# \_\_\_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ \_\_ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3

# СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ YAG : Се С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЦЕРИЯ

© 2021 г. К. Е. Лукьяшин<sup>а, \*</sup>, А. В. Ищенко<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия <sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия \*e-mail: Lukvashin-K-E@vandex.ru

Стран. Сикуазит-К-L@yandex.ru Поступила в редакцию 09.02.2021 г. После доработки 10.03.2021 г. Принята к публикации 11.03.2021 г.

Описан синтез образцов оптической керамики YAG : Се с концентрацией активатора 0.5, 1, 5 и 10 ат. % твердофазным методом. Обнаружено, что при синтезе образцов с 10 ат. % Се происходит существенное уменьшение массы (до 11.69 мас. %) и аномальный рост кристаллитов с размерами более 2 мм. Выявлено влияние вида спекающей добавки и концентрации активатора на физико-химические свойства керамики YAG : Се. Установлено, что использование оксида кремния в качестве спекающей добавки требует более высоких температур для синтеза керамики по сравнению с добавкой оксида циркония. Выявлено, что активатор (церий) в YAG ведет себя так же, как спекающая добавка, ускоряя процессы массопереноса. Исследованы люминесцентные свойства синтезированных образцов при возбуждении импульсными и стационарными источниками рентгеновского излучения. Рассмотрена взаимосвязь свечения Се<sup>3+</sup> и антиструктурных дефектов Y<sub>AI</sub>, временных характеристик и эффекта концентрационного тушения. Образец керамики с концентрацией церия 0.5 ат. % показывает наибольшую интенсивность свечения полосы Се<sup>3+</sup>, а с концентрацией церия 10 ат. % – наибольшее быстродействие (67 нс).

*Ключевые слова:* гранат, YAG, люминесценция, сцинтиллятор, спекание, испарение **DOI:** 10.31857/S0044457X21080134

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Прозрачные керамические материалы используются во многих сферах науки и техники. В частности, прозрачная керамика в последнее время все чаще применяется в качестве сцинтилляторов для регистрации ионизирующих излучений [1–3]. Керамические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с монокристаллическими аналогами: более простая, дешевая, быстрая и гибкая технология производства, возможность легирования матрицы большой концентрацией примесей ионов-активаторов (до 30 ат. %) [4], высокие механические характеристики [5, 6], высокие рабочие температуры [7], радиационная стойкость [8].

Одним из популярнейших керамических материалов является керамика на основе гранатов, в частности  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG). В области регистрации ионизирующих излучений керамика на основе YAG демонстрирует высокую эффективность детектирования рентгеновского излучения [9]. С точки зрения временных параметров сцинтилляторы на основе YAG, активированные ионами  $Ce^{3+}$  (YAG : Ce), являются достаточно быстрыми,

однако не лучшими представителями, поэтому уменьшение постоянной времени высвечивания ланных сцинтилляторов может существенно расширить область их применения. Работы по улучшению временных характеристик YAG : Се ведутся достаточно активно. Так, в работе [10] показано, что повысить быстродействие керамического сцинтиллятора YAG : Се (с 110 до 26 нс) можно за счет эффекта концентрационного тушения при увеличении концентрации иона-активатора церия от 0.1 до 5 ат. %. При этом интенсивность свечения остается на приемлемом для регистрации уровне. Увеличение содержания церия в матрице YAG свыше 5% может способствовать дальнейшему улучшению временных характеристик сцинтиллятора. Однако в литературе пока не представлены сведения по синтезу и исследованию свойств таких составов.

В настоящей работе предприняты попытки синтеза прозрачных керамических сцинтилляционных материалов на основе YAG : Се с концентрацией ионов церия 10 ат. %. В статье описана процедура синтеза и приведены результаты исследования свойств синтезированных образцов.



