

Інститут монокристалів
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Сірик Юрій Вікторович

УДК 628.9.03:[661.143:535.37]

ДИСЕРТАЦІЯ

ОТРИМАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ МЕТОДОМ ГСК ДЛЯ LED/LD ДЖЕРЕЛ БІЛОГО СВІТЛА

Спеціальність – 132.Матеріалознавство

Галузь знань – 13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Ю. В. Сірик

(Підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник
Ніжанковський Сергій Вікторович,
кандидат технічних наук, старший дослідник

Харків 2025

АНОТАЦІЯ

Сірик Ю.В. Отримання люмінесцентних евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ методом ГСК для LED/LD джерел білого світла. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство». – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2025.

Дисертація присвячена дослідженню процесу отримання евтектичних композитів (далі ЕК або евтектика) на основі корунду та ітрій-алюмінієвого гранату, що допований іонами церію ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$), методом горизонтальної спрямованої кристалізації у відновному середовищі та закономірностей формування мікроструктури, фазового складу, механічних, оптичних властивостей та світлотехнічних характеристик люмінесцентних конвертерів на їх основі для LED/LD джерел білого світла.

В розділі 1 дисертаційної роботи проведено аналіз літературних джерел щодо сучасних розробок люмінесцентних матеріалів для конвертерів потужного лазерного та світлодіодного випромінювання. Сформульовано вимоги, яким повинні відповідати люмінесцентні, фізико-механічні та теплофізичні властивості матеріалу фотоконвертерів. Обґрунтовано доцільність досліджень гетерофазних евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ в якості люмінесцентного матеріалу для створення фотоконвертерів для LED/LD джерел білого світла. Виходячи з проаналізованих методів отримання, визначено метод горизонтальної спрямованої кристалізації (ГСК) в відновному захисному середовищі, як перспективну технологію вирощування зливків евтектики, що допована іонами церію (Ce^{3+}). Сформульовано перелік досліджень, що потрібно зробити, для визначення оптимальних умов одержання евтектичного композиту із заданими структурними, механічними та люмінесцентними характеристиками, а також встановити і оптимізувати світлотехнічні параметри люмінесцентних фотоконвертерів на основі евтектики.

Другий розділ дисертаційного дослідження описує експериментальні методики, обладнання та матеріали, які були використані для отримання

евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, аналіз та дослідження структурно-фазового стану і властивостей евтектичних композитів, включаючи механічні, оптичні, люмінесцентні та світлотехнічні характеристики. Розділ включає опис умов отримання шихти та зливків евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, параметри кристалізації, такі як швидкість кристалізації (V), градієнт температури (G), температура перегріву розплаву та швидкість охолодження. Описано процес виготовлення зразків. .

У розділі 3 проаналізовано вплив умов кристалізації на формування фазового складу та морфології евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з різним вмістом церію. Для визначення параметрів мікроструктури евтектики було модифіковано метод хорд. Встановлено, що при горизонтальній спрямованій кристалізації розплаву складом 81,5 мол.% Al_2O_3 та 18,5 мол. % Y_2O_3 при перегріві, який не перевищує 100°C від $T_E=1816^\circ\text{C}$, фіксованому градієнті температури $\approx 45^\circ\text{C}/\text{см}$ і швидкості кристалізації до 50 мм/год, можливо одержання евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ з мікроструктурою типу “китайське письмо”. При перегріві розплаву евтектичного складу ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$) понад 100°C від T_E при його кристалізації утворюється суміш дендритів фази оксиду алюмінію (корунду) та евтектики на основі алюмінату ітрію зі структурою перовскіту (YAP) та Al_2O_3 з мікроструктурою волоконного та стрижневого типу.

Отримано залежність евтектичного інтервалу (λ_{eut}) від V для недопованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, отриманої методом ГСК, яка помітно відхиляється від теоретичної моделі Джексона-Ханта для регулярної евтектики ($\lambda_{eut}^n \times V = const$, де $n=2$), Показано, що в діапазоні $V=5-50$ мм/год параметр $n \approx 1,75$.

Встановлено немонотонність залежності параметрів мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ від швидкості кристалізації.

Визначено, що найбільш однорідна структура з мінімальною різницею ($\approx 25\%$) параметрів грубої ($\lambda_{eut}^{\bar{}}$) та тонкої мікроструктури (λ_{eut}^{-}) з концентрацією Се у вихідній сировині 0,25 ат. % може бути одержана при швидкості витягування $V=30$ мм/год (при $G=45^\circ\text{C}/\text{см}$).

Встановлено переважну кристалізацію фази Al_2O_3 на монокристалічну затравку YAG та фази YAG на монокристалічну затравку Al_2O_3 . Показано, що

більш стабільна мікроструктура та менша кількість макродефектів в області затравлювання утворюється при розрощуванні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ на монокристалічну затравку YAG.

В четвертому розділі було досліджено механічні характеристики ЕК в залежності від концентрації церію, параметрів структури та окислювально-відновних умов відпалу.

Встановлено вплив розміру мікроструктури на механічні характеристики евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, зокрема, зменшення λ_{eut} в 4 рази призводить до збільшення мікротвердості на 16,5 % (з $14,6 \pm 0,3$ ГПа до $17,2 \pm 0,3$ ГПа) та тріщиностійкості на 13,5 % (з $2,8 \pm 0,2$ МПа $\cdot$ м^{1/2} до $3,21 \pm 0,2$ МПа $\cdot$ м^{1/2}).

Показано, що механічні властивості $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ суттєво залежать від вмісту церію. Підвищення концентрації до 0,5 ат.% (в початковій сировині) призводить до зниження значень мікротвердості на 27 % та коефіцієнта тріщиностійкості на майже 42% з $15,9 \pm 0,3$ ГПа до $11,6 \pm 0,3$ ГПа та з $3,1 \pm 0,2$ МПа $\cdot$ м^{1/2} до $1,8 \pm 0,2$ МПа $\cdot$ м^{1/2}, відповідно.

Встановлено, що високотемпературний відпал евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ з різним вмістом Ce^{3+} у вакуумі призводить до значного покращення механічних властивостей евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$: збільшення мікротвердості на 40% (з $11,6 \pm 0,3$ ГПа до $15,8 \pm 0,3$ ГПа) та підвищення тріщиностійкості на 72% (з $1,8 \pm 0,2$ МПа $\cdot$ м^{1/2} до $3,05 \pm 0,2$ МПа $\cdot$ м^{1/2}).

Розділ п'ять присвячено теоретичним та експериментальним дослідженням оптичних і люмінесцентних властивостей евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ та світлотехнічних характеристик фотоконвертерів на їх основі для LED/LD джерел білого світла.

Отримана теоретична оцінка абсолютної ефективності конвертера з кристала YAG:Ce та евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ завтовшки $H = 1$ мм, вона склала $\eta_c \approx 8.8$ % і $\eta_e \approx 22.5$ % відповідно, що підтверджує покращення ефективності конвертера за наявності сильного внутрішнього розсіювання в гетерофазному матеріалі. Експериментальні дані показують, що ефективність для полірованих конвертерів з кристалів YAG:Ce відповідає теоретичній оцінці, а для конвертерів

на основі ЕК ефективність $\sim 16\%$ є нижче за теоретичну, але майже вдвічі перевищує ефективність кристалічних конвертерів.

Встановлено, що оптико-спектральні характеристики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ значною мірою залежать від вмісту церію, параметрів мікроструктури та її однорідності. Отримано лінійну залежність оптичного пропускання від розміру мікроструктури (λ_{eut}). При збільшенні концентрації церію до 1 ат.% спостерігається підвищення лінійного оптичного пропускання більш ніж у 2 рази, що обумовлено утворення зон грубої мікроструктури та збільшенню значення λ_{eut} . Встановлено, що додатковий відпал ЕК в окислювальному середовищі при $T=1500^\circ\text{C}$ призводить до збільшення оптичного пропускання до 20 % (на довжині хвилі $\geq 480\text{ нм}$). Показано, що форма індикатрисы пружного розсіювання світла близька до ламбертівської та може зазнавати деяких змін залежно від товщини зразка і напрямку первинного променя, що обумовлено наявністю неоднорідностей та текстурою колонійної структури допованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.

На основі аналізу люмінесценції іонів Ce^{3+} в зливках $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ встановлено: спектри збудження ($\lambda_{\text{em}} = 554\text{ нм}$) характеризуються двома інтенсивними смугами з максимумами поблизу 352 нм та 445 нм, що відповідає $4f-5d_1$ та $4f-5d_2$ електронним переходам в іоні Ce^{3+} . Емісійні спектри демонструють широку смугу випромінювання з максимумом у діапазоні 540–560 нм. У зразках вмістом активатора (4 ат.%) у спектрах збудження ($\lambda_{\text{em}} = 400\text{ нм}$) виявлено додаткові смуги з максимумами при 273 нм і 305 нм, що асоціюються з $4f-5d$ переходами (^2E та $^3\text{T}_2\text{g}$) іонів Ce^{3+} в матриці Al_2O_3 . В емісійних спектрах для таких зразків спостерігається інтенсивна смуга при 398 нм ($\lambda_{\text{exc}} = 265\text{ нм}$), яка є результатом суперпозиції люмінесценції F-центрів у фазі $\text{YAG}:\text{Ce}$ та випромінювання Ce^{3+} у фазі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$. Кінетика люмінесценції Ce^{3+} в фазі гранату ($\lambda_{\text{exc}} = 450\text{ нм}$, $\lambda_{\text{em}} = 560\text{ нм}$) є експоненціальною з часом згасання $\tau \approx 66\text{ нс}$. Додатково збільшення інтенсивності люмінесценції на $\sim 15\%$ може бути досягнуто за рахунок відпалу в окислювальному середовищі при $T=1500^\circ\text{C}$. Інтенсивність люмінесценції для евтектичних зразків майже у 7 разів більше ніж монокристалічних $\text{YAG}:\text{Ce}$, світловихід люмінесценції іонів Ce^{3+} залежить від

орієнтації поверхні емісії відносно напрямку кристалізації зливка. Інтенсивність люмінесценції з поверхні, що орієнтована перпендикулярно напрямку кристалізації вища на 15%, ніж емісія з поверхні, що орієнтована вздовж напрямку кристалізації.

Встановлено, що зменшення розміру мікроструктури (λ_{eut}) евтектики $Al_2O_3/YAG:Ce$, призводить до збільшення ефективності люмінесценції, максимум світловіддачі 234 лм/Вт спостерігається у евтектичного конвертера з $\lambda_{eut} = 8.9 \pm 1,4$ мкм з концентрацією домішки 0,25 ат%. З'ясовано, що існує оптимальна товщина фотоконвертера при якій досягається максимальне значення світлової віддачі, ця товщина залежить від концентрації Ce, розміру мікроструктури евтектики та потужності опромінення конвертера.

Таким чином, комплекс проведених в дисертаційній роботі досліджень довів, що розроблені люмінесцентні конвертери на основі евтектичних композитів $Al_2O_3/YAG:Ce$, отримані методом ГСК в відновному захисному середовищі, мають високі світлотехнічні та механічні властивості, що дозволяє їх вважати перспективними для використання в LED/LD джерелах білого світла для галузей, які потребують високу яскравість і водночас економічність з достатньою якістю освітлення.

Наукова новизна дослідження

1. Встановлено оптимальні температурно-кінетичні умови отримання методом горизонтальної спрямованої кристалізації в відновній атмосфері ($Ar+(CO, H_2)$) евтектичного композиту Al_2O_3/YAG , що допований іонами церію (Ce^{3+}) в діапазоні концентрації до 4 ат. % церію у вихідній сировині, з керованою мікроструктурою типу «китайське письмо» (евтектична відстань λ_{eut} від $8,6 \pm 0,8$ до $72,4 \pm 0,6$ мкм) без виділення додаткових церійвмісних фаз.
2. Виявлено відхилення залежності характерної евтектичної відстані (λ_{eut}) від швидкості кристалізації (V) для евтектики Al_2O_3/YAG від теоретичної моделі Джексона-Ханта, згідно з якою $\lambda_{eut}^n \times V = const$, де $n=2$. Показано, що в діапазоні $V=5-50$ мм/год параметр $n \approx 1,75$.

3. Показано немонотонність зміни параметрів мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ при збільшенні швидкості кристалізації. Встановлено, що при концентрації Ce в шихті 0,25 ат. % та швидкості кристалізації $V = 30$ мм/год мікроструктура евтектики характеризується найкращою однорідністю з мінімальною різницею (≈ 25 %) параметрів грубої (λ_{eut}^-) та тонкої мікроструктури (λ_{eut}^+).
4. Визначено вплив умов відпалу на механічні властивості евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. Встановлено, що найбільш ефективним є відпал у вакуумі при $T=1700$ °С, який призводить до збільшення коефіцієнта тріщиностійкості на 72% та мікротвердості на 40% порівняно з невідпаленими зразками. Одержано евтектичний композит (0,25 % ат. Ce в шихті) з мікротвердістю $16,7 \pm 0,3$ ГПа, та тріщиностійкістю $3,37 \pm 0,2$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$.
5. Показано, що евтектичний композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ є оптичним середовищем, яке характеризується лінійною залежністю оптичного пропускання від λ_{eut} (в діапазоні довжин хвиль 400-1100 нм) та індикатрисою пружного розсіяння світла, що наближена до ламбертовського розподілу. Встановлено, що завдяки мікроструктурі евтектики абсолютна ефективність фотоконвертерів на її основі ~ 2 рази більше в порівнянні з монокристалічним YAG:Ce конвертером.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Оптимізовано умови отримання евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ методом ГСК в відновному вуглецевмісному середовищі, що надає перспективу використання цього методу для виробництва матеріалу люмінесцентних фотоконвертерів LED/LD джерел білого світла.
2. Для аналізу мікроструктури евтектик модифіковано метод хорд. Розроблено програмне забезпечення з аналізу зображень мікроструктури евтектик та визначення її параметрів, а саме λ_{eut} , площі фаз та їх співвідношення, довжина міжфазної межі, тощо.
3. Встановлено оптимальні умови відпалу, що дозволяють покращити механічні, оптичні, люмінесцентні характеристики евтектичних

композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ та світлотехнічні параметри фотоконвертерів на їх основі.

