

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 4. С. 312—322.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-4-312-322

УДК 621.315

Влияние условий вакуумного спекания на свойства люминесцентной керамики $Y_3Al_5O_{12} : Ce$

© 2022 г. Л. В. Тарала¹, А. А. Кравцов¹✉, О. М. Чапура¹, В. А. Тарала¹,
Д. С. Вакалов¹, Ф. Ф. Малявин¹, С. В. Кузнецов^{2,3}, В. А. Лапин¹,
Л. В. Кожитов⁴, А. В. Попкова⁵

¹ Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация

³ Казанский федеральный университет,
ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Республика Татарстан, Российская Федерация

⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

⁵ АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация

✉ Автор для переписки: sanya-kravtsov@ya.ru

Аннотация. Целью данного исследования являлось изучение влияния условий вакуумного спекания, а также концентрации церия на оптические, люминесцентные и теплофизические свойства керамики на основе иттрий алюминиевого граната легированного катионами Ce^{3+} . Для достижения цели были синтезированы серии керамических порошков и изготовлены образцы люминесцентной керамики состава $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$, где x принимал значения от 0,01 до 0,025 ф. ед. Показано, что фазовый и гранулометрический состав керамических порошков не зависят от концентрации церия. В отсутствие спекающих добавок при увеличении температуры вакуумного спекания от 1675 до 1800 °С оптическое пропускание образцов люминесцентной керамики на длине волны 540 нм возрастало с 5 до 55 %, при одновременном повышении теплопроводности от 8,4 до 9,5 Вт/(м·К). Обнаружено, что увеличение концентрации церия приводило к смещению максимума полосы люминесценции от 535 до 545 нм, в то время как ширина полосы люминесценции сужалась при увеличении температуры вакуумного спекания от 1675 до 1725 °С.

© 2022 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Ключевые слова: YAG : Ce, люминесценция, керамика, вакуумное спекание, концентрация активатора, оптические свойства

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Северо–Кавказского федерального университета № 075–01281–22–05 с использованием ресурсов центра коллективного пользования Северо–Кавказского федерального университета.

Для цитирования: Тарала Л.В., Кравцов А.А., Чапура О.М., Тарала В.А., Вакалов Д.С., Мalyavin Ф.Ф., Кузнецов С.В., Лапин В.А., Кожитов Л.В., Попкова А.В. Влияние условий вакуумного спекания на свойства люминесцентной керамики $Y_3Al_5O_{12} : Ce$. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2022; 25(4): 312–322. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-312-322>

Effect of vacuum sintering conditions on the properties of $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ luminescent ceramics

L. V. Tarala¹, A. A. Kravtsov¹✉, O. M. Chapura¹, V. A. Tarala¹, D. S. Vakalov¹, F. F. Malyavin¹, S. V. Kuznetsov^{2,3}, V. A. Lapin¹, L. V. Kozhitov⁴, A. V. Popkova⁵

¹ *North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation*

² *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation*

³ *Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., Kazan 420008, Russian Federation*

⁴ *National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

⁵ *JSC “Research Institute NPO” LUCH”, 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: sanya-kravtsov@ya.ru*

Abstract. The aim of this work was to study the effect of vacuum sintering conditions and cerium concentration on the optical, luminescent and thermal properties of yttrium–aluminum garnet based ceramics doped with Ce^{3+} cations. Series of ceramic powders were synthesized and samples of luminescent ceramics having the composition $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ were synthesized where x was in the range 0.01 to 0.025 f.u. We show that the phase composition and grain size distribution of the ceramic powders do not depend on cerium concentration. Without sintering additives, an increase in vacuum sintering temperature from 1675 to 1800 °C leads to an increase in the optical transmittance of luminescent ceramic specimens from 5 to 55% at a 540 nm wavelength and an increase in the thermal conductivity of the samples from 8.4 to 9.5 W/(m · K). It was found that an increase in cerium concentration leads to a shift of the luminescent band peak from 535 to 545 nm where as the width of the luminescent band decreases with an increase in vacuum sintering temperature from 1675 to 1725 °C.

Keywords: YAG : Ce, luminescence, ceramics vacuum sintering, activator concentration, optical properties

Acknowledgments: This work was carried out under State Assignment No. 075–01281–22–05 of the North–Caucasus Federal University and employing facilities of the Joint Use Center of the North–Caucasus Federal University.

For citation: Tarala L.V., Kravtsov A.A., Chapura O.M., Tarala V.A., Vakalov D.S., Malyavin F. F., Kuznetsov S.V., Lapin V.A., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Effect of vacuum sintering conditions on the properties

of $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ luminescent ceramics. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(4): 312—322. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-4-312-322>

Введение

В настоящее время светодиоды, излучающие белый свет (**WLED** — *White Light-Emitting Diodes*), благодаря более высокой электрической эффективности по сравнению с люминесцентными лампами [1, 2] широко используются в различных системах освещения [3, 4]. В этих устройствах, синее излучение, генерируемое светодиодом на основе InGaN [5, 6], преобразуется в белый свет при помощи люминофоров [7—9]. Одним из наиболее эффективных люминофоров считается иттрий-алюминиевый гранат легированный катионами церия ($YAG : Ce$) [10].

В подавляющем большинстве бытовых светодиодных устройств белого свечения люминофор наносится на синий светодиод в виде компаунда. Технологическим барьером на пути повышения яркости WLED является нестабильность люминесцентного компаунда, представляющего собой порошок люминофор на основе $YAG : Ce$ помещенный в органическое связующее. По причине низкой теплопроводности композиционного покрытия, увеличение излучаемой светодиодом энергии ведет к деградации WLED, и как следствие к уменьшению световой отдачи и изменению цветовых координат [10—12]. Решение данной проблемы возможно путем замены композиционного покрытия на люминесцентную керамику [10—13]. Благодаря большей прочности и меньшей чувствительности к температуре, чем у слоев люминофора, люминесцентная керамика демонстрирует большую эффективность преобразования света [14]. С появлением коммерчески доступных мощных полупроводниковых лазеров синего света ужесточились требования к теплофизическим свойствам преобразователей света, при этом стало возможно создавать сверхяркие источники белого света [14]. Следует отметить, что потребность в сверхярких источниках белого света испытывают автомобильная, авиационная, судостроительная и горнодобывающая промышленности.