**Рис. 1.** Фотография керамических образцов YAG : Се: а – YAG0.5Ce; b – YAG1Ce; c – YAG5Ce; d – YAG10Ce; e – YAG10Ce\*; f – YAG10Ce\_Si. Образцы d, е, f сфотографированы в различных условиях для демонстрации крупных кристаллитов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов прозрачной керамики YAG : Се осуществляли методом твердофазных реакций из смеси нанопорошков (размер частиц 7–14 нм)  $Y_2O_3$ ,  $xCe : Y_2O_3$  (x = 1, 5 и 10 ат. %) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Метод синтеза исходных нанопорошков представлен в работе [11]. Особенности синтеза и исследование свойств нанопорошков  $xCe : Y_2O_3$  (x = 1, 5 и 10 ат. %) описаны в работе [12]. При синтезе образцов керамики использовали спекающие добавки оксида циркония  $ZrO_2$  (0.06 мас. %) и оксида кремния SiO<sub>2</sub> (0.14 мас. %). Процедура синтеза заключалась в следующем. На первом этапе нанопорошки исходных веществ, взятых в стехиометрической

пропорции, перемешивали на шаровой мельнице с наклонной осью в пластиковой таре в среде этилового спирта вместе с шарами из лиоксила ширкония, стабилизированного иттрием (YSZ), диаметром 10 мм в течение 48 ч. Массовое соотношение порошок : шары : спирт составляло 1 : 4 : 8. Для синтеза керамики YAG : Се с 0.5 ат. % церия помимо оксида алюминия брали порошки У<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и 1Се: У<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в пропорции 1:1. Во всех других случаях для синтеза керамики использовали оксид алюминия и оксид иттрия с соответствующей концентрацией церия. Затем во время перемешивания в пластиковую тару добавляли спекающую добавку диоксида кремния (0.14 мас. %) в виде тетраэтоксисилана (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si с концентрацией 0.5 мас. %. Стехиометрическую добавку диоксида циркония (0.06 мас. %) в виде нанопорошка вводили вместе с остальными исходными веществами. Далее смесь выпаривали и отжигали при температуре 600°С в течение 3 ч, просеивали через сито 200 мени и снова отжигали в том же режиме. Затем полученный порошок (шихта) прессовали в металлической пресс-форме методом одноосстатического прессования лавлением ного 200 МПа и отжигали при температуре 600°С в течение 3 ч для удаления органических примесей. Спекание спрессованных образцов проводили в вакуумной печи с графитовыми нагревателями при давлении остаточных газов  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мбар и температуре 1700°С в течение 20 ч. Образцы располагались на вольфрамовых подложках. После вакуумного спекания образцы подвергали финальному отжигу на воздухе при температуре 1300°С в течение 15 ч. После отжига образцы полировали. Толщина образцов составляла 2.2 мм. Внешний вид синтезированных образцов представлен на рис. 1. Название образцов и содержание примесей приведены в табл. 1.

Образец YAG10Ce\*, в отличие от других образцов в серии, содержит в исходной шихте оксид алюминия, полученный в ходе лазерной абляции мишени, который на 90% состоит из метастабильной фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и на 10% из фазы  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При синтезе остальных образцов использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предварительно отожженный на воздухе при температуре 1200°C в течение 3 ч с целью

Таблица 1. Обозначение и состав синтезированных образцов

Параметр	Образец						
	YAG0.5Ce	YAG1Ce	YAG5Ce	YAG10Ce	YAG10Ce*	YAG10Ce_Si	
Содержание Се, ат. %	0.5	1	5	10	10	10	
Спекающая добавка		SiO <sub>2</sub>					
Содержание спекаю- щей добавки, мас. %		0.14					

Примечание. Особенности образца 10Се\* описаны в тексте статьи.

формирования основной фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Во всех образцах для синтеза использовали соответствующие порошки оксида иттрия, отожженные при температуре 900°С в течение 3 ч для перевода их из метастабильной моноклинной фазы в основную кубическую фазу.

