

**THE INFLUENCE OF SINTERING ADDITIVES  
ON THE MICROSTRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF COMPLEX  
SCINTILLATION CERAMICS**

*Lubov Dmitrievna Tonova, Valentina Genadievna Smyslova,  
Yan Robertovich Lee, Petr Viktorovich Karpyuk <sup>a</sup>*

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

<sup>a</sup> karpyuk\_pv@nrcki.ru

**ABSTRACT**

Scintillation ceramics based on the compound  $(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (GYAGG:Ce) with garnet structure were obtained using various sintering additives ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) in various sintering modes. Their microstructure, optical and functional properties were studied. It was shown that the addition of additives primarily affects the microstructural features of the ceramics and, accordingly, their optical properties, in some cases slightly affecting their functional properties or not affecting them at all. Thus, sintering in an oxygen atmosphere at 1700 °C with the addition of 0.01 wt.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  or  $\text{SiO}_2$  as sintering additives makes it possible to reduce the residual porosity in the ceramic structure to less than 0.01 vol.%, which in turn increases the optical transparency to 60%. Moreover, the addition of a  $\text{SiO}_2$ -based additive results in a significant increase in scintillation light yield from 35 to 45 photons/keV and a slowing of luminescence decay kinetics from 57 to 74 ns. This suggests the potential for using sintering additives as an effective method for improving the microstructure uniformity and enhancing the optical transparency of ceramics based on complex GYAGG oxide compounds, which is crucial for a number of applications, particularly as scintillation elements in detectors used in security screening equipment and medical X-ray scanners.

**KEYWORDS**

Ceramic; garnet; microstructure; sintering additives; luminescence; scintillation.

**ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА МИКРОСТРУКТУРУ  
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ  
СЛОЖНОГО СОСТАВА**

*Любовь Дмитриевна Тоновa, Валентина Геннадьевна Смыслова,  
Ян Робертович Ли, Петр Викторович Карпюк <sup>a</sup>*

Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», Россия, 123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1

<sup>a</sup> karpyuk\_pv@nrcki.ru

## АННОТАЦИЯ

С использованием различных спекающих добавок ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) в различных режимах спекания были получены сцинтилляционные керамики на основе соединения со структурой граната состава  $(Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$  (GYAGG:Ce). Были исследованы их микроструктура, оптические и функциональные свойства. Показано, что внесение добавок оказывает влияние в первую очередь на особенности микроструктуры керамики и, соответственно, на ее оптические свойства, в ряде случаев слабо затрагивая или не затрагивая вовсе ее функциональные свойства. Так, спекание в атмосфере кислорода при  $1700^\circ C$  с добавлением 0,01 масс.%  $B_2O_3$  или  $SiO_2$  в качестве спекающих добавок позволяет снижать остаточную пористость в структуре керамики до менее 0,01 об.%, что в свою очередь повышает оптическую прозрачность до 60%. При этом при внесении добавки на основе  $SiO_2$  происходит определенное повышение световыхода сцинтилляции с 35 до 45 фотонов/кэВ и замедление кинетики высвечивания люминесценции с 57 до 74 нс. Это позволяет сделать вывод о возможности использования спекающих добавок в качестве эффективного приема улучшения равномерности микроструктуры и повышения оптической прозрачности керамики на основе сложных оксидных соединений GYAGG, что принципиально важно для ряда областей применения, в частности в качестве сцинтилляционных элементов детекторов в досмотровой технике и медицинских рентгеновских сканерах.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Керамика; гранат; микроструктура; спекающие добавки; люминесценция; сцинтилляция.

## Введение

Сцинтилляционные материалы имеют широкую область прикладных и научно-технических применений ввиду их способности преобразовывать ионизационное излучение в свет видимого и близких УФ и ИК-спектров. В частности, данный тип материалов используется в досмотровой технике [1] и приборах медицинской визуализации (КТ и ПЭТ) [2]. Ряд важных свойств, необходимых для данных областей применения (высокие световыход и плотность, быстрая скорость высвечивания сцинтилляций), проявляет семейство неорганических соединений со структурой граната, активированных ионами редкоземельных металлов [3–5]. В частности, большой интерес представляют сложные соединения с тремя и более компонентами матрицы. К таким соединениям относится состав  $(Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}$  (далее GYAGG:Ce) [6, 7], который при активации  $Ce^{3+}$  приобретает свойства, необходимые для прикладных применений в качестве сцинтилляционного материала: высокий световыход сцинтилляции при поглощении гамма-квантов

(до 50000 фотонов/МэВ) и быструю кинетику высвечивания (менее 60 нс). Получение данного соединения в классической для неорганических сцинтилляторов форме монокристалла представляет значительную по своей сложности задачу, поэтому в качестве альтернативного пути рассматривается возможность получения на основе данного состава поликристаллического материала (керамики) с оптическими свойствами, близкими к монокристаллическим. Отдельно стоит отметить, что керамическая форма материала позволяет определять геометрию изделия на стадии получения, а не постобработки, как в случае монокристалла, благодаря чему возможно изготавливать сцинтилляционные элементы под конкретные конфигурации отдельных детекторов или сканеров.

