

УДК 666.3:666–492.2

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

© 2024 г. П. В. Карпюк^а, Л. В. Ермакова^{а, *}, В. В. Дубов^а, Д. Е. Лелекова^а, Р. Р. Сайфутяров^а, П. А. Жданов^а, М. С. Малозовская^а, И. Ю. Комендо^а, П. С. Соколов^{а, **}, А. Г. Бондарев^б, М. В. Коржик^б

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^бИнститут ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, 220006 Беларусь

*e-mail: ermakova.lydiav@yandex.ru, ermakova_lv@nrcki.ru

**e-mail: sokolov-petr@yandex.ru, sokolov_ps@nrcki.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 04.02.2024 г.

Принята к публикации 04.02.2024 г.

Эфир фосфорной кислоты, типичный компонент диспергирующих добавок, влияет на функциональные свойства керамики $\text{Gd}_{1.494}\text{Y}_{1.494}\text{Ce}_{0.012}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. В спеченной керамике остаточная концентрация фосфора может достигать до 40–70% от введенного количества. Примесь фосфора, находящаяся на поверхности частиц, ускоряет рост зерен при спекании и приводит к образованию вторичных фаз фосфатов редкоземельных элементов. С увеличением концентрации фосфора плотность и светопропускание керамики уменьшаются. Относительно небольшие количества фосфора могут улучшить люминесцентные свойства керамики, но большое количество увеличивает фосфоресценцию и снижает световыход сцинтилляций.

Ключевые слова: гранат, керамика, сцинтиллятор, 3D печать, фосфатный эфир.

DOI: 10.31857/S1028096024080156, **EDN:** EKLKIP

ВВЕДЕНИЕ

Легированные церием сложные оксиды со структурой граната (пространственная группа $Ia\bar{3}d$, № 230) представляют собой важный класс сцинтилляционных и люминесцентных неорганических материалов, которые широко используются в различных областях науки и техники, включая ядерную физику, медицину, досмотровые системы, твердотельные источники белого света [1–5]. Гранаты могут быть как в монокристаллическом, так и в поликристаллическом виде. Монокристаллы гранатов обычно выращивают на затравку из расплава. Этот процесс занимает длительное время, характеризуется низкой скоростью переработки сырья в кристаллическую массу и объективно накладывает ограничения на размеры и форму получаемого продукта. Кроме того, химический состав граната и допустимая концен-

трация наиболее часто используемых активаторных ионов церия и неодима при вытягивании из расплава лимитированы. Использование керамической технологии потенциально позволяет обойти указанные ограничения [2, 3, 5]. В то же время воспроизводимое получение керамики со структурой граната с высокими оптическими и сцинтилляционными характеристиками остается важной и актуальной технологической проблемой.

Высокоэффективные фосфорсодержащие диспергирующие добавки активно используют при приготовлении шликеров в современных керамических технологиях [6–12], в том числе суспензий для 3D печати методом стереолитографии [13–19]. Эфиры фосфорной кислоты и их соли обладают высокими смачивающими характеристиками относительно поверхности оксидных

порошков. За счет сильного химического взаимодействия функциональной фосфатной группы с поверхностью оксидной частицы улучшаются и стабилизируются свойства шликера. Это позволяет достичь высокой загрузки шликеров с приемлемыми реологическими и седиментационными свойствами. Так, например, описано успешное использование коммерческих диспергирующих добавок на основе эфиров фосфорных кислот различных марок DISPERBYK 111 [13–15], DISPERBYK 142 [16], DISPERBYK 145 [17], DISPERBYK 180 [14, 15, 18], BYK w9010 [19, 20] для приготовления высоконаполненных фотоотверждаемых суспензий на основе порошков стабилизированного ZrO_2 [13, 19], PMN–PZT [14, 16], Al_2O_3 [15, 17], мусковита [18] и гранатов различного состава [20].

Обычно в технологии получения керамики предполагают, что любые органические компоненты суспензий (связующие, пластификаторы, разжижители) практически полностью улетучиваются в ходе предварительной термической обработки. Тем не менее в ряде работ [6–12] на примере $BaTiO_3$ и некоторых иных сложных оксидов отмечено, что после стадии выжигания часть фосфора в составе эфиров может оставаться на поверхности порошков и затем входить в состав керамики, образуя отдельные фазы различного состава. Небольшие количества остаточного фосфора изменяют микроструктуру и диэлектрические свойства керамики [7, 8]. Иные примеры влияния фосфатных эфиров на функциональные свойства оксидной керамики в литературе не описаны. Таким образом, в настоящей работе впервые рассмотрено включение фосфора в состав диспергирующей добавки в керамику сложного оксида со структурой граната и систематически исследовано его влияние на микроструктуру, люминесцентные и сцинтилляционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокочистые порошки $Gd_{1.494}Y_{1.494}Ce_{0.012}Al_2Ga_3O_{12}$ (GYAGG:Ce) были синтезированы методом совместного осаждения смесевых азотнокислых растворов, содержащих расчетные количества Gd, Y, Al, Ga и Ce, в водном растворе бикарбоната аммония с последующей термообработкой осадков при температурах 850 и 1200°C на воздухе в течение 2 ч. Условия синтеза и использованные прекурсоры детально описаны в [20–22]. Соединения со структурой граната выбранного сложного состава находятся в фокусе внимания ученых и инженеров благодаря уникальному набору свойств: высокой плотности, отличным механическим характеристикам, высокой химической стабильности, высокой радиационной стойкости, высокому световыходу и быстрой кинетике сцинтилляций [1, 2, 4, 5, 22–24]. Удельная поверхность порошков, обработанных при 850 и 1200°C, оцененная методом капиллярной сорбции азота, составила 52.0 и 9.4 м²/г соответственно. Согласно рентгенофазовому анализу оба порошка состоят из целевой фазы граната с параметром решетки $a = 12.232(1) \text{ \AA}$.

