

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ LuAG: Ce / Al₂O₃

В.А. Лапин, А.А. Кравцов, В.Е. Супрунчук, Л.В. Тарала, Е.В. Медяник, Ф.Ф. Малявин
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
viacheslavlapin@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.157

Аннотация: Целью данной работы являлось изучение влияния содержания примеси оксида алюминия на особенности вакуумного спекания, оптические и люминесцентные свойства композитной керамики LuAG: Ce / Al₂O₃. Были синтезированы керамические порошки LC-1, LC-2, LC-3 состава Lu_{2,98}Ce_{0,02}Al₅O₁₂ / Al₂O₃, где содержание корунда составляло 0, 10, 20 масс.% соответственно. Исследована динамика усадки керамических компактов методом дилатометрии, морфология и элементный анализ поверхности спеченной керамики LuAG:Ce / Al₂O₃ – методом сканирующей электронной микроскопии, получены спектры светопропускания и люминесценции. Показано, что с ростом содержания корунда в составе керамического порошка растут температуры начала и конца усадки. Остаточная пористость при этом концентрируется в участках керамики, содержащей преимущественно кристаллиты корунда, как материала с большей температурой спекания. Выявлено, что включения фазы корунда препятствует неконтролируемому разрастанию зерен керамики. Состав с содержанием корунда 10 масс.% показал наибольшее значение интенсивности люминесценции. При этом с увеличением доли корунда в композитной керамике наблюдалось незначительное уширение спектров люминесценции.

Ключевые слова: LuAG:Ce, оксид алюминия, керамика, люминесценция, оптические свойства, спекание.

1. Введение

В последнее время керамика на основе оксидных композиций со структурой граната (A₃B₅O₁₂), легированных ионами редкоземельных элементов (Nd³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺ и Yb³⁺), вызывает большой интерес исследователей-материаловедов за счет своих уникальных свойств. Составы на основе иттрий-алюминиевых (YAG) и лютеций-алюминиевых (LuAG) гранатов наиболее перспективны с точки зрения использования их в качестве активных тел твердотельных лазеров, сцинтилляторов и фотолюминесцирующих материалов. характеризуется более высокими LuAG показателями накопления и извлечения энергии, а также теплопроводности по сравнению с матрицей YAG (для LuAG 31 Вт·м⁻¹·К⁻¹, для YAG – 14,5 Вт·м⁻¹·К⁻¹) [1]. Кроме того, по сравнению с YAG, LuAG обладает большей плотностью ($\rho = 6,67$ г/см³ – для LuAG и $\rho = 4,56$ г/см³ – для YAG), а значит, более пригоден для детектирования рентгеновского и гамма излучения [2]. Исследованию свойств сцинтилляторов посвящена значительная часть публикаций, связанных с керамикой LuAG:Ce. Однако, не менее значимым является применение LuAG:Ce в качестве

люминофора.

Современные светоизлучающие диоды белого свечения с преобразованием спектра посредством люминофора (pc-wLED) получили широкое распространение за счет следующих преимуществ: безопасность при использовании, низкое энергопотребление, высокая светимость, небольшие размеры и высокий срок службы [3-5]. Классическая компоновка таких диодов следующая: излучающий в синем диапазоне видимого спектра чип $InGaN$ и эпоксидный наполнитель с частицами люминофора $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Такая компоновка имеет 2 серьезных недостатка: 1) термическая деградация эпоксидной смолы со временем; 2) индекс цветопередачи R_a довольно низок (< 80). [6]. Частично данная проблема решается за счет использования термостойкого материала – люминесцентной керамики. Несмотря на то, что $LuAG$ и YAG имеют похожие кристаллические структуры, цвет фотолюминесценции для иона Ce^{3+} в матрице $LuAG$ зеленый [7], в отличие от желтого для YAG [8]. Отсюда, комбинирование люминофоров на основе $YAG:Ce$ и $LuAG:Ce$ позволит получить pc-wLED с более высоким индексом цветопередачи R_a . Тем не менее, помимо более высокой стоимости лютеция по сравнению с иттрием, существует еще одно препятствие для более широкого применения этого материала, которое заключается в сложности встраивания катионов Ce^{3+} в кристаллическую решетку $LuAG$. [9]. В результате для $LuAG$ сложнее добиться высоких концентраций светоизлучающего иона церия для повышения эффективности фотолюминесценции. Согласно [10] оптимальной концентрацией церия в керамике $LuAG:Ce$ является 0,3 ат.%. Значение интенсивности фотолюминесценции при такой концентрации наивысшее, а значит, количество ионов Ce^{3+} максимально, не вызывая при этом концентрационного тушения. Однако данное значение концентрации лигатуры относительно невелико, и в результате, чтобы достичь высокой плотности излучения фотолюминесценции необходимы большие толщины керамических тел. А с увеличением толщины возрастает рассеяние и поглощение фотонов на внутренних дефектах. Для увеличения концентрации катионов церия в $LuAG$ возможно использование керамических составов с избытком Al [1]. Однако при этом следует ожидать ухудшения светопропускания материала.