Получение оптически прозрачной керамики сопряжено с некоторыми технологическими подходами. Важным фактором является атмосфера спекания: так обычно прозрачную керамику получают путем спекания в вакууме [8, 9]. Однако в случае керамики, в составе которой имеются легколету-

чие компоненты (например, Ga), в условиях повышенной температуры и высокого вакуума возможен активный отлет данных компонентов [10, 11] с последующим сдвигом состава и ухудшением свойств керамики. Альтернативой в случае оксидных соединений является спекание в атмосфере кислорода [12, 13], так как в данной среде возможен выход наполненных кислородом пор через дефекты кристаллической структуры. Помимо атмосферы спекания для снижения остаточной пористости и контроля размера зерна используются различные спекающие добавки. Так, добавки на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  позволяют повышать размер зерна и улучшать плотность спекания за счет формирования в объеме материала жидкофазной эвтектики, в которой происходит облегченный перенос компонентов [14–16], в то время как добавка на основе  $\text{ZrO}_2$ , наоборот, ингибирует рост зерна, препятствуя его неконтролируемому росту и повышая таким образом равномерность микроструктуры [17–19]. Тем не менее, в ряде работ отмечалось неоднозначное влияние спекающих добавок на люминесцентные свойства соединений, активированных  $\text{Ce}^{3+}$  [14, 20, 21], что объясняется возможным сдвигом зарядового равновесия при внесении катионов с четной степенью окисления, поэтому оценка данного влияния и выбор спекающих добавок в наименьшей степени влияющих на функциональные свойства керамических материалов является важной задачей.

### 1. Методики изготовления образцов и исследований

Синтез целевого соединения состава  $\text{Gd}_{1,195}\text{Y}_{1,795}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  проводили методом обратного совместного осаждения с последующей термообработкой полученного осадка.

В качестве исходных реагентов использовали: оксиды иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (чистота 99,999%) и гадолиния  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (чистота 99,99%), бемит  $\text{AlOOH}$  (чистота 99,99%), металлический галлий (чистота 99,999%) и шестиводный нитрат церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,9%). Ис-

ходные реагенты переводили в форму азотнокислых растворов путем растворения в концентрированной азотной кислоте (осч 18-4), кроме кристаллогидрата нитрата церия, который растворяли в воде. На основе индивидуальных растворов готовили смешевой раствор заданной стехиометрии с общей концентрацией компонентов в 1 моль/л. В качестве осадителя использовали 11–13%-ый раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (чистота 99%) в избытке 30%. Смесевой раствор металлов подавали в раствор гидрокарбоната аммония при интенсивном перемешивании. Полученный осадок переносили на фильтр и промывали смесью изопропилового спирта и воды для удаления остаточных количеств нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

После промывки прекурсор подвергали сушке на воздухе при температуре 100 °С до постоянной массы и проводили термообработку для формирования целевой фазы граната при температуре 900 °С в течение 2 часов.

С целью повышения равномерности укладки порошка в процессе формования полученный порошок граната подвергали механическому измельчению в планетарной шаровой мельнице PM-100 (Retsch) в среде изопропилового спирта в течение 30 минут. Внесение спекающих добавок в концентрациях 0,01; 0,05 и 0,1 масс.% по оксиду проводили в спиртовые суспензии порошка. Добавку  $\text{B}_2\text{O}_3$  вносили в форме борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (чистота 99,95%), растворенной в смеси воды и изопропилового спирта, добавку  $\text{SiO}_2$  вносили в форме гидрозоля, полученного путем гидролиза TEOS (чистота 99%), а  $\text{ZrO}_2$  в форме спиртовой суспензии, полученной путем предварительного измельчения порошка  $\text{ZrO}_2$  (чистота 99,9%) в шаровой планетарной мельнице.

После сушки на воздухе проводили формование порошков методом одноосного прессования с использованием лабораторного прессы ПЛГ-20 (Labtools) и стальных форм круглого сечения диаметром 20 мм. Непосредственно перед процессом прессования в порошки вносили 8 масс.% водного

раствора ПВС концентрации 5 масс.%, давление прессования составляло 125 МПа. Удаление остатков связующего проводили путем медленного нагрева образцов до 600 °C за 6 часов с выдержкой 15 минут.

Спекание образцов проводили в трех режимах: на воздухе в печи LHT04/17 (Nabertherm) при температурах 1600 и 1700 °C и в атмосфере кислорода в трубчатой печи RHTN80-300/18 (Nabertherm) при температуре 1700 °C. Во всех случаях длительность спекания составляла 2 часа. Для оценки оптической прозрачности и проведения анализа микроструктуры полученные керамические образцы подвергали двусторонней полировке.

Оценку оптической прозрачности полученных керамических образцов в интервале длин волн от 400 до 700 нм проводили с использованием спектрофотометра Specord Plus, Analytik Jena.

Исследование спектров фотolumинесценции и оценку ее интенсивности проводили на спектрофлуориметре Флюорат-02-ПАНОРАМА (Lumex), оборудованном приставкой для исследования твердых проб. В целях исключения влияния фактора оптической прозрачности на степень излучаемого при люминесценции света для измерений использовали порошковые пробы усредненной путем просева дисперсности.