Оборудование. Исследование усадки образцов осуществляли на дилатометре DIL-402 C (Netzsch, Германия) при постоянной скорости нагрева и остывания в диапазоне температур 20–1550°C со скоростью 10 град/мин при давлении остаточных газов ~ $10^{-3}$  мбар.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Германия) с медным анодом (Cu $K_{\alpha 1,2}$ ,  $\lambda = 1.542$  Å) и графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка результатов выполнена с использованием программы TOPAS 3.

Морфология синтезированных образцов исследована при помощи оптического микроскопа Olympus BX51TRF (Япония) в отраженном и проходящем свете.

Спектры стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) измерены в диапазоне 200–800 нм на установке АСНИ-РОСТТ (УрФУ, Россия) с монохроматором МДР-2, рентгеновским аппаратом УРС-1.0 (W-анод, 20 кВ, 14 мА) и фотоумножителем ФЭУ-106 (Россия).

Исследование импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) образцов проводили на установке КЛАВИ-Р (Россия), оснащенной импульсным малогабаритным сильноточным ускорителем РАДАН-ЭКСПЕРТ с максимальной энергией электронов в пучке 150 кэВ и длительностью импульса 15 нс и регистратором оптического излучения на основе ПЗС-матрицы ILX511 и электронно-оптического преобразователя. Диапазон регистрируемых длин волн 350–850 нм.

Измерения люминесцентных свойств выполнены при комнатной температуре.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе образцов керамики YAG : Се в качестве спекающих добавок использовали  $ZrO_2$  и SiO<sub>2</sub> (табл. 1). Для выявления различий при синтезе с разными присадками проведены дилатометрические исследования образцов на первом этапе синтеза. Общий вид кривых усадки образцов керамики представлен на рис. S1. Результаты анализа кривых приведены на рис. 1. Процесс усадки можно разделить на три стадии. Начальная стадия – быстрое экспоненциальное изменение размеров образцов с высокой скоростью, завершающееся до температур 1120–1170°С в зависимости от состава. Промежуточная стадия – усадка образцов с меньшей, практически посто-



**Рис. 2.** Результаты дилатометрических исследований при спекании образцов.  $T_{p0}$  – температура начала усадки образцов, °C;  $T_{V_{max}}$  – температура, при которой достигается максимальная скорость усадки, °C;  $V_{max}$  – максимальная скорость усадки на начальном этапе нагрева, мин<sup>-1</sup>;  $V_e$  – скорость усадки на конечном этапе нагрева при температуре 1547°C, мин<sup>-1</sup>. Красная пунктирная линия отделяет однотипную серию образцов от образцов с особенностями синтеза (см. раздел "синтез образцов").

янной скоростью при температурах 1200-1400°С. Конечная стадия – ускорение усадки с постоянной увеличивающейся скоростью при температурах свыше 1300°С. Из графиков видно, что раньше всех при температуре 908-909°С начинается усадка и вместе с ней фазовые превращения у образцов YAG5Ce и YAG10Ce, а позже всех при 980°С – у образца YAG10Ce\_Si. Видно, что присутствие SiO<sub>2</sub> в виде спекающей добавки увеличивает температуру начала процесса усадки керамики, а наличие диоксида циркония и церия, напротив, способствует более низкой температуре начала процесса усадки. Также можно отметить зависимость температуры начала усадки образцов от концентрации церия: чем больше церия, тем ниже температура начала усадки (рис. 2).

Температура, при которой достигается максимальная скорость усадки  $T_{V_{max}}$ , закономерно уменьшается при увеличении содержания церия в образцах. При этом таким же образом уменьшается и максимальная скорость усадки  $V_{max}$ . Наименьшей величиной этих параметров характеризуется образец YAG10Ce\*, не подвергавшийся дополнительному отжигу, что может быть связано с наличием в исходной шихте оксида алюминия с меньшим размером частиц. Напомним, что обычно отжиг осуществляют для перевода исходного порошка, полученного лазерной абляцией мишени, в основную фазу, но для данного образца было сделано исключение.