Прозрачность керамики $LuAG$ критична для лазерных применений, так как любая неоднородность внутри объема керамики может приводить к разрушению активного тела при накачке. В случае же применений керамики $LuAG$ в качестве люминесцирующего материала, рассеяние может напротив положительно сказаться на люминесцентных свойствах [11, 12]. Центры рассеяния (поры, сторонние фазы) могут не только

повысить поглощающую способность Ce , но и усилить выход переизлученных фотонов, претерпевших полное внутреннее отражение. Несомненно, что введение фазы оксида алюминия повлияет и на другие свойства керамики на основе $LuAG:Ce$, например, теплофизические, оптические. Для того, чтобы подробнее изучить влияние примеси Al_2O_3 на указанные выше свойства оптической керамики $LuAG:Ce$ была проведена данная работа.

2. Материалы и методы

Следующие высокочистые реагенты использовались для изготовления порошков $LuAG:Ce$: оксид лютетия (99,99%, Ланхит, Россия), хлорид алюминия гексагидрат (99,95%, Ланхит, Россия), нитрат церия гексагидрат (99,9%, Вектон, Россия), водный аммиак (25%, ОСЧ, СигмаТек, Россия), кислота соляная (ОСЧ, Вектон, Россия), сульфат аммония (99%, Ставреахим, Россия), спирт изопропиловый (99,7%, ООО «Химпром», Россия), Тетраэтоксисилан (ТЭОС) (98%, Acros Organics, China). В качестве метода синтеза порошка $LuAG$ был выбран метод химического осаждения. На первой стадии готовили раствор солей, содержащий катионы лютетия, алюминия и церия в необходимом стехиометрическом соотношении. Затем в раствор осадителя (25% водный раствор аммиака, 0,45 моль/л $(NH_4)_2SO_4$, содержащий 6-кратный избыток аммиака по отношению к количеству катионов металлов, при интенсивном перемешивании распыляли кипящий насыщенный раствор солей, содержащий катионы лютетия, алюминия и церия. После приготовления, маточный раствор 30 мин перемешивали для гомогенизации, а затем промывали 0,045М раствором сульфата аммония путем вакуумной фильтрации на воронке Бюхнера.

Отмытые осадки сушили в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 20 ч. Высушенные порошки гидроксидов измельчали на планетарной шаровой мельнице (Pulverisette 5, Fritsch), где в качестве размольной среды был использован изопропиловый спирт. Далее суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 20 ч. Измельченные порошки-прекурсоры последовательно прокаливали в печи Nabertherm 08/18 в корундовых тиглях в атмосфере воздуха при температурах 700°C (в течение 4 ч), затем 900°C (в течение 2ч) и на заключительной стадии под углем при 1200°C (в течение 2 ч). Часть порошка-прекурсора отжигали при температуре 1600°C для получения микрокристаллических порошков, которые были в дальнейшем исследованы методом рентгенофазового анализа с целью определения фазового состава. Далее все образцы снова измельчали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. При измельчении во все

керамические порошки вводилась спекающая добавка ТЭОС 0,5 масс.%, а также корунд в пропорции 0, 10 масс.%, 20 масс.% для изготовления образцов LC-1, LC-2, LC-3 соответственно.

Затем из керамических порошков, методом одноосного прессования при давлении 50 МПа были изготовлены керамические компакты в виде дисков диаметром 13 мм и толщиной 4 мм. Спекание образцов керамики осуществлялось в вакуумной печи при пяти различных температурах: 1600, 1640, 1675, 1740, 1800°C. Длительность изотермической выдержки составляла 10 часов.

Готовые керамические диски посредством шлифовки приводили к одинаковой толщине ($1 \pm 0,01$ мм) и полировали при помощи установки (QPol-250, Германия).

3. Исследовательские методы

Исследование фазового состава керамических порошков выполнялось при помощи рентгеновского дифрактометра (XRD, Empyrean, Panalytical, Нидерланды), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом ($CuK_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), в диапазоне углов 2θ от 10 до 90°, шагом 0,01° и скоростью сканирования 0.7°/мин. Идентификация фаз осуществлялась с помощью программного обеспечения Highscore Plus с базой данных ICDD PDF-2 [13].

Изображения керамических порошков $LuAG:Ce$ были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, FESEM, Mira3 LMN, Tescan, Чехия).

Для регистрации спектров светопропускания в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм использовался спектрофотометр СФ-56 (ОКБ-спектр, Россия).

Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрометре USB4000 (Ocean Optics, США), оснащенный интегрирующей сферой, при возбуждении лазером 445 нм. Мощность лазерного излучения составляла 0,5 Вт.