Фосфор вводили в виде коммерческой диспергирующей добавки марки BYK w9010 в порошок граната, который измельчали в среде изопропилового спирта ОСЧ в шаровой планетарной мельнице Retsch PM 100. Условия помола детально описаны ранее [20, 21]. Навески порошка и диспергирующей добавки BYK w9010 (сложный эфир фосфорной кислоты) представлены в табл. 1 и 2. Образец 1 содержит церий и фосфор в мольном соотношении 1:1; состав 2 соответствует массовому соотношению церия и фосфора ~1:1. Диспергирующую добавку вносили в составы 1 и 2 в пропорции, эквивалентной пропорции, обычно используемой для приготовления фотоотверждаемых шликеров для 3D печати [13–20], а именно ~1–2 мг диспергирующей добавки на 1 м² по-

Таблица 1. Навески порошка GYAGG:Ce (850°C), диспергирующей добавки BYK w9010 и расчетная концентрация фосфора

Образец	GYAGG:Ce, г	BYK w9010, г	P, мас. %	P, мкг/м ²
0-850	2.97	—	—	—
1-850	2.96	0.039	0.051	10
2-850	2.94	0.155	0.205	40
3-850	2.91	0.615	0.817	159

Примечание. Согласно элементному анализу, содержание фосфора в BYK w9010 составляет 3.9 мас. % [19, 20]. Соотношение фосфора и порошка граната аналогично ранее изученному [22]. Удельная поверхность порошка GYAGG:Ce, измеренная методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), 52 м²/г.

Таблица 2. Навески порошка GYAGG:Ce (1200°C), диспергирующей добавки ВУК w9010 и расчетная концентрация фосфора

Образец	GYAGG:Ce, г	ВУК w9010, г	P, мас. %	P, мкг/м ²
0-1200	2.91	—	—	—
1-1200	2.91	0.039	0.052	56
2-1200	2.92	0.154	0.205	219
3-1200	2.93	0.613	0.809	868

Примечание. Удельная поверхность порошка GYAGG:Ce измеренная методом БЭТ, 9.4 м²/г.

верхности порошка. Образец сравнения 0 диспергировали по той же методике, но без фосфорсодержащей добавки. После помола, согласно лазерной дифракции, распределение частиц по размерам порошков граната было мономодальным, $d_{50} \sim 1.5\text{--}3.0$ мкм.

Полученные суспензии сушили при 80°C до постоянной массы. Потом из порошков прессовали компакты диаметром 20 мм и толщиной ~1.5 мм при 64 МПа. Типичная плотность компактов порошков, обработанных при 850°C, составила ~30%, а порошков, обработанных при 1200°C, ~45% от теоретической плотности материала. Затем компакты выжигали в муфельной печи на воздухе по программе [22] и, наконец, спекали при температуре 1650°C в течение 2 ч в атмосфере кислорода в трубчатой печи [21].

Перед измерениями поверхность керамических образцов полировали с использованием шлифовальных кругов на основе карбида кремния с зернистостью от 50 до 3 мкм и алмазных суспензий Kemet Aquarol-M до толщины ~1 мм. Полированные образцы, предназначенные для растровой электронной микроскопии (РЭМ), дополнительно подвергались термическому травлению в течение 15 мин при 1200°C.

Плотность керамических образцов измеряли методом Архимеда в лотоксане при комнатной температуре. Погрешность данного метода можно оценить в 0.5%.

Микроструктуру керамики изучали с помощью РЭМ Jeol JSM-7100F. Изображения были получены в режимах детектирования вторичных и обратно рассеянных электронов. Для обеспечения электропроводности поверхности керамических образцов напыляли углерод. Локальный химический состав оценивали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Обработку РЭМ-изображений для определения средних размеров зерен и оценки количества

включений в керамике проводили с помощью программы ImageJ.

Концентрацию фосфора в керамике измеряли с использованием комплекса iCAP 6300 duo (Thermo Fisher Scientific, США) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Перед измерением керамику измельчали в щековой дробилке, полученный порошок (200 мкм) растворяли в особо чистой азотной кислоте в автоклаве при давлении 20 атм. Данные усредняли по результатам двух параллельных экспериментов.

Спектры фотolumинесценции измеряли на спектрофлуориметре Флюорат-02 Панорама (Lumex, Россия), возбуждение ксеноновой лампой. Спектр возбуждения снимали в интервале 300–500 нм (длина волны регистрации 525 нм), спектр испускания — в интервале длин волн 470–700 нм. Длина волны возбуждения 340 нм соответствует возбуждению межконфигурационного перехода $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d_1$ ионов Ce^{3+} . Полное пропускание керамических образцов в видимой области спектра (400–700 нм) определяли на спектрофотометре Specord Plus, оснащенный интегрирующей сферой. Все измерения выполняли при комнатной температуре.

Кинетику фотolumинесценции изучали при $\lambda_{\text{рег}} = 520$ нм на люминесцентном спектрометре FluoTime 250 (Picoquant, Германия) с использованием импульсного светодиодного источника возбуждения с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм и длительностью импульса 200 пс. Технический световой выход отдельных образцов был измерен с использованием γ -источника ^{137}Cs (662 кэВ) путем сбора амплитудных спектров с помощью фотоумножителя XR2020. Падающие γ -кванты взаимодействуют со всем объемом образца, поэтому на положение пика фотопоглощения в спектрах влияет рассеяние сцинтилляционного света. Следовательно, величина технического светового выхода меньше, чем физиче-

ский световыход материала из-за уменьшенного коэффициента светосбора в полупрозрачном образце.