4. Одержано люмінесцентні фотоконвертери на основі евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що забезпечують загальний світловий потік, який характеризується хроматичними координатами, що знаходяться в центрі діаграми CIE 1931, корельованою колірною температурою в діапазоні від 4200 К до 6500 К, індексом кольоропередачі 60-72 % та світловіддачею до 234 лм/ват при опроміненні світлом з довжиною хвилі $\lambda=455$ нм.
5. Встановлені закономірності та розроблені методи інтегровані в програму навчальної дисципліни підготовки доктора філософії "Наукові основи технологій вирощування монокристалів", що викладається в Інституті монокристалів НАН України.

Ключові слова: евтектика, композит, ітрій-алюмінієвий гранат, оксид алюмінію, іон церію Ce^{3+} , кристалізація, мікроструктура, оптичні властивості, люмінесценція, фотоконвертер.

SUMMARY

Siryk Yu. V. Obtaining of luminescent eutectic composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ by horizontal directional crystallization for LED/LD white light sources. – Qualification scientific work submitted as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 132 "Materials Science". – Institute for Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2025.

The dissertation is devoted to the investigation of the fabrication of eutectic composites based on corundum and cerium-doped yttrium aluminum garnet ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$) by the horizontal directional crystallization (HDC) method in a

reducing atmosphere. The work focuses on the regularities of microstructure formation, phase composition, mechanical and optical properties, as well as the light-technical characteristics of luminescent converters based on these materials for LED/LD white light sources.

In the first chapter of the dissertation, a literature review is conducted regarding current advancements in the field of luminescent materials for high-power laser and LED light converters. The physical-mechanical and thermophysical property requirements for photoconverter materials are formulated. The feasibility of using heterophase eutectic composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ as luminescent materials for creating photoconverters for LED/LD white light sources is substantiated. Based on the analysis of available fabrication techniques, horizontal directional crystallization (HDC) in a reducing protective atmosphere is identified as a promising technology for the growth of cerium Ce^{3+} -doped eutectic ingots. The necessary scope of investigations is defined to determine the optimal fabrication conditions of the eutectic composite with desired structural, mechanical, and luminescent properties, as well as to establish and optimize the light-technical parameters of luminescent photoconverters based on the eutectic.

The second chapter of the dissertation describes the experimental methodologies, equipment, and materials used to fabricate $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectics, as well as the analysis and investigation of the structural-phase state and properties of the eutectic composites, including their mechanical, optical, luminescent, and photometric characteristics. The chapter includes a description of the raw material preparation conditions and eutectic ingot growth for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, along with crystallization parameters such as pulling rate (V), temperature gradient (G), melt superheating, and cooling rate. The sample preparation process is also outlined.

Chapter 3 presents an analysis of the influence of crystallization conditions on the formation of the phase composition and morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectics with varying cerium content. To determine the parameters of the eutectic microstructure, the chord method was modified. It is established that horizontal directional crystallization of a melt with a composition of 81.5 mol% Al_2O_3 and 18.5

mol% Y_2O_3 , under melt superheating not exceeding 100°C above the eutectic temperature ($T_E = 1816^\circ\text{C}$), a fixed temperature gradient of $45^\circ\text{C}/\text{cm}$, and pulling rates up to 50 mm/h , allows the formation of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic with a "Chinese script"-type microstructure. If the melt is superheated by more than 100°C above T_E , a mixture of aluminum oxide (corundum) dendrites and a eutectic of yttrium aluminate with a perovskite (YAP) structure and Al_2O_3 forms, characterized by fibrous and rod-like microstructures.

The dependence of the eutectic spacing (λ_{eut}) on the pulling rate for undoped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectics obtained by HDC was derived. The results significantly deviate from the theoretical Jackson–Hunt model for regular eutectics $\lambda_{\text{eut}}^n \times V = \text{const}$, where $n = 2$. It was shown that in the range of $V = 5\text{--}50 \text{ mm/h}$, the parameter $n \approx 1.75$.

A non-monotonic dependence of the microstructural parameters of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ eutectics on crystallization rate was revealed. As the pulling rate increases, all structural parameters decrease. Upon exceeding a certain critical growth rate, some parameters begin to increase again, while others continue decreasing. It was found that the most homogeneous structure, with the smallest difference in eutectic spacing ($\approx 25\%$) between coarse and fine microstructures, and with an initial cerium concentration of $0.25 \text{ at.}\%$, can be achieved at a pulling rate of $V = 30 \text{ mm/h}$ (at $G = 45^\circ\text{C}/\text{cm}$). Preferential crystallization of the Al_2O_3 phase on a YAG single-crystal seed and the YAG phase on an Al_2O_3 seed was observed. It was shown that a more stable microstructure and fewer macrodefects near the seed interface are obtained when $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectics are grown on a YAG single-crystal seed.

The chapter 4 investigates the mechanical characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectics depending on cerium concentration, microstructural parameters, and redox annealing conditions. It was established that the microstructural scale significantly affects the mechanical properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic. Specifically, a fourfold decrease in the eutectic spacing (λ_{eut}) leads to a 16.5% increase in microhardness (from $14.6 \pm 0.3 \text{ GPa}$ to $17.2 \pm 0.3 \text{ GPa}$) and a 13.5% increase in fracture toughness (from $2.8 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ to $3.21 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$).

It was shown that the mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ are significantly influenced by cerium content. Increasing the concentration to 0.5 at.% in the initial raw material results in a 27% reduction in microhardness (from 15.9 ± 0.3 GPa to 11.6 ± 0.3 GPa) and an almost 42% decrease in fracture toughness (from 3.1 ± 0.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ to 1.8 ± 0.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$).

High-temperature annealing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectics with varying Ce^{3+} content in a vacuum significantly improves their mechanical properties: microhardness increases by 40% (from 11.6 ± 0.3 GPa to 15.8 ± 0.3 GPa), and fracture toughness rises by 72% (from 1.8 ± 0.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ to 3.05 ± 0.2 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$). It was demonstrated that the microhardness of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectics is 1.4 times higher, and their fracture toughness nearly twice that of YAG single crystals.

The fifth chapter is devoted to theoretical and experimental studies of the optical and luminescent properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectics and the photometric characteristics of photoconverters based on them for LED/LD white light sources.

A theoretical model was proposed to describe the efficiency of photoconverters based on composite materials. The theoretical estimation of absolute efficiency for a converter made of YAG:Ce single crystal and an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectic (with a given thickness) yielded respective values confirming the enhanced efficiency of converters with strong internal scattering within the heterophase material. Experimental data show that polished converters from YAG:Ce crystals exhibit efficiency consistent with theoretical estimates, while the efficiency of eutectic converters, though ~16% lower than theoretical predictions, is almost twice that of crystalline converters.

It was established that the optical and spectral characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectics are strongly dependent on cerium concentration, microstructural parameters, and structural homogeneity. A linear relationship between optical transmittance and eutectic spacing was found. Increasing the Ce concentration up to 1 at.% led to a more than twofold increase in linear transmittance, attributed to the formation of coarse microstructural zones and larger λ_{eut} values. Additional annealing in an oxidizing atmosphere at $T = 1500^\circ\text{C}$ increases optical transmittance by up to 20% (for

wavelengths ≥ 480 nm). The angular distribution of elastic light scattering was found to be close to Lambertian but may vary slightly with sample thickness and incident beam orientation due to inhomogeneities and the columnar texture of the doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectic structure.

Based on the luminescence analysis of Ce^{3+} ions in eutectic ingots of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, the excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 554$ nm) exhibit two intense bands near 352 nm and 445 nm, corresponding to $4f-5d_1$ and $4f-5d_2$ transitions of Ce^{3+} . Emission spectra show a broad band with a peak in the 540–560 nm range. In samples with 4 at.% activator content, additional bands at 273 nm and 305 nm were observed in the excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 400$ nm), associated with $4f-5d$ transitions ($^2E \text{ i } ^3T_{2g}$) of Ce^{3+} in the Al_2O_3 matrix. Emission spectra show an intense band at 398 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 265$ nm), resulting from the superposition of F-center luminescence in the $\text{YAG}:\text{Ce}$ phase and Ce^{3+} emission in the $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ phase. Luminescence decay kinetics of Ce^{3+} in the garnet phase ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 560$ nm) followed an exponential law with a decay time of $\tau \approx 66$ ns. An additional $\sim 15\%$ luminescence intensity increase can be achieved via annealing in an oxidizing atmosphere at $T = 1500^\circ\text{C}$.

The luminescence intensity of eutectic samples is up to seven times higher than that of $\text{YAG}:\text{Ce}$ single crystals. The light output of Ce^{3+} ions depends on the emission surface orientation relative to the crystallization direction of the ingot. Emission intensity from the surface perpendicular to the growth direction is 15% higher than that from the parallel-oriented surface.

Reducing the microstructural scale (λ_{eut}) of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectics results in enhanced luminescence efficiency. The maximum luminous efficacy of 234 lm/W was observed for the eutectic converter with $\lambda_{\text{eut}} = 8.9 \pm 1.4$ μm and a dopant concentration of 0.25 at.%. An optimal converter thickness was identified, beyond which luminous efficacy decreases. This thickness depends on the cerium concentration, eutectic microstructure size, and irradiation power.

Scientific Novelty of the Research

1. The optimal thermokinetic conditions for obtaining a eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ composite doped with Ce^{3+} ions (in the initial charge up to 4 at.% Ce) via horizontal directional crystallization (HDC) in a reducing atmosphere ($\text{Ar} + (\text{CO}, \text{H}_2)$) have been established. The process enables the formation of a controlled "Chinese script"-type microstructure, characterized by a eutectic spacing (λ_{eut}) ranging from 8.6 ± 0.8 to $72.4 \pm 0.6 \mu\text{m}$, without the precipitation of secondary Ce-containing phases.
2. A deviation of the dependence of the characteristic eutectic spacing (λ_{eut}) on the crystallization rate (V) from the classical Jackson–Hunt model, in which $\lambda_{\text{eut}}^n \times V = \text{const}$ with $n = 2$, has been identified. It is demonstrated that in the range of $V = 5\text{--}50 \text{ mm/h}$, the exponent $n \approx 1.75$.
3. A non-monotonic evolution of the eutectic microstructure parameters with increasing crystallization rate was revealed. It has been established that at a Ce concentration of 0.25 at.% and a crystallization rate of $V = 30 \text{ mm/h}$, the eutectic microstructure exhibits the highest degree of uniformity, with a minimal difference ($\approx 25\%$) between the coarse (λ_{eut}^+) and fine (λ_{eut}^-) structural elements.
4. The influence of annealing conditions on the mechanical properties of the eutectic composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ was determined. It was found that the most effective is annealing in vacuum at $T = 1700^\circ\text{C}$, which leads to an increase in the crack resistance coefficient by 72% and microhardness by 40% compared to unannealed samples. A eutectic sample (with 0.25 at.% Ce) was obtained, featuring a microhardness of $16.7 \pm 0.3 \text{ GPa}$ and a fracture toughness of $3.37 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.
5. It has been shown that the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectic composite functions as an optical medium exhibiting a linear dependence of optical transmittance on λ_{eut} (in the range of $\lambda = 400\text{--}1100 \text{ nm}$) and a light-scattering indicatrix approaching the Lambertian distribution. Owing to the specific eutectic microstructure, the absolute efficiency of photoconverters based on this material is approximately twice that of those based on single-crystal $\text{YAG}:\text{Ce}$.

Practical significance of the obtained results:

1. The synthesis conditions for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectic composites via HDC in a reducing carbon-containing atmosphere have been optimized, demonstrating the feasibility of using this method for producing materials for luminescent photoconverters in LED/LD white light sources.
2. The chord length method for eutectic microstructure analysis has been modified. A dedicated software tool has been developed for image analysis of eutectic microstructures to determine parameters such as λ_{eut} , phase areas and their ratio, interphase boundary length, etc.
3. The optimal annealing conditions for enhancing the mechanical, optical, and luminescent properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectic composites, as well as the light-technical performance of photoconverters based on them, have been determined.
4. Luminescent photoconverters based on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectic composites have been developed, delivering a luminous flux characterized by chromaticity coordinates located in the central region of the CIE 1931 chromaticity diagram, correlated color temperature in the range of 4200–6500 K, color rendering index (CRI) of 60–72%, and luminous efficacy up to 234 lm/W under excitation with light of wavelength $\lambda = 455$ nm.
5. The established patterns and developed methods are integrated into the program of the academic discipline for the preparation of a Doctor of Philosophy degree "Scientific Fundamentals of Single Crystal Growth Technologies", which is taught at the Institute of Single Crystals of the NAS of Ukraine.