С увеличением концентрации церия в образцах скорость усадки закономерно уменьшается на



Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных образцов. Знаком вопроса отмечены рефлексы неидентифицированных фаз.

начальном участке и увеличивается на конечной стадии процесса (рис. 2). Данный эффект требует проведения дополнительных исследований.

Из представленных выше результатов видно, что изменение параметров смеси исходных образцов при спекании керамики существенно зависит от концентрации церия. Можно заключить, что снижение температуры начала усадки и скорости усадки образцов происходит из-за уменьшения температуры плавления смеси компонентов. Для проверки этой гипотезы был проведен синтез образцов с аналогичным составом (табл. 1) при температуре 1750°С. В результате синтеза обнаружено деформирование, расплав образцов с содержанием церия в исходной шихте 0.5, 1 и 5 ат. % и практически полное испарение образцов керамики с содержанием церия 10 ат. %. Похожий эффект снижения температуры спекания наблюдали авторы работы [13]: увеличение содержания магния в керамическом материале (всистеме Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) до 40 мас. % приводит к снижению температуры спекания на 200°С (от 1300 до 1100°С). Исходя из этого можно заключить, что избыток церия в YAG ускоряет массоперенос при спекании и влияет на процессы рекристаллизации при синтезе керамики.

Исследование состава и структуры синтезированных образцов проведено с применением методов рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов изображены на рис. 3 в сравнении с дифрактограммой стан-

дартного образца из открытой базы данных COD #96-152-9038 [14]. Методом РФА установлено, что образцы керамики YAG0.5Ce, YAG1Ce и YAG5Ce с содержанием церия 0.5, 1, 5 ат. % являются однофазными (фаза граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). У образцов с содержанием церия 10 ат. % (YAG10Ce, YAG10Ce\*, YAG10Ce\_Si) получить пригодную для анализа дифракционную картину не удалось вследствие большого размера кристаллитов (~1 мм) в этих образцах (см. ниже). Однако на дифрактограммах образцов регистрируются рефлексы, соответствующие структуре ҮАС (рис. 3). Видны рефлексы от крупных кристаллов граната в плоскостях hkl (3 2 1) и (5 3 2), а также ряд неидентифицированных рефлексов, возможно, принадлежащих дополнительным фазам. Этой информации недостаточно, чтобы оценить структурные параметры. Для остальных синтезированных образцов параметры кристаллической решетки приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что увеличение концентрации церия в ҮАС приводит к увеличению постоянной решетки, что является предсказуемым результатом из-за большого ионного радиуса церия по сравнению с ионами иттрия.

Морфологические особенности поверхности образцов исследованы оптическим методом. Микрофотографии поверхности полированных и термически протравленных образцов представлены на рис. 4. Средний размер кристаллитов у образцов YAG0.5Ce, YAG1Ce и YAG5Ce равен 10.2,

11.5 и 6.7 мкм соответственно. Видно, что увеличение концентрации церия от 0.5-1 до 5 ат. % приводит к уменьшению средних размеров кристаллитов в ~2 раза. Однако дальнейшее увеличение концентрации ионов церия до 10 ат. % приводит к значительному росту кристаллитов (эффекту интенсивной рекристаллизации) до необычно больших размеров (>1 мм). На рис. 1 создается впечатление, что образцы YAG10Ce, YAG10Ce\* и YAG10Ce Si покрыты трещинами, которые могут быть присуши керамике, однако при детальном рассмотрении поверхности в оптический микроскоп видно, что наблюдаемые крупные фрагменты в образцах являются не осколками керамики, а крупными кристаллитами (рис. 4). Благодаря чрезмерно большим размерам кристаллитов в образцах YAG10Ce, YAG10Ce\* и YAG10Ce Si их следует отнести не к группе керамик, к которой как правило относят объемные поликристаллические материалы с размером зерна ~5-25 мкм, а к монокристаллическим материалам.