Тонкий приповерхностный слой образца (не более 10 мкм) поглощает α -частицы в материале. По этой причине измерение с α -частицами в геометрии 45° [24, 25] обеспечивает световыход сцинтилляций практически с поверхности образца, на которую не влияет рассеяние в объеме. Источник α -частиц (~ 5.5 МэВ, ^{241}Am) применяли для регистрации амплитудных спектров с помощью фотоумножителя XP2020. В этих измерениях в качестве эталона использовали монокристалл YAG:Ce со шлифованной поверхностью, со световыходом 4100 фотон/МэВ при возбуждении α -частицами и 25000 фотон/МэВ при возбуждении γ -квантами.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны репрезентативные РЭМ-изображения шлифов керамики 2-850 и 2-1200. Образцы состоят преимущественно из зерен с габитусом граната с размерами 5-6 мкм и более мелких (~ 1 мкм) зерен неправильной, часто вытянутой формы, равномерно распределенных по поверхности шлифа. Состав матрицы, т.е. только зерна целевой фазы граната, без включения примесей: O — 60, Ga — 14, Al — 10, Y — 7.5, Gd — 7.4 ат. %, что хорошо соотносится с заложенным химическим составом.

Энергодисперсионный анализ показал, что примесные зерна содержат фосфор в высокой концентрации (до 10 мас. %), тогда как в остальных областях фосфор практически не обнаружен (не более 0.8 мас. %). Отметим, что состав при-

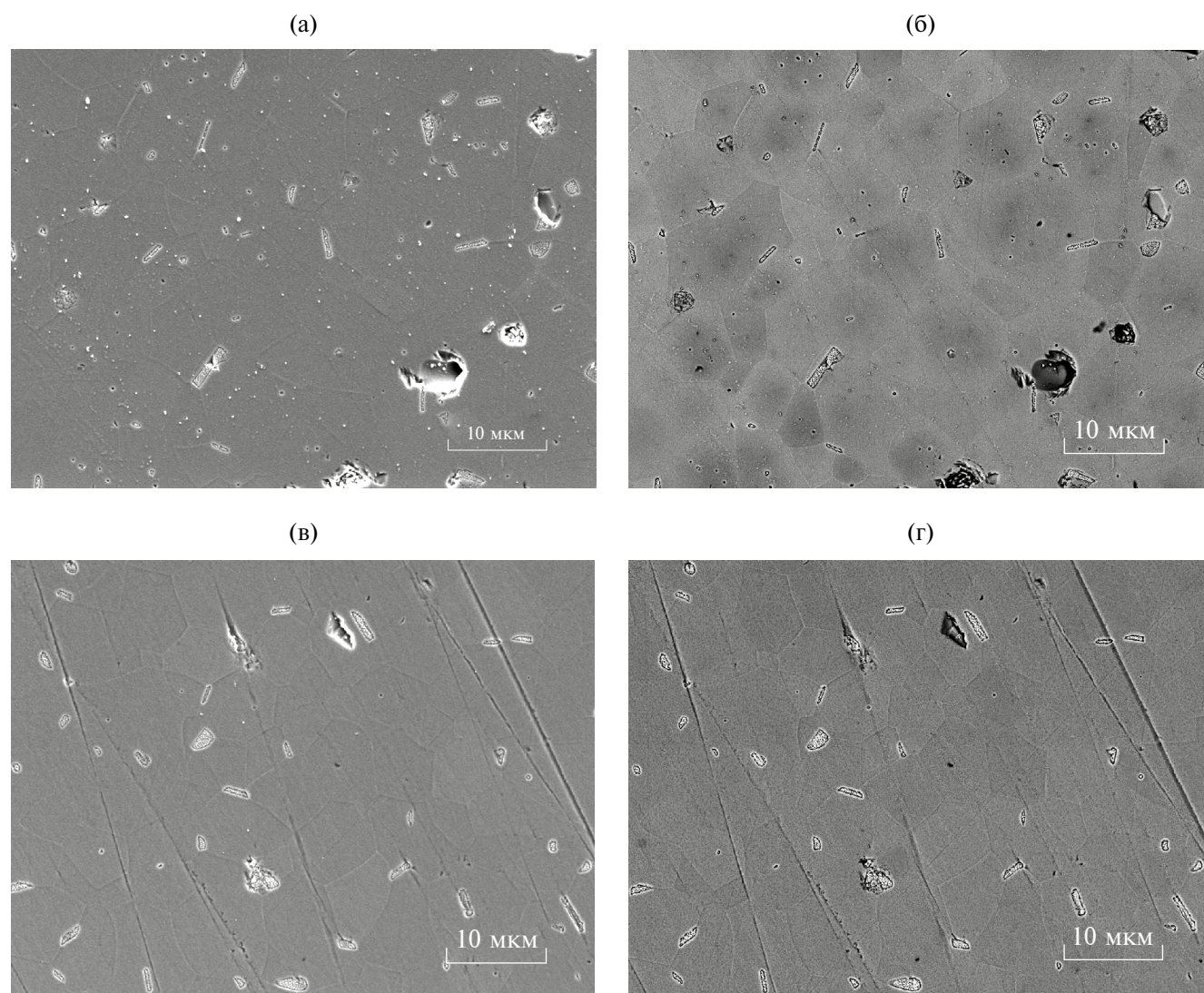


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов 2-850 (а, б), 2-1200 (в, г) шлифов керамики GYAGG:Ce с остаточным фосфором из введенной диспергирующей добавки, полученные в режиме детектирования обратно рассеянных (а, в) и вторичных электронов (б, г).

