

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-05-105-114

УДК 75.023.1-033.6, 535.376

Исследование многослойных керамик YAG/YSZ, активированных ионами редкоземельных элементов

ДАМИР ТАЛГАТОВИЧ ВАЛИЕВ¹✉, СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ СТЕПАНОВ²,
ВЛАДИМИР ДЕНИСОВИЧ ПАЙГИН³, ЭДГАР СЕРГЕЕВИЧ ДВИЛИС⁴,
ОЛЕГ ЛЕОНИДОВИЧ ХАСАНОВ⁵, ИВАН НИКОЛАЕВИЧ ШЕВЧЕНКО⁶,
ДАРЬЯ ЕВГЕНЬЕВНА ДЕУЛИНА⁷

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

¹rubinfo@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0003-4470-2779>

²stepanovsa@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0002-2692-3722>

³vpaygin@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-8238-4364>

⁴dvilis@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0002-6853-6448>

⁵khasanov@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0003-3746-8259>

⁶ins16@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0002-3271-5110>

⁷ded5@tpu.ru <https://orcid.org/0009-0001-7235-4903>

Аннотация

Предмет исследования. Многослойные керамики YAG/YSZ, активированные ионами редкоземельных элементов. **Цель работы.** Изготовление люминесцентной многослойной керамики состава YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃ с повышенным фактором формы методом электроимпульсного плазменного спекания и определение комплекса ее оптико-люминесцентных характеристик с потенциалом применения в качестве преобразователя излучения. **Метод.** Исследуемые образцы керамики получены электроимпульсным плазменным спеканием. Оценка морфологии и спектрально-люминесцентных свойств материалов проведена методами электронной микроскопии, фото- и катодолуминесцентной спектрометрии. **Основные результаты.** Продемонстрирована возможность изготовления люминесцентной многослойной керамики YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃ методом электроимпульсного плазменного спекания с повышенным фактором формы. Изучена динамика относительной усадки. Показано, что параметры электроимпульсного плазменного спекания (температура 1450 °С, давление подпрессовки 80 МПа, продолжительность изотермической выдержки 30 мин) являются достаточными для получения относительно плотной многослойной керамики выбранного состава. Проведенные исследования спектральных характеристик излучения функционально-градиентной керамики YAG/YSZ с оксидами европия и церия позволили установить основные типы центров свечения и определить взаимное влияние различных слоев на результирующий спектр свечения. Спектры интегральной катодо- и фотолуминесценции полученной многослойной керамики согласуются с известными представлениями о центрах свечения в однослойных материалах YAG и YSZ. **Практическая значимость.** Полученные в работе результаты комплексных исследований многослойных керамических материалов на основе YSZ/YAG, активированных ионами редкоземельных элементов, могут быть использованы в качестве преобразователей мощного лазерного излучения.

Ключевые слова: YAG, YSZ, функционально-градиентная керамика, электроимпульсное плазменное спекание, люминесценция

Благодарность: работа поддержана Российским научным фондом, проект № 21–73–10100. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Ссылка для цитирования: Валиев Д.Т., Степанов С.А., Пайгин В.Д., Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Шевченко И.Н., Деулина Д.Е. Исследование многослойных керамик YAG/YSZ, активированных ионами редкоземельных элементов // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 5. С. 105–114. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-05-105-114>

Коды OCIS: 160.4670, 160.5690, 300.6170

Investigation of YAG/YSZ multilayer ceramics doped with rare earth ions

DAMIR T. VALIEV¹✉, SERGEY A. STEPANOV², VLADIMIR D. PAYGIN³, EDGAR S. DVILIS⁴, OLEG L. KHASANOV⁵, IVAN N. SHEVCHENKO⁶, DARIYA E. DEULINA⁷

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

¹rubincf@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0003-4470-2779>
²stepanovsa@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0002-2692-3722>
³vpaygin@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-8238-4364>
⁴dvilis@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0002-6853-6448>
⁵khasanov@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0003-3746-8259>
⁶ins16@tpu.ru <https://orcid.org/0000-0002-3271-5110>
⁷ded5@tpu.ru <https://orcid.org/0009-0001-7235-4903>

Abstract

Subject of study. Multilayer YAG/YSZ ceramics doped with rare earth ions. **Aim of study.** Production of luminescent multilayer ceramics of the composition YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃ with an increased shape factor using spark plasma sintering technique and study of its optical-luminescent characteristics complex with potential for use as a radiation converter. **Method.** The functionally graded ceramic samples under study were obtained by spark plasma sintering technique. The assessment of the morphology and spectral-luminescent properties of the materials was carried out using electron microscopy, photo- and cathodoluminescence spectrometry. **Main results.** The possibility of producing luminescent multilayer ceramics of the YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃ composition using spark plasma sintering technique with an increased shape factor has been demonstrated. The dynamics of relative shrinkage has been studied. It has been shown that the Spark Plasma Sintering technique parameters (temperature 1450 °C, pre-pressure 80 MPa, isothermal exposure duration 30 min) are sufficient to obtain relatively dense multilayer ceramics of the selected composition. The studies of the spectral characteristics of YAG/YSZ functionally graded ceramics doped with europium and cerium oxides made it possible to establish the main types of luminescence centers and determine the mutual influence of different layers on the luminescent properties. The integral cathode and photoluminescence spectra are consistent with existing ideas about luminescence centers in YAG and YSZ materials, which confirms the success of the functionally graded ceramics sintering. **Practical significance.** The results of complex studies of YSZ/YAG multilayer ceramics doped with rare earth ions, obtained in the present work can be used as converters of high-power laser radiation.