Эффект интенсивной рекристаллизации при введении спекающих добавок с высокой концентрацией зафиксирован в работе авторов, где была синтезирована керамика гидроксиапатита  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  со спекающей добавкой лития [15]. Авторы работы установили, что структура керамики с 20 ат. % лития характеризуется более плотным срастанием зерен (кристаллитов) между собой, что делает границы зерен плохо различимыми. Показано, что легирование литием интенсифицирует не только процесс спекания, но и рост зерна при спекании керамики. В работе от-

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки ряда синтезированных образцов

Образец	ОКР, нм	<i>a</i> , Å	ρ, г/см <sup>3</sup>
YAG0.5Ce	≥200 (~500)	12.017(3)	4.544(4)
YAG1Ce	≥200 (~600)	12.016(3)	4.546(4)
YAG5Ce	≥200 (~400)	12.019(2)	4.542(4)

мечено, что с увеличением количества лития от 5 до 20 мол. % происходит увеличение зерен керамики от 0.4–4 до 2–5 мкм.

Следует также отметить, что синтез образцов сопровождался существенной потерей массы. Так, образец YAG0.5Ce потерял 2.8% массы, YAG1Ce – 4.47 мас. %, YAG5Ce – 4.35 мас. %, YAG10Ce – 10.42 мас. %, YAG10Ce\* – 11.69 мас. %, YAG10Ce\_Si – 0.036 мас. % по сравнению с массой образцов до спекания. Можно полагать, что спекающая добавка SiO<sub>2</sub>, в отличие от ZrO<sub>2</sub>, препятствует испарению исходных веществ из шихты при синтезе YAG. Увеличение потери массы при увеличении концентрации церия в образцах свидетельствует об интенсификации процессов массообмена, что также подтверждается дилатометрическими данными (см. выше).

Наблюдаемые особенности синтеза керамики YAG : Се могут быть связаны с особенностями поведения ионов церия в матрице YAG. Ионы церия, являясь примесными, замещают ионы иттрия в структуре YAG. Обладая большим ионным радиусом по сравнению с  $Y^{3+}$  (0.122 нм), ионы



**Рис. 4.** Микрофотографии синтезированных образцов: 1 – YAG0.5Ce; 2 – YAG1Ce; 3 – YAG5Ce; 4 – YAG10Ce; 5 – YAG10Ce\*; 6 – YAG10Ce\_Si.

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 8 2021



Рис. 5. Нормированные спектры РЛ образцов керамики (а) и фрагмент спектра РЛ в диапазоне 300-450 нм (б).

Ce<sup>3+</sup> (0.148 нм), внедряясь в решетку YAG, приводят к ее искажению и увеличению объема. В связи с этим такое "разрыхление" решетки при большой концентрации примеси приводит к снижению температуры плавления YAG, что увеличивает интенсивность массообмена при температурах, близких к температуре плавления, и стимулирует процессы рекристаллизации, приводящие к появлению кристаллитов размером более 1 мм.

Исследование люминесцентных свойств синтезированных образцов проведено с использованием методов стационарной и импульсной радиолюминесценции. Спектры стационарной РЛ типичны для составов YAG : Се (рис. 5) и представляют собой широкую полосу свечения с максимумом при 535-555 нм, относящуюся к внутрицентровым d-f-переходам в ионах Ce<sup>3+</sup> [16]. При увеличении концентрации активатора (церия) происходит смещение максимума основной полосы свечения в длинноволновую область от 535 до 555 нм. Подобный эффект наблюдался ранее [10, 17] и может быть обусловлен увеличением величины реабсорбции собственного излучения центрами люминесценции Се<sup>3+</sup> за счет уширения полосы поглощения церия.