Цель работы — определение влияния условий вакуумного спекания на оптические, люминесцентные и теплофизические свойства керамики на основе иттрий-алюминиевого граната легированного катионами церия.

Для достижения поставленной цели были синтезированы керамические порошки на основе иттрий-алюминиевого граната с различными концентрациями церия. Диапазон концентраций церия был выбран на основании результатов исследований, представленных в работе [15] и соответствовал области составов $YAG : Ce$, обладающих

наибольшей интенсивностью люминесценции, в случаях синтеза керамических порошков в атмосфере воздуха.

Экспериментальная часть

Для синтеза керамических порошков использовали следующие реагенты: водный аммиак (25 %, ОСЧ, СигмаТек, Россия), хлорид алюминия гексагидрат (99 %, Acros Organics, Бельгия), нитрат церия гексагидрат (99,9 %, Вектон, Россия), хлорид иттрия гексагидрат (99,9 %, Chemical Point, Германия), сульфат аммония (99 %, Ставреахим, Россия), спирт изопропиловый (99,7 %, ООО «Химпром», Россия).

Синтез керамических порошков составов $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ (где $x = 0,01, 0,0125, 0,015, 0,0175, 0,02, 0,0225$ и $0,025$) был осуществлен методом распыления концентрированного раствора солей церия, алюминия и иттрия в 25 % раствор аммиака, взятого с 6 кратным избытком и сульфата аммония (0,45 М). Полученный осадок промывали раствором сульфата аммония (0,045 М). Отмытый осадок сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 15 ч. Высушенный осадок подвергали прокаливанию в печи Nabertherm 08/18 в корундовых тиглях на воздухе при температуре 1200 °С в течение 2 ч. В керамические порошки не вводилась спекающая добавка с целью исключить ее влияние на процессы преобразования энергии возбуждения в люминесценцию катионов Ce^{3+} . На основе синтезированных керамических порошков, методом одноосного прессования при давлении 50 МПа были изготовлены керамические компакты в виде дисков диаметром 15 мм и толщиной 4 мм. Спекание образцов керамики осуществлялось в вакуумной печи при пяти различных температурах: 1675, 1700, 1725, 1750, 1775 и 1800 °С. Длительности изотермической выдержки составляла 10 ч. После вакуумного спекания с целью удаления вакансий кислорода образцы керамики отжигали на воздухе при температуре 1450 °С в течение 10 ч в высокотемпературной печи (Nabertherm 08/18, Германия).

Все изготовленные керамические диски путем шлифовки приводили к одинаковой толщине ($1 \pm 0,01$ мм) и полировали до зеркального блеска при помощи установки (QPol-250, Германия).

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

Исследование фазового состава керамических порошков выполнялось при помощи рентгеновского дифрактометра (XRD, Empyrean, Panalytical, Ни-

дерланды), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом ($CuK_{\alpha 1} \lambda = 0,15406 \text{ нм}$), в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° , шагом $0,01^\circ$ и скоростью сканирования $0,7 \text{ град./мин}$. Идентификация фаз осуществлялась с помощью программного обеспечения Highscore Plus с базой данных ICDD PDF-2.

Микрофотографии керамических порошков были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (FESEM, LM Mira 3, Tescan, Чешская Республика).

Измерение температуропроводности и изобарной удельной теплоемкости керамики было произведено на приборе лазерной вспышки LFA 467 HyperFlash LFA 467 HyperFlash (Netzsch, Германия), с использованием Пирокерам в качестве эталонного образца. Расчет теплопроводности выполнялся с использованием уравнения:

$$\chi = gC_p\rho,$$

где χ — теплопроводность; g — температуропроводность, C_p — изобарная удельная теплоемкость; ρ — плотность.

Плотность образца была определена методом гидростатического взвешивания на аналитических весах HR-250AZG с приставкой для гидростатического взвешивания.

Регистрацию спектров люминесценции выполняли с помощью спектрофлюориметра СФЛ-МДР (ЗАО «ОКБ Спектр», Россия).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография, иллюстрирующая типичную морфологию керамических порошков YAG, синтезированных методом химического осаждения [16—18]. Анализ СЭМ-микрофотографий показал, что керамиче-

ские порошки состояли из собранных в агломераты первичных частиц размером порядка 150 нм . Как следует из данных, представленных в табл. 1, все образцы порошков $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ имели близкий гранулометрический состав.

Расшифровка дифрактограмм (рис. 2) позволила определить, что, для всех синтезированных образцов единственной обнаруженной фазой являлась фаза иттрий-алюминиевого граната. Побочных фаз не было обнаружено. Оценка параметров кристаллических решеток (a) порошков $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$, не выявила существенных отличий среди образцов. Различия в величинах a были в пределах погрешности эксперимента ($\pm 0,00025 \text{ нм}$). Рассчитанные величины $a = 1,2014 \pm 0,00025 \text{ нм}$, находились в хорошем согласии с данными представленными в работе [15], для образцов монофазных твердых растворов YAG:Ce сопоставимых составов. Параметры областей когерентного рассеяния (ОКР) равные $63 \pm 3 \text{ нм}$, свидетельствовали о том, что синтезированные образцы представляют собой нанокристаллические порошки.

Тот факт, что керамические порошки обладали одинаковым гранулометрическим и фазовым составами, позволяет исключить из дальнейшего анализа влияние этих характеристик на свойства люминесцентной керамики, изготовленной посредством вакуумного спекания.