Keywords: YAG, YSZ, functionally graded ceramics, spark plasma sintering technique, luminescence

Acknowledgment: this work was supported by the Russian Science Foundation, project № 21–73–10100.

For citation: Valiev D.T., Stepanov S.A., Paygin V.D., Dvilis E.S., Khasanov O.L., Shevcheko I.N., Deulina D.E. Investigation of YAG/YSZ multilayer ceramics doped with rare earth ions [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2024. V. 91. № 5. P. 105–114. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-05-105-114>

OCIS codes: 160.4670, 160.5690, 300.6170

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы появилось новое поколение композиционных материалов — функционально-градиентные материалы (ФГМ), которые характеризуются отсутствием четких границ между компонентами и непрерывным пространственным изменением (градиент) физико-механических свойств. Концепция создания ФГМ заключается в определении совокупности свойств, необходимых для выполнения заданных функций, закономерностей их пространственного распределения и получения таких градиентов структур, составов и свойств компонентов, которые позволили бы снизить концентрацию внутренних напряжений и увеличить ресурс работы материала в соответствии с предъявляемыми эксплуатационными требованиями [1, 2].

Функционально-градиентные материалы представляют собой композиционные или однофазные материалы, функциональные свойства которых равномерно или скачкообразно изменяются по predetermined и разработанному профилю. Профиль изменения свойств, в свою очередь, обусловлен неоднородностью микроструктуры, дизайн которой определяется требованиями к эксплуатационным характеристикам конечного изделия. За счет постепенного перехода от одного материала к другому в ФГМ устраняются резкие изменения свойств, существующие в композиционном материале.

При выборе метода изготовления ФГМ первоначальные значения имеют различия между свойствами составляющих компонентов и необходимость получения свободного от макродефектов изделия. Процесс создания ФГМ можно разделить на формирование градиентной структуры и консолидацию. Процессы консолидации должны быть выбраны так, чтобы градиентная структура не была разрушена или изменена неконтролируемым образом в результате остаточных и термических напряжений, неравномерной усадки. Наличие напряжений приводит к разрушению или расслоению и потере функциональных качеств структур ФГМ, поэтому проблема определения комбинации свойств материалов и типа градиента является актуальной на сегодняшний день [1–4].

Функционально-градиентная керамика (ФГК) представляет собой разновидность ФГМ, составляющим компонентом которой является

керамика. Она сочетает в себе особые свойства поликристаллических материалов, такие как термостойкость, износостойкость и биосовместимость, и находит широкое применение в областях аэрокосмической, биомедицинской, лазерной и сцинтилляционной техники и др. [3].

В решении задачи изготовления функционально-градиентных поликристаллических материалов также существуют определенные проблемы, более актуальные, чем для ФГМ на основе керамики иного назначения, требующие отработки режимов спекания и комплексной характеристики полученных образцов. В функциональной керамике ключевую роль играют интегральные характеристики, усредненные по объему изделий, поскольку именно они определяют ее конечные свойства — плотность, теплопроводность, прочность и проч.

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

Целью работы является изготовление люминесцентной многослойной керамики состава YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃ с повышенным фактором формы методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) с последующим определением комплекса ее оптико-люминесцентных характеристик с потенциалом применения в качестве преобразователя излучения.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве исходных материалов использованы коммерческие нанопорошки иттрий-стабилизированного диоксида циркония

($ZrO_2(10\% Y_2O_3)$, YSZ) (*Tosoh Corp.*), иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) (*Baikowski Malakoff Inc.*), диоксида церия (CeO_2) (*Sigma-Aldrich*) и микропорошок оксида европия (Eu_2O_3) (НеваТорг, Россия).

Люминесцентная ФГК изготавливалась из порошковых смесей $YSZ:Eu_2O_3$, $YAG:CeO_2$. Содержание Eu_2O_3 в смесях варьировалось от 0,1 до 10 мас %, CeO_2 — от 0,1 до 5 мас %. Порошки оксидов редкоземельных элементов Eu_2O_3 и CeO_2 использовались в качестве добавок — активаторов люминесценции.

Порошки смешивались в изопропиловом спирте особой чистоты с помощью шаровой мельницы. Соотношение массы мелющих тел к массе порошка составляло 5:1. В качестве мелющих тел использованы шары из SiO_2 , покрытые ZrO_2 . Продолжительность процесса составляла 48 час. После смешивания полученная суспензия высушивалась на воздухе при температуре 70 °C до полного испарения влаги.

Консолидация люминесцентной ФГК проводилась методом ЭИПС на установке SPS-515S (*Syntex Inc.*, Япония) в графитовых пресс-формах диаметром 14 мм. Процесс проходил в вакууме (10^{-3} Па) при температуре 1450 °C под давлением статической подпрессовки 80 МПа. Продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляла 30 мин. Температура в процессе ЭИПС контролировалась оптическим высокотемпературным пирометром на основании технологического отверстия боковой поверхности пресс-формы. Изменение линейных размеров керамических образцов в процессе спекания фиксировалось встроенными средствами технологического оборудования.