В спектрах РЛ дополнительно присутствует полоса свечения в диапазоне 300-450 нм, которую можно отнести к излучению собственных дефектов в YAG, в частности, к антиструктурным дефектам типа Y<sub>AI</sub> [18]. Форма полосы свечения этих дефектов достаточно сложная (рис. 5), что может быть обусловлено наличием колебательной структуры в спектре, присутствием примесей, например Gd<sup>3+</sup>, с узкой полосой свечения с максимумом при 313 нм, а также наличием широких полос поглощения иона Ce<sup>3+</sup> с максимумами при 340 и 450-460 нм [10]. Следует отметить, что

максимальной интенсивностью свечения в полосе дефектов  $Y_{Al}$  обладает образец со спекающей добавкой SiO<sub>2</sub>. В случае образцов со спекающей добавкой ZrO<sub>2</sub> отмечается закономерное уменьшение интенсивности этой полосы при увеличении концентрации Ce<sup>3+</sup>. Можно сделать вывод, что спекающая добавка в виде SiO<sub>2</sub> способствует возникновению антиструктурных дефектов типа  $Y_{Al}$ . Ионы активатора Ce<sup>3+</sup>, напротив, снижают вероятность их образования.

Спектры ИКЛ синтезированных образцов (рис. 6) аналогичны спектрам РЛ (рис. 5). Различное соотношение интенсивности полос свечения центров Ce<sup>3+</sup> и дефектов Y<sub>Al</sub> объясняется различной спектральной чувствительностью установок для измерения РЛ и ИКЛ в УФ-диапазоне. Анализ спектров ИКЛ показал, что при увеличении концентрации активатора (церия), так же как и в случае РЛ, происходит смещение полосы свечения в длинноволновую область и уменьшение интегральной интенсивности ИКЛ (рис. 6). Уменьшение интенсивности свечения при увеличении концентрации церия с 0.5 до 5 ат. % обусловлено эффектом концентрационного тушения [10, 19, 20]. Следует отметить, что сравнивать образцы с 10 ат. % Се<sup>3+</sup> по интенсивности свечения с остальными образцами некорректно из-за разных оптических свойств. Так, образцы YAG10Ce, YAG10Ce\* и YAG10Ce Si являются непрозрачными, а образцы YAG0.5Ce, YAG1Ce и YAG5Ce прозрачные (рис. 1 и 6). Данное обстоятельство приводит к нарушению условий эксперимента.

Кинетические параметры свечения керамики YAG : Се измерены при импульсном возбуждении. Кривые затухания ИКЛ представлены на рис. 7. Видно, что кривые содержат две компо-



**Рис. 6.** Спектры ИКЛ (а) и интегральная интенсивность ИКЛ (б) синтезированных образцов. Цифрами отмечен тип образцов: 1 – прозрачные, 2 – непрозрачные.

ненты свечения (быстрая и медленная) и описываются суммой двух экспонент в виде I(t) = $= A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + I_0$ , где  $A_1$  и  $A_2$  – амплитуда,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – постоянные затухания быстрой и медленной компоненты соответственно, I<sub>0</sub> – постоянная составляющая. Результаты аппроксимации экспериментальных кривых двухэкспоненциальной функцией представлены в табл. 3. Для сравнения величины вклада компонент в общий сигнал их амплитуды нормированы по быстрой компоненте А<sub>1</sub>. На основании полученных данных можно отметить, что при увеличении концентрации церия постоянная времени затухания быстрой компоненты  $\tau_1$ уменьшилась с 74 до 67 нс. При этом время затухания медленной компоненты  $au_2$  увеличилось с 500 до 960 нс. Максимальный вклад медленной компоненты в свечение зафиксирован у образца YAG10Ce Si. Ожидалось, что при увеличении концентрации церия в ҮАС до 5-10 ат. % удастся существенно уменьшить постоянную времени быстрой компоненты за счет механизмов концентрационного тушения, как это наблюдалось в работе [10], где было достигнуто значение  $\tau_1 = 26$  нс при 5 ат. % Се<sup>3+</sup>. Столь сушественное отличие текущих результатов от результатов, опубликованных в [10], можно объяснить отличием реальной концентрации церия в образцах от планируемой. Как было сказано выше, при синтезе произошла значительная потеря массы образцов. При этом потеря массы была тем больше, чем больше активатора было в исходной шихте. Можно полагать, что потеря массы произошла за счет улетучивания соединений церия, что привело к изменению оптических характеристик керамики. Испарение церия из образцов керамики подтверждает также

дополнительный эксперимент по синтезу керамики YAG толщиной порядка 16 мм с концентрацией церия 10 ат. %. При синтезе на поверхности образца образовались кристаллы/налет, содержащие фазу церианита CeO<sub>2</sub>. Подробности эксперимента приведены в дополнительных материалах к статье.