Время затухания фотolumинесценции оценивали путем анализа кривых затухания, полученных на спектрофлуориметре

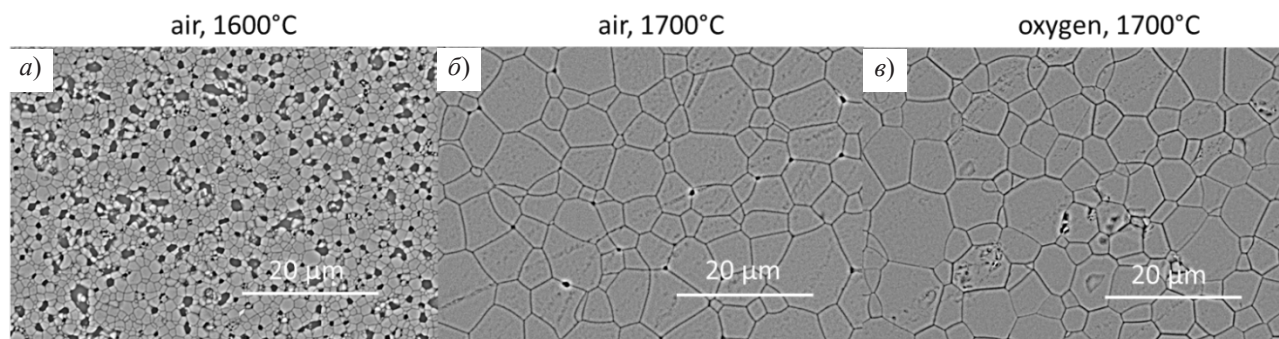
FluoTime 250 (PicoQuant) с использованием диодного излучения с длиной волны 450 нм и длительностью импульса 500 пс для возбуждения люминесценции.

Световой выход сцинтилляции оценивали путем сопоставления амплитудных спектров, полученных в результате детектирования света, испускаемого образцами при возбуждении гамма-квантами (источник  $^{137}\text{Cs}$ ,  $E_p = 662$  кэВ). В качестве детектора использовали фотоэлектронный умножитель R329 (Hamamatsu), для численной оценки светового выхода использовали эталонный монокристаллический сцинтиллятор CsI:Tl с известным световым выходом в 58000 фотонов/МэВ.

Для исследования микроструктуры керамические образцы предварительно подвергали термическому травлению при температуре 1200 °C. Непосредственно исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа SU1510, Hitachi. Для обработки полученных изображений и расчета размера зерен керамики и остаточной пористости было использовано открытое программное обеспечение ImageJ.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены изображения сканирующей электронной микроскопии в обратно-рассеянных электронах для образцов GYAGG:Ce без спекающих добавок, полученных в различных режимах спекания.



**Рис. 1.** Изображения СЭМ для керамических образцов GYAGG:Ce без добавок, спеченных при 1600 °C на воздухе (а) и при 1700 °C на воздухе (б) и в кислороде (в)

**Fig. 1.** SEM images of GYAGG:Ce samples without sintering additives air sintered at 1600 °C (a) and at 1700 °C (b) and oxygen sintered at 1700 °C (c)

На основании представленных изображений можно сделать вывод, что для состава GYAGG:Ce формирование плотной микроструктуры с минимальным значением пористости происходит при температуре 1700 °С, при этом также происходит заметный рост зерна, а при переходе к спеканию в атмосфере кислорода наблюдается дальнейшее уменьшение закрытой пористости.

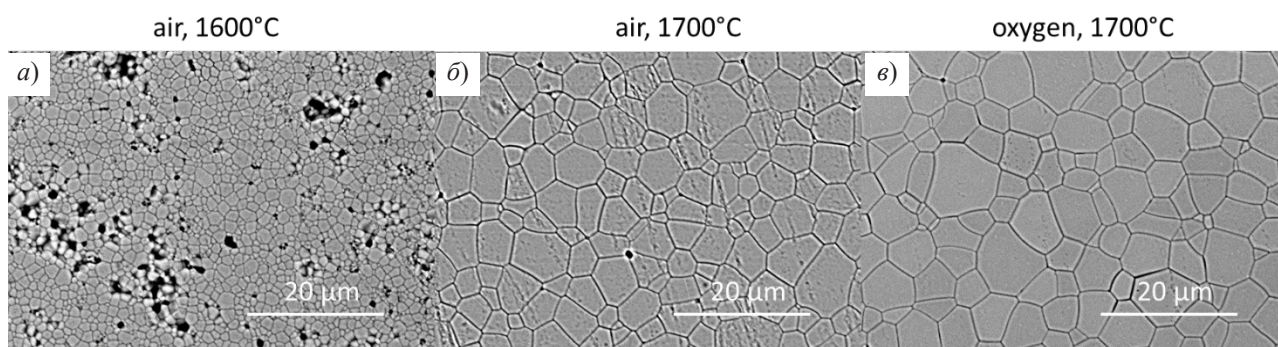
На рис. 2 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии в обратно-рассеянных электронах для керамических образцов GYAGG:Ce, полученных с добавлением  $B_2O_3$  в качестве спекающей добавки.

Можно видеть, что при сравнительно низкой температуре спекания в 1600 °С вне-

сение 0,1 масс.% добавки  $B_2O_3$  позволяет заметно снизить количество пор, в то время как при температуре 1700 °С рост зерна и дальнейшее закрытие поры наблюдаются при всех концентрациях добавки, но наилучшего качества микроструктуры удастся достичь при спекании в атмосфере кислорода.