Градиентная структура (рис. 1) в образцах формировалась путем последовательной загрузки порошков в пресс-форму согласно технологической схеме, описанной выше.

В результате ЭИПС получены образцы ФГК цилиндрической формы, толщиной около 6,5 мм, диаметром 14 мм и относительной плотностью $95,6 \pm 0,5\%$.

Торцевые поверхности образцов шлифовались с целью удаления поверхностного слоя, прореагировавшего с графитом в процессе ЭИПС. Затем для проведения дальнейших исследований образцы разрезались на пластинки

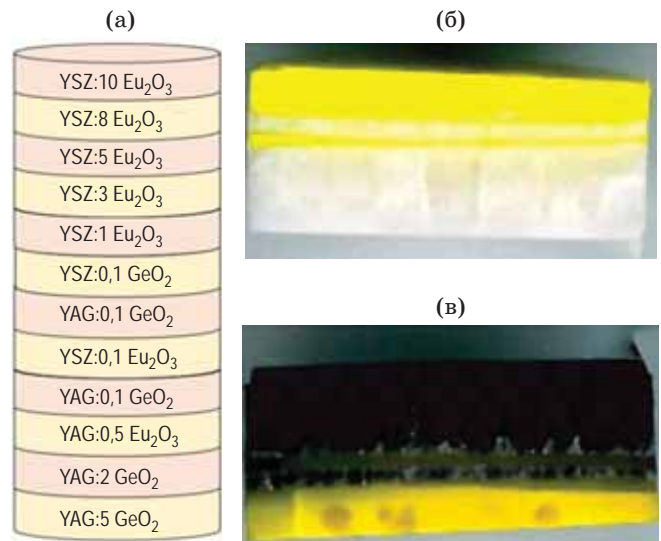


Рис. 1. Образцы $YAG:CeO_2/YSZ:Eu_2O_3$. Модель размещения слоев (а) и фотографии срезов до отжига (б) и после него (в)

Fig. 1. $YAG:CeO_2/YSZ:Eu_2O_3$ ceramics. (a) Layer placement model and (b) sections photographs (b) before annealing and (v) after it

толщиной 0,5, 1, 1,5, и 2 мм, которые последовательно шлифовались и полировались с использованием шлифовально-полировальной системы *EcoMet-300* (*Buehler*, Германия).

Для достижения оптимальной стехиометрии по кислороду и уменьшения концентрации дефектов, связанных с кислородными вакансиями, образовавшимися в процессе ЭИПС, полученные образцы отжигались на воздухе в печи LHT 02/18 (*Nabertherm*, Германия) при температуре 1300 °C в течение 4 час.

Анализ микроструктуры образцов выполнялся при использовании сканирующего электронного микроскопа JSM-7500FA (*JEOL*, Япония).

Спектры диффузного отражения и пропускания исследуемых образцов измерялись с использованием интегрирующей сферы *Avasphere-50-LS-HAL* и волоконного спектрометра *AvaSpec-3648* (*Avantes B.V.*, Нидерланды) в диапазоне 200–1000 нм. Источником зондирующего излучения являлся галогеновый источник света *AvaLight-HAL* мощностью 5 Вт с рабочим спектральным диапазоном 360–1100 нм. В качестве эталона применялся белый отражатель WS-2, изготовленный из белого диффузно отражающего

материала на полимерной основе из политетрафторэтилена.

Для возбуждения импульсной катодолюминесценции использовался ускоритель электронов типа GIN-400. Длительность электронного импульса на полуширине составляла 12 нс, средняя энергия ускоренных электронов — 240 кэВ. Образец помещался в вакуумную камеру. Регистрация интегральных спектров катодолюминесценции осуществлялась с использованием оптоволоконного спектрометра *AvaSpec-2048* (340–1100 нм). Спектры излучения были исправлены на спектральную чувствительность оптического тракта.

Интегральные спектры фотолюминесценции измерены с использованием интегрирующей сферы и калиброванного спектрофотометра *AvaSpec-ULS3648*, время интегрирования составляло 1 с. Излучения светодиода с длиной волны 395 нм и лазерного диода с длиной волны 445 нм являлись источниками возбуждения люминесценции. Возбуждение люминесценции образца осуществлялось потоком, проинтегрированным сферой.

При исследовании влияния температуры на излучательные свойства измерения фотолюминесценции проводились в условиях нагрева образцов ФГК до значений температур полного температурного тушения (от 297 до 900 К).