месных зерен вариативен. Однако можно утверждать, что по сравнению с матрицей они обеднены алюминием и галлием, обогащены церием и гадолинием, содержание иттрия практически не изменяется. Кроме того, на поверхности шлифов образца 3-850 наблюдаются иные включения, которые можно идентифицировать как $(Al, Ga)_2O_3$ с незначительным содержанием иных элементов. На рентгеновских дифрактограммах керамики присутствуют отражения целевой фазы граната. Однако на дифрактограммах образцов с повышенным содержанием фосфора появляется единственный рефлекс крайне слабой интенсивности при $2\theta \sim 25.67^\circ$, который тяжело качественно интерпретировать. По-видимому, это обусловлено тем, что предел обнаружения низкосимметричных фаз методом дифракции относительно велик (до 5 об. %). Таким образом, согласно результатам электронной микроскопии состав примесных зерен — это фосфаты редкоземельных элементов.

Характеристики двух серий керамики, полученной из порошков, отожженных при 850 и 1200°C, представлены в табл. 3 и 4 соответственно. Порошок, обработанный при 1200°C, дает более плотную керамику при любом содержании фосфора. В обеих сериях с ростом содержания фосфора средний размер зерен керамики сначала возрастает (образцы 0, 1 и 2), затем падает в случае предельного содержания фосфора (образец 3). Ранее [26] было установлено, что в керамике граната $Gd_xCe_{0.03}Al_2Ga_3O_{12}$ с сильным недостатком Gd ($x = 2.89-2.93$) размер зерна около 5 мкм, тогда

как в случае состава, близкого к стехиометрическому ($x \geq 2.97$), средний размер зерна составляет около 1 мкм. В целом структура керамики как визуально, так и количественно весьма похожа на ранее описанную в [22].

Интересно отметить, что концентрация фосфора в керамике серии 850°C (табл. 3) выше, чем в керамике серии 1200°C (табл. 4). Это можно объяснить кинетическим фактором. Химическая активность и удельная поверхность порошка, обработанного при 850°C, выше, чем порошка аналогичного состава, но обработанного при 1200°C. В обеих сериях содержание остаточного фосфора относительно велико. В керамике остается до 40–70% исходного количества фосфора, введенного в виде диспергирующей добавки.

Фотолюминесцентные свойства керамики GYAGG:Ce с добавками фосфора представлены на рис. 2. Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения керамики имеют характерный вид для Ce^{3+} в матрице граната. Положение линий в спектрах люминесценции не зависит от концентрации фосфора, как было отмечено ранее [22]. Однако интенсивность люминесценции образцов керамики, полученных из порошка, отожженного при 850°C (рис. 2а) выше, чем порошка, отожженного при 1200°C (рис. 2б). Для обеих серий наблюдается рост интенсивности фотолюминесценции с увеличением содержания фосфора. Отметим, что интенсивность фотолюминесценции зависит не только от состава керамики, но и от ее светопропускания, которое сильно падает с ростом

Таблица 3. Характеристики образцов керамики GYAGG:Ce из порошков, отожженных при 850°C

Образец	0-850	1-850	2-850	3-850
Плотность, %	99.9	99.8	98.8	97.0
Содержание фосфора, мас. %	—	0.034	0.14	0.55
Средний размер зерна, мкм	2.8(4)	3.85(2)	5.8(8)	2.4(1)
Доля включений, %	0.08	1.22	2.8	13.1

Примечание. Под включениями понимают сумму иных фаз (кроме граната) и пор. Доля пор во всех образцах обычно не превышает 0.1%.

Таблица 4. Характеристики образцов керамики GYAGG:Ce из порошков, отожженных при 1200°C

Образец	0-1200	1-1200	2-1200	3-1200
Плотность, %	100	99.5	99.0	98.6
Содержание фосфора, мас. %	—	0.024	0.070	0.44
Средний размер зерна, мкм	2.14(6)	4.28(2)	5.0(5)	—
Доля включений, %	0.06	0.42	2.0	—

содержания фосфора. Непрозрачные (хорошо рассеивающие) образцы обычно дают большую интенсивность.

Технический световыход при регистрации γ -излучения с использованием керамических образцов GYAGG:Ce коррелирует с их прозрачно-

стью (рис. 3). Наблюдается явное ухудшение световыхода с уменьшением коэффициента пропускания (с увеличением содержания фосфора). Похожее поведение было замечено ранее в [22]. Оптическая прозрачность образцов керамики из порошка, предварительно обработанного при 1200°C, в целом выше (рис. 3б).