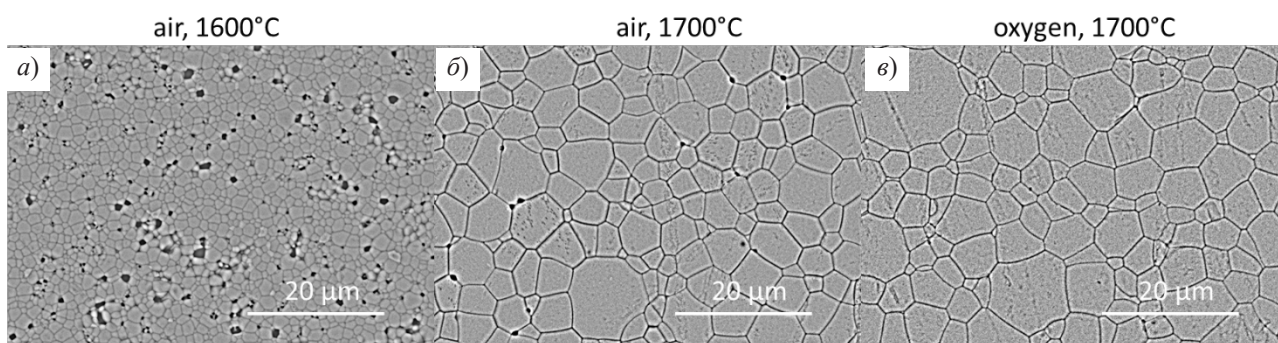
На рис. 3 приведены изображения сканирующей электронной микроскопии в обратно-рассеянных электронах для образцов керамики, полученных с добавлением  $SiO_2$  в качестве спекающей добавки.

Общие закономерности, наблюдаемые для добавки  $SiO_2$ , схожи с таковыми для  $B_2O_3$  ввиду схожести механизма, связанного с формированием жидкой фазы на основе спекающей добавки.



**Рис. 2.** Изображения СЭМ для керамических образцов GYAGG:Ce, спеченных с добавлением 0,01 масс.%  $B_2O_3$  при 1600 °С на воздухе (а) и при 1700 °С на воздухе (б) и в кислороде (в)

**Fig. 2.** SEM images of GYAGG:Ce ceramic samples with addition of 0,01 wt.%  $B_2O_3$  air sintered at 1600 °C (a) and at 1700 °C (b) and oxygen sintered at 1700 °C (c)



**Рис. 3.** Изображения СЭМ для керамических образцов GYAGG:Ce, спеченных с добавлением 0,01 масс.%  $SiO_2$  при 1600 °С на воздухе (а) и при 1700 °С на воздухе (б) и в кислороде (в)

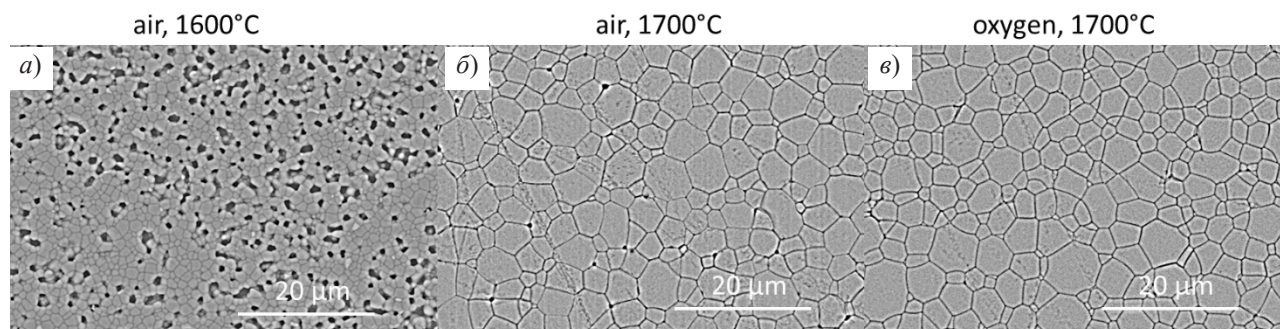
**Fig. 3.** SEM images of GYAGG:Ce ceramic samples with addition of 0,01 wt.%  $SiO_2$  air sintered at 1600 °C (a) and at 1700 °C (b) and oxygen sintered at 1700 °C (c)

На рис. 4 приведены изображения сканирующей электронной микроскопии в обратно-рассеянных электронах для образцов керамики, полученных с добавлением  $ZrO_2$  в качестве спекающей добавки.

Внесение добавки  $ZrO_2$  приводит к заметному снижению среднего размера зерна, но при этом позволяет заметно снизить пористость материала при спекании на воздухе при температуре 1600 °С.

В табл. 1 приведены значения оптической прозрачности керамических образцов на длине волны 510 нм, а также средний размер зерна керамики и доля остаточных пор. Оценка размера зерна керамики и остаточной пористости проводилась по трем изо-

бражениям суммарной площадью 8400 мкм<sup>2</sup>. Из приведенных данных можно сделать однозначный вывод, что наибольшего размера зерна порядка 7 мкм удастся достичь при температуре спекания в 1700 °С, однако при использовании добавки на основе  $ZrO_2$  размер зерна составляет не более 5 мкм. Стоит также отметить, что введение добавки  $SiO_2$  приводит к большим отклонениям размеров от среднего ( $\pm 1-2$  мкм), что свидетельствует о неравномерном процессе роста зерна. Основным эффектом от введения спекающих добавок является снижение остаточной пористости до такой степени, что на ограниченном числе кадров не удастся обнаружить ни одной поры ( $<0,01\%$ ).



