

УДК 538.958

Люминесцентные свойства многослойной керамики состава YSZ/YAG, активированной ионами редкоземельных элементовД.Г. Кокотов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dgk12@tpu.ru**Luminescent properties of YSZ/YAG multilayer ceramics doped with rare earth ions**D.G. Kokotov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. D.T. Valiev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dgk12@tpu.ru

Abstract. *The YSZ/YAG functionally graded ceramics doped with rare earth ions, such as europium and cerium were obtained by Spark Plasma Sintering technique. The assessment of the morphology and spectral-luminescent properties of the materials was carried out using electron microscopy and cathodoluminescence spectrometry.*

Key words: *YAG; YSZ; Functionally graded ceramics; Rare-earth ions; Luminescent properties*

Введение

Многослойная люминесцентная керамика представляет собой новое поколение композиционных материалов, таких как функционально-градиентные, для которых характерно отсутствие четких границ между компонентами и непрерывное пространственное изменение физико-механических, оптических свойств. Функционально-градиентные материалы (ФГМ) обладают комбинацией свойств, которые отличаются от свойств исходных элементов структуры, и позволяют адаптировать материал для требуемых условий применения. Функционально-градиентная керамика (ФГК) представляет собой разновидность ФГМ, составляющим материалом которой является керамика [1].

Наноструктурированные оксидные керамики на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) и кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием ($ZrO_2-Y_2O_3$, YSZ), в настоящее время являются наиболее перспективными среди множества типов поликристаллических люминесцентных материалов [2, 3]. Выбор прозрачных керамик на основе YAG и YSZ в качестве компонентов ФГК обусловлен комплексом их высоких физико-механических и оптико-люминесцентных свойств, а также возможностью направленной коррекции последних путем введения допантов (оксидов редкоземельных элементов или переходных металлов) в широком диапазоне концентраций и/или регулирования концентрации кислородных вакансий. Варьирование технологических параметров консолидации таких керамик позволяет целенаправленно создавать специфические центры свечения.

Целью данной работы является исследование люминесцентных свойств ФГК состава YSZ/YAG, активированной ионами европия и церия, с потенциалом применения в качестве преобразователя излучения.

Экспериментальная часть

Исследуемая многослойная функционально-градиентная керамика была получена методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Методика спекания образцов ФГК состава YSZ/YAG без и с активаторами редкоземельных элементов методом электроимпульсного плазменного спекания подробно описана в [1]. Порошки оксидов

редкоземельных элементов Eu_2O_3 и CeO_2 использовались в качестве добавок — активаторов люминесценции. Люминесцентная ФГК изготавливалась из порошковых смесей $\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\text{YAG}:\text{CeO}_2$. Содержание Eu_2O_3 в смесях составляла 10 мас %, CeO_2 — 1 мас %. Для получения градиентной структуры поликристаллических образцов загрузку порошков в пресс-форму проводили по слоям. Модель размещения слоев в образцах люминесцентных ФГК состава YAG/YSZ без и с оксидами редкоземельных ионов (РЗИ) представлена на рисунке 1.

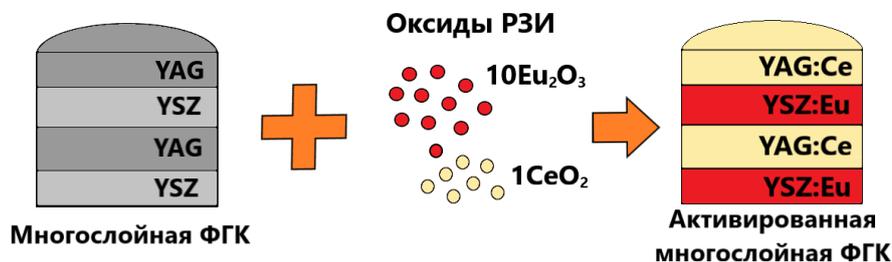


Рис. 1. Модель размещения слоёв в ФГК состава YSZ/YAG и $\text{YSZ}:\text{10Eu}/\text{YAG}:\text{1Ce}$

После высокотемпературной консолидации керамики термообработку функционально-градиентной керамики проводили на воздухе при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Процедура отжига необходима для минимизации влияния кислородных вакансий и дефектов кристаллической структуры на оптические характеристики.

Анализ микроструктуры образцов выполнялся при использовании сканирующего электронного микроскопа JSM-7500FA (JEOL, Япония). В работе использовался подход измерения спектров свечения ФГК с временным разрешением методом импульсной катодолуминесцентной (ИКЛ) спектроскопии. В качестве источника возбуждения ИКЛ исследуемых многослойных образцов ФГК состава YSZ/YAG , $\text{YSZ}:\text{10Eu}/\text{YAG}:\text{1Ce}$, использовался ускоритель электронов ГИН-400. Длительность импульса потока электронов составляла 12 нс, средняя энергия ускоренных электронов — 240 кэВ. Регистрация интегральных спектров катодолуминесценции осуществлялась с использованием оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048 (340 – 1100 нм). Спектры излучения были исправлены на спектральную чувствительность оптического тракта.

Результаты

Изображения в области интерфейса между центральными слоями нелегированной и легированной оксидами редкоземельных элементов образцов керамики, полученные методом сканирующей электронной микроскопии в режиме фазового контраста на полированной поверхности среза, представлены на рис. 2.