Образец помещался в цилиндрическую печь (5 кВт) со сквозным отверстием диаметром 2 см. Возбуждение люминесценции образцов ФГК осуществлялось с помощью светодиода с фокусирующей линзой. Поток излучения от образца собирался коллимирующей линзой на входной торец волокна. Спектры свечения образцов ФГК регистрировались с использованием спектрометра *AvaSpec-ULS3648*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлена динамика относительной усадки образцов $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ в процессе ЭИПС до температуры 1450 °С. Видно, что термическая усадка под давлением начинается в диапазоне температур от 575 до 825 °С, в котором изменение линейных размеров образца, обусловленное термическим расширением материала, начинает компенсироваться процессами консолидации материала. После температуры 825 °С процессы термической усадки преобладают над процессами термического расширения (вплоть до температуры 1100 °С) и сопровождаются понижением пористости, ростом и консолидацией зерен. В диапазоне температур 1100–1435 °С интенсивность усадки уменьшается, однако не прекращается вплоть до температуры 1450 °С и окончания изотермической выдержки.

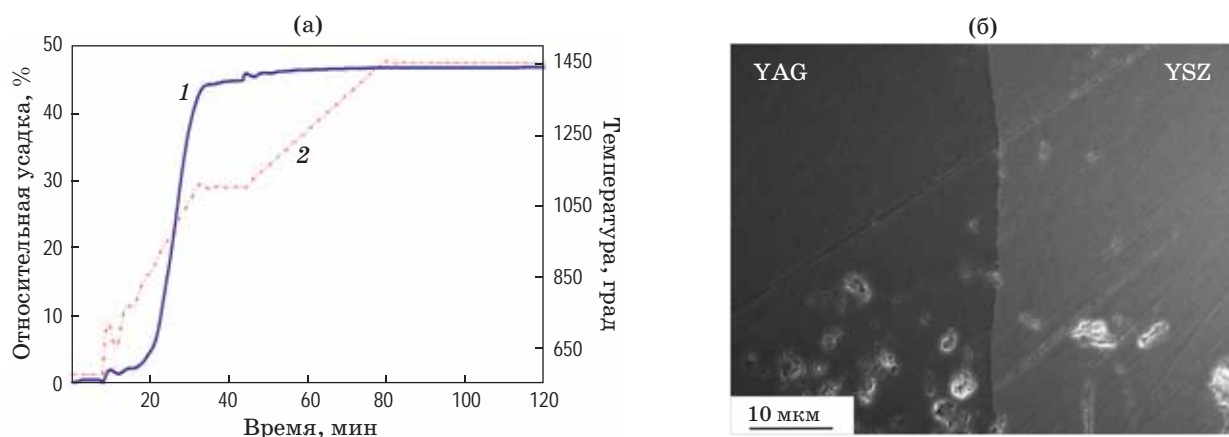


Рис. 2. Динамика относительной усадки образцов $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (1 — относительная усадка, 2 — температура) при ЭИПС до температуры 1450 °С под давлением 80 Мпа (а). Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе, полированной поверхности среза многослойной керамики $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (б)

Fig. 2. (a) Dynamics of relative shrinkage of $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ ceramics (here (1) is relative shrinkage, (2) is temperature) during spark plasma sintering process (temperature of 1450 °C under a pressure of 80 MPa). (b) Scanning electron microscope images of polished cut surface of $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ multilayer ceramic

Таким образом, усадка многослойной керамики $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ при ЭИПС проходит в одну стадию. Основная доля усадки приходится на неизотермическую стадию нагрева. Поиск оптимальных режимов ЭИПС керамики $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ с максимально плотной структурой целесообразно проводить при температурах не ниже 1400°C , в диапазоне давлений статической подпрессовки не ниже 80 МПа.

Изображение в области интерфейса между центральными слоями керамики, полученное методом сканирующей электронной микроскопии в режиме фазового контраста на полированной поверхности среза, представлена на рис. 26.

В области интерфейса между центральными слоями $\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{YAG}:\text{CeO}_2$ наблюдается повышенное содержание дефектов — пор и трещин. Скопление пор расположено вблизи области интерфейса $\text{YAG}:\text{CeO}_2$ и $\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$. Трещины локализованы в слоях $\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ и видны невооруженным глазом (рис. 16). Их образование произошло в процессе ЭИПС [5] и обусловлено разницей в коэффициентах линейного термического расширения.

Таким образом, при консолидации разнородных материалов в единой многослойной системе необходимо учитывать характеристики каждого отдельного компонента. Существенная разница между характеристиками

может привести к нарушению сплошности системы (образованию дефектов в области границы между основными фазами) и к снижению ее функциональных характеристик. Изменение фазового и элементного составов в области интерфейса может вызвать изменение функциональных характеристик ФГК.

На рис. 3 приведены интегральные спектры катодолуминесценции ФГК YAG/YSZ без активаторов и $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ с активаторами люминесценции. У ФГК YAG/YSZ (рис. 3а) наблюдаются 2 сложные полосы свечения. В видимой области спектра широкая полоса с максимумом на 460 нм обусловлена собственными центрами свечения F -типа [6–8]. После отжига на воздухе в инфракрасной области спектра появляется широкая полоса с максимумом на 800 нм, которая также обусловлена собственными центрами свечения F -типа.

Спектр ФГК $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (рис. 3б) до отжига представляет собой широкую полосу излучения в спектральном диапазоне 450–750 нм. После отжига на фоне широкой полосы излучения, обусловленной переходами ионов $\text{Ce}^{3+} 5d_1-4f_1 ({}^2F_{5/2})$ и $5d_1-4f_1 ({}^2F_{7/2})$ [9–12], наблюдаются полосы излучения, обусловленные переходами с возбужденного 5D_0 в основное ${}^7F_J (J = 0, 1, 2, 3)$ состояние в ионах европия Eu^{3+} [13–15].