**Рис. 4.** Изображения СЭМ для керамических образцов GYAGG:Ce, спеченных с добавлением 0,01 масс.%  $ZrO_2$  при 1600 °С на воздухе (а) и при 1700 °С на воздухе (б) и в кислороде (в)

**Fig. 4.** SEM images of GYAGG:Ce ceramic samples with addition of 0,01 wt.%  $ZrO_2$  air sintered at 1600 °C (a) and at 1700 °C (б) and oxygen sintered at 1700 °C (в)

**Таблица 1.** Оптическая прозрачность и особенности микроструктуры для керамических образцов GYAGG:Ce, полученных в различных условиях с добавлением спекающих добавок

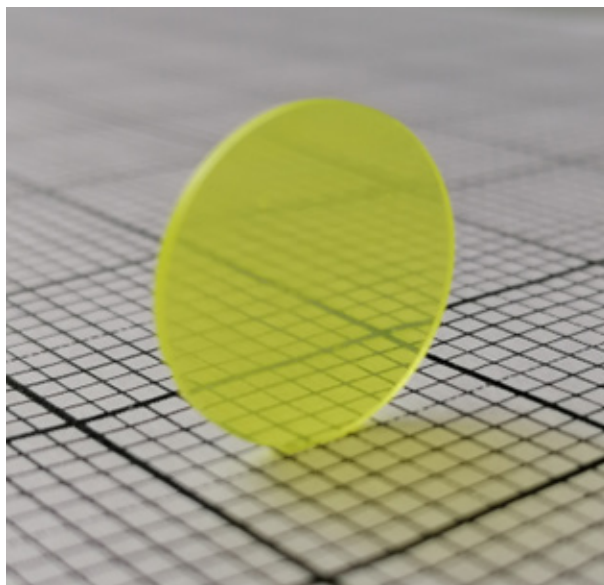
**Table 1.** Optical transparency and microstructural features for GYAGG:Ce ceramic samples obtained under different conditions with the addition of sintering additives

| Спекающая добавка / Sintering additive | Концентрация добавки, масс.% / Additive concentration, wt. % | Условия спекания / Sintering conditions | Прозрачность, % / Transparency, % | Размер зерна, мкм / Grain size, μm | Доля пор, % / Pore fraction, % |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| нет / none                             | 0                                                            | воздух, 1600 °С / air, 1600 °C          | 0                                 | 1,36±0,05                          | 12,3                           |
|                                        |                                                              | воздух, 1700 °С / air, 1700 °C          | 2                                 | 7,2±0,2                            | 0,14                           |
|                                        |                                                              | кислород, 1700 °С / oxygen, 1700 °C     | 21                                | 6,9±0,4                            | 0,07                           |

Окончание табл. 1

|                               |      |                                        |    |           |        |
|-------------------------------|------|----------------------------------------|----|-----------|--------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01 | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 0  | 1,48±0,04 | 0,82   |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 2  | 6,4±0,7   | 0,12   |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 61 | 6,5±0,6   | <0,01* |
|                               | 0,05 | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 1  | 1,54±0,03 | 8,4    |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 2  | 6,0±0,5   | 0,04   |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 55 | 5,8±0,8   | <0,01* |
|                               | 0,1  | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 2  | 2,6±0,2   | 0,23   |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 2  | 6,4±0,3   | 0,10   |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 24 | 5,7±0,7   | 0,03   |
| SiO <sub>2</sub>              | 0,01 | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 1  | 1,45±0,07 | 5,2    |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 2  | 6,8±0,3   | 0,15   |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 61 | 6±2       | <0,01* |
|                               | 0,05 | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 1  | 1,48±0,08 | 1,4    |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 2  | 7±1       | 1,1    |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 38 | 6±2       | 0,01   |
|                               | 0,1  | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 2  | 1,30±0,01 | 0,55   |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 2  | 7,3±0,3   | 0,24   |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 42 | 6±1       | 0,01   |
| ZrO <sub>2</sub>              | 0,01 | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 0  | 1,2±0,1   | 2,5    |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 2  | 3,9±0,2   | 0,07   |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 25 | 4,9±0,5   | 0,03   |
|                               | 0,05 | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 0  | 1,22±0,04 | 13,5   |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 12 | 3,6±0,4   | 0,13   |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 2  | 2,4±0,4   | 0,15   |
|                               | 0,1  | воздух, 1600 °C /<br>air, 1600 °C      | 0  | 1,5±0,2   | 5,6    |
|                               |      | воздух, 1700 °C /<br>air, 1700 °C      | 2  | 2,9±0,4   | 0,15   |
|                               |      | кислород, 1700 °C /<br>oxygen, 1700 °C | 4  | 3,1±0,2   | 0,10   |