На рис. 3, а представлены фотографии образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ после вакуумного спекания и последующего отжига на воздухе. Как можно видеть на рис. 3, б, на примере серии образцов с содержанием Ce $0,0175 \text{ ф. ед.}$, увеличение температуры спекания приводило к повышению светопропускания в диапазоне длин волн от 500 до 900 нм . Сильное поглощение в области $400\text{—}500 \text{ нм}$ связано с поглощением фотонов катионами церия Ce^{3+} [15]. Низкие значения светопропускания об-

Таблица 1

Гранулометрические характеристики агломератов в керамических порошках составов $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$
Grain size distribution in $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic powders

$Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм
$x = 0,01$	0,395	2,204	6,345
$x = 0,0125$	0,419	2,447	6,543
$x = 0,015$	0,405	2,296	6,362
$x = 0,0175$	0,409	2,415	6,495
$x = 0,02$	0,407	2,357	6,564
$x = 0,0225$	0,412	2,228	6,356
$x = 0,025$	0,413	2,306	6,335

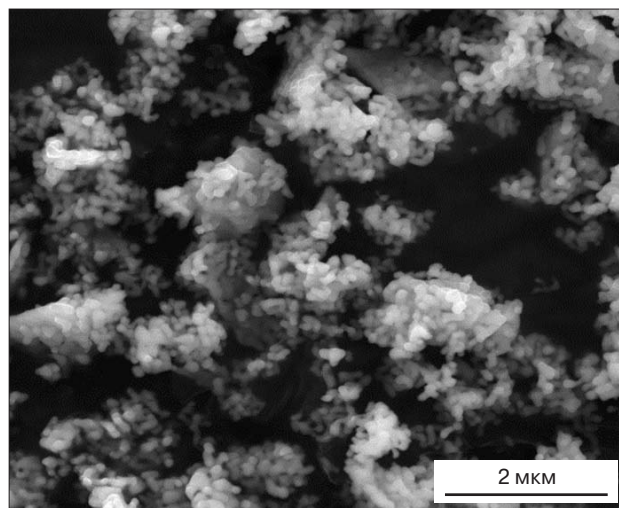


Рис. 1. Микрофотография керамического порошка $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0,0175$)
Fig. 1. Micrograph of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic powder ($x = 0.0175$)

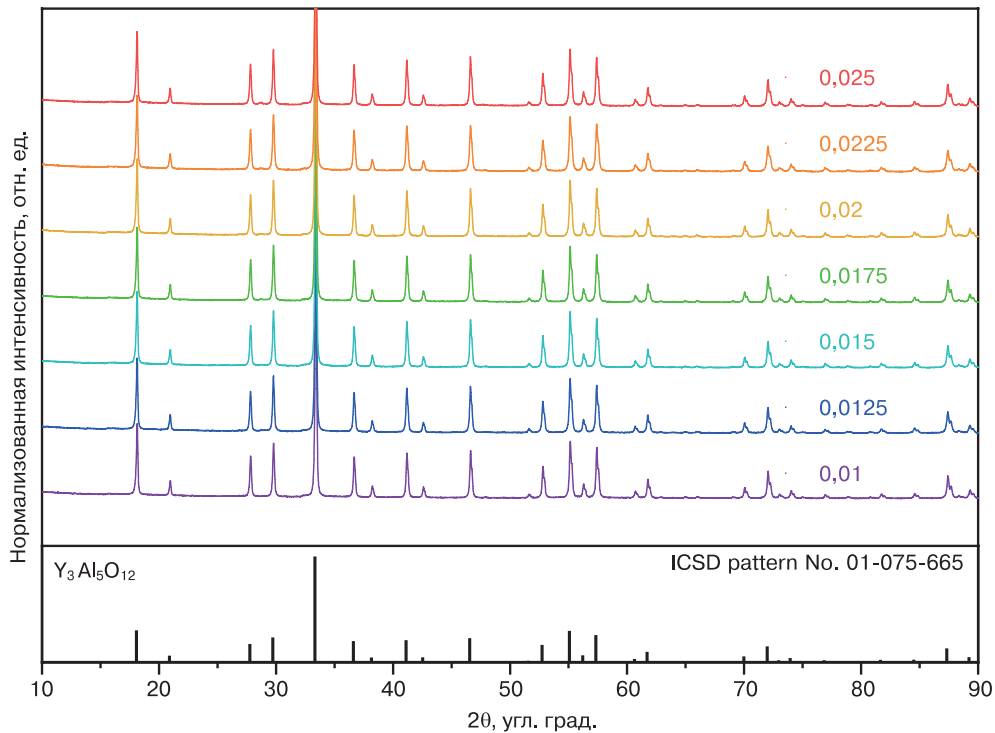


Рис. 2. Дифрактограммы керамических порошков $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic powders

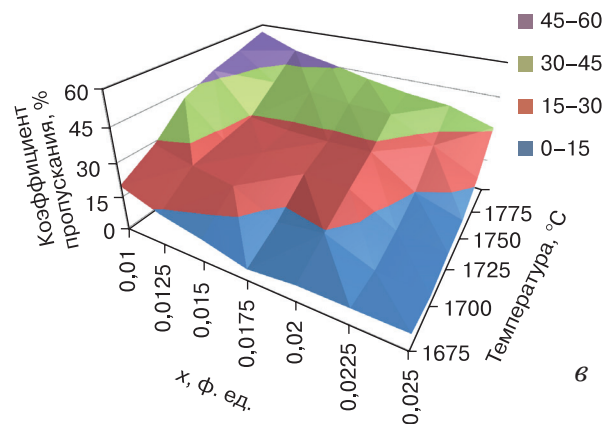
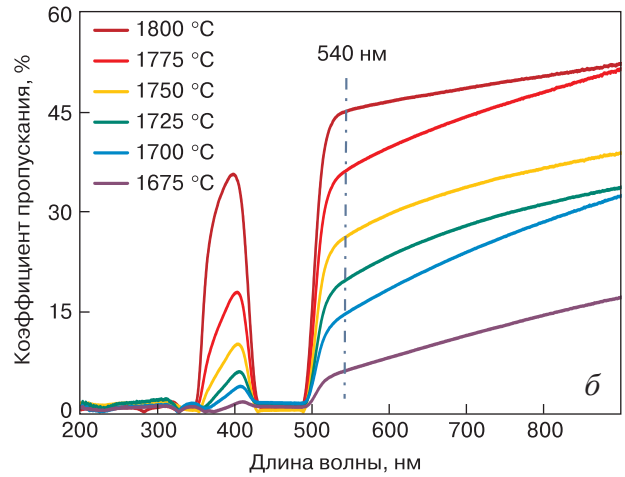
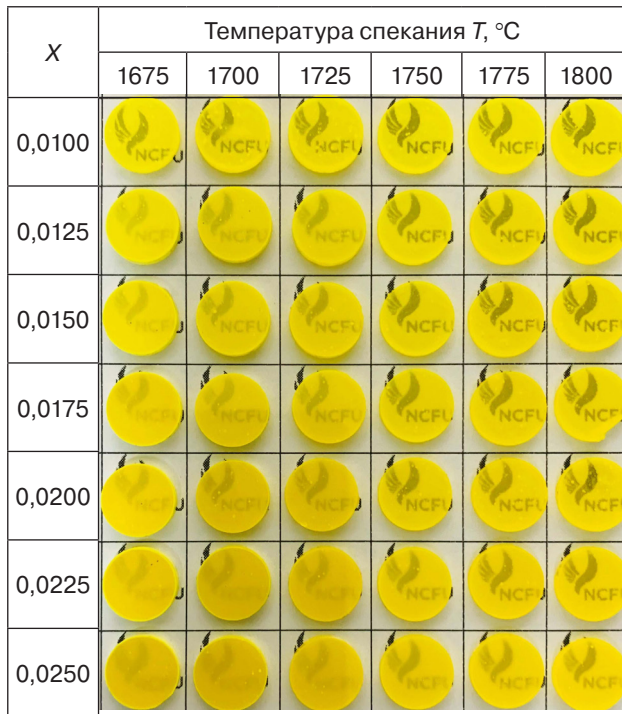