Keywords: eutectic, composite, yttrium aluminum garnet, aluminum oxide, cerium ion Ce^{3+} , crystallization, microstructure, optical properties, luminescence, photoconverter

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати:

1. O. Vovk, **Yu. Siryk**, S. Nizhankovskii, O. Fedorov, P. Mateichenko. Morphology and microstructure of crystalline YAG-Al₂O₃ composites grown by the horizontal directional crystallization. Journal of Alloys and Compounds. 2023, 934, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168004> **Q1**;
2. A. Shakhno, T. Zorenko, S. Witkiewicz-Łukaszek, M. Cieszko, Z. Szczepański, O. Vovk, S. Nizhankovskyi, **Yu. Siryk**, Yu. Zorenko. Ce³⁺ Doped Al₂O₃-YAG Eutectic as an Efficient Light Converter for White LEDs. Materials. 2023; 16(7):2701. <https://doi.org/10.3390/ma16072701> **Q2**;
3. A.V. Voloshin, O.M. Vovk, **Yu.V. Siryk**, L.O. Grin, V.V. Baranov, P.V. Mateichenko, A.G. Fedorov, S.V. Nizhankovskyi, The effect of the redox potential of annealing environment on the mechanical properties of Al₂O₃-YAG:Ce eutectics, Journal of Alloys and Compounds, 2023, 961, 170940, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170940> **Q1**;
4. S.V. Naydenov, O.M. Vovk, **Yu.V. Siryk**, S.V. Nizhankovskyi, I.M. Pritula. Efficiency of planar light converters based on Al₂O₃-YAG: Ce eutectic crystals. Functional Materials. 2021; 28(3): 533. <http://dx.doi.org/10.15407/fm28.03> **Q4**;
5. **Yu. Siryk**, O. Vovk, L. Gryn, A. Romanenko, V. Baranov, S. Nizhankovskyi. Eutectic Composites in Al₂O₃-Y₂O₃ System Solidified by Horizontal Directed Crystallization Method. Acta Physica Polonica A. 2022; 141(4): 268. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.268> **Q4**;
6. L.O. Gryn, **Yu.V. Siryk**, V.V. Baranov, O.M. Vovk, S.V. Naydenov, S.V. Nizhankovsky. The effect of cerium doping and rate of crystallization on the morphology and microstructure of the Al₂O₃/YAG eutectic composite. Functional Materials. 2023; 30 (4): 606-614, <https://doi.org/10.15407/fm30.04.606> **Q4**;

Наукові праці апробаційного характеру:

7. **Сірик Ю.В.**, Вовк О.М., Гринь Л.О., Романенко А. О., Ніжанковський С.В (2021). Отримання евтектичних композитів в системі Al₂O₃-Y₂O₃ методом горизонтальної спрямованої кристалізації. V ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА

- КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2021, сс. 115-116;
8. **Сірик Ю. В.**, Волошин О. В., Вовк О. М., Гринь Л. О. та ін. (2021). Морфологія та механічні властивості евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, вирощеної методом горизонтальної спрямованої кристалізації. Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості, Україна, м. Харків, АО «Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені А. С. Бережного», 2021, сс. 23-26;
 9. **Сірик Ю.В.**, Вовк О.М., Ніжанковський С.В., Гринь Л.О., Волошин О. В. (2021). Встановлення умов отримання евтектичного композиційного матеріалу для світлотехнічних спецзасобів (прожекторів, автомобільних фар та ін.). Актуальні питання забезпечення службово-бойової діяльності військових формувань та правоохоронних органів, Україна, м. Харків, Національна академія Національної гвардії України, 2021, с. 274;
 10. **Yu. Siryk**, O. Vovk, L. Gryn, A. Romanenko, V. Baranov and S. Nizhankovskyi (2021). Eutectic Composites in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ System Solidified by Horizontal Directed Crystallization Method. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications, Ukraine, L’viv, L’viv Polytechnic National University, 2021, p. 108;
 11. **Сірик Ю.В.**, Волошин О.В., Вовк О.М., Гринь Л.О., Романенко А.О., Баранов В.В., Ніжанковський С.В. Вплив високотемпературного відпалу на механічні властивості евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}$, що активована церієм. VI ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2022, с. 48;
 12. D. K. Komarenko, **Yu. V. Siryk**, S. Ilchenko, V. V. Multian, O. M. Vovk, S. V. Nizhankovskyi, V. Ya. Gayvoronsky. Optical characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}$ based eutectics: effect of plates thickness. Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2022), Ukraine, Lviv 2022, p. 415;

13. O. Vovk, Ya. Boyarintseva, **Yu. Siryk**, W. Strek, M. Chaika, R. Tomala, V. Boiko, S. Nizankovskyi. Al_2O_3 -YAG:Ce Eutectics: luminescence and radiometry. 21st International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, Poland, Wrocław 2022, p. 111;
14. **Сірик Ю.В.**, Вовк О.М., Гринь Л.О., Баранов В.В., Ворона І.О., Ніжанковський С.В. Оптичні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ які отримані методом горизонтально спрямованої кристалізації. VII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2023, с. 79;
15. **Сірик Ю.В.**, Вовк О.М., Гринь Л.О., Баранов В.В., Кривоногов С.І., Ніжанковський С.В. Орієнтаційна залежність люмінесцентних та оптичних характеристик евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. VIII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2024, с. 94;
16. **Yurii Siryk**, Oleh Vovk, Leonid Gryn, Viacheslav Baranov, Sergii Nizhankovskyi. Formation of microstructure and optical characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ eutectic obtained by HDC method. IXth INTERNATIONAL SAMSONOV CONFERENCE “Materials science of refractory compounds (MSRC-2024)”, Kyiv, Ukraine, 2024, p. 102;
17. **Сірик Ю.В.**, Кривоногов С.І., Вовк О.М., Ніжанковський С.В. Вплив морфології поверхні світлоконверторів на основі евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ на їх світлотехнічні характеристики. IX ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2025, с. 114.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	8
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	15
ЗМІСТ	18
СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ	21
ВСТУП.....	24
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	31
1.1 Критерії вибору люмінесцентних матеріалів для фотоконвертерів LED/LD джерел білого світла та вимоги до них	31
1.2 Монокристалічні люмінісцентні конвертери	35
1.3 Керамічні фотоконвертери	40
1.4 Фосфор у склі.....	46
1.5 Фотоконвертери на основі люмінесцентних плівок	48
1.6 Евтектичні фосфори	49
Висновки до розділу 1	55
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ ЕВТЕКТИКИ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	57
2.1 Синтез вихідної шихти для отримання евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	57
2.2 Умови одержання евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ методом ГСК	61
2.3 Виготовлення та підготовка зразків	63
2.4 Методи досліджень	65
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА МОРФОЛОГІЇ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	72
3.1 Фазовий склад та дефектна структура евтектичних композитів.....	72
3.2 Залежність параметрів мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ від швидкості витягування	76

3.3 Вплив напрямку витягування на значення евтектичного інтервалу.....	80
3.4 Розподіл параметрів структури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ в злитку.....	82
3.5 Формування мікроструктури допованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	87
3.6 Вплив початкових умов кристалізації на морфологію та дефектну структуру евтектик.....	99
3.7 Дослідження мікроструктури композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, отриманого шляхом фазового перетворення з композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$	105
Висновки до розділу 3	108
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СКЛАДУ, СТРУКТУРИ ТА УМОВ ОТРИМАННЯ	111
4.1 Механічні властивості евтектичних композитів на основі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	111
4.2 Дослідження механічних властивостей неактивованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, отриманої методом ГСК.....	113
4.4 Вплив високотемпературного відпалу на механічні властивості евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	117
4.5 Орієнтаційна залежність механічних властивостей евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	121
Висновки до розділу 4	123
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ, ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕВТЕКТИК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ ТА СВІЛОТЕХНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФОТОКОНВЕРТЕРІВ	125
5.1 Теоретична модель гетерофазного фотоконвертера.....	126
5.2 Оптичні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	128
5.2.1 Оптичне пропускання евтектичних композитів.....	128
5.2.2 Пружне розсіяння світла евтектиками	134
5.3 Люмінесценція евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	137
5.4 Світлотехнічні характеристики конвертерів на основі евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	153

Висновки до розділу 5	170
ВИСНОВКИ.....	172
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	175
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	193
ДОДАТОК Б. МОДИФІКОВАНИЙ МЕТОД ХОРД ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ПАРАМЕТРІВ МІКРОСТРУКТУРИ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ТА $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$	196
ДОДАТОК В. ОПИС ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗОБРАЖЕНЬ ШЛІФІВ ДВОФАЗНИХ ІРРЕГУЛЯРНИХ ЕВТЕКТИК З МІКРОСТРУКТУРОЮ ТИПУ «КИТАЙСЬКЕ ПИСЬМО» МЕТОДОМ СІЧНИХ ЛІНІЙ.....	205

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

АСМ — абразивні алмазні порошки

ГСК — горизонтальна спрямована кристалізація

ЕК — евтектичний композит (евтектика)

ККД — коефіцієнт корисної дії

КСЕ — комірчаста субструктура евтектики

$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{RE})\text{AG}$ — евтектики гранатів рідкоземельних металів з оксидом алюмінію

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — евтектика ербій-алюмінієвого граната з оксидом алюмінію

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ — евтектика гадоліній-алюмінієвого перовскіта з оксидом алюмінію

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ — кераміка ітрій-алюмінієвого граната з оксидом алюмінію, що допована церієм

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ — евтектика ітрій-алюмінієвого граната з оксидом алюмінію

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$ — метастабільна евтектика алюмінату ітрію з оксидом алюмінію зі структурою перовскиту

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ — евтектика ітрій-алюмінієвого граната з оксидом алюмінію, що допована церієм

Blue-LED (BLED) — світлодіод синього світла (Blue light emitting diode)

CASN:Eu — нітрид кальцію алюмінію кремнію, допований європієм ($\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$)

CIE — міжнародна комісія з освітлення (Commission Internationale de l'Eclairage)

CCT — корельована колірна температура (Correlated Color Temperature)

CRI — індекс кольоропередачі (Color rendering index)

EDS — енергодисперсійна електронна спектроскопія (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

EQE — зовнішня квантова ефективність (External quantum efficiency)

FWHM — повна ширина максимуму на половині висоти (Full width at half maximum)

GAGG:Ce — гадоліній алюміній-галієвий гранат $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$ допований церієм

GaN — нітрид галію

GdYAG:Ce — гадоліній ітрієво-алюмінієвий гранат $(Gd,Y)_3Al_5O_{12}$, допований церієм

HWHM — півширина максимуму на половині висоти (Half width at half maximum)

InGaN — нітрид індію галію

IQE — внутрішня квантова ефективність (Internal quantum efficiency)

LE — світловіддача (Luminous efficiency)

LED — світлодіод, прилад штучного світла (Light emitting diod)

LD — лазерний діод (Laser diod)

LuAG:Ce — лютецієво-алюмінієвий гранат $Lu_3Al_5O_{12}$, допований церієм

OFZ — метод оптичної плаваючої зони (Optical floating zone)

PiG — фосфор у склі (Phosphor in glass)

PiS — фосфор у силіконі (Phosphor in silicone)

QY — квантовий вихід

RE-гранати або(RE)AG — гранати рідкоземельних металів (RE=Ga, Gd, Lu, Y та ін.)

RI — показник заломлення (Index of refraction)

SEM — скануюча електронна мікроскопія (Scanning electron microscopy)

SiAlON — сіалон, оксинітрид алюмінію та кремнію, високотемпературна вогнетривка кераміка.

SiAlON:Eu — сіалон допований європієм

SPS — плазмове іскрове спікання, метод виготовлення керамік (Spark plasma sintering)

SSL — твердотільне освітлення (Solid state lightning)

T_E — температура плавлення евтектики (1816 °C)

W/Re — вольфрам ренієва термопара

WLED — світлодіод білого світла (White light emitting diode)

WSSL — біле твердотільне освітлення (White solid state lighting)

YAG — ітрієво-алюмінієвий гранат $Y_3Al_5O_{12}$

YAGG — ітрій алюміній-галієвий гранат $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$

YAM — моноалюмінат ітрію $Y_4Al_2O_9$

YAP — ітрій-алюмінієвий перовскіт $YAlO_3$

YAG:Ce — ітрій-алюмінієвий гранат, допований церієм

YAG:Cr — ітрій-алюмінієвий гранат, допований хромом

μ-PD — метод мікровитягування (Micro-pulling-down method)

ВСТУП

Актуальність теми.

Зменшення запасів викопних джерел енергії, стрімке дорожчання та збільшення споживання електрики в усьому світі, а також погіршення екології та глобальне потепління викликають наміри у багатьох країн інтенсивно розвивати поновлювану енергетику та покращувати енергоефективність у всіх галузях життєдіяльності.

Майже п'ята частина усієї виробленої електрики використовується на освітлення [1], тож використовуючи насамперед економічне твердотільне освітлення (SSL) на основі світлодіодів (LED) та лазерних діодів (LD) які замінює традиційні джерела світла (лампи розжарювання, а також дугові ртутні, галогенові та натрієві лампи високого та низького тиску) ми можемо змінити цю статистику на краще. Джерела світла на основі LED та LD мають ряд суттєвих переваг у порівнянні з традиційним освітленням - компактний форм фактор, великий термін експлуатації (до 30000 годин безперервної експлуатації), мінімальне споживання електричної енергії, а також високий світловий вихід з спрямованим напрямком освітлення [2-6].

На сьогодні проводяться інтенсивні як наукові, так і комерційні дослідження, спрямовані на розробку джерел білого світла на основі лазерних діодів та потужних світлодіодів для різних застосувань, наприклад, таких як автомобільні фари, освітлення аеропортів, ліхтарі для військових, лазерні мультимедійні проектори, домашні кінотеатри високого класу та ін. Впровадження результатів цих досліджень буде мати значний соціальний та економічний вплив.

Якщо порівняти LD та LED, то ми побачимо що, лазерні діоди дозволяють досягти високої щільності випромінювання до 25 кВт/см^2 , тоді як у світлодіодах знижується ефективність вже при щільності близько 10 Вт/см^2 [7]. Також джерела світла на базі лазерних діодів мають яскравість більше за 1000 Мкд/м^2 , що більше ніж у 100 разів перевищує найяскравіші світлодіоди. Це дозволяє розглядати освітлювальні системи на основі лазерних діодів як перспективні

джерела для майбутнього розвитку над яскравих джерел твердотільного освітлення.