4. Результаты и обсуждение

Для того, чтобы изучить кинетику вакуумного спекания керамических порошков для образцов LC-1, LC-2, LC-3 были проведены дилатометрические исследования усадки $dL/L_0(T)$ и скорости усадки $dL/dt(T)$. Как можно было предположить, количество добавляемого корунда в составе компактов керамических порошков сильно влияет на кинетику их усадки. На рис. 1 а представлены зависимости линейной усадки компактов порошков состава $Lu_{2,98}Ce_{0,02}Al_5O_{12}/Al_2O_3$ с содержанием

корунда 0, 10, 20 масс.% от температуры. На рис. 1 б изображены зависимости скорости усадки образцов этих составов. Видно, что все образцы уменьшаются в линейных размерах в диапазоне температур ~1300-1775°C и достигают максимальной усадки ~27,6-28,5 %. Более подробная информация по параметрам процесса усадки представлена в Таблице 1. Можно заметить, что с ростом содержания корунда в составе керамического порошка растут температуры начала и конца усадки $T1$ и $T2$, а также температура максимальной скорости усадки $T3$, а значение максимальной линейной усадки, напротив, падает. Такое поведение материала при спекании объясняется тем, что оксид алюминия, образуя кристаллиты второй фазы, спекается при более высоких температурах, а значит, задерживает процессы слияния зародышей основной фазы лютециевого граната [14]. Остаточная пористость при этом концентрируется в участках керамики, содержащей преимущественно кристаллиты корунда (см. рис. 2), как материала с большей температурой спекания (1750-1800°C [15]). Вследствие этого, значение максимальной усадки падает с ростом содержания корунда.

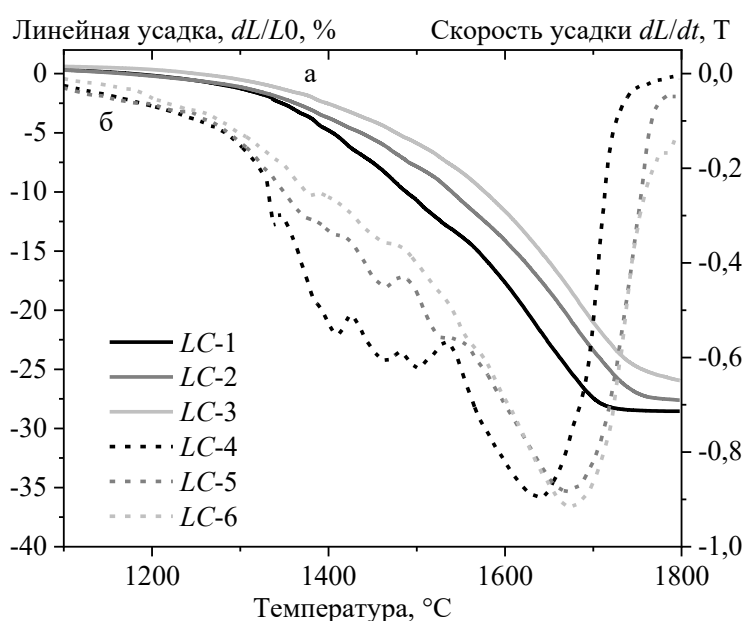


Рис. 1. Зависимость линейной усадки (а) и скорости линейной усадки (б) образцов LC-1 – LC-3 от температуры в диапазоне температур 1100-1800°C.

Таблица 1. Параметры процесса усадки образцов

Шифр образца	Температура начала усадки $T1$, °C	Температура конца усадки $T2$, °C	Температура максимальной скорости усадки $T3$, °C	Максимальная линейная усадка, %
LC-1	1300	1730	1639	28,55
LC-2	1302	1758	1672	27,63
LC-3	1319	1775	1673	26,04

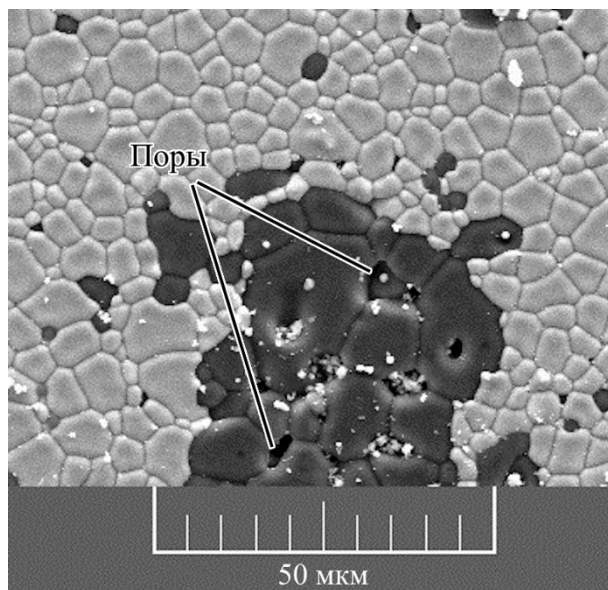


Рис. 2. СЭМ-изображения участка образца *LC-2*, содержащего кристаллиты корунда с порами.