Рис. 3. Фотографии экспериментальных образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ (а); спектры светопропускания серии образцов $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ с содержанием церия 0,0175 ф. ед. (б); зависимость светопропускания образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ на длине волны 540 нм от концентрации церия (x) и температуры вакуумного спекания (T) (в)
 Fig. 3. (a) Photographs of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic samples; (б) transmittance spectra of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ series of samples with a 0,0175 f.u. cerium content; (в) transmittance of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic samples at a 540 nm wavelength as a function of cerium concentration (x) and vacuum sintering temperature (T)

разцов керамики спеченных при температурах 1775—1800 °С связаны с тем обстоятельством, что в керамический порошок не вводилась спекающая добавка.

С целью качественной оценки прозрачности образцов была выбрана длина волны 540 нм. Выбор длины волны 540 нм обусловлен тем, что она не попадает в полосы поглощения примесных либо собственных дефектов и она находится вблизи максимума спектров люминесценции типичных твердых растворов YAG : Ce. Анализ зависимости величины светопропускания на длине волны 540 нм от концентрации церия (x) и температуры вакуумного спекания (T) (рис. 3, в) свидетельствует о том, что прозрачность керамики улучшается с повышением T и снижением x .

Следует отметить, что прозрачность керамики зависит от концентрации остаточных пор, которые являются центрами рассеяния света. Светопропускание беспористой оптической керамики YAG : Ce может достигать более 80 %, и приближаться к величинам сопоставимым со значениями светопропускания монокристаллов аналогичного состава [16, 19—21].

По нашему мнению, обнаруженные зависимости светопропускания от концентрации церия и температуры спекания являются закономерными. Спекание керамики сопровождается уплотнением спрессованных наночастиц керамического порошка и их агломератов. Скорость этого процесса подчиняется законам диффузии, поэтому зависит от температуры. При больших температурах процесс спекания идет интенсивнее. Кроме того, высокие температуры обеспечивают дополнительную энергию для внедрения катионов церия на место иттрия в кристаллической решетке иттрий–алюминиевого граната. С энергетической точки зрения, для встраивания сравнительно крупного катиона

Ce^{3+} (0,1143 нм) в додекаэдрическую позицию кристаллической решетки YAG требуется большая энергия, чем для катиона Y^{3+} , имеющего ионный радиус 0,1019 нм.

В связи с этим, образцы керамики с низкими концентрациями церия, уплотняются быстрее и достигают большей прозрачности при меньших температурах вакуумного спекания, чем образцы с относительно высокими концентрациями.

Исследования теплопроводности керамических образцов с различной концентрацией церия при температуре 25 °С не выявили существенных различий. При этом была обнаружена тенденция увеличения теплопроводности от 8,4 до 9,5 Вт/(м · К) с повышением температуры вакуумного спекания от 1675 до 1800 °С. Принимая во внимание увеличение светопропускания образцов керамики с повышением температуры, можно сделать заключение, что наиболее вероятной причиной повышения теплопроводности является снижение пористости образцов керамики.

Важно отметить, что увеличение мощности излучения WLED сопряжено с возрастанием энергии, поглощаемой керамическим преобразователем, следовательно, повышение теплопроводности является необходимым условием для создания высокомоощных WLED.

На рис. 4 представлены зависимости теплопроводности от температуры для образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ с содержанием церия 0,0175 ф. ед. Эти зависимости являются типичными для всех изготовленных в данной работе серий образцов. Как можно видеть, теплопроводность снижается приблизительно на 50 % при увеличении температуры образцов с 25 до 300 °С. Снижение происходит по причине усиления фон–фононного рассеяния [22]

Исследования люминесцентных свойств образцов $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ при возбуждении светом с длиной волны 450 нм показали (рис. 5), что максимумы люминесценции находятся в области 535—545 нм, полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [23—26]. Природа спектров люминесценции YAG : Ce связана с энергетическими переходами электронов между вырожденными $5d$ уровнями возбужденного состояния и двумя $4f$ уровнями основного состояния катионов Ce^{3+} [27].

При исследовании было зарегистрировано небольшое смещение спектров с повышением концентрации церия от 0,01 до 0,025 ф. ед. Обнаруженный эффект хорошо согласуется с данными представленными в работе [15], где показано смещение спектров в красную зону при увеличении концентрации церия от 0,018 до 0,63 ф. ед.