\*на исследованных кадрах пор не обнаружено

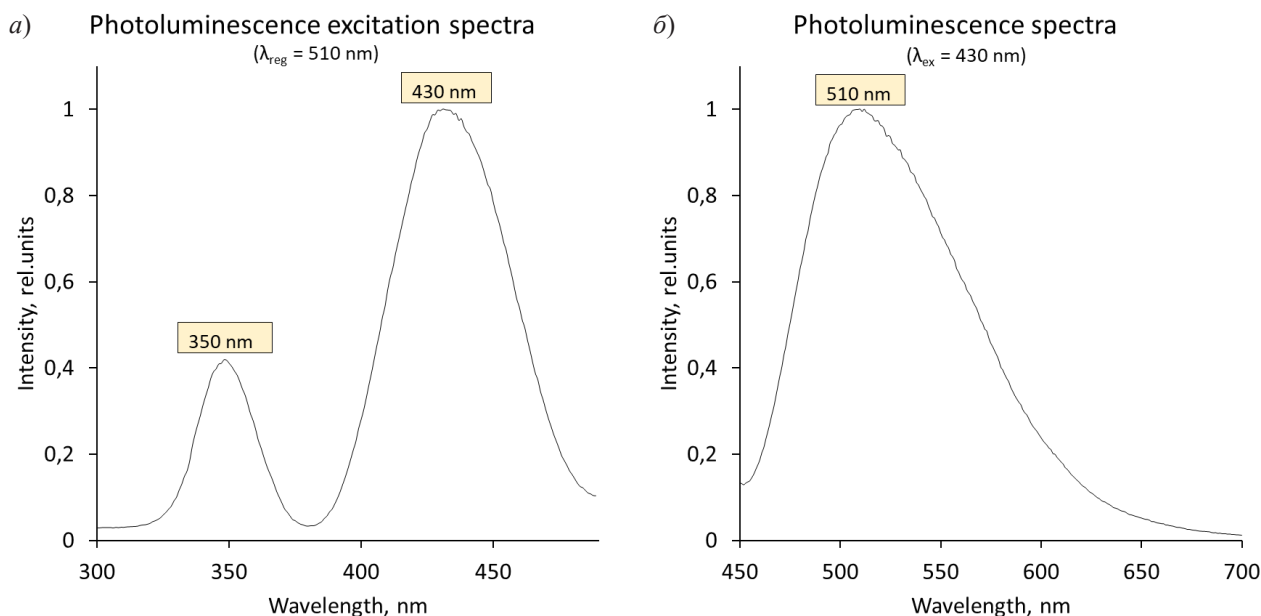


**Рис. 5.** Керамический образец GYAGG:Ce с 0,01 масс.%  $B_2O_3$ , полученный спеканием при 1700 °C в атмосфере кислорода, толщина 1 мм

**Fig. 5.** Ceramic sample of GYAGG:Ce with 0,01 wt%  $B_2O_3$ , obtained by sintering at 1700 °C in an oxygen atmosphere, thickness 1 mm

Так как наибольшей прозрачности удается достичь при спекании образцов в кислороде с добавлением 0,01 масс.%  $B_2O_3$  и  $SiO_2$ , функциональные свойства были исследованы для них и образцов без добавки

и с 0,01 масс.%  $ZrO_2$ . В качестве примера наиболее оптически прозрачного образца (порядка 60%) на рис. 5 представлен образец GYAGG:Ce толщиной 1 мм с добавкой 0,01 масс.%  $B_2O_3$ .



**Рис. 6.** Типичные спектры возбуждения (а) и испускания (б) фотолюминесценции GYAGG:Ce

**Fig. 6.** Typical excitation (a) and emission (b) spectra of photoluminescence of GYAGG:Ce

Наличие и концентрация спекающих добавок не влияет на общий вид спектров фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ). На спектрах ВФЛ (рис. 6, а) для всех образцов можно выделить два максимума на длинах волн 350 и 430 нм, а спектр ФЛ состоит из одной полосы испускания с максимумом на длине волны 510 нм. На рис. 6 приведены соответствующие спектры для керамического образца GYAGG:Ce, полученного при спекании в кислороде без добавок.

Оценку кинетики фотолюминесценции проводили путем анализа кривых затухания (рис. 7). В табл. 2 приведены значения от-

дельных компонент кривых затухания и значения эффективного времени затухания ФЛ ( $\langle\tau\rangle$ ) для керамических образцов GYAGG:Ce, полученных с использованием различных спекающих добавок. В результате оценки  $\langle\tau\rangle$  было установлено, что добавка  $B_2O_3$  не влияет на его значение, которое, как и в случае образца без добавок, составляет 57 нс. В то же время при внесении добавок  $SiO_2$  и  $ZrO_2$   $\langle\tau\rangle$  увеличивается до 74 и 84 нс, при этом в первом случае это может быть связано с возникновением дефектов из-за сдвига зарядового равновесия, а во втором – из-за значительной дефектности микро-структуры.

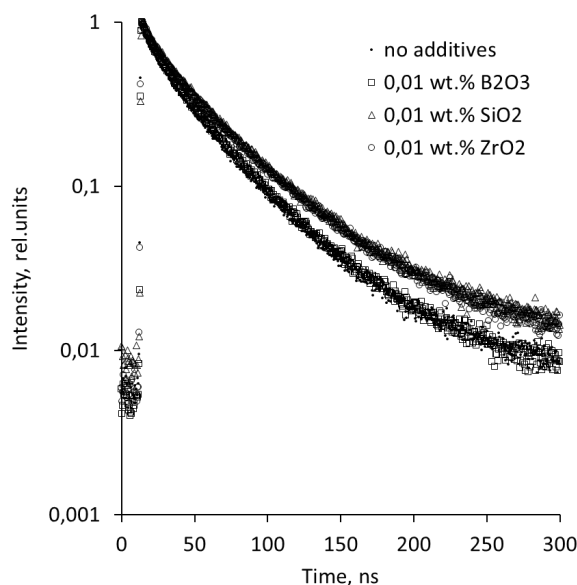


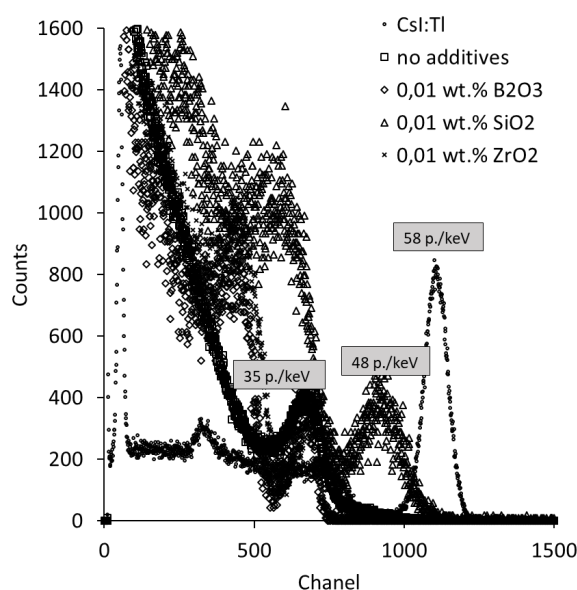
Рис. 7. Кривые затухания ФЛ для керамических образцов GYAGG:Ce