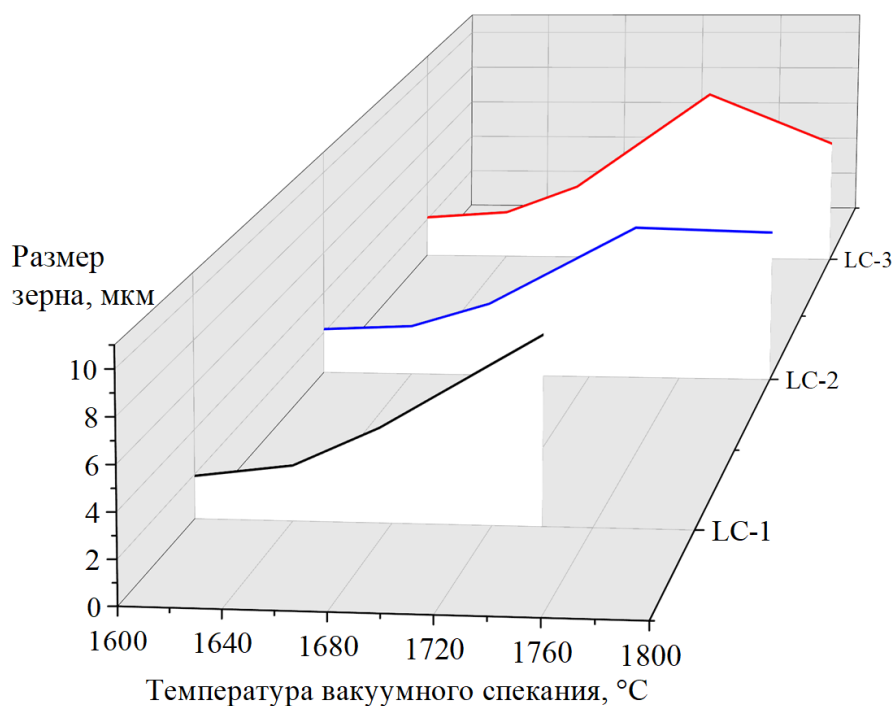


Рис. 3. Диаграмма средних размеров зерен керамики, спеченной при температурах 1600-1800°C.

Для того, чтобы изучить влияние содержания корунда на характер роста зерен керамики $LuAG:Ce$, была проведена серия вакуумного спекания исследуемых в данной работе составов *LC-1* – *LC-3* при температурах 1600, 1640, 1675, 1740, 1800°C. Значения средних размеров зерен для всех составов находилось в диапазоне 1,93-8,95 мкм (см. рис. 3), при этом средний размер зерна плавно увеличивался с ростом температуры

спекания, что является закономерным процессом и было неоднократно продемонстрировано в исследованиях [16, 17]. Исключение составляет только состав *LC-1*, спеченный при температуре 1800°C. В этом случае зерна разрослись до размеров порядка 1 мкм. Такой неконтролируемый рост зерен происходит при температурах, близких к точке плавления материала и приводит к снижению эксплуатационных характеристик керамики *LuAG:Ce*. Для составов *LC-2* и *LC-3* разрастания зерен не происходило. Включения второй более тугоплавкой второй фазы корунда препятствовали проявлению данного эффекта.

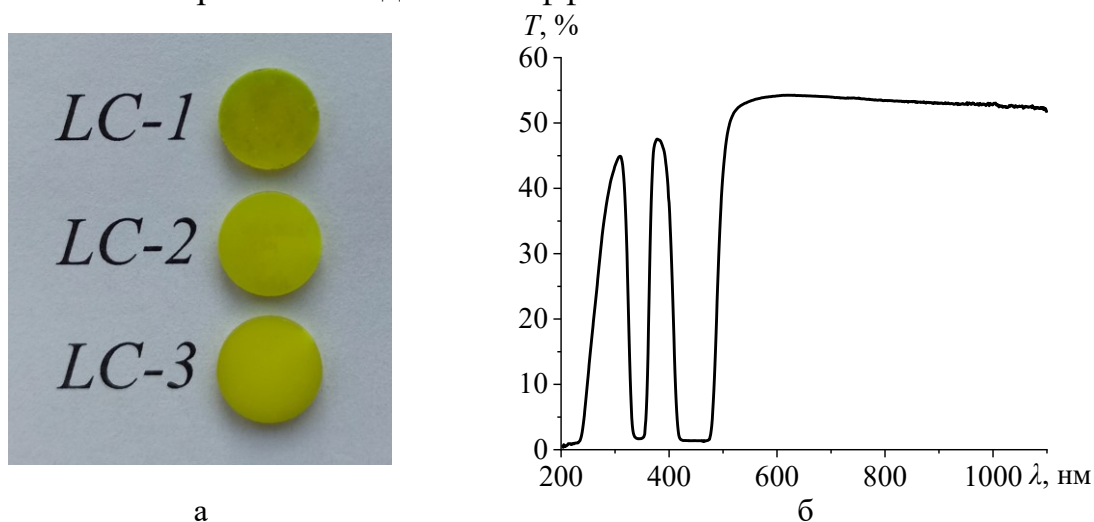


Рис. 4. Фотография внешнего вида образцов *LC-1* – *LC-3* в УФ свете (а) и спектр светопропускания керамического образца *LC-1* (б).