Важно отметить, что положение максимумов и форма спектров фотолюминесценции образцов с наименьшей концентрацией церия ($x = 0.01$ ф. ед.) практически не зависели от температуры вакуум-

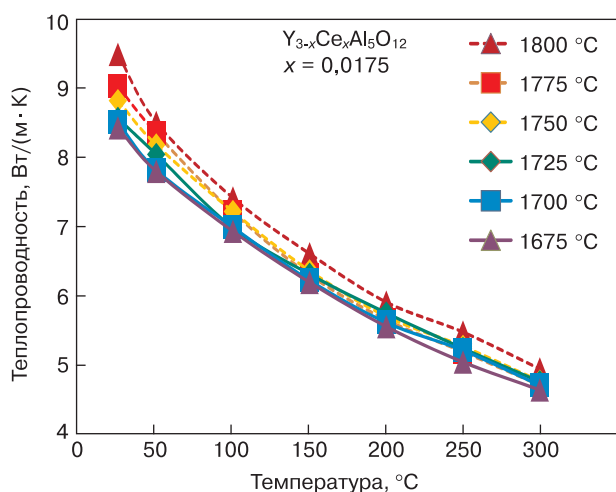
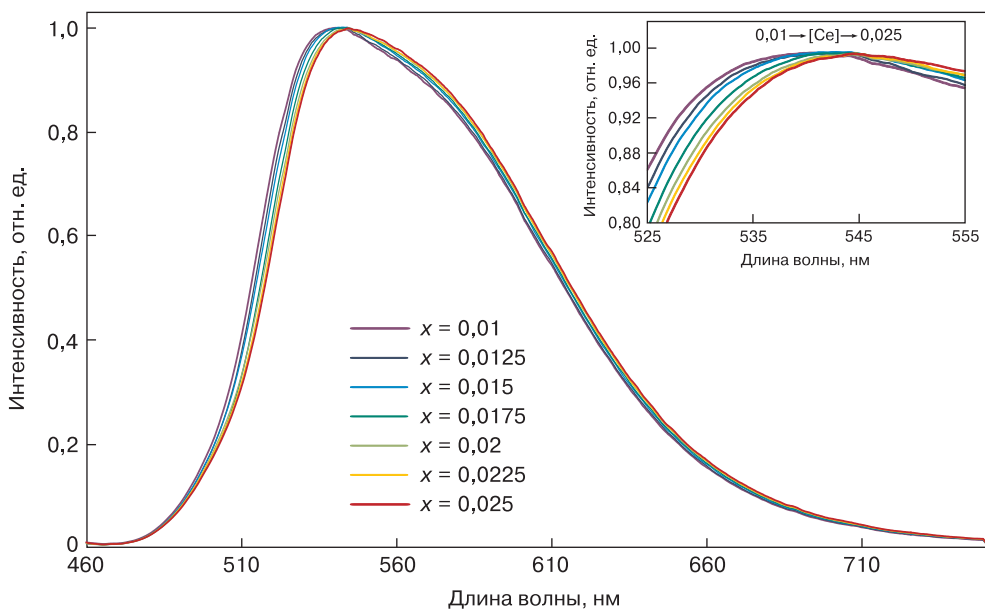
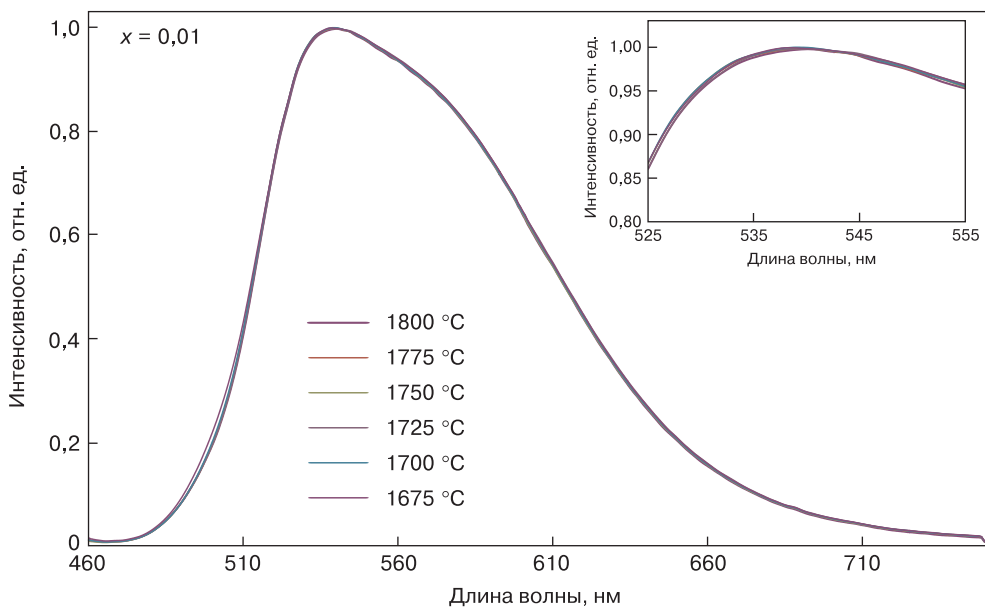


Рис. 4. Зависимости теплопроводности серии образцов $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ с содержанием церия 0,0175 ф. ед.

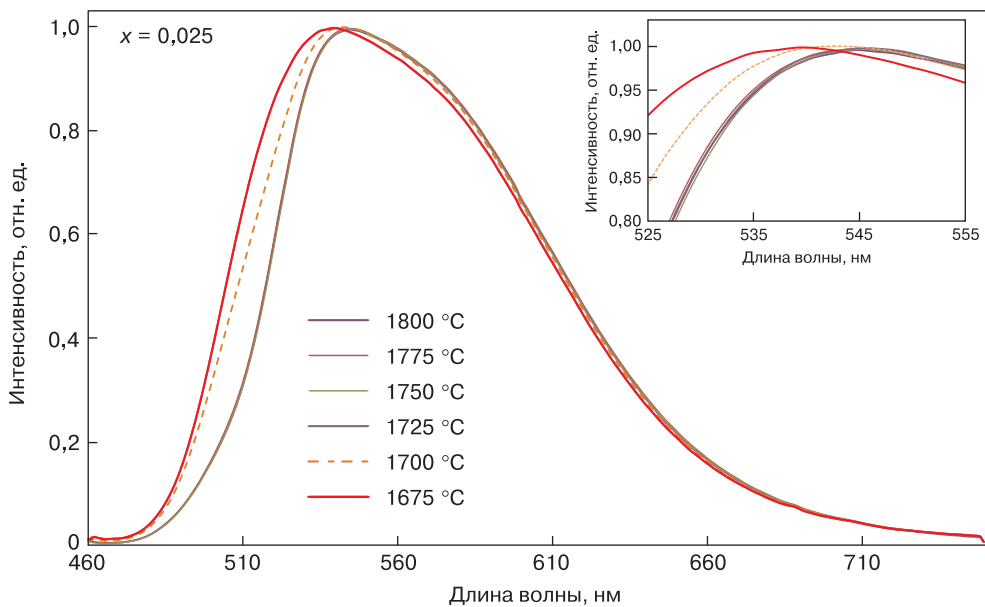
Fig. 4. Dependences of the thermal conductivity of a series of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ samples with a cerium content of 0.0175 f.u.