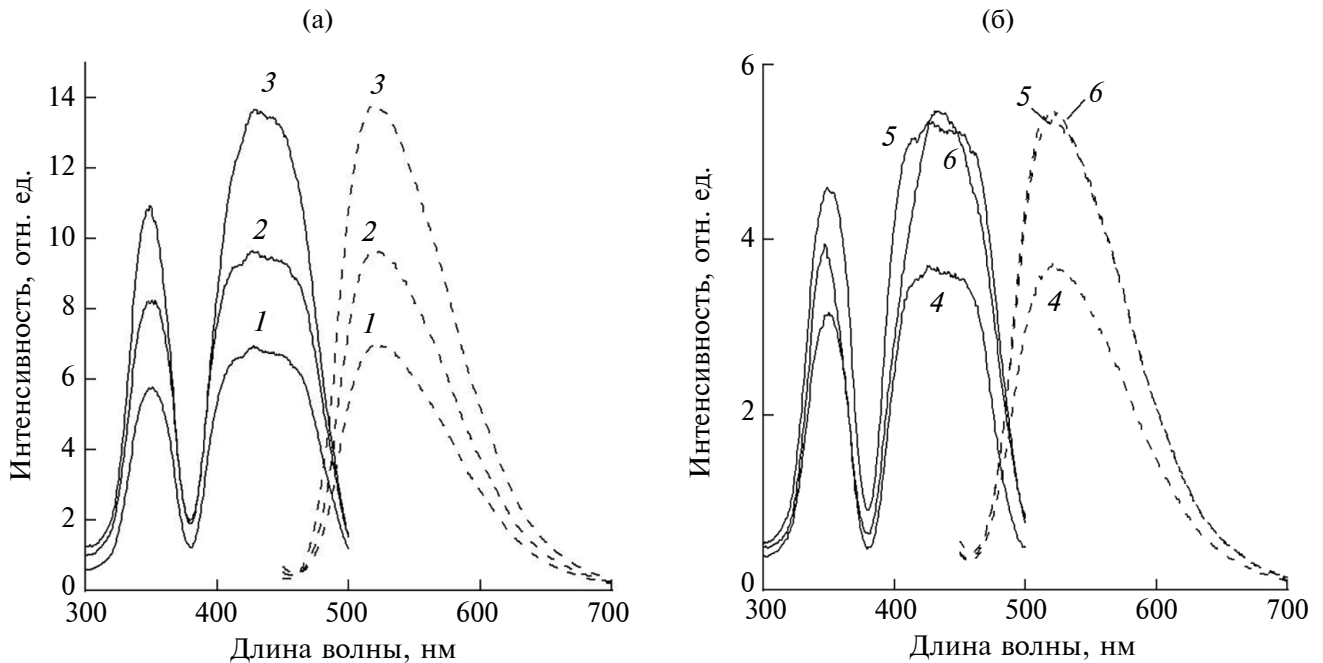


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) (штриховые линии) и спектры возбуждения фотолюминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 520$ нм) (сплошные линии) керамики GYAGG:Ce: а — образцы 0-850 (1), 1-850 (2), 2-850 (3); б — образцы 0-1200 (4), 1-1200 (5), 2-1200 (6).

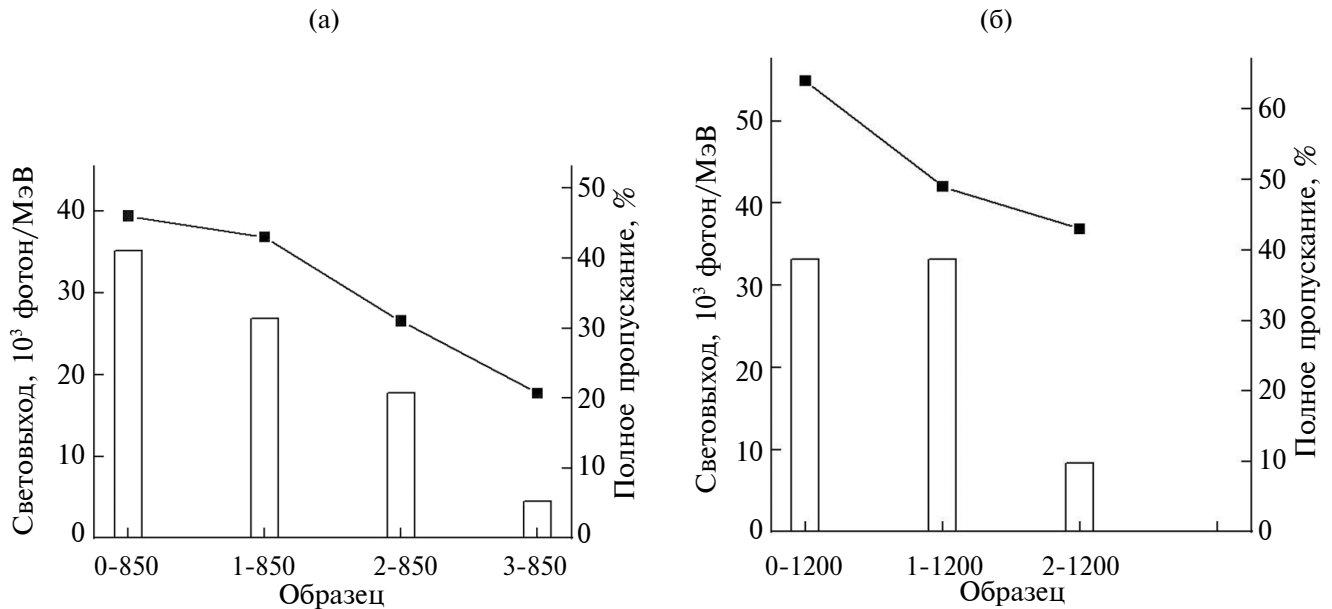


Рис. 3. Световыход (диаграмма), измеренный под действием γ -квантов, и оптическое пропускание (кривая) на длине волны 520 нм керамики GYAGG:Ce с различной концентрацией фосфора, полученной из порошка, отожженного при 850 (а) и 1200°C (б).

На рис. 4 представлены амплитудные спектры образцов, измеренные при возбуждении α -частицами. Положение пика полного поглощения α -частиц коррелирует со световыходом сцинтилляций. Положения пиков полного поглощения в каналах детектора следующие: эталон YAG:Ce (208); 0-850 (313); 1-850 (400); 2-850 (422); и 0-1200 (195); 2-1200 (194). Таким образом, световыход плавно увеличивается при возбуждении α -частицами с ростом концентрации фосфора в серии с порошком, обработанным при 850°C (рис. 4а). В то же время можно констатировать сложное немонокотное поведение для серии керамики, полученной из порошка, отожженного при 1200°C (рис. 4б).