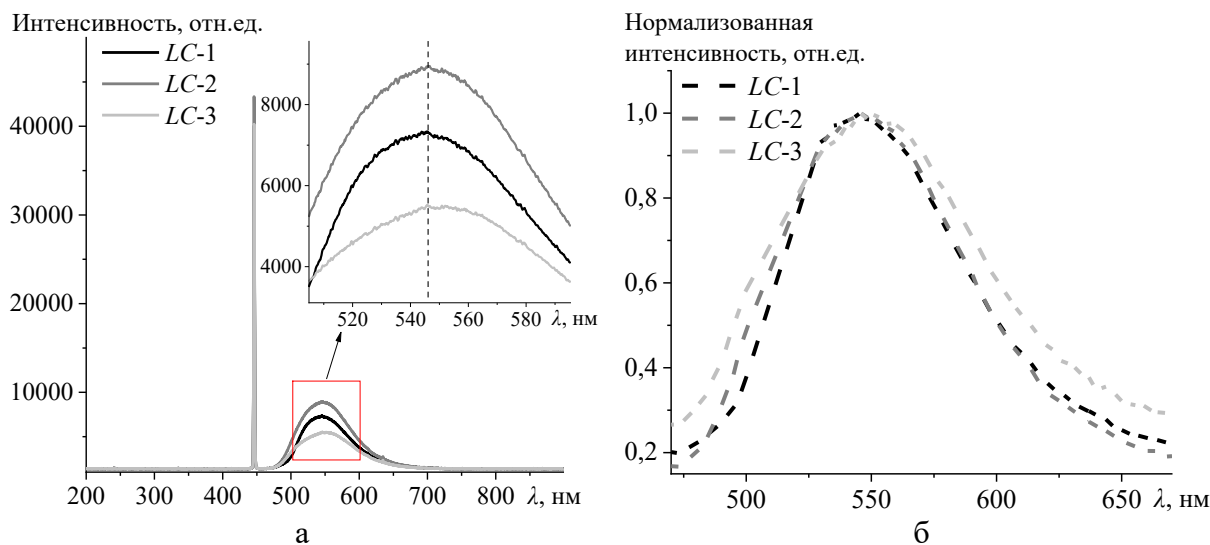
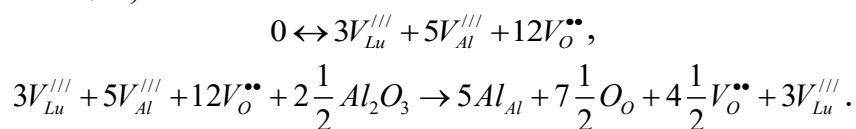


Рис. 5. Обыкновенные (а) и нормализованные (б) спектры фотолюминесценции керамических образцов составов *LC-1* – *LC-3* (длина волны возбуждения 445 нм).

Внешний вид полученных керамических образцов представлен на рис. 4 а. В свете УФ-лампы образцы имеют желто-зеленую окраску, что

визуально подтверждает эффект фотолюминесценции для $LuAG:Ce$ керамики. Спектр светопропускания (см. рис. 4 б) измерен только для образца $LC-1$, так как керамика составов $LC-2$ и $LC-3$ была полностью непрозрачна. Значение светопропускания образца $LC-1$ составило 53,47% на длине волны 800 нм. Это ниже теоретического максимума для $LuAG:Ce$ керамики, который составляет 83,5% [6]. Снижение светопропускания можно объяснить наличием остаточной пористости, так как при исследовании фазового состава керамического порошка посторонних фаз обнаружено не было. На спектре светопропускания присутствуют две выраженные полосы поглощения в диапазонах длин волн от 330 до 350 нм и от 420 до 480 нм. Эти полосы поглощения являются типичными для гранатов, легированных церием [4]. Они связаны с переходами между $4f$ уровнем основного состояния и $5d$ уровнем возбужденного состояния катионов Ce^{3+} .

На рис. 5, а представлены спектры фотолюминесценции образцов керамики составов $LC-1 - LC-3$. Для керамик такого состава при возбуждении излучением с длиной волны 445 нм типичной является широкая полоса излучения, обусловленная $5d1 \rightarrow 2F7/2$ и $5d1 \rightarrow 2F5/2$ переходами катионов церия [6]. Положение максимума фотолюминесценции составило 545,9 нм для составов $LC-1$ и $LC-3$ и 546,69 нм для состава $LC-2$. Нормализованные спектры люминесценции (см. рис. 5 б) позволяют увидеть уширение полосы люминесценции при увеличении доли Al_2O_3 в керамике, что является следствием образования дефектов кристаллической структуры и искажения кристаллического поля [18]. Анализ интенсивности фотолюминесценции керамических образцов показал, что композит состава $LC-2$ с содержанием корунда 10 масс.% демонстрировал наибольшую люминесценцию. Данное обстоятельство связано с тем, что введение сверхстехиометричного избытка алюминия в систему $LuAG$ способствует лучшему встраиванию катионов церия, благодаря образованию вакансий в додекаэдрической подрешетке граната (вакансий лютеция):



Однако более высокое содержание корунда в $LC-3$ приводило к усилению рассеяния и поглощения света на границах фаз $LuAG - Al_2O_3$ и на порах, и, как следствие, к падению эффективности и интенсивности фотолюминесценции.