Стоит отметить, что отжиг образцов ФГК на воздухе положительно влияет на излуча-

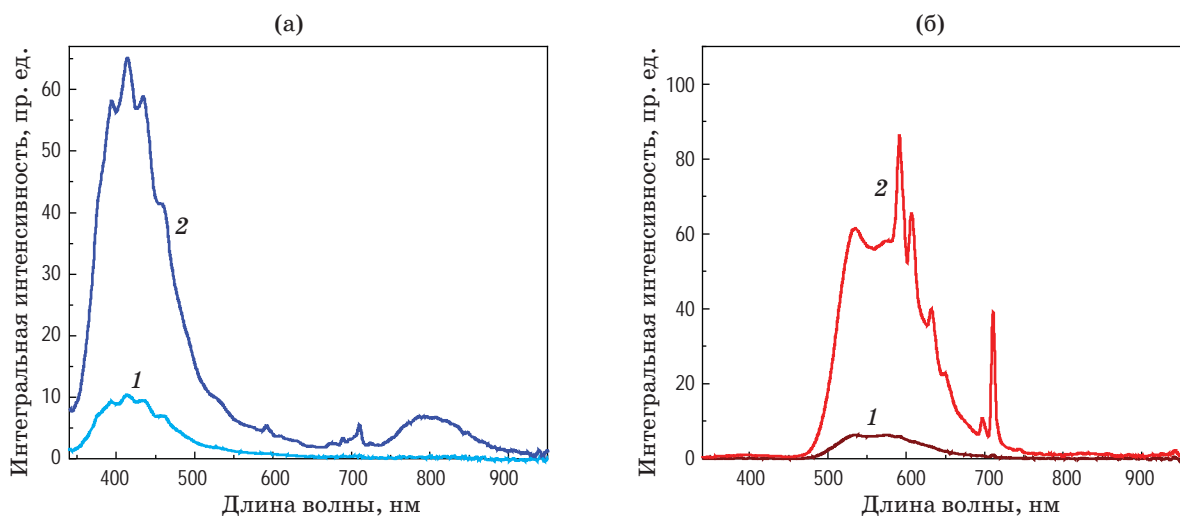


Рис. 3. Спектры интегральной катодолуминесценции (1 — до отжига, 2 — после него) ФГК YAG/YSZ (а) и $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (б)

Fig. 3. Integrated cathodoluminescence spectra ((1) is before annealing and (2) is after it) of (a) functionally graded ceramics YAG/YSZ and (б) $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$

тельные свойства и приводит к значительному увеличению интенсивности катодолуминесценции.

Для определения влияния толщины ФГК на интенсивность фотолуминесценции исследованы образцы YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃ различной толщины (рис. 4).

При возбуждении излучением светодиода с длиной волны 395 нм (рис. 4а) регистрируется спектр, состоящий из серии узких полос в спектральном диапазоне 590–720 нм. Положения полос излучения характерно для излучательных переходов с возбужденного ⁵D₀ состояния в основное ⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3)

в ионах Eu³⁺ [14, 15]. Широкая полоса свечения в спектральной области 480–750 нм обусловлена излучательными переходами ионов Ce³⁺.

В спектрах фотолуминесценции (рис. 4б) при возбуждении излучением лазерного диода с длиной волны 445 нм регистрируется широкая полоса свечения в диапазоне 480–750 нм. Данная полоса люминесценции может быть разложена на две полосы гауссовой формы с максимумами на 530 и 560 нм и связана с переходами ионов Ce³⁺ 5d₁–4f₁ (²F_{5/2}) и 5d₁–4f₁ (²F_{7/2}) [9–11].

