечение диоксида циркония стабилизировано иттрием в области 350-550 нм.

Для изучения собственного свечения образцов циркониевой керамики допированной европием были измерены спектры импульсной катодолуминесценции. Собственное излучение керамических образцов характеризуется быстрым временем свечения [5], поэтому его вклад в интегральных спектрах катодолуминесценции мал по сравнению с вкладом свечения иона европия. На рис. 2 приведены результаты измерения спектров импульсной катодолуминесценции. Для анализа спектры были аппроксимированы семью полосами гауссовой формы. Параметры полос приведены в таблице 1.

Таблица 1

Положение максимума, полуширина полосы и вклад полосы излучения

	$E_{h\nu\text{MAX}}$ (eV)	FWHM (eV)	Вклад полосы излучения		
			700 °C	1100 °C	1300 °C
A1	2.38	0.25	0.030	0.076	0.101
A2	2.58	0.17	0.034	0.069	0.091
A3	2.79	0.22	0.077	0.133	0.186
A4	3.01	0.19	0.052	0.141	0.160
A5	3.265	0.32	0.109	0.158	0.283
A6	3.61	0.23	0.035	0.062	0.086
A7	3.87	0.24	0.046	0.064	0.079

Полосы A1, A2, A4, A7 согласуются с результатами, представленными в работе [4]. Данные полосы свечения являются характерными для диоксида циркония стабилизированного иттрием. Полосы A3, A5, A6 возможно связаны с наличием неконтролируемых примесей или спецификой вхождения иона активатора. Стоит отметить, спектральное положение данных полос отвечает центрам свечения обусловленных кислородными вакансиями, поэтому возможно появление данных полос связано с технологией производства керамик методом спарк-плазменного спекания.

Закключение. В заключении хотелось бы отметить, качественный состав спектра импульсной катодолуминесценции образцов YSZ керамики требует дальнейшего изучения, так как на ряду с изложенными выше объяснениями состава данного свечения, возможно влияние наведенного импульсного поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-13-01233.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hardin C.L., Kodera, Y., Basun, S.A., Evans D. R., Garay J. E. Transparent, luminescent terbium doped zirconia: development of optical-structural ceramics with integrated temperature measurement functionalities // *Optical Materials Express*. – 2013. – V.3. – P. 893–903.
2. Petrik N. G., Taylor D. P., Orlando T. M. Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals // *J. of Applied Physics*. – 1999. – V.85. – P. 6770–6776.
3. Paje S.E., Llopis J. Luminescence of polycrystalline cubic and tetragonal yttria-stabilized zirconia // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. – 1994. – V.55. – P. 671–676.
4. Boffelli M., Zhu W., Back M., Sponchia G., Francese T., Riello P., Benedetti A., Pezzotti G. Oxygen hole states in zirconia lattices: Quantitative aspects of their cathodoluminescence emission // *J. of Physical Chemistry A*. – 2014. – V. 118. – P. 9828–9836.
5. Khasanov O. L., et al. The influence of intense ultrasound applied during pressing on the optical and cathodoluminescent properties of conventionally sintered YSZ ceramics // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2019. – Vol. 50. – P. 166-171.