5. Заключение

Керамические образцы $LC-1$, $LC-2$, $LC-3$ состава

$Lu_{2,98}Ce_{0,02}Al_5O_{12} / Al_2O_3$ с содержанием корунда 0, 10 и 20 масс.% соответственно, были синтезированы методом химического осаждения. Показано, что добавление Al_2O_3 в состав керамического порошка приводит к появлению примесной фазы корунда, которая радикально ухудшает оптическую прозрачность спеченной керамики. Проведенные исследования показали, что добавление 10 масс.% оксида алюминия к $LuAG:Ce$ приводит к более эффективному замещению додекаэдрических позиций кристаллической решетки граната катионами Ce^{3+} , в результате чего возрастает интенсивность фотолюминесценции. Однако при добавлении 20 масс.% наблюдается падение интенсивности люминесценции из-за усиления рассеяния и поглощения света на границах фаз $LuAG-Al_2O_3$ и на порах. Проведенные исследования показали перспективность использования композитных составов $LuAG:Ce / Al_2O_3$ с содержанием Al_2O_3 до 10 масс.% в качестве люминофора для светоизлучающих диодов белого свечения. Другие свойства материала, такие как интенсивность радиолюминесценции, теплопроводность, а также термостабильность потенциально также могут быть улучшены путем добавления оксида алюминия в $LuAG:Ce$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00081 (<https://rscf.ru/project/23-23-00081/>), с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СКФУ.

Библиографический список:

1. Liu, I. 50 mm-aperture Nd:LuAG ceramic nanosecond laser amplifier producing 10 J at 10 Hz / I. Liu, T. Feng, Z. Sui et al. // Optics Express. – 2019. – V. 27. – I. 11. – P. 15595-15603. DOI: 10.1364/OE.27.015595.
2. Chen, X. Influence of cerium doping concentration on the optical properties of Ce, Mg: LuAG scintillation ceramics / X. Chen, Z. Hu, M. Cao et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – I. 9. – P. 3246-3254. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.023.
3. Zhang, Y. Pore-existing Lu₃Al₅O₁₂:Ce ceramic phosphor: An efficient green color converter for laser light source / Y. Zhang, S. Hua, Z. Wang, G. Zhou, S. Wang // Journal of Luminescence. – 2018. – V. 197. – P. 331-334. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.01.014.
4. Hu, S. Transparent YAG : Ce ceramics for WLEDs with high CRI : Ce 3+ concentration and sample thickness effects / S. Hu, C. Lu, G Zhou et al. // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – I. 6. – P. 6935-6941. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.079.
5. Lago, M.D. Phosphors for LED-based light sources: thermal properties and reliability issues / M.D. Lago, M. Meneghini, N. Trivellin et al. // Microelectronics Reliability. – 2012. – V. 52. – I. 9-10. – P. 2164-2167. DOI: 10.1016/j.microrel.2012.06.036.
6. Zhao, C. Synthesis and luminescence properties of color-tunable Ce, Mn co-doped LuAG transparent ceramics by sintering under atmospheric pressure / C. Zhao, Y. Duan, H. Lin, et al. // Ceramics International. – 2020. – V. 47. – I. 7. – P. 9156-9163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.040.
7. Kim, H.T. Green light-emitting Lu₃Al₅O₁₂:Ce phosphor powders prepared by spray pyrolysis / H.T. Kim, J.H. Kim, J.-K. Lee, Y.C. Kang // Materials Research Bulletin. – 2012. – V. 47. – I. 6. – P. 1428-1431. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.02.050.
8. Кравцов, А.А. Исследование люминесценции YAG:Ce, допированного наночастицами серебра / А.А. Кравцов, И.С. Чикилина, Д.С. Вакалов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 220-227. DOI: 10.26456/pcasenn/2021.13.220.
9. Mares, J.A. Time development of scintillating response in Ce- or Pr-doped crystals / J.A. Mares,