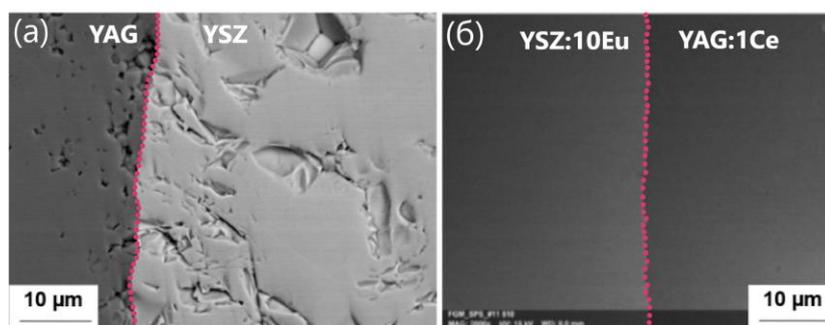


Рис. 2. Изображения сканирующей электронной микроскопии ФГК: а) YSZ/YAG б) $\text{YSZ}:\text{10Eu}/\text{YAG}:\text{1Ce}$

Из полученных результатов можно отметить, что поочерёдная засыпка порошков прекурсоров позволила достичь слоистой структуры керамики. Структура активированной ФГК, как и неактивированная структура ФГК, характеризуется наличием пор и трещин, прослеживается четкая граница слоев исходных структур. Образование дефектов возможно

обусловлено процессом консолидации методом ЭИПС и обусловлено разницей в коэффициентах линейного термического расширения материалов.

Интегральные спектры КЛ ФГК YSZ/YAG и ФГК YSZ:10Eu/YAG:1Ce показаны на рисунке 3.

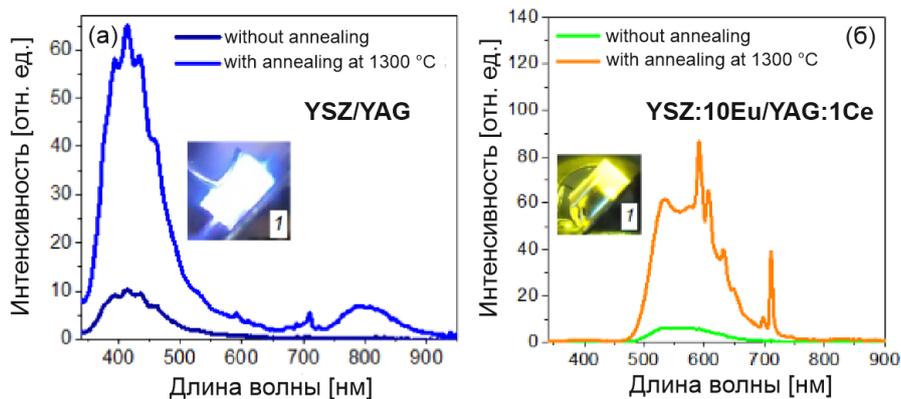


Рис. 3. Спектры катодоллюминесценции ФГК: а) YSZ/YAG б) YSZ:10Eu/YAG:1Ce

В спектре YSZ/YAG (рис. 3, а) наблюдаются две широкие полосы люминесценции. Широкая полоса с максимумом 460 нм обусловлена собственными центрами свечения F-типа. После отжига дополнительно регистрируется излучение на 800 нм [1]. Спектр свечения ФГК YSZ:10Eu/YAG:1Ce (Рис. 3, б) до отжига представляет собой широкую полосу излучения в спектральном диапазоне 450 – 750 нм. После атмосферного отжига на фоне широкой полосы излучения, обусловленная излучательными переходами в ионе церия Ce^{3+} : $5d_1-4f_1$ ($^2F_{5/2}$) и $5d_1-4f_1$ ($^2F_{7/2}$) переходами ионов Ce^{3+} [2]. Группа полос на фоне широкой полосы свечения ионов церия обусловлена излучательными переходами с возбужденного 5D_0 в основное состояние 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$) иона европия Eu^{3+} [3]. Стоит отметить, что отжиг образцов ФГК на воздухе положительно влияет на излучательные свойства и приводит к значительному увеличению интенсивности катодоллюминесценции.

Заключение

В работе представлены результаты исследования катодоллюминесцентных свойств ФГК состава YAG/YSZ, YSZ:10Eu/YAG:1Ce. Сканирующая электронная микроскопия подтвердила многослойную, четко различимую структуру образцов ФГК. Проведенные исследования позволили установить основные типы центров свечения и определить взаимное влияние различных слоев на результирующий спектр свечения. Спектры интегральной катодоллюминесценции согласуются с существующими представлениями о центрах свечения в материалах YAG и YSZ, что подтверждает успешность проведенного синтеза ФГК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№. 21-73-10100). В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. D. Valiev, S. Stepanov, V. Paygin, et al., Sintering and characterization of novel multilayered $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{YAG}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{YSZ}$ and YAG/YSZ ceramic-ceramic architectures for photonic applications // *Ceramics International*. 2023. – Vol. 49, № 21. – P. 33557–33565
2. Jin Huang, Yiran Ni, Yuelong Ma, et al., Composite structure $\text{Cr}:\text{YAG}/\text{Ce}:\text{YAG}$ and $(\text{Ce},\text{Cr}):\text{YAG}/\text{Ce}:\text{YAG}$ transparent ceramics with high color rendering index for white LEDs/LDs // *Ceramics International*. 2021. – Vol. 47, № 8. – P. 11415–11422
3. Krisjanis Smits, Larisa Grigorjeva, Donats Millers, et al., Europium doped zirconia luminescence // *Optical Materials*. 2010. – Vol. 32, № 8. – P. 827–831.