Из рис. 4в видно, что максимальная эффективность фотолуминесценции достигается

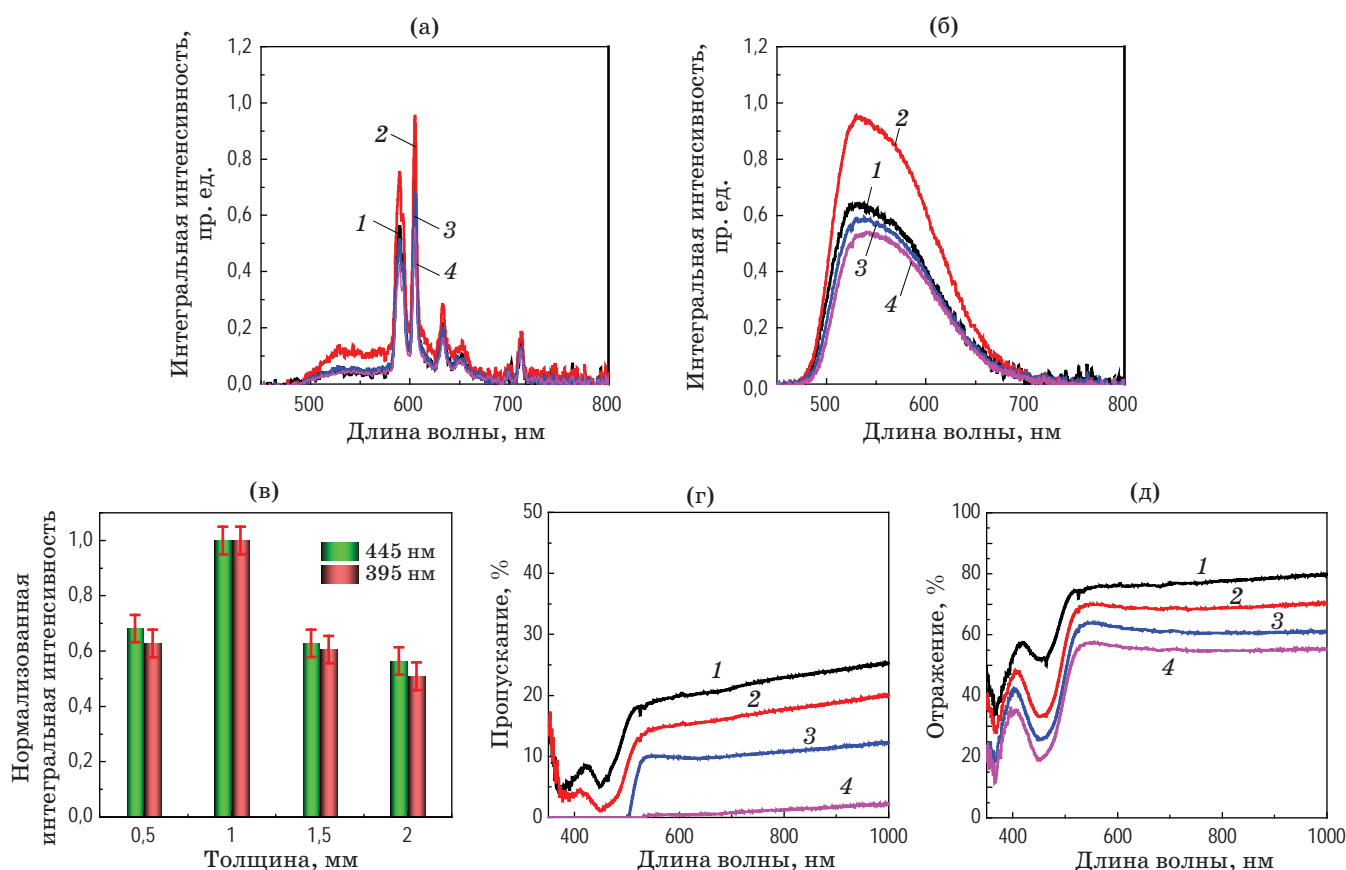


Рис. 4. Влияние толщины образцов ФГК на интенсивность фотолуминесценции. Интегральные спектры фотолуминесценции ФГК YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃ (а — возбуждение излучением светодиода с длиной волны 395 нм, б — возбуждение излучением лазерного диода с длиной волны 445 нм), зависимости нормализованной интегральной интенсивности фотолуминесценции от толщины образца (в), спектры диффузного пропускания (г) и отражения (д). Толщина образцов 0,5 (1), 1 (2), 1,5 (3) и 2 (4) мм

Fig. 4. Influence of the functionally graded ceramics samples thickness on the intensity of photoluminescence. (a, б) Integrated photoluminescence spectra of functionally graded ceramics YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃, (a — this is excitation by LED radiation with a wavelength of 395 nm, (б) — this is excitation by laser diode radiation with a wavelength of 445 nm. (в) Dependences of normalized integrated photoluminescence intensity on sample thickness, (г) transmission diffuse spectra and (д) reflection. Sample thicknesses are (1) 0.5, (2) 1, (3) 1.5, and (4) 2 mm

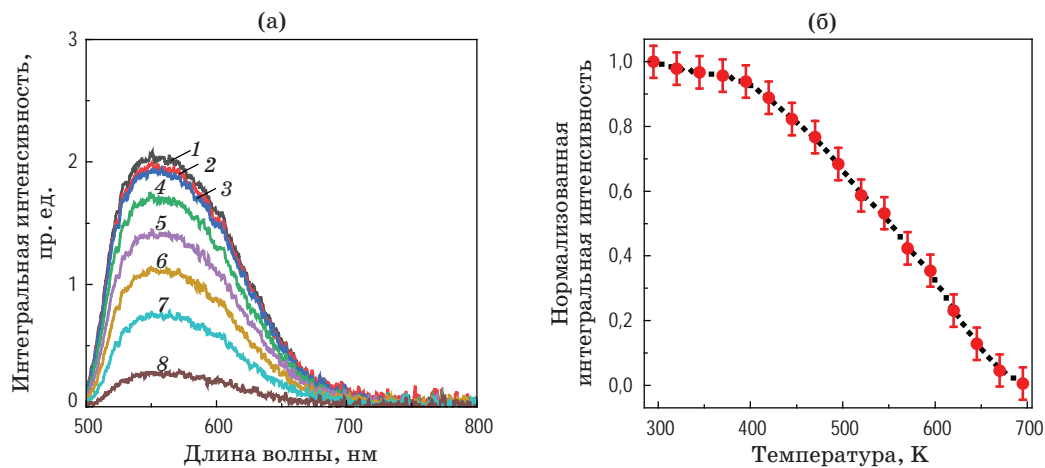


Рис. 5. Результаты исследования фотолюминесценции (возбуждение излучением лазерного диода с длиной волны 445 нм) ФГК $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ при повышении температуры от 297 до 700 К. Интегральные спектры фотолюминесценции (а) при температурах нагрева 25 (1), 75 (2), 125 (3), 175 (4), 225 (5), 275 (6), 325 (7) и 375 (8) °С, зависимость интегральной светосуммы от температуры нагрева образца (б)