Оскільки щільність потужності випромінювання LD на кілька порядків більша ніж у LED, фосфори-конвертери, що використовуються в лазерному освітленні, збуджуються потоками фотонів зі значно вищою щільністю, що супроводжується великими тепловими навантаженнями на матеріал конвертера. Також часто відбувається насичення люмінесценції шляхом теплового та/або оптичного насичення, що є найбільшими критичними обмежувальними факторами в технології лазерного освітлення. Крім того, застосування високо сфокусованого падаючого променя лазерного діода спричиняє необхідність сильного розсіювання світла фосфором-конвертером для покращення ефективності екстракції та однорідності світла. Матеріали конвертерів, що використовуються на сьогодні в джерелах білого світла, недостатньо відповідають вимогам щодо радіаційної стійкості та термічної стабільності для потужного LED та LD випромінювання. Відсутність матеріалів з необхідними параметрами стримує розвиток джерел білого світла та створило запит на розробку нових матеріалів фотоконвертерів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження, представлене в дисертаційній роботі, виконувалося відповідно до затвердженої теми та індивідуального плану аспіранта, а також відомчої тематики на 2019-2022 рр. «Фізико-технологічні основи створення люмінесцентних кристалічних композитів для потужних LED/LD джерел білого світла» (№ держреєстрації 0120U101754); та науково-технічного (інфраструктурного) проекту 2023-2024 р.р. за темою «Забезпечення розробки та дослідження властивостей евтектичних композитів з тугоплавких оксидів» (№ держреєстрації 0123U102743, проекту науково-технічних (експериментальних) розробок за державним замовленням МОН України «Розроблення високоефективних люмінесцентних матеріалів для енергозберігаючих джерел білого світла та сцинтиляційної техніки» 2017-2018 рр. (№ держреєстрації 0117U007370);

Мета і задачі дослідження.

Метою дисертаційної роботи було визначення умов отримання та закономірностей формування структурно-фазового стану евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ та їх впливу на механічні, оптичні, люмінесцентні характеристики евтектичних композитів та світлотехнічні параметри конвертерів на їх основі.

Для досягнення мети було сформульовано такі задачі дослідження:

- Встановити закономірності формування фазового складу та мікроструктури евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ в залежності від умов отримання методом ГСК.
- Дослідити вплив структурно-фазового стану, концентрації церію та умов відпалу на механічні, оптичні, люмінесцентні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.
- Встановити та оптимізувати світлотехнічні параметри люмінесцентних фотоконвертерів на основі евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.

Об'єкт дослідження – процеси кристалізації, формування структури та функціональних властивостей евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.

Предмет дослідження – структурно-фазовий стан, механічні, оптичні, люмінесцентні та світлотехнічні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.

Використовувались такі методи дослідження: отримання всіх злитків здійснювалось методом ГСК, оптична та електронна мікроскопія, рентгеноструктурний та енергодисперсійний рентгенофлуорисцентний аналіз, стандартні методики визначення твердості та тріщиностійкості. Люмінесцентні та оптичні характеристики визначалися методом оптичної спектроскопії. Вимірювання світлотехнічних характеристик: внутрішнього квантового виходу (QY), корельованої колірної температури, хроматичних координат, індексу кольоропередачі вимірювались за допомогою стандартних методик.

Наукова новизна дослідження

1. Встановлено оптимальні температурно-кінетичні умови отримання методом горизонтальної спрямованої кристалізації в відновній атмосфері ($\text{Ar}+(\text{CO}, \text{H}_2)$) евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, що допований іонами церію (Ce^{3+}) в діапазоні концентрації до 4 ат. % церію у вихідній сировині, з керованою мікроструктурою типу «китайське письмо» (евтектична відстань λ_{eut} від $8,6 \pm 0,8$ до $72,4 \pm 0,6$ мкм) без виділення додаткових церійвмісних фаз.
2. Виявлено відхилення залежності характерної евтектичної відстані (λ_{eut}) від швидкості кристалізації (V) для евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ від теоретичної моделі Джексона-Ханта, згідно з якою $\lambda_{eut}^n \times V = const$, де $n=2$. Показано, що в діапазоні $V=5-50$ мм/год параметр $n \approx 1,75$.
3. Показано немонотонність зміни параметрів мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ при збільшенні швидкості кристалізації. Встановлено, що при концентрації Ce в шихті 0,25 ат. % та швидкості кристалізації $V = 30$ мм/год мікроструктура евтектики характеризується найкращою однорідністю з мінімальною різницею (≈ 25 %) параметрів грубої (λ_{eut}^+) та тонкої мікроструктури (λ_{eut}^-).
4. Визначено вплив умов відпалу на механічні властивості евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. Встановлено, що найбільш ефективним є відпал у вакуумі при $T=1700$ °C, який призводить до збільшення коефіцієнта тріщиностійкості на 72% та мікротвердості на 40% порівняно з невідпаленими зразками. Одержано евтектичний композит (0,25 % ат. Ce в шихті) з мікротвердістю $16,7 \pm 0,3$ ГПа, та тріщиностійкістю $3,37 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}.
5. Показано, що евтектичний композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ є оптичним середовищем, яке характеризується лінійною залежністю оптичного пропускання від λ_{eut} (в діапазоні довжин хвиль 400-1100 нм) та індикатрисою пружного розсіяння світла, що наближена до ламбертовського розподілу. Встановлено, що завдяки мікроструктурі

евтектики абсолютна ефективність фотоконвертерів на її основі ~ 2 рази більше в порівнянні з монокристалічним YAG:Ce конвертером.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Оптимізовано умови отримання евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ методом ГСК в відновному вуглецевмісному середовищі, що надає перспективу використання цього методу для виробництва матеріалу люмінесцентних фотоконвертерів LED/LD джерел білого світла.
2. Для аналізу мікроструктури евтектик модифіковано метод хорд. Розроблено програмне забезпечення з аналізу зображень мікроструктури евтектик та визначення її параметрів, а саме λ_{eut} , площі фаз та їх співвідношення, довжина міжфазної межі, тощо.
3. Встановлено оптимальні умови відпалу, що дозволяють покращити механічні, оптичні, люмінесцентні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ та світлотехнічні параметри фотоконвертерів на їх основі.
4. Одержано люмінесцентні фотоконвертери на основі евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$, що забезпечують загальний світловий потік, який характеризується хроматичними координатами, що знаходяться в центрі діаграми CIE 1931, корельованою колірною температурою в діапазоні від 4200 К до 6500 К, індексом кольоропередачі 60-72 % та світловіддачею до 234 лм/ват при опроміненні світлом з довжиною хвилі $\lambda=455$ нм.
5. Встановлені закономірності та розроблені методи інтегровані в програму навчальної дисципліни підготовки доктора філософії "Наукові основи технологій вирощування монокристалів", що викладається в Інституті монокристалів НАН України.

Особистий внесок здобувача:

Автор цієї дисертаційної роботи особисто приймав участь у кожному етапі дослідження. Формулювання мети, постановку наукових задач, основні положення і висновки дисертаційної роботи проведено спільно з науковим

керівником к.т.н Ніжанковським С.В. Підготовка сировини, аналіз результатів експериментів та відбір зразків для подальших досліджень відбувалися у співпраці з к.х.н Вовком О.М. Теоретична модель світлоконвертера з внутрішнім розсіюванням була розроблена за допомогою д.ф.-м.н. Найдьонова С.В. та перевірена в порівнянні експериментальними результатами автором. Зливи евтектичних композитів було вирощено автором за участю інженерів відділу «Оптичних та лазерних кристалів» Інституту монокристалів НАН України. Зразки для досліджень виготовлено за допомогою к.т.н Кривоногова С.І. Зображення мікроструктури з електронного та оптичного мікроскопа було отримано Матейченком П.В. та к.т.н. Вороною І.О. відповідно та проаналізовані автором особисто. Рентген-фазовий аналіз було проведе к.ф.-м.н. Федоровим О.Г. та його результати проаналізовано дисертантом. Аналіз мікроструктури був виконаний спільно з к.ф.-м.н. Гриньом Л.О. та к.т.н. Барановим В.В. Механічні характеристики було виміряно к.т.н. Волошиним А.В. та проаналізовано спільно з автором. Вимірювання спектрів оптичного пропускання було проведено к.т.н. Барановим В.В., а їх аналіз провів автор. Результати вимірювання спектрів фотолюмінесценції та світлотехнічні характеристики серії зразків було отримано автором особисто, а також спільно з групою науковців під керівництвом д.ф.-м.н., професора Зоренка Ю. В. (Університет Казимира Великого, м. Бидгощ, Польща). Здобувачем разом з науковим керівником і співавторами проводився аналіз та інтерпретація отриманих результатів і підготовка публікацій.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати досліджень були представлені на: V, VI, VII та VIII Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», (Житомирський Державний Університет Україна, м. Житомир, 15 квітня 2021, 5 жовтня 2022, 1 квітня 2023, 1 травня 2024); Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості, (АО «Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені А. С. Бережного», Україна, м. Харків, 15 травня 2021); X Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні питання забезпечення

службово-бойової діяльності військових формувань та правоохоронних органів», (Національна академія Національної гвардії України, Україна, м. Харків, 29 жовтня 2021); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications, (L’viv Polytechnic National University, Ukraine, Lviv, September 28 – October 2, 2021); International Conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Institute of Physics of NAS of Ukraine, Ukraine, Lviv, August 25 – 27, 2022); 21st International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (Poland, Wrocław, Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS 4 – 9 September, 2022); IXth International Samsonov Conference “Materials Science Of Refractory Compounds” (MSRC-2024) (Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Kyiv, Ukraine, May 27-30, 2024).

Публікації.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 16 наукових роботах. З них – 4 публікації у закордонних фахових виданнях (3 публікації в міжнародних фахових наукових журналах Q1 та Q2) та 2 у вітчизняних фахових наукових журналах, 10 тез доповідей у збірниках праць українських та міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається з вступу, п’яти розділів, висновків, списку цитованої літератури, кількість якої становить 167 джерел, та 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 214 сторінок, обсяг основного тексту дисертації (вступ, розділи дисертації та висновки) складає 150 сторінку. Дисертація містить 85 рисунків та 22 таблиці.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Критерії вибору люмінесцентних матеріалів для фотоконвертерів LED/LD джерел білого світла та вимоги до них

Лазерне та світлодіодне джерело освітлення складається з джерела накачки монохроматичного світла і люмінесцентного конвертера. Принцип їх роботи ґрунтується на ефекті фотолюмінесценції та складання кольорів світла. Випромінювання "синього" світлодіода/лазера проходить через жовтий фосфор, що в результаті дає випромінювання за своїми спектральними характеристиками наближене до білого денного світла (рис. 1.1).

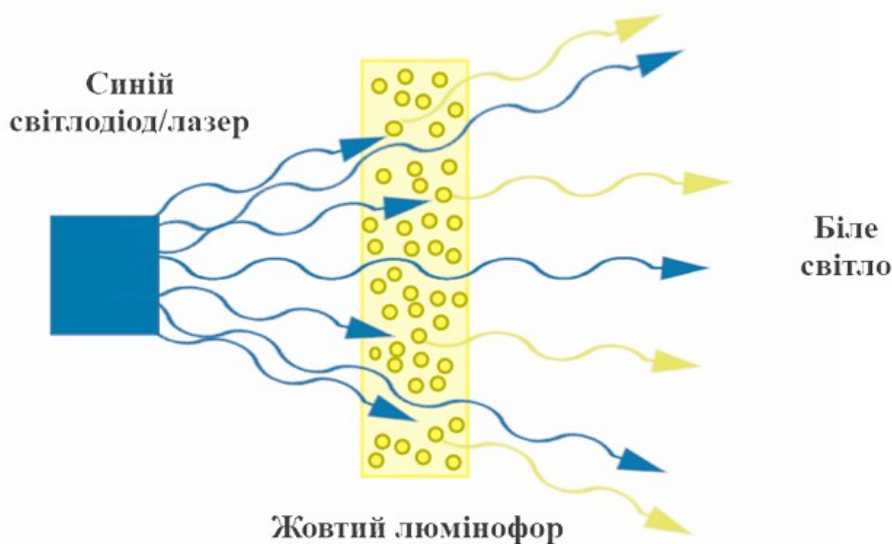


Рисунок 1.1 — Схематичне зображення джерела білого світла на основі синього LED/LD та жовтого фосфора

В якості жовтого фосфора використовуються матеріали на основі ітрій-алюмінієвого гранату, легованого церієм (YAG:Ce^{3+}), дослідження яких ведеться з 90-х років XX століття [8,9]. Завдяки своїм унікальним люмінесцентним та сцинтиляційним властивостям даний матеріал застосовується як детектор рентгенівського та м'якого гамма-випромінювання [10,11] і характеризується високою ефективністю, механічною та термічною стійкістю. У першому десятиріччі XXI сторіччя була показано можливість використання YAG:Ce у

якості фосфора для візуалізації зображень отриманих за допомогою рентгенівських променів [12,13]. Для покращення світлотехнічних характеристик можуть застосовуватись суміші фосфорів або багатокомпонентні конвертери. Результуюче випромінювання сприймається людським оком як “біле” світло [14–16] та характеризується колірними координатами “x” і “y”, прийнятими Міжнародною комісією з освітлення (CIE) у 1931 р., корельованою колірною температурою (CCT) та індексом кольору (CRI) [17].