Fig. 7. PL decay curves for GYAGG:Ce ceramic samples

Таблица 2. Компоненты кривых затухания и эффективное время затухания ФЛ керамических образцов GYAGG:Ce

Table 2. Components of the decay curves and the effective decay time of the PL of GYAGG:Ce ceramic samples

| Спекающая добавка /<br>Sintering additive | $\tau_1$ , ns | $P_1$ , % | $\tau_2$ , ns | $P_2$ , % | $\tau_3$ , ns | $P_3$ , % | $\langle\tau\rangle$ , ns |
|-------------------------------------------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------------------|
| нет / none                                | 22            | 29,8      | 50            | 65,1      | 351           | 5,1       | 57                        |
| $B_2O_3$                                  | 24            | 32,1      | 53            | 63,4      | 340           | 4,5       | 57                        |
| $SiO_2$                                   | 33            | 45,3      | 67            | 47,8      | 391           | 6,9       | 74                        |
| $ZrO_2$                                   | 33            | 45,8      | 67            | 44,4      | 400           | 9,8       | 84                        |



**Рис. 8.** Амплитудные спектры сцинтилляции для керамических образцов GYAGG:Ce и монокристалла CsI:Tl

**Fig. 8.** Amplitude scintillation spectra for ceramic samples of GYAGG:Ce and single crystal CsI:Tl

На рис. 8 приведены амплитудные спектры сцинтилляции для керамических образцов, полученных с различными добавками, а также амплитудный спектр сцинтилляции эталонного монокристалла CsI:Tl. Путем сопоставления положения максимумов фотопика на амплитудных спектрах для керамических образцов GYAGG:Ce с положением максимума фотопика монокристалла CsI:Tl была проведена оценка значения световыхода сцинтилляции. Показано, что при введении добавок  $B_2O_3$  и  $ZrO_2$  значение световыхода сцинтилляции не меняется относительно образца, полученного без использования добавок, и составляет около 35 фотонов/кэВ, в то время как при введении  $SiO_2$  происходит заметный рост до 48 фотонов/кэВ.

Ранее в работе [22] авторами был установлен ряд закономерностей по влиянию спекающих добавок на особенности микроstructures керамики GYAGG:Ce при спекании на воздухе при температуре 1600 °C. В частности, было показано, что добавки  $B_2O_3$  и  $SiO_2$  приводят к увеличению размера зерна керамики, а добавка  $ZrO_2$  не имеет

заметного влияния, но в данной работе оно было отмечено и заключается в заметном ингибировании роста зерна. При этом введение  $ZrO_2$  давало более плотную керамику, но при переходе к спеканию при более высокой температуре и атмосфере кислорода в данной работе более оптически прозрачную керамику удалось получить с добавками  $B_2O_3$  и  $SiO_2$ . Также была подтверждена закономерность с увеличением значения световыхода за счет добавления  $SiO_2$ .

### Выводы

Было показано, что на микроструктуру керамики на основе соединения сложного состава  $Gd_{1,2}Y_{1,8}Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  (GYAGG:Ce) влияет совокупность условий: температуры, атмосферы спекания и наличия и типа спекающих добавок. Так, для получения керамики с крупным зерном (порядка 6 мкм) и равномерной микроструктурой требуется проводить процесс при температуре не менее 1700 °C, однако для снижения доли остаточных пор требуется как проведение процесса в атмосфере кислорода, так и введение

добавок на основе  $B_2O_3$  или  $SiO_2$ . При этом максимальное оптическое пропускание, которого удалось достичь, составило 60%.

Отмечено, что добавка  $ZrO_2$  ингибирует рост зерна, что приводит к снижению качества керамики, однако данная особенность этой добавки потенциально позволяет стабилизировать микроструктуру при неравномерном росте зерна в комбинации добавками-инициаторами роста зерна (такими как  $B_2O_3$  и  $SiO_2$ ).

Использованные в работе спекающие добавки не имеют влияния на положение максимумов возбуждения и испускания ФЛ  $Ce^{3+}$ , но для  $SiO_2$  и  $ZrO_2$  наблюдается увеличение эффективного времени затухания ФЛ, связанное с возникновением дефектов различной природы.

Обладая на порядки более быстрой кинетикой высвечивания сцинтилляций, состав GYAGG:Ce имеет сопоставимый с CsI:Tl световыход. При этом при введении добавки  $SiO_2$  значение световыхода GYAGG:Ce увеличивается приблизительно на 40%, что еще больше приближает его к световыходу эталонного сцинтиллятора.