a



б



в

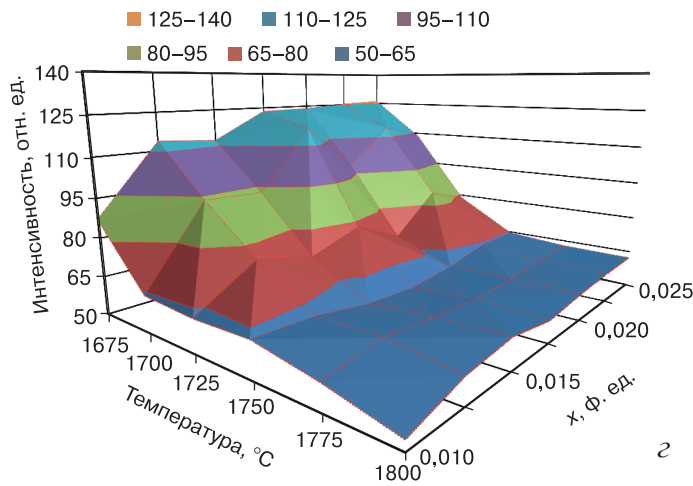


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ после вакуумного спекания при температуре 1800 °С (а); спектры люминесценции образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0,01$ ф. ед.) (б); спектры люминесценции образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0,025$ ф. ед.) (в); зависимость интенсивности люминесценции образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ на длине волны 540 нм от концентрации церия (x) и температуры вакуумного спекания (T) (г)

Fig. 5. (a) Luminescence spectra of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic samples after vacuum sintering at 1800 °C; (б) luminescence spectra of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic samples ($x = 0.01$ f. u.); (в) luminescence spectra of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic samples ($x = 0.025$ f. u.); (г) luminescence intensity of $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ceramic samples at 540 nm wavelength as a function of cerium concentration (x) and vacuum sintering temperature (T)

ного спекания керамики (рис. 5, б). По мере повышения концентрации церия, возрастало влияние температуры спекания на люминесцентные свойства. Как можно видеть на рис. 5, в спектр люминесценции образца ($x = 0,025$ ф. ед.) при температуре вакуумного спекания 1675 °С смещен в синюю область относительно образца, спекание которого происходило при 1800 °С. Так как смещение спектров в синюю область связано с уменьшением концентрации Se^{3+} , очевидно, что при низких температурах вакуумного спекания произошло только частичное встраивание катионов Se^{3+} в додекаэдрические позиции кристаллической решетки YAG. Вероятно, другая часть катионов изменив степень окисления с Se^{3+} на Se^{4+} могла локализоваться на границах зерен керамики или в межзеренном пространстве. С повышением температуры доля катионов Se^{3+} в решетке YAG возрастала, что, как показано на рис. 5, в, привело к смещению спектра в красную зону.

Исследование влияния условий вакуумного спекания на интенсивность люминесценции позволило обнаружить, что независимо от концентрации церия с повышением температуры интенсивность люминесценции снижалась (рис. 5, г). Наиболее существенные изменения зарегистрированы для образцов, полученных при температурах в диапазоне от 1675 до 1750 °С. Следует отметить, что в этом диапазоне температур интенсивность люминесценции возрастала с повышением концентрации церия. Между тем, в диапазоне температур от 1750 до 1800 °С не обнаружено какого-либо существенного влияния ни концентрации церия, ни температуры спекания на интенсивность люминесценции.

Несмотря на то, что с понижением температуры вакуумного спекания интенсивность люминесценции возрастала, уменьшение температуры вакуумного спекания ниже 1675 °С не является целесообразным, так как это приведет к дальнейшему снижению теплопроводности керамики. Как показано в работе [14], керамика YAG : Се с теплопроводностью 8,3 Вт/(м · К) достигает предела све-

тового потока порядка 400 Лм/мм² уже при мощности возбуждающего излучения немногим более 8 Вт/мм², в то время как керамика с теплопроводностью 9,6 Вт/(м · К) при мощности возбуждающего излучения более 10 Вт/мм² может дать световой поток до 1200 Лм/мм². Столь существенные различия в величинах светового потока объясняются сильным тепловым тушением люминесценции при нагреве образца с низкой теплопроводностью.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет сделать предположение, что обнаруженные зависимости (см. рис. 5), вероятно, связаны с изменением оптических свойств керамики (см. рис. 3). Сравнительно высокие интенсивности люминесценции у образцов с наименьшим светопропусканием обусловлены переотражением фотонов на границах зерен. Благодаря многочисленным актам переотражения возрастает вероятность поглощения катионом Se^{3+} кванта возбуждающего излучения, и как результат повышается эффективность преобразования света в процессе люминесценции. В подтверждение данного предположения служат результаты исследования, представленные в работе [28], где сообщается о возрастании интенсивности люминесценции с повышением шероховатости поверхности образцов YAG : Се.

Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что интенсивность люминесценции, а также положение максимума спектров люминесценции находятся в зависимости от концентрации церия в $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$, а также от температуры вакуумного спекания. Увеличение температуры вакуумного спекания от 1675 до 1800 °С создает условия для замещения катионов иттрия катионами церия в повышенных концентрациях, а также приводит к увеличению светопропускания керамики толщиной 1 мм на

длине волны 540 нм от 5 ± 3 до 55 ± 3 % и теплопроводности от 8,4 до 9,5 Вт/(м · К). При этом интенсивность люминесценции снижается приблизительно в 2,5 раза. В то же время уменьшение температуры вакуумного спекания ниже 1700 °С приводит к уширению спектров люминесценции керамики в

синей области. Полученные результаты открывают возможность не только варьировать прозрачность керамики YAG : Ce в широких пределах путем подбора температуры вакуумного спекания и концентрации активатора, но и незначительно регулировать спектр люминесценции керамики.

Библиографический список / References

- Fujii T., Gao Y., Sharma R., Hu E.L., Denbaars S., Nakamura S. Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening. *Applied Physics Letters*. 2004; 84(6): 855—857. <https://doi.org/10.1063/1.1645992>
- Narukawa Y., Ichikawa M., Sanga D., Sano M., Mukai T. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010; 43(35): 354002—354003. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/35/354002>
- Reiter W.L., Stengl G. A blue light emitting diode used as a reference element in scintillation spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods*. 1981; 180(1): 105—107.
- Feezell D.F., Speck J., Denbaars S., Nakamura S. Semipolar (20–2–1) InGaN/GaN light-emitting diodes for high-efficiency solid-state lighting. *Journal of Display Technology*. 2013; 9(4): 190—198. <https://doi.org/10.1109/JDT.2012.2227682>
- Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science*. 1998; 281(5379): 956—961. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.956>
- Ahmad S., Raushan M.A., Siddiqui M.J. Achievements and perspectives of GaN based light emitting diodes: A critical review. *Proc. 2017 Inter. conf. on trends in electronics and informatics (ICEI). 11–12 May 2017. SCAD College of Engineering and Technology, Tirunelveli, Tamil-Nadu, India*; 2017. P. 224—229. <https://doi.org/10.1109/ICOEI.2017.8300921>
- Guo F., Yuan R., Yang Y.L., Zhang Z.J., Zhao J.T., Lin H. An effective heat dissipation strategy improving efficiency and thermal stability of phosphor-in-glass for high-power WLEDs. *Ceramics International*. 2022; 48(9): 13185—13192. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.195>
- Yao Q., Zhang L., Zhang J., Jiang Z., Sun B., Shao C., Ma Y., Zhou T., Wang K., Zhang L., Chen H., Wang Y. Simple mass-preparation and enhanced thermal performance of Ce: YAG transparent ceramics for high power white LEDs. *Ceramics International*. 2019; 45(5): 6356—6362. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.121>
- Liu Y., Su H., Lu Z., Shen Zh., Guo Y., Zhao D., Li Sh., Zhang J., Liu L., Fu H. Energy transfer and thermal stability enhancement in Ce/Cr co-doped Al₂O₃/YAG eutectic phosphor ceramics for broadband red-emission. *Ceramics International*. 2022; 48(16): 23598—23608. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.008>
- Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K., Fujimoto Y. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED. *Optical Materials*. 2011; 33(5): 688—691. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.005>
- Yang C.-C., Chang C.-L., Huang K.-Ch., Taishan L. The yellow ring measurement for the phosphor-converted white LED. *Physics Procedia*. 2011; 19: 182—187. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.146>
- Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K., Fujimoto Y. Preparation and optical properties of transparent Ce : YAG ceramics for high power white LED. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2009; 1(1): 012031—012036. <https://doi.org/10.1088/1757-8981/1/1/012031>
- Kwon S.B., Choi S.H., Yoo J.H., Jeong S.G., Song Y.-H., Yoon D.H. Synthesis design of Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ phosphor for fabrication of ceramic converter in automotive application. *Optical Materials (Amsterdam)*. 2018; 80: 265—270. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.037>
- Zhu Q.-Q., Li Sh., Yuan Q., Zhang H., Wang L. Transparent YAG : Ce ceramic with designed low light scattering for high-power blue LED and LD applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(1): 735—740. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.006>
- Nakamura H., Shinozaki K., Okumura T., Nomura K. Massive red shift of Ce³⁺ in Y₃Al₅O₁₂ incorporating super-high content of Ce. *RSC Advances*. 2020; 10(21): 12535—12546. <https://doi.org/10.1039/D0RA01381A>
- Nikova M., Tarala V., Malyavin F.F., Vakalov D., Lapin V.A., Kuleshov D.S., Kravtsov A.I., Chikulina I., Tarala L.V., Evtushenko E.A., Medyanik E.V., Krandievsky S.O., Bogach A.V., Kuznetsov S.V. The scandium impact on the sintering of YAG : Yb ceramics with high optical transmittance. *Ceramics International*. 2021; 47(2): 1772—1784. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.003>
- Kravtsov A., Chikulina I., Tarala V., Vakalov D., Nikova M., Malyavin F.F., Krandievsky S.O., Blinov A., Lapin V.A. Nucleation and growth of YAG : Yb crystallites: a step towards the dispersity control. *Ceramics International*. 2020; 46(18): 28585—28593. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.016>
- Kravtsov A.A., Chikulina I., Tarala V.A., Evtushenko E.A., Nikova M., Tarala V., Malyavin F.F., Vakalov D., Lapin V.A., Kuleshov D.S. Novel synthesis of low-agglomerated YAG : Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine. *Ceramics International*. 2019; 45(1): 1273—1282. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.010>
- Tarala V.A., Nikova M., Kuznetsov S.V., Chikulina I., Kravtsov A.I., Vakalov D., Krandievsky S.O., Malyavin F.F., Ambartsumov M., Kozhitov L.V., Mitrofanenko L.M. Synthesis of YAG : Er ceramics and the study of the scandium impact in the dodecahedral and octahedral garnet sites on the Er³⁺ energy structure. *Journal of Luminescence*. 2022; 241: 118539—118543. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118539>
- Liu Q., Liu J., Li J., Ivanov M.G., Medvedev A., Zeng Y., Jin G., Ba X., Liu W., Jiang B., Pan Y., Guo J. Solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics for optical applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 616: 81—88. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.013>
- Zhang L., Yao Q., Yuan Z., Jiang Zh., Gu L., Sun B., Shao C., Zhou T., Bu W., Wang Y., Chen H. Ammonium citrate assisted surface modification and gel casting of YAG

transparent ceramics. *Ceramics International*. 2018; 44(17): 21921—21927. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.304>