Кинетика фотолюминесценции образцов разных серий представлена на рис. 5 для сравнения. Полученные кривые затухания фотолюминесценции могут быть описаны суммой трех экспонент, соответствующих отдельным временам затухания компонент (τ_i , $i = 1, 2, 3$) и их вкладу (P_i , $i = 1, 2, 3$) (табл. 5). Затем на основе полученных данных было рассчитано эффективное время затухания люминесценции ($\langle\tau\rangle$) по формуле:

$$\langle\tau\rangle = \tau_1 P_1 / 100 + \tau_2 P_2 / 100 + \tau_3 P_3 / 100.$$

Несмотря на то что образцы 2-850 и 2-1200 визуально проявляют фосфоресценцию во временном интервале 1 мкс, эффективное время затухания их люминесценции не отличается

от эффективного времени затухания остальных образцов и составляет ~60 нс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [22] был экспериментально установлен факт, что дигидрофосфат аммония, вводимый в исходный гидроксокарбонатный осадок, химически связывает часть редкоземельных элементов в фосфаты при последующей термообработке смесей. По-видимому, образование фосфатов термодинамически выгоднее, чем фазы граната при их одновременном формировании.

В настоящей работе было установлено принципиально иное явление. Уже сформированная фаза граната в порошке GYAGG:Ce при взаимодействии с продуктами термического разложения эфиров фосфорных кислот (коммерческой диспергирующей добавки ВУК w9010) образует примесные фазы, содержащие фосфор, гадолиний, церий и, возможно, иттрий. Вероятно, химическое сродство оксидных соединений фосфора к редкоземельным элементам настолько сильное, что происходит обеднение фазы граната, и формируются соответствующие примесные фосфаты. Можно полагать, что введение в реакционные смеси избыточного (сверхстехиометрического) количества Y_2O_3 и/или Gd_2O_3 сможет частично нивелировать фактор потери редкоземельных элементов в фазе граната при использовании эфиров фосфорных кислот. Но данная гипотеза, безусловно, требует своей отдельной проверки.

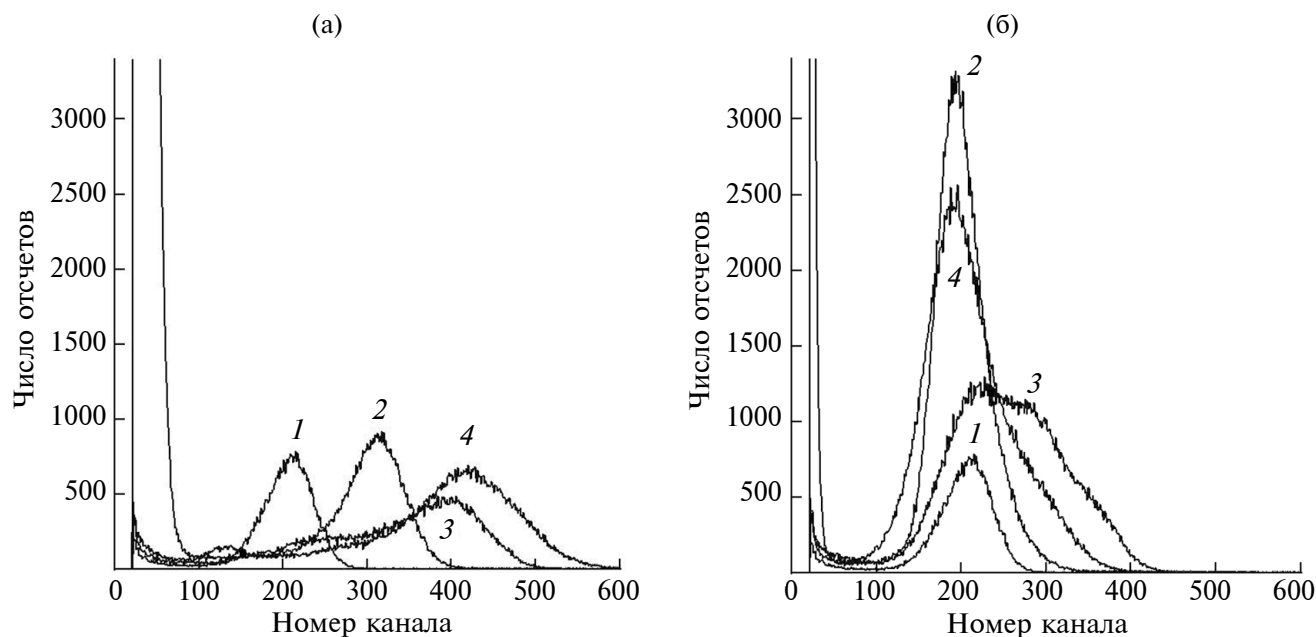


Рис. 4. Амплитудные спектры эталонных образцов YAG:Ce (1) и керамики GYAGG:Ce, измеренные под действием α -частиц: а — образцы 0-850 (2), 1-850 (3), 2-850 (4); б — образцы 0-1200 (2), 1-1200 (3), 2-1200 (4).