### Благодарности / Acknowledgments

*Работа выполнена при финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт» в рамках государственного задания. Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр» НИЦ «Курчатовский институт».*

*This work was supported by the National Research Center “Kurchatov Institute” within the framework of a state assignment. Research was done using equipment of “Research Chemical and Analytical Center NRC “Kurchatov Institute” Shared Research Facilities.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glodo J., Wang Y., Shawgo R., et al. New developments in scintillators for security applications // Physics Procedia. 90, 285–290 (2017). DOI: 10.1016/j.phpro.2017.09.012.
2. Ronda C. Scintillators for medical imaging // Optical Materials. 10(22), 100293 (2024). DOI: 10.1016/j.omx.2024.100293.
3. Anastasios D., Christos M., Ioannis V., et al. Experimental evaluation of GAGG: Ce crystalline scintillator properties under X-Ray radiation // Crystals. 15(7), 590 (2025). DOI: 10.3390/cryst15070590.
4. Wang Y., Baldoni G., Brecher C., et al. Properties of transparent  $(Gd, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ :Ce ceramic with Mg, Ca and Ce co-dopants // Medical Applications of Radiation Detectors. 9594, 50–57 (2015). DOI: 10.1117/12.2187123.
5. Korzhik M., Borisevich E., Dubov V., et al. Comparison of the response non-proportionality to gamma-rays in single crystalline and ceramic scintillation materials of the  $(Gd, Y, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}$  family // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1083, 171107 (2025). DOI: 10.1016/j.nima.2025.171107.
6. Korzhik M., Abashev R., Fedorov A., et al. Towards effective indirect radioisotope energy converters with bright and radiation hard scintillators of  $(Gd, Y)_3Al_2Ga_5O_{12}$  family // Nuclear Engineering and Technology. 54(7), 2579–2585 (2022). DOI: 10.1016/j.net.2022.02.007.
7. Luo Z., Zhuang Y., Li W., et al. A new promising choice for modern medical CT scanners: Cerium-doped gadolinium yttrium gallium aluminum garnet ceramic scintillator // Applied Materials Today. 35, 101986 (2023). DOI: 10.1016/j.apmt.2023.101986.
8. Boulesteix R., Maître A., Chrétien L., Rabinovitch Y., Sallé C. Microstructural evolution during vacuum sintering of yttrium aluminum garnet transparent ceramics: toward the origin of residual porosity affecting the transparency // Journal of the American Ceramic Society. 96(6), 1724–1731 (2013). DOI: 10.1111/jace.12315.
9. Seeley Z.M., Cherepy N.J., Payne S.A. Expanded phase stability of Gd-based garnet transparent ceramic scintillators // Journal of Materials Research. 29(19), 2332–2337 (2014). DOI: 10.1557/jmr.2014.235.
10. Seeley Z.M., Cherepy N.J., Payne S.A. Homogeneity of Gd-based garnet transparent ceramic scintillators for gamma spectroscopy // Journal of crystal growth. 379, 79–83 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.11.042.
11. Carruthers J.R., Kokta M., Barns R. L., Grasso M. Nonstoichiometry and crystal growth of gadolinium gallium garnet // Journal of Crystal Growth. 19(3), 204–208 (1973). DOI: 10.1016/0022-0248(73)90111-5.
12. Zhang J.Y., Luo Z.H., Jiang H.C., et al. Sintering of GGAG:Ce<sup>3+</sup>, xY<sup>3+</sup> transparent ceramics in oxygen atmosphere // Ceramics International. 43(17), 16036–16041 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.025.

13. Zhang J.Y., Luo Z.H., Jiang H.C., et al. Highly transparent cerium doped gadolinium gallium aluminum garnet ceramic prepared with precursors fabricated by ultrasonic enhanced chemical co-precipitation // *Ultrasonics Sonochemistry*. 39, 792–797 (2017). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.06.005.
14. Song J.N., Bae B.H., Hu K.H., et al. Effects of tetraethyl orthosilicate content and sintering temperature on the properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  phosphor ceramics for automotive headlamps // *Materials Today Communications*. 28, 102473 (2021). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102473.
15. Inkrataite G., Kemere M., Sarakovskis A., Skaudzius R. Influence of boron on the essential properties for new generation scintillators // *Journal of Alloys and Compounds*. 875, 160002 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160002.
16. Kaminskii A.A., Balashov V.V., Cheshev E.A., et al. High quality  $Y_3Al_5O_{12}$  doped transparent ceramics for laser applications, role of sintering additives // *Journal of Physics: Conference Series*. 740(1), 012009 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/740/1/012009.
17. Chen X., Qin H., Zhang Y. Highly transparent  $ZrO_2$ -doped  $(Ce,Gd)_3Al_3Ga_2O_{12}$  ceramics prepared via oxygen sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 35(14), 3879–3883 (2015). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.037.
18. Yavetskiy R.P., Kosyanov D.Y., Doroshenko A.G., et al. Microstructure evolution of  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ -doped  $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$  ceramics obtained by reactive sintering // *Ceramics International*. 41(9), 11966–11974 (2015). DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.009.
19. Lukyashin K.E., Ishchenko A.V. Synthesis and optical properties of YAG:Ce ceramics with a high cerium concentration // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 66(8), 1203–1211 (2021). DOI: 10.1134/S0036023621080131.
20. Mori M., Xu J., Okada G., Yanagida T., Ueda J., Tanabe S. Comparative study of optical and scintillation properties of Ce: YAGG, Ce: GAGG and Ce: LuAGG transparent ceramics // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 124(5), 569–573 (2016). DOI: 10.2109/jcersj2.15239.
21. Gu C., Wang X.J., Zhang C., Zhu Q.Q. Effect of boron carbide ( $B_4C$ ) on luminescent efficiency and thermal stability of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  phosphors // *Journal of Luminescence*. 226, 117515 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117515.
22. Karpyuk P., Shurkina A., Kuznetsova D., et al. Effect of sintering additives on the sintering and spectral-luminescent characteristics of quaternary GYAGG: Ce scintillation ceramics // *Journal of Electronic Materials*. 51(11), 6481–6491 (2022). DOI: 10.1007/s11664-022-09885-0.