- A. Beitlerova, M. Nikl et al. // *Physica Status Solidi (C)*. – 2007. – V. 4. – I. 3. – P. 996-999. DOI: 10.1002/pssc.200673858.
10. **Shi, Y.** Dense Ce³⁺ doped Lu₃Al₅O₁₂ ceramic scintillators with low sintering adds: Doping content effect, luminescence characterization and proton irradiation hardness / Y. Shi, Y. Zhao, M. Cao et al. // *Journal of Luminescence*. – 2020. – V. 225. – Art. № 117336. – 7 p. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117336.
11. **Kim, S.** Pore characteristics for improving luminous efficacy of phosphor-in-glass / S. Kim, H. Yie, S. Choi et al. // *Optics Express*. – 2015. – V. 23. – I. 24. – P. A1499-A1511. DOI:10.1364/OE.23.0A1499.
12. **Bechtel, H.** Lumiramic: a new phosphor technology for high performance solid state light sources / H. Bechtel, P. Schmidt, W. Busselt, B.S. Schreinemacher // *Proceedings of SPIE, Eighth International Conference on Solid State Lighting*, 2 September 2008, San Diego. – 2008. – V. 7058. – Art. id. 70580E, – 10 p. DOI: 10.1117/12.794941.
13. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2. – 15.06.2023.
14. **Kravtsov, A.A.** Nucleation and growth of YAG: Yb crystallites: A step towards the dispersity control / A.A. Kravtsov, I.S. Chikulina, V.A. Tarala et al. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – I. 18. – P. 28585-28593. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.016.
15. **Антонов, Д.А.** Корундовая керамика для мелющих тел с пониженной температурой спекания / Д.А. Антонов, С.С. Павлов, Н.А. Макаров // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов*. – 2018. – Вып. 1. – С. 12-21.
16. **Zhou, C.** Synthesis, sintering and characterization of porous nano-structured CaP bioceramics prepared by a two-step sintering method / C. Zhou, P. Xie, Y. Chen et al. // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – I. 3. – P. 4696-4705. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.018.
17. **Al-Aqeeli, N.** The synthesis of nanostructured WC-based hardmetals using mechanical alloying and their direct consolidation / N. Al-Aqeeli, N. Saheb, T. Laoui, K. Mohammad // *Journal of Nanomaterials*. – 2014. – V. 2014. – Art. id. 640750. – 16 p. DOI: 10.1155/2014/640750.
18. **Fang, M.-H.** Control of narrow-band emission in the phosphor materials for the application in light-emitting diodes / M.-H. Fang, J.L. Leano, R.-S. Liu // *ACS Energy Letters*. – 2018. – V. 3. – I. 10. – P. 2573-2586. DOI: 10.1021/acseenergylett.8b01408.

References:

1. Liu I., Feng T., Sui Z. et al. 50 mm-aperture Nd:LuAG ceramic nanosecond laser amplifier producing 10 J at 10 Hz, *Optics Express*, 2019, vol. 27, issue 11, pp 15595-15603. DOI: 10.1364/OE.27.015595.
2. Chen X., Hu Z., Cao M. et al. Influence of cerium doping concentration on the optical properties of Ce, Mg: LuAG scintillation ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, issue 9, pp 3246-3254. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.023.
3. Zhang Y., Hua S., Wanga Z. et al. Pore-existing Lu₃Al₅O₁₂:Ce ceramic phosphor: An efficient green color converter for laser light source, *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 197, pp 331-334. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.01.014.
4. Hu S., Lu C., Zhou G. et al. Transparent YAG : Ce ceramics for WLEDs with high CRI : Ce 3+ concentration and sample thickness effects, *Ceramics International*, 2016, vol. 42, issue 6, pp 6935-6941. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.079.
5. Lago M.D., Meneghini M., Trivellin N. et al. Phosphors for LED-based light sources: thermal properties and reliability issues, *Microelectronics Reliability*, 2012, vol. 52, issue 9-10, pp 2164-2167. DOI: 10.1016/j.microrel.2012.06.036.
6. Zhao C., Duan Y., Lin H. et al. Synthesis and luminescence properties of color-tunable Ce, Mn co-doped LuAG transparent ceramics by sintering under atmospheric pressure, *Ceramics International*, 2020, vol. 47, issue 7, pp 9156-9163. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.040.
7. Kim H.T., Kim J.H., Lee J.-K. Kang Y.C. Green light-emitting Lu₃Al₅O₁₂:Ce phosphor powders prepared by spray pyrolysis, *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, issue 6, pp 1428-1431. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.02.050.
8. Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Vakalov D.S. et al. Issledovanie luminiscencii YAG:Ce, dopirovannogo nanochastitsami serebra [Luminescence of YAG:Ce doped with silver nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 220-227. DOI: 10.26456/pcascn/2021.13.220. (In Russian).
9. Mares J.A., Beitlerova A., Nikl M. et al. Time development of scintillating response in Ce- or Pr-doped crystals, *Physica Status Solidi (C)*, 2007, vol. 4, issue 3, pp 996-999. DOI: 10.1002/pssc.200673858.