Fig. 5. Results of a study of photoluminescence (excitation by laser diode radiation with a wavelength of 445 nm) of functionally graded ceramics $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ with increasing temperature from 297 to 700 K. (a) Integrated photoluminescence spectra at heating temperatures (1) 25, (2) 75, (3) 125, (4) 175, (5) 225, (6) 275, (7) 325 и (8) 375 °С, (б) dependence of the integrated light sum on the heating temperature of the ceramics samples

при толщине ФГК 1 мм. При толщинах 0,5, 1,5 и 2 мм наблюдается уменьшение эффективности фотолюминесценции.

Данный результат хорошо согласуется с результатами исследования спектров пропускания полученных образцов (рис. 4г). Несмотря на повышение эффективности поглощения возбуждающего излучения (рис. 4д), наблюдается рост полос поглощения с увеличением толщины образцов на длинах волн 440 и 360 нм. Также значительно увеличивается реабсорбция преобразованного излучения (рис. 4г).

Результаты исследования фотолюминесценции ФГК $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ при повышении температуры от 297 до 700 К представлены на рис. 5. До температуры нагрева 400 К спад фотолюминесценции составил менее 5%. При дальнейшем росте температуры наблюдается существенное снижение люминесценции. Полное температурное тушение фотолюминесценции происходит при температуре выше 700 К (поток менее 1%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы изготовлена люминесцентная многослойная керамика состава

$\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ с повышенным фактором формы методом ЭИПС. Исследованы динамика относительной усадки, микроструктура и оптико-люминесцентные характеристики полученных образцов люминесцентной многослойной керамики.

Показано, что параметры ЭИПС (температура 1450 °С, давление подпрессовки 80 МПа, продолжительность изотермической выдержки 30 мин) являются достаточными для получения относительно плотной многослойной керамики $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$.

При консолидации люминесцентной многослойной керамики необходимо учитывать характеристики входящих в ее состав компонентов. Существенная разница между характеристиками компонентов может привести к нарушению сплошности системы и к снижению функциональных характеристик, а изменение фазового и элементного составов в области интерфейса между двумя компонентами — к изменению функциональных характеристик многослойной керамики.

Для повышения качества люминесцентной многослойной керамики $\text{YAG}:\text{CeO}_2/\text{YSZ}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ и минимизации остаточной пористости целесообразным представляется увеличение продолжительности процесса ЭИПС путем умень-

шения скорости нагрева и/или повышения продолжительности изотермической выдержки. Температура спекания при этом должна быть ограничена значением, не превышающим 1450 °С.

Проведенные исследования спектральных характеристик излучения ФГК YAG:CeO₂/YSZ:Eu₂O₃ позволили установить основные типы центров свечения и определить взаимное влияние различных слоев на результирующий спектр свечения. Спектры

интегральной катодо- и фотолюминесценции согласуются с существующими представлениями о центрах свечения в материалах YAG и YSZ, что подтверждает успешность проведенного синтеза ФГК.