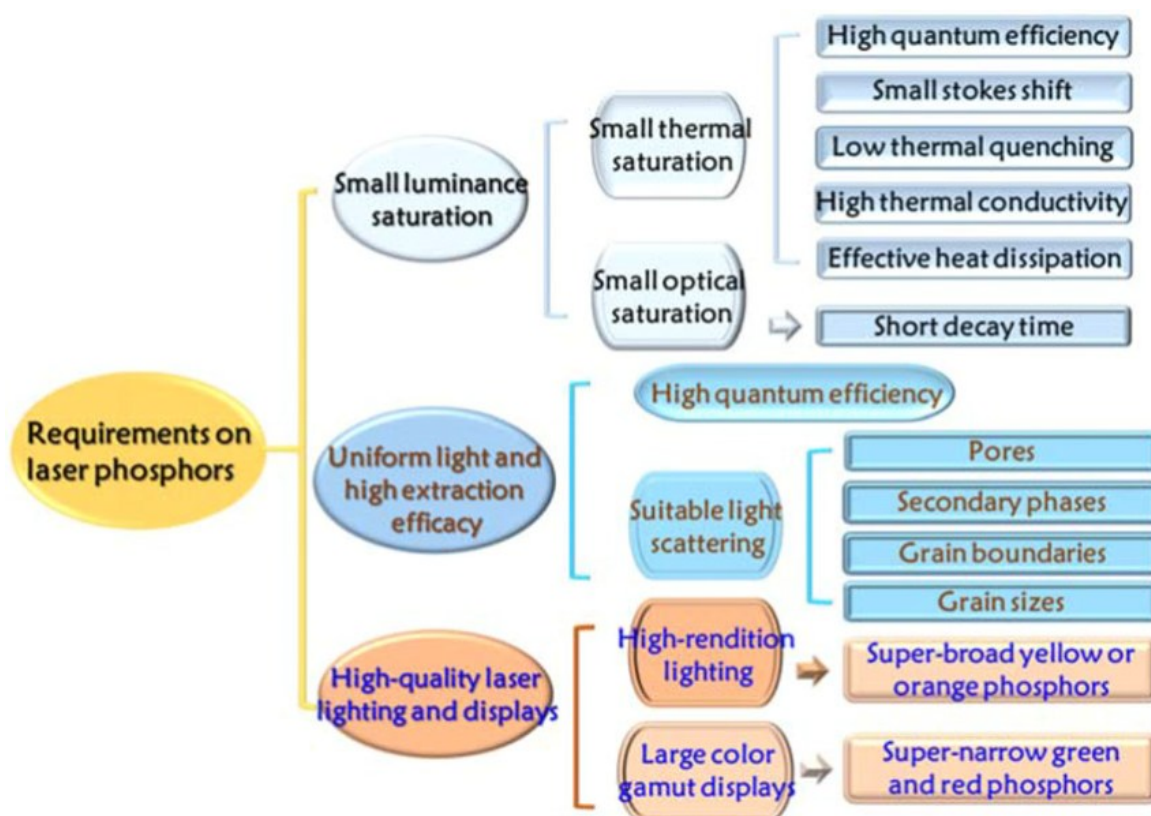


Рисунок 1.2 — Критерії для вибору фосфорів [18]

Завдяки інтенсивним дослідженням, що присвячені розв'язанню проблем, пов'язаних з люмінесцентними конвертерами в лазерних та світлодіодних джерелах білого світла, визначено набір критеріїв, яким повинні відповідати матеріали конвертерів [18]. Вони полягають в наступному: по-перше, це висока теплопровідність матеріалу, по-друге, висока квантова ефективність та термостабільність фотолюмінесценції із врахуванням її насиченості та, по-третє, це висока якість та ефективність освітлення (рис. 1.2).

В лазерному освітленні при збільшенні щільності потужності лазерного опромінення вихідний світловий потік спочатку збільшується, а потім залишається незмінним або навіть різко знижується після досягнення певного порогу щільності потужності опромінення. Таке явище називається насиченням люмінесценції та спричинене термічним або оптичним (нетермічним) насиченням. Термічне насичення зазвичай є результатом термічного гасіння (гасіння люмінесценції при високій температурі), тому утримання фосфора при достатньо низькій температурі є найбільш ефективним способом його уникнення. По-перше, для підтримки низької температури необхідно, щоб фосфори мали якомога вищу ефективність квантового виходу і якомога менший Стоксів зсув люмінесценції, щоб уникнути генерації тепла в безвипромінювальних і конверсійних процесах, відповідно. По-друге, враховуючи неминуче виділення тепла, необхідно ефективно розсіювати тепло з об'єму конвертера, що досягається внаслідок високої теплопровідності матеріалу конвертера та ефективного відведення тепла.

Оптичне насичення фосфора пов'язане зі зменшенням заселення основного рівня при інтенсивному збудженні, коли час розпаду збудженого стану активатора недостатньо короткий для конвертації електронів. Швидкий час розпаду збудженого стану активатора є більш бажаним для уникнення оптичного насичення при високій щільності лазерного збудження.

На відміну від LED освітлення, LD освітлення характеризується надвисокою щільністю потужності. Пряме проникнення лазерного проміння через конвертер призводить до нерівномірного виходу світла. Розсіювання світла в конвертері відіграє важливу роль: а) в збільшенні ефективності поглинання і випромінювання, б) в змішуванні синього і конвертованого світла, в) в обмеженні світлової плями для досягнення високої яскравості. Люмінесцентні конвертери можуть містити ряд центрів розсіювання, що включають пори, вторинні фази, границі зерен, неоднорідні за розмірами частинки. Підвищенню ефективності світлового виходу також сприяє висока квантова ефективність люмінесцентних матеріалів.

Основні оптичні властивості, такі як світлова ефективність (LE), корельована колірна температура, індекс кольоропередачі, колірний діапазон і колірні координати переважно визначаються конвертером. На сьогодні CRI лазерного білого світла має низьке значення (~ 60) та вузьку й інтенсивну смугу випромінювання LD, ніж LED (FWHM: 1 нм проти 20 нм). Для загального освітлення необхідний широкий і безперервний спектр випромінювання в області довжини хвиль від 400 нм до 800 нм, тому потрібні фосфори з широкою смугою емісії в жовтій області спектра для одержання білого світла з високим CRI [18].

На сьогодні для створення люмінесцентних конвертерів для лазерного освітлення досліджуються повністю неорганічні матеріали, такі як монокристали, оптична кераміка, фосфори в склі (PiG), люмінесцентні плівки та спрямовано кристалізовані евтектичні композити на основі тугоплавких оксидів. Ці матеріали не містять сполучних компонентів, нестійких під дією лазерного опромінення. Всі ці матеріали мають як переваги, так і недоліки. Наприклад, монокристали мають відмінну термостійкість і високу внутрішню квантову ефективність (IQE), але вони страждають від низької екстракції світла та поганої однорідності світла через відсутність факторів розсіювання. На відміну від монокристалів люмінесцентна кераміка має ряд переваг завдяки можливості широкого налаштування мікроструктури для покращення розсіювання світла. Однак, відносно складний процес виготовлення люмінесцентної кераміки обмежує застосування деяких перспективних нітридних фосфорів через низький коефіцієнт дифузії. На відміну від цього, PiG притаманні конкурентні переваги у простоті виготовлення і широкій універсальності, але зазвичай цей матеріал має низьку теплопровідність ($1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{K}^{-1}$) [18]. Також були розроблені люмінесцентні плівки шляхом спікання PiG на підкладці з високою теплопровідністю для їх застосування в лазерному освітленні. Евтектичні композити на основі тугоплавких оксидів мають чудову теплопровідність, меншу температуру плавлення ніж монокристали та гарно розсіюють випромінювання, але мають свої недоліки такі як нерівномірний розподіл

люмінесцентної домішки вздовж злитка. Розглянемо фосфори на основі цих матеріалів більш детально.

1.2 Монокристалічні люмінісцентні конвертери

Люмінесцентні монокристали мають ідеальну кристалічну структуру, вільну від дефектів та міжзеренних границь, і зазвичай мають невеликі безвипромінювальні втрати люмінесценції при високих температурах. Вони демонструють гарну термічну стабільність, високий IQE і порівняно високу теплопровідність.

Монокристали на основі ітрій-алюмінієвого гранату (YAG) та гранатів рідкоземельних металів (RE)AG (RE=Ga, Gd, Lu, Tb) викликають значний інтерес для розробки джерел білого світла високої яскравості [19–28]. Агїоса та ін. [19] у 2014 р. одержали методом Чохральського та дослідили монокристал (Y, Lu)AG:Ce (рис. 1.3) і з'ясували, що його IQE є вищим за 95 %, а термічна стабільність зберігається до 300 °C. Фосфори, виготовлені з цього кристалу, в поєднанні з синім LD дають біле світло, яке охоплює широкий діапазон кольірних температур (від 5500 K до 7000 K) та має індекс передачі кольору близько 70.

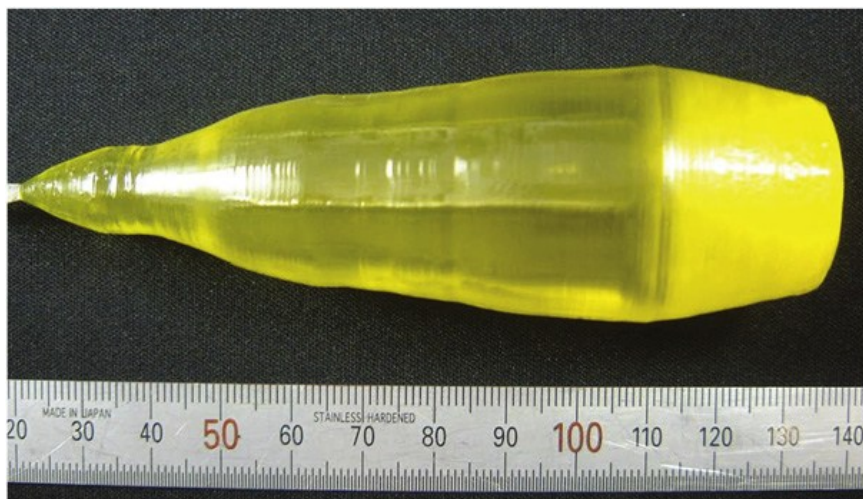


Рисунок 1.3 — Фотографія монокристала $\text{Ce}:(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.2$) [19]

А вже у 2015 р. вони ж в роботі [20] дослідили емісійні характеристики фосфорів з монокристала YAG:Ce отриманого методом Чохральського та показали що ці фосфори мають високу ефективність конверсії випромінювання від потужних синіх джерел. Тому для перетворення достатньо, щоб конвертер мав товщину < 1 мм.

В тому ж році Cantore та ін. у своїй роботі [21] створили джерело білого світла на основі синього LD (на базі GaN) і монокристалу YAG:Ce з максимумом світлового потоку 1100 лм при 3.0 А і 4.85 В, який мав CCT ~ 7300 та CRI 62. Також у їх дослідженні стверджується, що зразок монокристала YAG:Ce не зазнав термічного гасіння на піку ефективності роботи LD. Ці результати показують, що одна матриця “фосфор - LD” здатна випромінювати достатній світловий потік для використання в системі високо потужного освітлення білим світлом.

S. Wang та ін. [22] використовуючи наносекундний лазер з діодною накачкою із модуляцією добротності 355 нм зробив масиви конічних мікрозаглибин (рис. 1.4) на поверхні комерційного зразка монокристала YAG:Ce розміром 5 мм $\times$ 5 мм, товщина якого складала 300 мкм, чим підвищив ефективність екстракції світла з 53 % до 78 %.

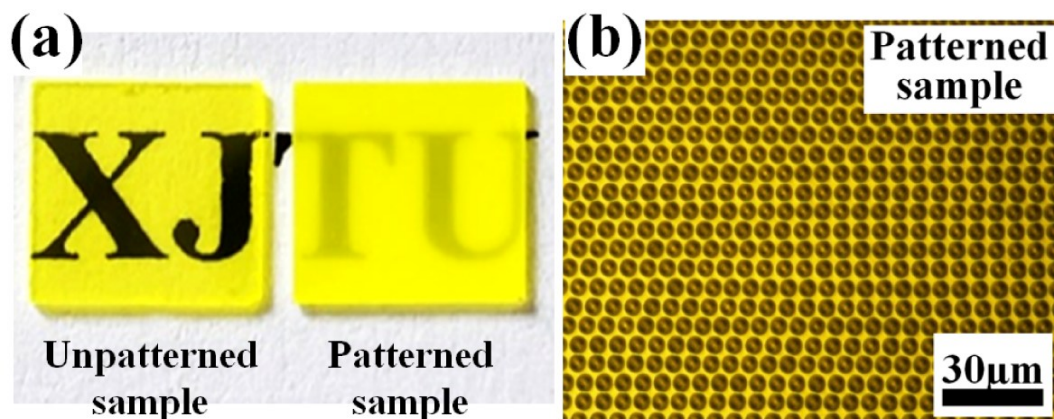


Рисунок 1.4 — (a) Зовнішній вигляд монокристалічного конвертера YAG:Ce з гладкою поверхнею та мікрозаглибинами. (b) Оптична мікроскопія виготовленого масиву мікрозаглибин на поверхні конвертера YAG:Ce [22]

Крім того, автори стверджують що фосфор YAG:Ce з масивом мікрозаглибин буде мати стабільніші оптичні характеристики та кращу просторову рівномірність кольору, а також що, змінюючи схему розташування мікрозаглибин, можна керувати колірними координатами вихідного світла.