22. Ramírez-Rico J., Singh M., Zhu D., Martínez Fernández J. High-temperature thermal conductivity of biomorphic SiC/Si ceramics. *Journal of Materials Science*. 2017; 52(17): 10038—10046. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1199-y>

23. Abd H.R., Hassan Z., Alrawi N., Omar A.F., Thahab S.M., Lau Kh.Sh. Rapid synthesis of Ce³⁺: YAG via CO₂ laser irradiation combustion method: Influence of Ce doping and thickness of phosphor ceramic on the performance of a white LED device. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021; 294(3): 121866—121877. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121866>

24. Zhang L., Lu Zh., Zhu J., Yang H., Han P., Chen Y., Zhang Q. Citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG : Ce phosphors. *Journal of Rare Earths*. 2012; 30(4): 289—296. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60040-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60040-4)

25. Кравцов А.А., Чикулина И.С., Вакалов Д.С., Чапура О.М., Крандиевский С.О., Девицкий О.В., Лапин В.А. Исследование люминесценции YAG: Ce, допированного наночастицами серебра. В сб.: *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. Тверь: Издательство Тверского государ-

ственного университета; 2021. Вып. 13. С. 220—227. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.220>

Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Vakalov D.S., Chapura O.M., Krandievskii S.O., Devitskii O.V., Lapin V.A. Luminescence of YAG:Ce doped with silver nanoparticles. In: *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. Tver: Izdatel'stvo Tverskogo gosudarstvennogo universiteta; 2021. Iss. 13. P. 220—227. (In Russ.). <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.220>

26. Lukyashin K.E., Ishchenko A.V., Shitov V., Shevelov V., Victorov L.V. Effect of the sintering aids on optical and luminescence properties of Ce: YAG ceramics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 525: 012035—012046. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012035>

27. Abd H.R., Hassan Z., Alrawi N., Almessiere M.A., Omar A.F., Alsultany F.H., Sabah F.A., Osman U.Sh. Effect of annealing time of YAG : Ce³⁺ phosphor on white light chromaticity values. *Journal of Electronic Materials*. 2018; 47(2): 1638—1646. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5968-9>

28. Wagner A., Ratzker B., Kalabukhov S., Frage N. Enhanced external luminescence quantum efficiency of ceramic phosphors by surface roughening. *Journal of Luminescence*. 2019; 213: 454—458. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.058>

Информация об авторах / Information about the authors

Тарала Людмила Викторовна — научный сотрудник, сектор синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4536-8672>; e-mail: 990357@mail.ru

Кравцов Александр Александрович — канд. техн. наук, заведующий сектором синтеза нанопорошков научно-исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0645-1166>; e-mail: sanya-kravtsov@ya.ru

Чапура Олег Михайлович — инженер-исследователь, Научно-исследовательская лаборатория технологии тонких пленок и наногетероструктур, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6691-0010>; e-mail: chapuro1-7@mail.ru

Тарала Виталий Алексеевич — канд. хим. наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно-лабораторный комплекс чистых зон, Физико-технический факультет; Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>; e-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Вакалов Дмитрий Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, заведующий сектором физико-химических методов исследования и анализа научно-исследовательской лаборатории

Lyudmila V. Tarala — Researcher 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 Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4536-8672>; e-mail: 990357@mail.ru

Alexander A. Kravtsov — Cand. Sci. (Eng.), 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 Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0645-1166>; e-mail: sanya-kravtsov@ya.ru

Oleg M. Chapura — Research Engineer at the Research Laboratory of Technology of Thin Films and Nanoheterostructures of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6691-0010>; e-mail: chapuro1-7@mail.ru

Vitaly A. Tarala — Cand. Sci. (Chem.), Head 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 Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>; e-mail: vitaly-tarala@yandex.ru

Dmitry S. Vakalov — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Sector of Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of the Research Laboratory of Technology of Ad-

технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно–лабораторный комплекс чистых зон, Физико–технический факультет; Северо–Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6788-3811>

Малявин Федор Федорович — заведующий сектором спекания керамики научно–исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно–лабораторный комплекс чистых зон, Физико–технический факультет; Северо–Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5255-9346>; e–mail: fedormalyavin@mail.ru

Кузнецов Сергей Викторович — канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория наноматериалов для фотоники; Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Республика Татарстан, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>; e–mail: kouznetzovsv@gmail.com

Лاپин Вячеслав Анатольевич — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Сектор синтеза нанопорошков научно–исследовательской лаборатории технологии перспективных материалов и лазерных сред, Научно–лабораторный комплекс чистых зон, Физико–технический факультет; Северо–Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1938-4134>; e–mail: viacheslavlapin@yandex.ru

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор кафедры технологии материалов электроники; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e–mail: kozitov@rambler.ru

Попкова Алёна Васильевна — старший научный сотрудник; АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e–mail: popkova-alena@rambler.ru

vanced Materials and Laser Media of the Scientific Laboratory Complex of Clean Rooms, Faculty of Physics and Technology; North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6788-3811>

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 Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5255-9346>; e–mail: fedormalyavin@mail.ru

Sergey V. Kuznetsov — Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of Laboratory of Nanomaterials for Photonics; Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., Kazan 420008, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>; e–mail: kouznetzovsv@gmail.com

Viacheslav A. Lapin — Cand. Sci (Eng.), Senior Researcher of the 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 Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1938-4134>; e–mail: viacheslavlapin@yandex.ru

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Technology of Electronics Materials; National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e–mail: kozitov@rambler.ru

Alena V. Popkova — Senior Researcher; JSC “Research Institute NPO” LUCH”, 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e–mail: popkova-alena@rambler.ru

*Поступила в редакцию 05.09.2022; поступила после доработки 07.11.2022; принята к публикации 22.12.2022
Received 5 September 2022; Revised 7 November 2022; Accepted 22 December 2022*