Проведенный анализ влияния толщины образцов ФГК на фотолюминесцентные свойства позволил определить оптимальную толщину (1 мм) для получения максимально эффективного преобразования возбуждающего излучения лазерного диода с длиной волны 445 нм.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Качаев А.А., Ваганова М.Л., Гращенко Д.В. и др. Керамические функционально-градиентные материалы (обзор) // Перспективные материалы. 2016. Т. 9. С. 51–58.
Kachaev A.A., Vaganova M.L., Grashchenkov D.V., et al. Ceramic functionally-graded materials (review) [in Russian] // Promising Materials. 2016. V. 9. P. 51–58.
2. Udupa G., Rao S.S., Gangadharan K.V. Functionally graded composite materials: An overview // Proc. Mater. Sci. 2014. V. 5. P. 1291–1299. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.442>
3. Wu D., Shi J., Niu F., et al. Direct additive manufacturing of melt growth Al₂O₃-ZrO₂ functionally graded ceramics by laser directed energy deposition // J. Europ. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 2957–2973. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.034>
4. Ebrahimi F. Advances in functionally graded materials and structures. InTech. 2016. 130 p.
5. Valiev D., Stepanov S., Paygin V., et al. Sintering and characterization of novel multilayered MgAl₂O₄/YAG, MgAl₂O₄/YSZ and YAG/YSZ ceramic-ceramic architectures for photonic applications // Ceram. Internat. 2023. V. 49. № 21. P. 33557–33565. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.277>
6. Stepanov S., Khasanov O., Dvilis E., et al. Defects formation in YSZ ceramics with different Y₂O₃ content irradiated with 0.25 MeV electrons energy // Radiat. Phys. Chem. 2021. V. 189. P. 109736. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109736>
7. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Polissadova E.F., et al. The influence of intense ultrasound applied during pressing on the optical and cathodoluminescent properties of conventionally sintered YSZ ceramics // Ultrasonics Sonochemistry. 2019. V. 50. P. 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.013>
8. Емлин Р.В., Яковлев В.Ю., Куликов В.Д. и др. Поглощение света в образцах моно- и поликристаллического YAG:Nd при импульсном электронном облучении // Оптический журнал. 2020. Т. 87. № 5. С. 89–95. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2020-87-05-89-95>
9. Emlin R.V., Yakovlev V.Yu., Kulikov V.D., et al. Light absorption in mono- and polycrystalline YAG:Nd samples under pulsed electron irradiation // J. Opt. Technol. 2020. V. 87. № 5. P. 318–322. <http://dx.doi.org/10.1364/JOT.87.000318>
10. Valiev D., Han T., Vaganov V., et al. The effect of Ce³⁺ concentration and heat treatment on the luminescence efficiency of YAG phosphor // J. Phys. Chem. Solid. 2018. V. 116. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.007>
11. Zhang K., Liu H., Wu Y., et al. Co-precipitation synthesis and luminescence behavior of Ce-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Ce) phosphor: The effect of precipitant // J. Alloys Compd. 2008. V. 453. P. 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.101>
12. Mares J.A., Beitlerova A., Nikl M., et al. Scintillation response of Ce-doped or intrinsic scintillating crystals in the range up to 1 MeV // Rad. Measur. 2004. V. 38. P. 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2004.04.004>
13. Pankratov V., Grigorjeva L., Millers D., et al. Luminescence of cerium doped YAG nanopowders // Rad. Measur. 2007. V. 42. P. 679–682. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.046>
14. Zamoryanskaya M.V., Orekhova K.N., Dementeva E.V., et al. Excitation capture efficiency of rare-earth ions emission levels upon electron-beam irradiation // J. Luminescence. 2021. V. 239 P. 118350. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118350>
15. Chen S., Wei H., Melcher C., et al. Spectroscopic properties of transparent Y₃Al₅O₁₂:Eu ceramics // Opt. Mater. Exp. 2013. V. 3. P. 2022–2027. <https://doi.org/10.1364/OME.3.002022>
16. Smits K., Grigorjeva L., Millers D., et al. Europium doped zirconia luminescence // Opt. Mater. 2010. V. 32. P. 827–831. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.03.002>

АВТОРЫ

Дамир Талгатович Валиев — кандидат физико-математических наук, доцент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия; Scopus ID: 57219779206; <https://orcid.org/0000-0003-4470-2779>; rubinf@tpu.ru

AUTHORS

Damir T. Valiev — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia; Scopus ID: 57219779206; <https://orcid.org/0000-0003-4470-2779>; rubinf@tpu.ru

Сергей Александрович Степанов — кандидат физико-математических наук, доцент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия; Scopus ID: 57200588126; <https://orcid.org/0000-0002-2692-3722>; stepanovsa@tpu.ru

Владимир Денисович Пайгин — кандидат технических наук, научный сотрудник, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия; Scopus ID: 57193825046; <https://orcid.org/0000-0002-8238-4364>; vpaygin@mail.ru

Эдгар Сергеевич Двилис — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия; Scopus ID: 6603140121; <https://orcid.org/0000-0002-6853-6448>; dvilis@tpu.ru

Олег Леонидович Хасанов — доктор технических наук, профессор, директор Центра развития науки, технологий и образования в области обороны и обеспечения безопасности государства, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия; Scopus ID: 7003457952; <https://orcid.org/0000-0003-3746-8259>; khasanov@tpu.ru

Иван Николаевич Шевченко — инженер, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-3271-5110>; ins16@tpu.ru

Дарья Евгеньевна Деулина — инженер, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия; <https://orcid.org/0009-0001-7235-4903>; ded5@tpu.ru

Sergey A. Stepanov — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia; Scopus ID: 57200588126; <https://orcid.org/0000-0002-2692-3722>; stepanovsa@tpu.ru

Vladimir D. Paygin — PhD (Engineering), Scientist, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia; Scopus ID: 57193825046; <https://orcid.org/0000-0002-8238-4364>; vpaygin@mail.ru

Edgar S. Dvilis — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Scientist, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia; Scopus ID: 6603140121; <https://orcid.org/0000-0002-6853-6448>; dvilis@tpu.ru

Oleg L. Khasanov — Dr. Sci. (Engineering), Full Professor, Director of R&D Center for State Security, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia; Scopus ID: 7003457952; <https://orcid.org/0000-0003-3746-8259>; khasanov@tpu.ru

Ivan N. Shevcheko — Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-3271-5110>; ins16@tpu.ru

Dariya E. Deulina — Engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia; <https://orcid.org/0009-0001-7235-4903>; ded5@tpu.ru

*Статья поступила в редакцию 11.11.2023
Одобрена после рецензирования 12.02.2024
Принята к печати 27.03.2024*

*The article was submitted to the editorial office 11.11.2023
Approved after review 12.02.2024
Accepted for publication 27.03.2024*