Balci та ін. [23] у 2018 при дослідженні монокристалів LuAG:Ce, YAG:Ce, GAGG:Ce, GdYAG:Ce, які було вирощено методом Чохральського, встановили, що додавання Gd призводить до червоного зсуву емісії, а Lu спричиняє синій зсув. Біле світло, що генерується GdYAG:Ce монокристалом має колірну температуру від 3500 K до 4000 K і CRI = 80 в той час, як YAG:Ce кристал має низький CRI (біля 70) і високу колірну температуру (від 4500 K до 5500 K). Також дослідження даних авторів показали, що внутрішня квантова ефективність люмінесценції GdYAG:Ce має меншу залежність від температури, ніж у LuAG:Ce та YAG:Ce, а зразок з монокристала GAGG:Ce показав значно менше гасіння люмінесценції зі збільшенням температури, ніж решта зразків. Хоча якість кольору покращується завдяки введенню Gd і Ga в основний матеріал, температура термічного гасіння та стабільність знижуються. Автори стверджують, що фосфор на основі LuAG:Ce є найбільш ефективним і термостійким при високій потужності лазерного випромінювання (до 1 кВт/см²).

У своїй роботі [24] K.W. Park та ін. дослідили фосфори, зроблені з кристала YAG:Ce, отриманого за допомогою методу “плаваючої зони”. Один з цих люмінофорів - пластина вирізана з цього кристалу, другий - така сама пластина, подрібнена в порошок мікронного розміру. Автори виявили, що суто монокристалічний фосфор мав квантову ефективність 50 %, тоді як у подрібненого люмінофора вона складала 77 %. Разом з тим монокристалічний фосфор мав більшу стабільність світлового потоку при 200 °C, ніж подрібнений (97 % проти 91 %), а температура конвертерів була 79 °C та 106 °C, відповідно, при опроміненні синім LD потужністю 5 Вт. Тож автори підтвердили, що монокристалічні фосфори мають чудові теплові характеристики під дією потужного лазерного опромінення високої щільності, але мають квантовий вихід нижче у порівнянні з подрібненим зразком.

Х. Wei-Dong та ін. у роботі 2014 р. [26] дослідили люмінесцентні та оптичні характеристики монокристала YAG:Ce, отриманого методом Чохральського та порівняли виготовлений з нього фосфор з комерційним фосфором на основі порошку ітрій-алюмінієвого граната з церієм. Було визначено, що при стандартному світловому потоці синього світла в 3,7 лм найбільш доречним буде використовувати фосфор товщиною 0.5 мм. Було показано, що затухання фотолюмінесценції зі збільшенням температури конвертера в монокристалічному люмінофорі менше, ніж у комерційному порошковому (13.8 % проти 30 %, відповідно). Також білий світлодіод на основі монокристала YAG:Ce має кращу продуктивність (таблиця 1.1) і, таким чином, монокристалічні фосфори можуть бути використані для виготовлення білих світлодіодів нового типу.

Таблиця 1.1 — Порівняння параметрів WLED, виготовлених з монокристалів YAG:Ce з комерційними фосфорами [26]

Матеріал світлодіода	Світлова ефективність, $\text{лм}\cdot\text{Вт}^{-1}$	Колірні координати, x, y	Колірна температура, К	Індекс передачі кольору
Монокристал YAG:Ce	107.297	0.3488, 0.3580	4862	81.9
Комерційні фосфори	103.180	0.3938, 0.3850	3730	74.0

У 2016 р. Ніжанковський С.В. та ін. [27], дослідивши люмінесцентні конвертери, які було виготовлено з вирощених методом горизонтальної спрямованої кристалізації монокристалів YAG:Ce, показали, що спектральні властивості та просторовий розподіл випромінювання світлодіода з монокристалічним люмінесцентним конвертером YAG:Ce істотно залежить від морфології поверхні

конвертера, концентрації активатора Ce^{3+} , товщини конвертера та узгодженням спектрів випромінювання світлодіода та поглинання фосфора. Спостерігається зменшення інтенсивності та зміна форми "синьої" компоненти спектра, обумовлені збільшенням поглинання збуджуючого випромінювання джерела іонами Ce^{3+} . У той самий час інтенсивність "жовтої" компоненти (смуга люмінесценції Ce^{3+}) досягає максимального значення при концентрації $C_{\text{Ce}} \approx 0.15$ ат. % і при подальшому останньої залишається постійною (концентраційне гасіння люмінесценції). Проте сумарна інтенсивність випромінювання на виході конвертера ("синя" плюс "жовта" компоненти спектра) зі збільшенням концентрації Ce зменшується. При цьому колірні координати зміщуються в жовто-зелену область кольорового трикутника, а корельована колірна температура зменшується з $\text{CCT} > 10000$ К для $C_{\text{Ce}} = 0.05$ ат. % до $\text{CCT} = 4950$ К для $C_{\text{Ce}} = 0.2$ ат. %. Варіація шорсткості поверхні дозволяє отримати джерело світла з широким спектром кольорних характеристик. В результаті оптимізації параметрів конвертера показано можливість створення світлодіода білого світла з корельованою колірною температурою від 5000 К до 6500 К та індексом кольору від 60 до 70.

У 2019 р. Тао Ху та ін. [28] виготовили та дослідили двокомпонентний фосфор на основі монокристалів $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{YAG}:\text{Cr}^{3+}$, які були отримані методом Чохральського (рис. 1.5). Для початку вони порівняли фосфор на базі монокристала $\text{YAG}:\text{Cr}^{3+}$ з комерційним червоним фосфором та виявили, що він має чудову термічну стабільність і високу IQE 92 %. Поєднавши $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ та $\text{YAG}:\text{Cr}^{3+}$, було зроблено фосфор з характеристиками CRI 76,4, CCT 5236 К та світловіддачею 118,36 лм/Вт, що дає можливість застосування цього конвертера в потужних білих світлодіодах.

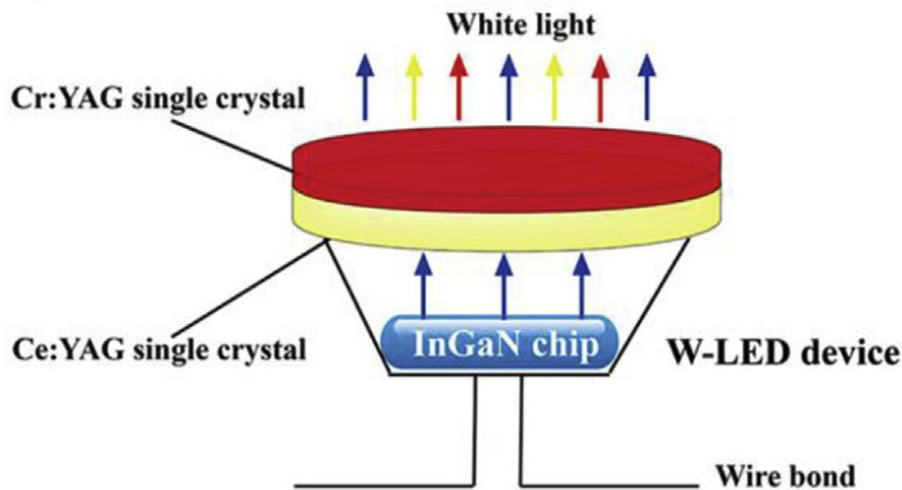


Рисунок 1.5 — Схематичний малюнок W-LED на основі YAG:Ce³⁺/YAG:Cr³⁺ [28]

Таким чином, при введенні відповідних факторів розсіювання, монокристали гранатів YAG, LuAG, GAGG, GdYAG, активовані іонами Ce³⁺ з регульованими оптичними властивостями, можуть бути ефективними та термостабільними перетворювачами (конвертерами) синього випромінювання. Це дозволяє використовувати ці гранати для виготовлення високо яскравих джерел білого світла на основі потужних синіх світлодіодів та лазерних діодів.

1.3 Керамічні фотоконвертери

Кераміка в порівнянні з монокристалами має менші температури синтезу, більш контрольовану мікроструктуру, однорідний або контрольований розподіл активатора та забезпечує велику свободу в управлінні процесами розсіювання та поглинання світла [29–31]. Також люмінесцентна кераміка має високу теплопровідність, чудову механічну міцність та відмінну хімічну стабільність [32–34]. В цілому хімічний склад керамічних перетворювачів близький до їхніх порошкових та монокристалічних аналогів, це все ті ж леговані Ce³⁺ RE-гранати, згадані вище. Відповідні оксиди легше переробляються в керамічну пластинку, оскільки вони вільно спікаються при температурах від 1500 °C до 1800 °C, що значно нижче за температури кристалізації монокристалів цих сполук, які

знаходяться в діапазоні від 1870 °С до 2050 °С. У таблиці 1.2 наведено порівняння властивостей керамічних фосфорів на базі RE-гранатів та конвертерів “фосфор в силіконі” (PiS).

Таблиця 1.2 — Порівняння типових властивостей між керамічними та PiS конвертерами [31]

Властивості світлодіодного перетворювача	Фосфор в силіконі	Кераміки
Товщина шару, мкм	30–50	100–300
Відносна концентрація активатора, ат. %	1 (0.01)	0.1. . . 1
Теплопровідність, Вт/м·К	0.1. . . 0.4 (силікон)	5-15
Термічна та оптична стабільність	Проблемна: деградація матриці	Відмінна: однорідний неорганічний матеріал, без матриці
Основна мікроструктура та фактори розсіювання	Об'ємна частка фосфору, розмір часток, форма, орієнтація	Пористість, розмір зерен, неосновні фази, орієнтація зерен
Приготування	Порошкові методи	Порошкова та керамічна обробка
Вартість	Від низької до середньої	Від середньої до високої

Потрібно також додати, що ряд нітридів та оксинітридів Ca, Ba, Sr, Si й Al, які активовані Eu^{2+} , мають широкий спектр поглинання на довжинах хвиль

синього світлодіода (від 440 нм до 470 нм) [35,36]. Ці матеріали мають спектри випромінювання в зеленому, жовтому, бурштиновому та червоному діапазонах кольорів, які зазвичай відносно вузьчі, ніж у допованих іонами Ce^{3+} гранатів. Керамічні люмінофори цих композицій можуть виявляти високу ефективність і стабільність кольору при зміні температури в робочому діапазоні світлодіодів.

Однак, деякі з цих матеріалів схильні до хімічної та фізичної деградації при вищих температурах, при яких працюють джерела світла на лазерних діодах. Нітриди та окси-нітриди, як правило, важче спікати через низькі швидкості дифузії, вищий тиск пари та їх реакційну здатність до певної атмосфери під час високотемпературного спікання [31].

Спочатку дослідження керамічних фосфорів були зосереджені на конвертерах на основі ітрій-алюмінієвого гранату, легованого церієм. Ще у 2008 р. Bechtel та ін. [37] представили керамічний конвертер на базі $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ для WLED, який назвали “Lumiramic” та який згодом був комерціалізований компанією Philips. Щоб мати конкретні характеристики випромінювання потрібно контролювати товщину конвертера та концентрацію активаторної домішки Ce. Тож у 2014 р. Waetzig та ін. [38] методом реакційного спікання виготовили та дослідили керамічні фосфори різної товщини на основі $\text{YAG}:\text{Ce}$ з різною концентрацією Ce та виявили, що світлотехнічні характеристики цих перетворювачів залежать від їх товщини та концентрації Ce.

Найбільший світловий потік (276 лм) з ефективністю 76,6 лм/Вт був виміряний для фосфора з концентрацією легуючої домішки 0,5 мол. % і товщиною 0,8 мм, що випромінював жовтувато-біле світло з CCT 5000 K.

Зазвичай керамічні фосфори на основі $\text{YAG}:\text{Ce}$ мають доволі високу колірну температуру. Тому Chen Hu та ін. у своїй роботі [39] розробили та дослідили двокомпонентний конвертер, що складався з керамік $\text{YAG}:\text{Ce}$ та $(\text{Gd},\text{Y})\text{AG}:\text{Ce}$. Цей двошаровий люмінофор демонструє теплий колір світла (CCT 3573 K) з високою яскравістю (світлова ефективність 109,9 лм/Вт). Однак, для використання в потужних джерелах світла чиста кераміка на основі $\text{YAG}:\text{Ce}$ не підходить, бо має ряд недоліків: по-перше, YAG має недостатню

теплопровідність ($14 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{K}^{-1}$), по-друге, сама кераміка досить прозора, що зменшує світловий вихід люмінесценції.

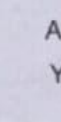
Sample number	1	2	3	4	5	6
YAG (wt%)	36%	40%	45%	50%	60%	70%
Sample photos						
Sample number	7	8	9	10	11	12
YAG (wt%)	80%	90%	95%	99%	99.90%	100%
Sample photos						

Рисунок 1.6 — Фотографії кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, легованої Се [40]

Щоб покращити світловихід у роботі [40] була виготовлена кераміка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ (рис. 1.6). Частинки Al_2O_3 розміром від 2 мкм до 3 мкм були однорідно дисперговані в матриці YAG:Ce , розмір зерен якої становив від 5 мкм до 15 мкм (молярне співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce} = 0,65$). В результаті люмінофор на основі цієї кераміки мав високу світловіддачу ($\sim 95 \text{ лм/Вт}$).

Пізніше Shuxing Li та ін. [41] розробили люмінофорну кераміку $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG:Ce}$ з композитною структурою, де частинки YAG:Ce , що випромінюють жовтий колір, вбудовані в матрицю Al_2O_3 , що має високу теплопровідність, але не є люмінесцентною. Al_2O_3 був обраний в якості матриці завдяки високій теплопровідності (від $32 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{K}^{-1}$ до $35 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{K}^{-1}$) [42], близькому до YAG коефіцієнту теплового розширення [43,44], широкій смузі його оптичного пропускання (від 0,2 мкм до 5 мкм), що відповідає енергетичному діапазону забороненої зони близько 7,5 еВ [45], а також завдяки простоті виготовлення прозорих Al_2O_3 керамік [46].