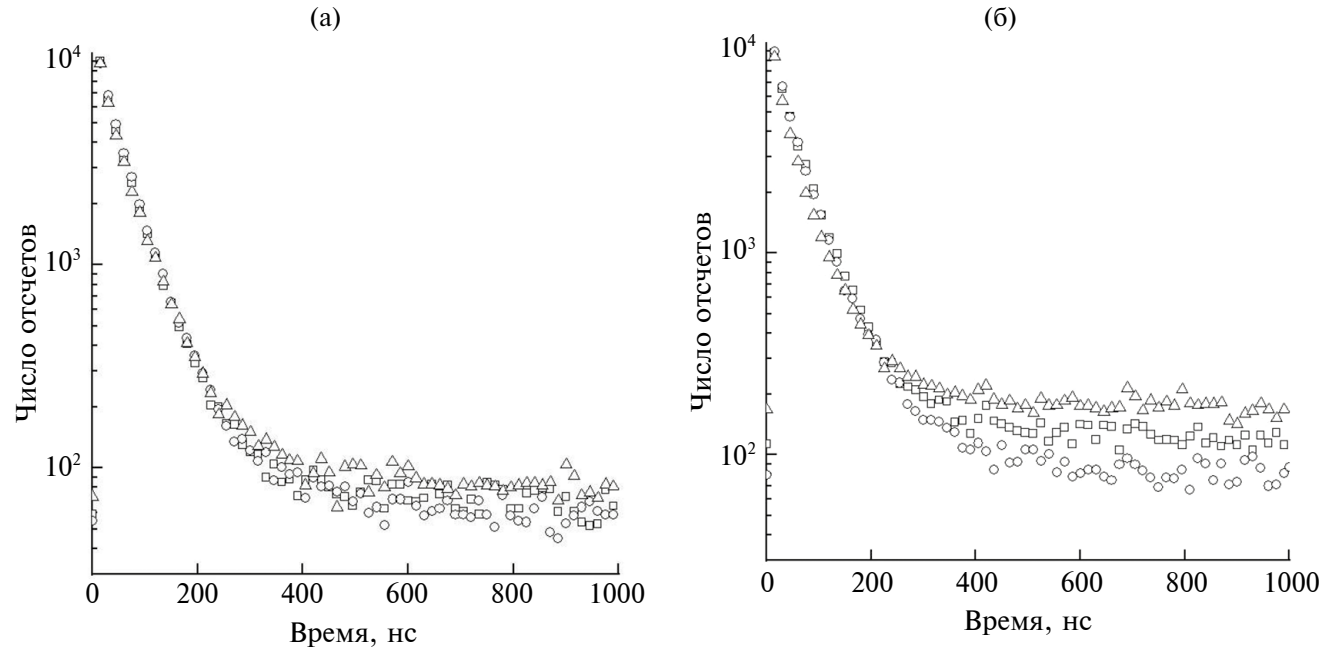


Рис. 5. Кинетика фотолюминесценции керамики GYAGG:Ce при $\lambda_{\text{рег}} = 520$ нм и возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм: а — образцы 0-850 (квадрат), 1-850 (круг), 2-850 (треугольник); б — образцы 0-1200 (квадрат), 1-1200 (круг), 2-1200 (треугольник).

Таблица 5. Времена затухания фотолюминесценции (τ) и их вклад (P) для керамических образцов GYAGG:Ce с разным содержанием фосфора

Образец	τ_1 , нс	P_1 , %	τ_2 , нс	P_2 , %	τ_3 , нс	P_3 , %	$\langle \tau \rangle$, нс
0-850	21.1	7.8	51.4	86.4	240.0	5.8	60.0
1-850	23.2	9.4	53.5	84.4	288.0	6.3	65.5
2-850	16.4	6.3	49.9	83.7	191.0	10.0	61.9
0-1200	22.4	8.1	53.9	83.3	230.0	8.6	66.5
1-1200	23.0	10.2	54.7	81.8	224.0	8.0	65.0
2-1200	15.1	9.0	47.5	80.5	162.0	10.6	56.8

ВЫВОДЫ

Относительная плотность и полное пропускание керамических образцов GYAGG:Ce падает со 100 до 97% и с 64 до 21% соответственно с увеличением концентрации фосфора. Интенсивность фотолюминесценции растет с увеличением содержания фосфора. Несмотря на заметную и усиливающуюся фосфоресценцию, эффективное время затухания люминесценции не меняется и остается ~60 нс. Световой выход при измерении с использованием γ -квантов с энергией 662 кэВ заметно падает в обеих температурных сериях. А при регистрации сцинтилляции поверхности образца при возбуждении α -источником в случае температурной серии “850°С” световой

несколько возрастает, а в случае серии “1200°С” остается практически постоянным с увеличением доли фосфора в керамике.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез и обработка порошков $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, а также изготовление керамики на их основе выполнены за счет гранта № 22-13-00172 Российского научного фонда (<https://rscf.ru/project/22-13-00172/>) в НИЦ “Курчатовский Институт”. Измерения сцинтилляционных свойств полученных керамических материалов проводили в Институте ядерных проблем БГУ. Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП

“Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт” при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu D., Nikl M., Chewpraditkul W., Li J. // J. Adv. Ceram. 2022. V. 11. № 12. P. 1825. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0660-9>
2. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering. Series: Particle Acceleration and Detection. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-45522-8>
3. Bettes B., Xie Y. // Mater. Res. Lett. 2023. V. 11. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2109441>
4. Smyslova V., Kuznetsova D., Bondarav A., Karpyuk P., Korzhik M., Komendo I., Pustovarov V., Retivov V., Tavrurinov D. // Photonics. 2023. V. 10. № 10. P. 603. <https://doi.org/10.3390/photonics10050603>
5. Retivov V., Dubov V., Komendo I., Karpyuk P., Kuznetsova D., Sokolov P., Talochka Y., Korzhik M. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 23. P. 4295. <https://doi.org/10.3390/nano12234295>
6. Hsiue G.H., Chu L.W., Lin I.N. // Colloid Surface. A. 2007. V. 294. № 1–3. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.013>
7. Caballero A.C., Fernandez J.F., Moure C., Duran P. // Mat. Res. Bull. 1997. V. 32. № 2. P. 221. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(96\)00179-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(96)00179-1)
8. Caballero A.C., Fernandez J.F., Moure C., Duran P. // Mater. Lett. 1998. V. 35. № 1–2. P. 72. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(97\)00226-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00226-7)
9. Caballero A.C., Villegas M., Fernandez J.F., Moure C., Duran P., Florian P., Coutures J.P. // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. № 6–7. P. 979. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00357-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00357-4)
10. Caballero A.C., Fernandez J.F., Villegas M., Moure C., Duran P., Florian P., Coutures J.P. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 83. № 6. P. 1499. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01417.x>
11. Wang X.-H., Gui Z.-L., Li L.-T. // Mater. Chem. Phys. 1998. V. 55. № 3. P. 193. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00120-5)
12. Celi L.A., Caballero A.C., Villegas M., Eiras J.A., Moure C., Fernandez J.F. // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 2001. V. 40. № 2. P. 119. <https://doi.org/10.3989/cyv.2001.v40.i2.752>
13. De Camargo I.L., Erbereli R., Fortulan C.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 14. P. 7182. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.005>
14. Chang S.-M., Hur S., Park J., Lee D.-G., Shin J., Kim H.S., Song S.E., Baik J.M., Kim M., Song H.-C., Kang C.-Y. // Addit. Manuf. 2023. V. 67. P. 103470. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103470>
15. Kim J., Choi Y.J., Gal C.W., Park H., Yoon S.-Y., Yun H.-S. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2021. V. 19. № 2. P. 968. <https://doi.org/10.1111/ijac.13965>
16. Kim I., Kim S., Andreu A., Kim J.-H., Yoon Y.-L. // Addit. Manuf. 2022. V. 52. P. 102659. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102659>
17. Kovacev N., Li S., Li W., Zeraati-Rezaei S., Tsolakis A., Essa K. // Aerospace. 2022. V. 9. № 5. P. 255. <https://doi.org/10.3390/aerospace9050255>
18. Zhang S., Sutejo I.A., Kim J., Choi Y.J., Gal C.W., Yun H. // Ceramics. 2022. V. 5. № 3. P. 562. <https://doi.org/10.3390/ceramics5030042>
19. Ермакова Л.В., Кузнецова Д.Е., Смыслова В.Г., Соколов П.С., Досовицкий Г.А., Чижевская С.В. // Новые огнеупоры. 2022. № 10. С. 45. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2022-10-45-50>
20. Ermakova L.V., Dubov V.V., Saifutyarov R.R., Kuznetsova D.E., Malozovskaya M.S., Karpyuk P.V., Dosovitskiy G.A., Sokolov P.S. // Ceramics. 2023. V. 6. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.3390/ceramics6010004>
21. Dubov D., Gogoleva M., Saifutyarov R., Kucherov O., Korzhik M., Kuznetsova D., Komendo I., Sokolov P. // Photonics. 2023. V. 10. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.3390/photonics10010054>
22. Ermakova L.V., Smyslova V.G., Dubov V.V., Kuznetsova D.E., Malozovskaya M.S., Saifutyarov R.R., Karpyuk P.V., Sokolov P.S., Komendo I.Yu., Bondarav A.G., Mechinsky V.A., Korzhik M.V. // Ceramics. 2023. V. 6. № 3. P. 1478. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030091>
23. Korzhik M., Borisevich A., Fedorov A., Gordienko E., Karpyuk P., Dubov V., Sokolov P., Mikhlin A., Dosovitskiy G., Mechinsky V., Kozlov D., Uglov V. // J. Lumin. 2021. V. 234. P. 117933. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117933>
24. Gordienko E., Fedorov A., Radiuk E., Mechinsky V., Dosovitskiy G., Vashchenkova E., Kuznetsova D., Retivov V., Dosovitskiy A., Korjik M., Sandu R. // Opt. Mater. 2018. V. 78. P. 312. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.02.045>
25. Федоров А.А., Дубов В.В., Ермакова Л.В., Бондарев А.Г., Карпюк П.В., Коржик М.В., Кузнецова Д.Е., Мечинский В.А., Смыслова В.Г., Досовицкий Г.А., Соколов П.С. // Приборы и техника эксперимента. 2023. № 2. С. 52. <https://doi.org/10.31857/S0032816223010159>
26. Retivov V., Dubov V., Kuznetsova D., Ismagulov A., Korzhik M. // J. Rare Earth. 2023. V. 41. № 12. P. 1911. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.09.018>

Effect of Phosphorus-Containing Dispersant on the Microstructure and Optical Properties of Scintillation Ceramic (Gd, Y)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce with Garnet Structure

P. V. Karpyuk¹, L. V. Ermakova^{1,*}, V. V. Dubov¹, D. E. Lelekova¹,
R. R. Saifutyarov¹, P. A. Zhdanov¹, M. S. Malozovskaya¹, I. Yu. Komendo¹,
P. S. Sokolov^{1,**}, A. G. Bondarau², M. V. Korzhik²

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²Institute for Nuclear Problems, Belarus State University, Minsk, 220030 Belarus

*e-mail: ermakova.lydiav@yandex.ru, ermakova_lv@nrcki.ru

**e-mail: sokolov-petr@yandex.ru, sokolov_ps@nrcki.ru

Phosphoric acid ester, a typical component of commercial dispersants, affects the functional properties of Gd_{1.494}Y_{1.494}Ce_{0.012}Al₂Ga₃O₁₂ ceramics. In sintered ceramics, the residual phosphorus can reach up to 40–70% of the introduced amount. The admixture of phosphorus located on the surfaces of the particles activates the grain growth during sintering and leads to the formation of secondary phases of rare-earth phosphates. With increasing phosphorus concentration, the density and optical transmittance of ceramics decrease. Relatively small amount of phosphorus can improve the luminescence properties of ceramics, but large amounts can increase phosphorescence and reduce the scintillation light yield.

Keywords: garnet, ceramics, scintillator, 3D printing, phosphoric acid ester.