10. Shi, Y., Zhao Y., Cao M. et al. Dense Ce³⁺ doped Lu₃Al₅O₁₂ ceramic scintillators with low sintering adds: Doping content effect, luminescence characterization and proton irradiation hardness, *Journal of Luminescence*, 2020, vol. 225, art. no. 117336, 7 p. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117336.
11. Kim S., Yie H., Choi S. et al. Pore characteristics for improving luminous efficacy of phosphor-in-glass, *Optics Express*, 2015, vol. 23, issue 24, pp. A1499-A1511. DOI: 10.1364/OE.23.0A1499.
12. Bechtel H., Schmidt P., Busselt W., Schreinemacher B.S. Lumiramic: a new phosphor technology for high performance solid state light sources, *Proceedings of SPIE, Eighth International Conference on Solid State Lighting*, 2 September 2008, San Diego. 2008, vol. 7058, art. id. 70580E, 10 p. DOI: 10.1117/12.794941.
13. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2](http://www.icdd.com/pdf-2) (accessed 15.06.2023).
14. Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Tarala V.A. et al. Nucleation and growth of YAG: Yb crystallites: A step towards the dispersity control, *Ceramics International*, 2020, vol. 46, issue 18, pp. 28585-28593. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.016.
15. Antonov D.A., Pavlov S.S., Makarov N.A. Korundovaya keramika dlya melyushchikh tel s ponizhennoj temperaturoj spekaniya [Alumina ceramics for grinding bodies with lower sintering temperature], *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov [Modern methods and technologies for the creation and processing of materials]*, 2018, vol. 1, pp 12-21. (In Russian).
16. Zhou C., Xie P., Chen Y. et al. Synthesis, sintering and characterization of porous nano-structured CaP bioceramics prepared by a two-step sintering method, *Ceramics International*, 2015, vol. 41, issue 3, pp 4696-4705. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.12.018.
17. Al-Aqeeli N., Saheb N., Laoui T., Mohammad K. The synthesis of nanostructured WC-based hardmetals using mechanical alloying and their direct consolidation, *Journal of Nanomaterials*, 2014, vol. 2014, art. id. 640750, 16 p. DOI: 10.1155/2014/640750.
18. Fang M.-H., Leano J.L., Liu R.-S. Control of narrow-band emission in the phosphor materials for the application in light-emitting diodes, *ACS Energy Letters*, 2018, vol. 3, issue 10, pp. 2573-2586. DOI: 10.1021/acseenergylett.8b01408.

Original paper

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COMPOSITE CERAMICS

LuAG: Ce / Al₂O₃

V.A. Lapin, A.A. Kravtsov, V.E. Suprunchuk, L.V. Tarala, E.V. Medyanik, F.F. Malyavin
North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.157

Abstract: The purpose of this work was to study the effect of the aluminum oxide impurity content on the features of vacuum sintering, optical and luminescent properties of composite ceramics LuAG:Ce / Al₂O₃. Ceramic powders LC-1, LC-2, LC-3 of the composition Lu_{2,98}Ce_{0,02}Al₅O₁₂ / Al₂O₃ were synthesized, where the corundum content was 0, 10, 20 wt.% respectively. The dynamics of shrinkage of ceramic compacts by dilatometry, morphology and elemental analysis of the surface of sintered ceramics LuAG are investigated: Ce / Al₂O₃ – by scanning electron microscopy. Light transmission and luminescence spectra were obtained. It is shown that with an increase in the content of corundum in the composition of ceramic powder, the temperatures of the beginning and end of shrinkage increase. In this case, the residual porosity is concentrated in areas of ceramics containing mainly corundum crystallites, as a material with a higher sintering temperature. It was revealed that the inclusion of the corundum phase prevents the uncontrolled growth of ceramic grains. Composition with a corundum content of 10 wt.% showed the highest value of luminescence intensity. At the same time, with an increase in the proportion of corundum in composite ceramics, a slight broadening of the luminescence spectra was observed.

Keywords: LuAG:Ce, ceramics, aluminum oxide, luminescence, optical properties, sintering.

Лapин Вячеслав Анатольевич – к.т.н., старший научный сотрудник сектора физико-химических методов исследования и анализа научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Кравцов Александр Александрович – к.т.н., заведующий сектором синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, Физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный

университет»

Супрунчук Виктория Евгеньевна – к.х.н., старший научный сотрудник, сектор синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, Физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Тарала Людмила Викторовна – научный сотрудник сектора синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, Физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Медяник Евгений Викторович – научный сотрудник сектора спекания керамики научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, Физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Малявин Федор Федорович – заведующий сектором спекания керамики научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред научно-лабораторного комплекса чистых зон, Физико-технический факультет, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Viacheslav A. Lapin – Ph.D., Senior Researcher, Sector of Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology, North-Caucasus Federal University

Alexander A. Kravtsov – Ph.D., Head of the Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology, North-Caucasus Federal University

Victoria E. Suprunchuk – Ph.D., Senior Researcher, Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology, North-Caucasus Federal University

Ludmila V. Tarala – Researcher, Nanopowder Synthesis Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology, North-Caucasus Federal University

Evgeniy V. Medyanik – Researcher, Ceramics Sintering Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology, North-Caucasus Federal University

Fedor F. Malyavin – Head of Ceramics Sintering Sector of the Research Laboratory of Technology of Advanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology, North-Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 15.08.2023; после рецензирования/reviѕed: 10.09.2023; принята/accepted: 16.09.2023.