Однако потеря массы при синтезе образца YAG10Ce Si, в отличие от других образцов, составила не более 0.036 мас. %. Тем не менее значение постоянной времени быстрой компоненты свечения для этого образца максимальное. Данное обстоятельство можно объяснить неоптимальной технологией синтеза (количество этапов термообработки и температура спекания) образца со спекающей добавкой SiO<sub>2</sub> [10]. Такое отличие в технологии синтеза приводит к появлению дополнительных дефектов в решетке YAG (см. выше о дефектах Y<sub>Al</sub>) и влияет на процессы возбуждения и релаксации электронных возбуждений на центрах люминесценции Ce<sup>3+</sup>. Исходя из этих данных можно заключить, что медленная компонента свечения в кривых затухания появляется в результате реабсорбции ионами церия свечения дефектов Y<sub>Al</sub> в области 300-450 нм (рис. 5), где у ҮАС есть полосы поглощения.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций из смеси наноразмерных (7–14 нм) порошков *x*Ce :  $Y_2O_3$  (*x* = = 1, 5 и 10 ат. %),  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  при температуре 1700°С синтезированы образцы керамики YAG : Се со спекающими добавками оксида циркония (0.06 мас. %) и оксида кремния (0.14 мас. %). При синтезе наблюдается существенное уменьшение



**Рис.** 7. Кривые затухания ИКЛ образцов керамики YAG : Се в полосе свечения 550 нм. Кривые построены в логарифмическом масштабе.

массы образцов после спекания (0.036—11.69 мас. %) за счет интенсивного испарения соединений церия. В образцах с 10 ат. % Се зафиксирован аномальный рост кристаллитов с размерами >2 мм.

Можно однозначно заключить, что оптимальные режимы спекания с использованием различных спекающих добавок и концентрации активатора будут существенно различаться. Использование спекающей добавки оксида кремния требует больших температур синтеза по сравнению с добавкой оксида циркония. Обнаружено, что примесь церия в YAG ведет себя так же, как и спекающая добавка. При этом чем больше концентрация церия в YAG, тем ниже температура спекания керамики.

Наибольшая интенсивность излучения полосы  $Ce^{3+}$  наблюдается у образца с концентрацией церия 0.5 ат. %, а наибольшее быстродействие (67 нс) наблюдается у образца с концентрацией церия 10 ат. %. Установлено, что при увеличении концентрации церия происходит смещение максимума полосы свечения от 535 до 555 нм за счет уширения полосы поглощения церия.

Определено, что спекающая добавка оксида кремния приводит к интенсивному свечению полосы собственных дефектов в области 300—450 нм. В результате реабсорбции этого свечения ионами церия происходит увеличение доли медленной компоненты в свечении основной полосы Ce<sup>3+</sup> и, как следствие, деградация сцинтилляционных характеристик.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Рис. S1.** Кривые усадки синтезированных образцов керамики. Цифрами отмечены стадии усадки образцов.