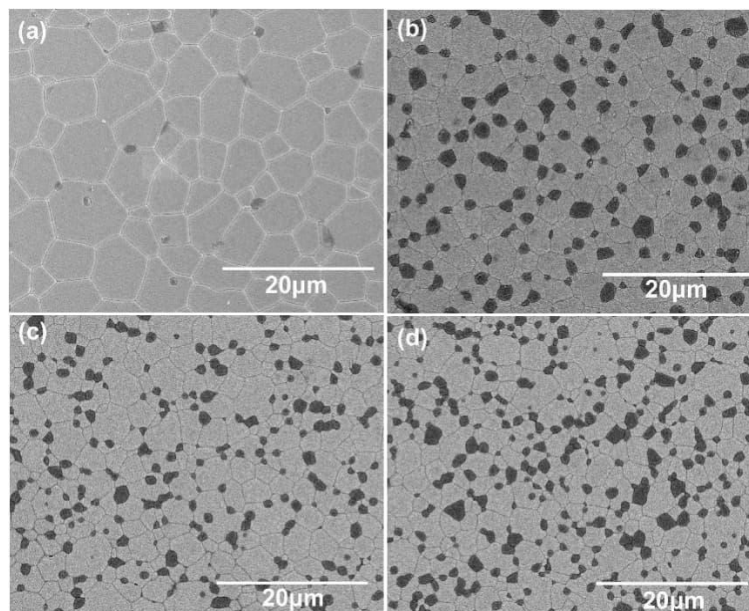


Рисунок 1.7 — SEM зображення термічно витравлених поверхонь керамік Al_2O_3 -YAG:Ce з різним співвідношенням Al_2O_3 та YAG: (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.7 та (d) 1 (спікаюча добавка TEOS) [47]

Ця кераміка мала високу теплопровідність ($18,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$) і гарну термічну стабільність. Під час опромінення синім лазерним діодом з довжиною хвилі 445 нм ця кераміка не демонструє насиченості люмінесценції навіть за високої щільності потужності ($50 \text{ Вт} \cdot \text{мм}^{-2}$), що підтверджує її придатність для потужного твердотілого лазерного освітлення.

В роботі [47] М. Ху та ін. дослідили вплив молярного співвідношення Al_2O_3 /YAG в кераміці Al_2O_3 -YAG:Ce, яку було отримано методом твердофазного спікання. Зображення зі скануючого електронного мікроскопа (scanning electron microscopy (SEM)) даної кераміки представлено на рисунку 1.7.

Ці дослідження показали що, зі збільшенням молярного співвідношення Al_2O_3 до YAG:Ce кількість центрів розсіювання в кераміці збільшується, що покращує ефективність випромінювання світла на виході з керамічного конвертера.

На рисунку 1.8 показано зображення пошкодженої поверхні кераміки, зруйнованої високопотужним збудженням. Зображення було отримано методом конфокальної лазерної мікроскопії. На пошкодженій поверхні кожного зразка кераміки можна знайти круглу ділянку та декілька тріщин.

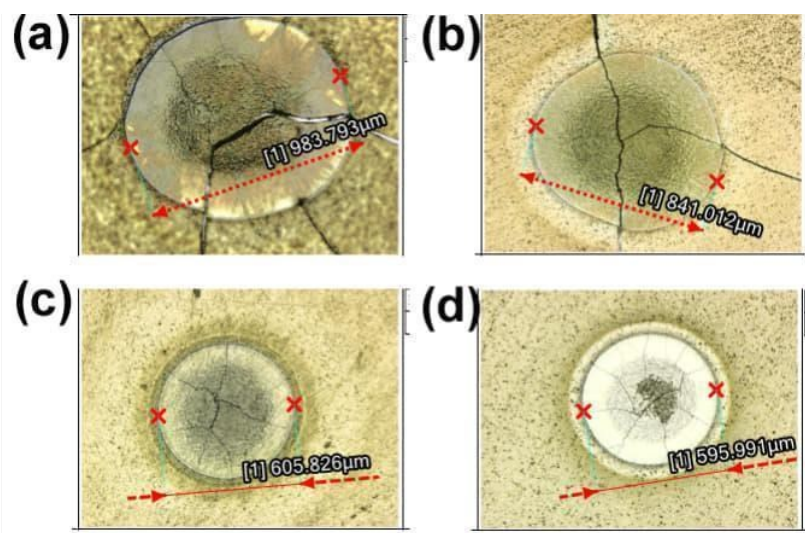


Рисунок 1.8 — Зображення пошкодженої поверхні кераміки Al_2O_3 -YAG:Ce з різним співвідношенням Al_2O_3 та YAG, отримані за допомогою конфокальної лазерної скануючої мікроскопії: (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.7 та (d) 1 (спікаюча добавка TEOS) [47]

Тому завдяки покращеній теплопровідності та більшій кількості центрів розсіювання кераміка з більшим молярним співвідношенням Al_2O_3 до YAG:Ce демонструє пом'якшену насиченість люмінесценції та покращену надійність.

Кераміка на основі LuAG:Ce часто використовується як окремо, так і в якості «зеленого» компонента для виготовлення багатокомпонентних люмінофорів для WLED. Chaoyang Ma та ін. [48] застосували прозору кераміку LuAG:Ce в парі зі світлодіодними чіпами InGaN-GaN і отримали джерело білого світла з CRI 55,8 та світловою ефективністю до 223,4 лм/Вт. У роботі [49] було виготовлено кераміку LuAG:Ce методом spark plasma sintering (SPS), де у якості спікаючої добавки використовувався LiF. Виготовлена кераміка демонструє чудові теплові та люмінесцентні властивості: високу зовнішню квантову ефективність (EQE) (77 %), низьке термічне гасіння (падіння на 4,1 % при 200 °C), хорошу теплопровідність ($6,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) і високу надійність (падіння лише на 1,9 % після 1000 годин, при 85 °C і вологості 85 %). Прототип джерела світла з використанням цієї кераміки та лазерного діода ($\lambda=450 \text{ нм}$) при збільшенні

потужності (до 8,7 Вт) демонструє зростаючий світловий потік (від 238 лм до 472 лм) зі стабільною світловіддачею (від 54,3 лм/Вт до 56,6 лм/Вт).

Головними перевагами кераміки при використанні її у джерелах білого світла є можливість безпосередньо виготовляти конвертер заданої форми. Фосфори з кераміки тонше, ніж аналогічні конвертери “фосфор в силіконі”. Крім того, менший вміст активатора в керамічних конвертерах призводить до нижчого термічного гасіння та забезпечує кращу продуктивність при високій робочій температурі [31], а отримання композитної кераміки, де один з компонентів має високу теплопровідність, підвищує теплопровідність конвертера та дозволяє використовувати її в потужних джерелах світла.

1.4 Фосфор у склі

Фосфор у склі (або склокераміка) - це суміш прозорого скла та люмінесцентних порошків, які спікаються разом в атмосфері при температурі нижче 800 °С, тоді як для виробництва люмінесцентної кераміки та люмінесцентних кристалів потрібні високий тиск і високі температури (1200 °С або вище). Також, порівняно з керамічними фосфорами, в PiG використовується менша кількість люмінесцентних домішок. Крім того, досить легко можна керувати формою конвертерів при їх виготовленні та контролювати колірні координати перетворювача, змінюючи їх товщину та співвідношення люмінесцентних матеріалів в конвертері. Таким чином, використання простих процесів, порівняно низьких температур та меншої кількості люмінесцентних порошків для виготовлення PiG може забезпечити масове виробництво та економічну вигоду [50,51].

В останнє десятиліття дослідження PiG в основному зосереджені на розподілі оксидних фосфорів (особливо YAG:Ce) у скляній матриці. Ще у 2012 р. Y. Kwon Lee та ін. у своїй роботі [52] виготовивши та дослідивши PiG на основі $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--RO}$ (R=Ba, Zn) скла та фосфора на основі YAG:Ce³⁺ показали, що можуть легко керувати колірними координатами WLED за допомогою зміни товщини пластини PiG або співвідношення скла та люмінесцентного матеріалу.

У 2014 р. Daqin Chen та Yan Chen [53] виготовили та дослідили прозору склокераміку з фосфором YAG:Ce^{3+} , використовуючи недороге скло на основі Sb_2O_3 як матрицю. Отриманий конвертер мав високий квантовий вихід (94 %) і покращені властивості термічного гасіння. J. Yu та ін. у 2018 р. виготовили PiG з YAG:Ce та вивчили його люмінесцентні властивості під впливом потужного опромінення синього LD [54]. Використавши конфокальну лазерну скануючу мікроскопію, вони дослідили розподіл частинок фосфора в скляній матриці (рисунок 1.9).

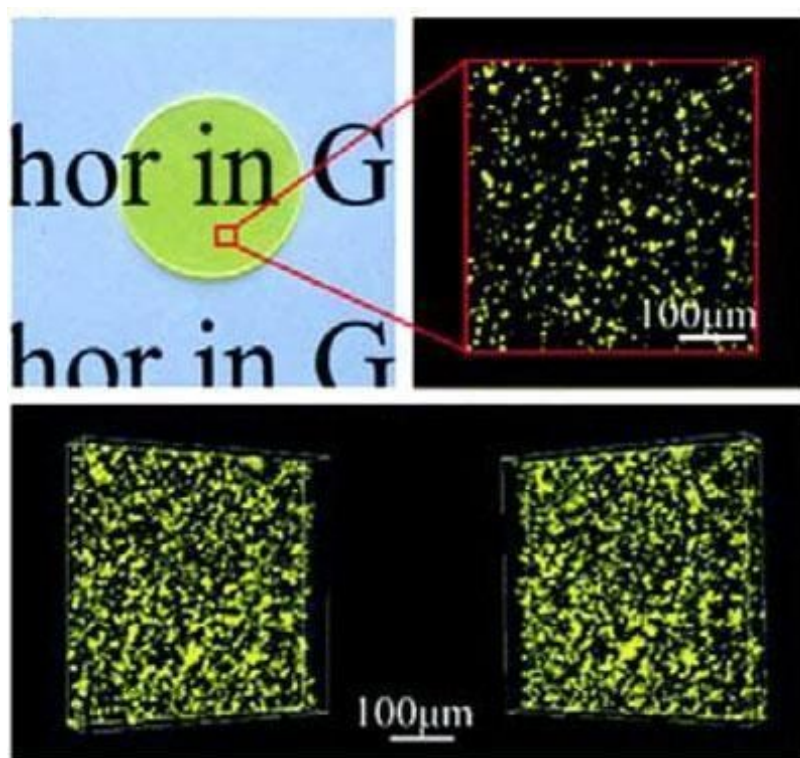


Рисунок 1.9 — Розподіл фосфора YAG:Ce (жовті точки) в скляній матриці [54].

Світлі точки на рисунку 1.9 показують, що частинки фосфора достатньо однорідно розподілені в скляній матриці. Сконструйований на основі цього PiG білий світлодіод продемонстрував високу світлову ефективність (130 лм/Вт), що перевищує ефективність звичайного WLED (95 лм/Вт), а також CCT 5298 K та CRI 65, що свідчить про придатність даного склокерамічного матеріалу для потужних WLED.

Розсіювання збуджуючого (синього) світла та конвертованого світла також може відбуватися на межі фосфор/скло через різні показники заломлення (RI) фосфора та скляної матриці [51]. Наприклад, RI для YAG:Ce^{3+} становить 1,83,

тоді як для силікатного скла ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$) становить $\sim 1,57$ [52]. Це спричинює відбиття та розсіювання синього і конвертованого жовтого світла, що зменшує ефективність випромінювання. Тому використання скляної матриці з високим RI, подібним до RI фосфора, може збільшити світлову ефективність PiG. Це у своїй роботі дослідили Seo та ін. [55] і підтвердили підвищення ефективності випромінювання та LE PiG зі збільшенням RI скла, де PiG складався з фосфора YAG:Ce^{3+} в скляній матриці $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, що містить La_2O_3 і WO_3 . Показник заломлення скла збільшувався зі збільшенням вмісту в ньому La_2O_3 і WO_3 , що пояснюється збільшенням поляризованості оксидних іонів у склі. Коли показник заломлення між склом і фосфором збігався, ефективність екстракції світла була максимальною, оскільки повне внутрішнє відбиття зменшувалося.

Вперше PiG комерційно було застосовано компанією Samsung Electronics у 2013 році до автомобільних фар. У роботі [56], де використовувався PiG з YAG:Ce^{3+} та синій світлодіод (з технологією Flip Chip), було показано, що отримане джерело світла на їх основі має чудові оптичні характеристики з LE 112,8 лм/Вт, CRI 71,2, CCT 6103 K, а також колірну координату (0,3202; 0,3298) при високому робочому струмі 400 мА та демонструє свою придатність для використання як джерела світла в автомобільних фарах. В останній час популярності набувають багатокомпонентні PiG. У 2022 р. Qiugui HUANG та ін. [57] виготовили композит який складався зі склокерамічної плівки $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ (CASN:Eu), розташованій поверх PiG на основі YAG:Ce^{3+} . Виготовлений композит не має межі між двома функціональними шарами та зберігає чудові люмінесцентні властивості від CASN:Eu та YAG:Ce одночасно. Сконструйоване на базі цього композиту джерело світла має високу яскравість до 1000 лм та CRI 70. Ці властивості дозволяють використовувати PiG із композитною архітектурою в автомобільному освітленні або іншому лазерному освітленні високої потужності та високої яскравості, а також як джерело освітлення для дисплеїв.

1.5 Фотоконвертери на основі люмінесцентних плівок

Як було показано вище фосфор-у-склі має значні конкурентні переваги, але їх застосування для освітлення на основі LD обмежено через малий поріг насичення та низький вихідний світловий потік. Тому в останні роки, щоб подолати ці недоліки PiG, була розроблена композитна архітектура, в якій тонка плівка PiG з високим вмістом фосфора спечена з підкладкою (рис. 1.10), що має високу теплопровідність. В якості підкладки використовують алюміній, скло та сапфір [58 – 60]. Завдяки цьому вони мають підвищену теплопровідність, та демонструють значне покращення функціональних характеристик, що покращує їх потенціал для використання в якості фосфора в потужних LED/LD.