**Рис. S2.** Фотография образца керамики № 3840, содержащего 10 ат. % церия и 0.14 мас. % SiO<sub>2</sub>.

**Рис. S3.** Дифрактограмма образца керамики № 3840 с 10 ат. % церия.

Рис. S4. Дифрактограмма кристаллов/налета с протяженного образца керамики № 3840 с 10 ат. % церия. Неустановленные кристаллические фазы на рисунках отмечены стрелками.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к.т.н. В.Р. Хрустова за проведение дилатометрических исследований, К.И. Демидову за рентгенофазовый анализ, Р.Н. Максимова за поли-

Таблица 3. Параметры затухания ИКЛ исследуемых образцов керамики

Параметр -	Образец						
	YAG0.5Ce	YAG1Ce	YAG5Ce	YAG10Ce	YAG10Ce*	YAG10Ce_Si	
<i>A</i> <sub>1</sub> , %	1	1	1	1	1	1	
τ <sub>1</sub> , нс	74	74	73	67	69	76	
<i>A</i> <sub>2</sub> , %	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04	
τ <sub>2</sub> , нс	500	660	960	560	620	850	

Примечание. Параметры  $A_1, A_2, \tau_1$  и  $\tau_2$  описаны в тексте статьи.

ровку образцов и Е.В. Тихонова за синтез исходных нанопорошков.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00117 А. Работы, выполненные А.В. Ищенко, поддержаны проектом FEUZ-2020-0059 Минобрнауки РФ.

#### конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

К.Е. Лукьяшин — концептуализация, синтез образцов, морфологические исследования, организация экспериментов, обсуждение результатов, написание текста статьи. А.В. Ищенко — концептуализация, исследование оптических свойств, обсуждение результатов, написание текста статьи, общая редакция статьи.

# ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 23–26 ноября 2020 г., https://n-materials.ru.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1820. https://doi.org/10.1134/S0036023620120050
- Wilson K.J., Alabd R., Abolhasan M. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1409. https://doi.org/10.1038/s41598-020-58208-y
- Kargin Y.F., Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1320. https://doi.org/10.1134/S0036023620090053
- Mouzon J., Dujardin C., Tillement O. et al. // J. Alloys Compd. 2008. V. 464. № 1–2. P. 407. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.005

- 5. *Rizkalla A*. // Dent. Mater. 2004. V. 20. № 2. P. 207. https://doi.org/10.1016/S0109-5641(03)00093-9
- Silvestre J., Silvestre N., de Brito J. // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 1. https://doi.org/10.1155/2015/106494
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1596. https://doi.org/10.1134/S0036023620100198
- Ohtaki K.K., Patel M.K., Crespillo M.L. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 13993. https://doi.org/10.1038/s41598-018-31721-x
- 9. *Chen L., Chen S., Gillespie S. et al.* // IEEE Photonics Technol. Lett. 2018. V. 30. № 18. P. 1653. https://doi.org/10.1109/LPT.2018.2862152
- 10. Osipov V.V., Ishchenko A.V., Shitov V.A. et al. // Opt. Mater. (Amst). 2017. V. 71. P. 98. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.016
- Osipov V.V., Kotov Y.A., Ivanov M.G. et al. // Laser Phys. 2006. V. 16. № 1. P. 116. https://doi.org/10.1134/S1054660X06010105
- 12. Lukyashin K.E., Chepusov A.S., Solomonov V.I. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012051. https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012051
- 13. Goldberg M.A., Smirnov V.V., Antonova O.S. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 3. P. 314. https://doi.org/10.1134/S0020168520030036
- Yoder H.S., Keith M.L. // Am. Mineral. 1951. V. 36. № 7-8. P. 519.
- 15. Smirnov V.V., Barinov S.M., Smirnov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 7. P. 715. https://doi.org/10.1134/S0020168519070185
- Robbins D.J. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 9. P. 1550. https://doi.org/10.1149/1.2129328
- 17. Nakamura H., Shinozaki K., Okumura T. et al. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 21. P. 12535. https://doi.org/10.1039/D0RA01381A
- Zorenko Y., Voloshinovskii A., Savchyn V. et al. // Phys. Status Solidi. 2007. V. 244. № 6. P. 2180. https://doi.org/10.1002/pssb.200642431
- 19. *Santos J.C.A., Silva E.P., Sampaio D.V. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 10. P. 3673. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.069
- 20. Song Y.H., Choi T.Y., Masaki T. et al. // Curr. Appl. Phys. 2012. V. 12. № 2. P. 479. https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.08.004