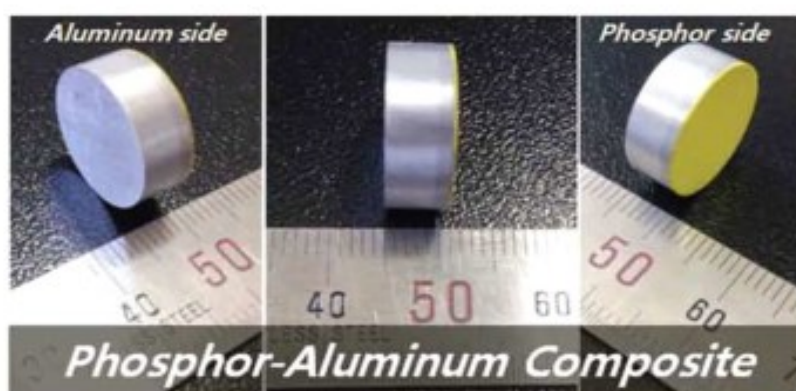


Рисунок 1.10 — Фото “фосфор - алюмінієвого” композитного конвертера [58]

1.6 Евтектичні фосфори

Евтектичні матеріали на основі оксиду алюмінію та гранатів рідкоземельних металів ($\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{RE})\text{AG}(\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Er})$) вже протягом кількох десятиліть мають попит у сфері матеріалознавства завдяки своїм високим механічним властивостям та термостабільності при високих температурах [62–67]. Так, наприклад, евтектичний композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ демонструє міцність на вигин від 360 МПа до 500 МПа (від кімнатної температури до 2073 К) [64]. Межа повзучості при стисканні при 1873 К приблизно в 13 разів вища в порівнянні з кераміками такого ж складу [65], а евтектика $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ має міцність на вигин, близько 340 МПа в діапазоні температур від 293 до 2073 К [66]. Y. Waku

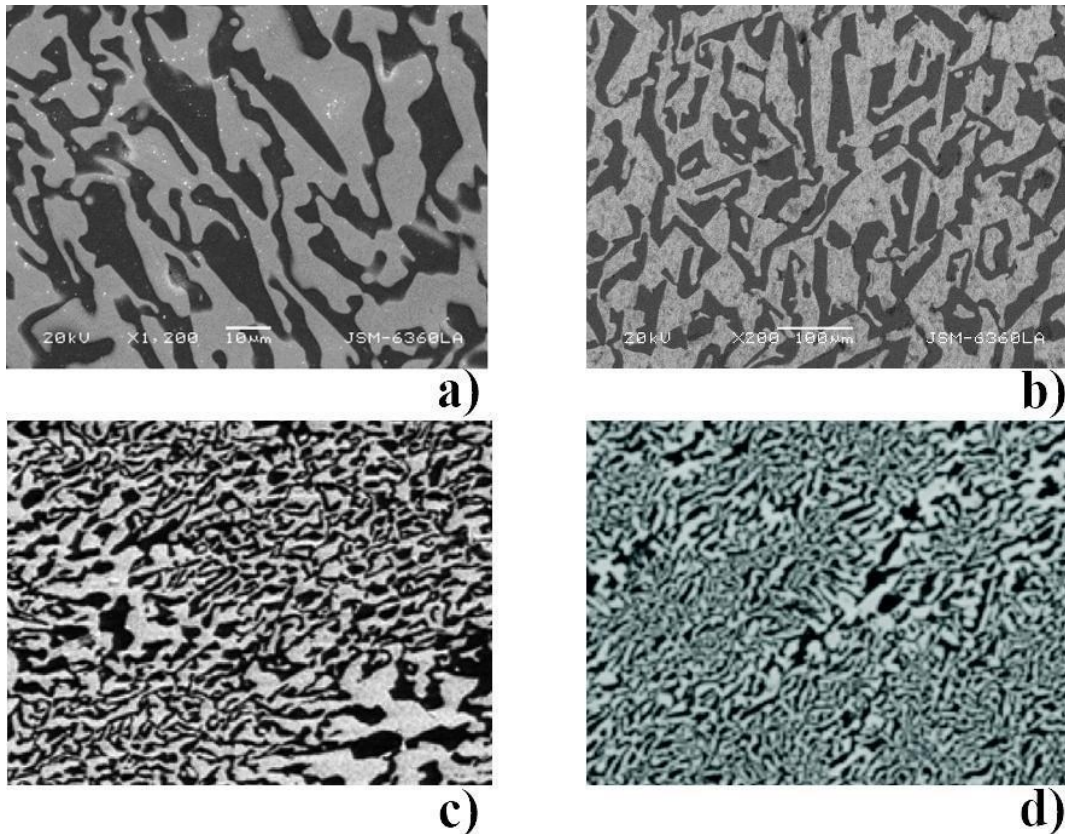


Рисунок 1.12 — Приклади мікроструктури (SEM зображення) евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, які були вирощені різними методами: а) метод оптичної плаваючої зони [80]; б) метод Чохральського [79]; в) метод ГСК [81], д) метод $\mu\text{-PD}$ [82] та ін. у роботі [67] повідомляли про межу повзучості при згині близько 700 МПа

та пластичну деформацію при 1873 К для евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Такі характеристики евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{RE})\text{AG}$ дозволяють розглядати ці матеріали як перспективні для використання при високих температурах [65], а також як матриці люмінесцентних перетворювачів потужного лазерного випромінювання з високими термомеханічними параметрами. Механічні властивості евтектик напряму залежать від їх структури [68]. Відомо, що найкращої структури можна досягти, використовуючи спрямовану кристалізацію цих матеріалів (рис. 1.12) за допомогою методів, які також використовуються і для вирощування монокристалів (методи Бріджмена, Чохральського, плаваючої зони, ГСК та мікропулінга) [69–79].

В останнє десятиліття дослідження з застосування евтектик у світлотехніці зосереджено в основному на фосфорах на основі евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$,

активованої іонами Ce^{3+} . Початком цих досліджень можна вважати 2013 р., коли Qinglin Sai та ін. [79] методом Чохральського отримали евтектичний злиток $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (рис. 1.14, а). Дослідивши його властивості, вони виявили, що евтектика має на порядок вищий коефіцієнт сегрегації Ce^{3+} , ніж монокристал YAG (0,3 та 0,01 відповідно [79,148]). Вони показали, що люмінісцентні властивості $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ подібні до властивостей монокристалів $\text{YAG}:\text{Ce}$ (рис.1.13). В евтектиці спостерігається жовто-зелена смуга випромінювання при довжині хвилі близько 535 нм, ця смуга виникає внаслідок переходу від $5d - 4f$ в іоні Ce^{3+} при збудженні $\lambda_{\text{exc}}=460$ нм. Спектр збудження має два піки при 340 і 460 нм. В евтектиці пік збудження на 460 нм на 13 нм ширший, ніж у фосфорів $\text{YAG}:\text{Ce}$, що є перевагою для їх суміщення з синіми світлодіодними чіпами з різною довжиною хвилі.

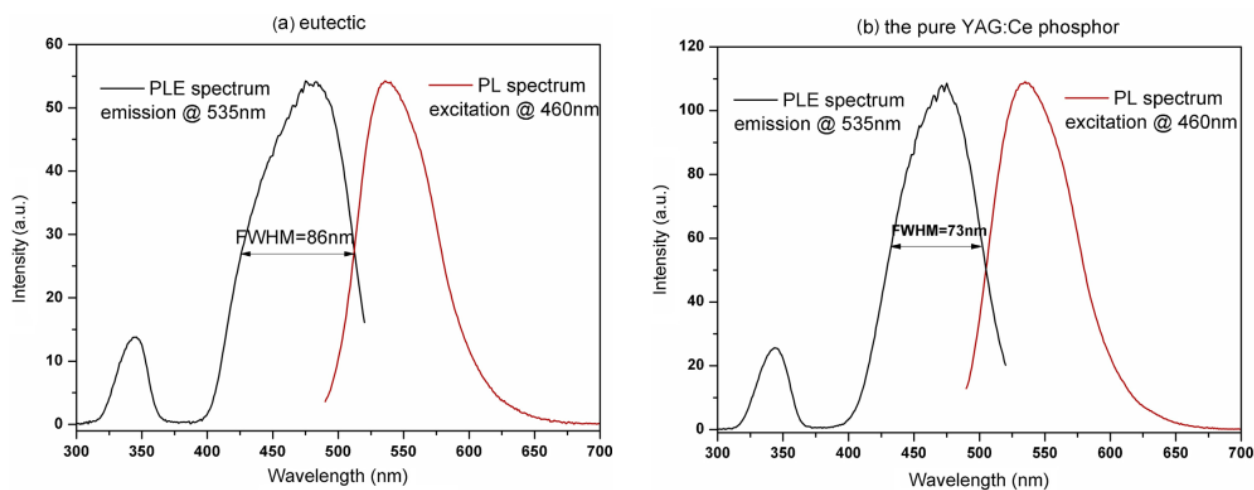


Рисунок 1.13 — Спекри емісії та збудження зразків а) евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ та б) монокристала $\text{YAG}:\text{Ce}$ [79]

Також в роботі було показано, що можна легко керувати CCT та колірними координатами завдяки зміні товщини евтектичного фосфора. Автори також порівняли фосфор $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ товщиною 0.4 мм з комерційним конвертером, в якому частинки $\text{YAG}:\text{Ce}$ знаходяться в наповнювачі (епоксидній смолі), використовуючи для зразків однакові умови. За результатами випробувань евтектичний конвертер мав LE 73 lm/W, CCT 5550 K, а комерційний фосфор LE 69 lm/W і CCT 5154 K. Вища світловіддача першого пояснюється насамперед

його відмінною структурою. Дві взаємопроникаючі прозорі фази в евтектиці призводять до меншого повного внутрішнього відбиття і меншої втрати на зворотне розсіювання світла ніж у системі із дисперсними частинками (YAG:Ce в наповнювачі).

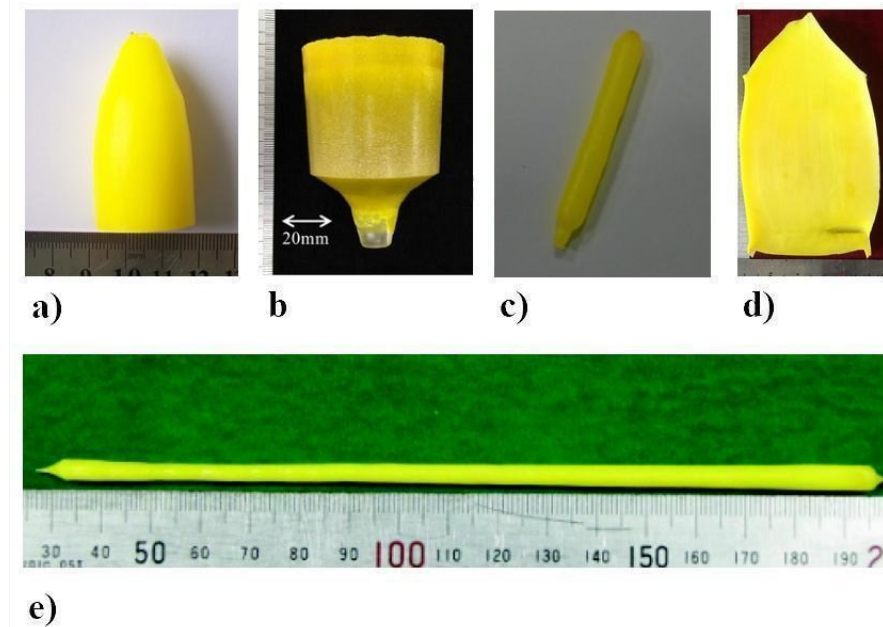


Рисунок 1.14 — Фото злитків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$, одержаних різними методами: а) метод Чохральського [79]; б) метод Бріджмена, с) метод OFZ [80], d) метод ГСК [73], е) метод μ -PD [82]

У 2015 р. методом Бріджмена Masafumi Yoshimura та ін. [83] одержали евтектичний композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$, використовуючи в якості затравки сапфір (рисунок 1.13, б). Світлова віддача отриманих з даного матеріалу конвертерів розміром $2\text{ мм} \times 1\text{ мм} \times 0,2\text{ мм}$ в поєднанні з синім світлодіодом ($\lambda = 450\text{ нм}$), який працював при напрузі 7,1 В і струмі 700 мА, становила $(61 \pm 1)\text{ лм/Вт}$.

У роботі [82], яка вийшла у 2016 р. Rayko Simura та ін. повідомляють про отримання $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ евтектичного композиту методом мікропулінга (μ -PD) (рис. 1.14, е). Вирощені зразки мають дрібнозернисту текстуру в мікронному масштабі. Також було досліджено спектри люмінесценції та виявлено, що для зразків з вмістом Се 0.1 ат. % люмінесценція майже не відрізняється від монокристалічних зразків YAG:Ce з тією ж концентрацією активатора, а для зразка з 0.5 Се ат. % спостерігається зсув у червону область на 10 нм порівняно

з монокристалом. Найбільшу інтенсивність має зразок з вмістом Ce 0.1 ат. %, а при 200 °C вона зменшується лише на ~ 8 %, як і для прозорої кераміки YAG:Ce [32]. У 2019 р. Qingsong Song та ін. [84] більш докладно дослідили світлотехнічні характеристики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ евтектичного композита, одержаного методом мікропулінга. Автори виявили, що серед зразків з різною концентрацією Ce та різною товщиною найкращі люмінесцентні властивості показав зразок $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ з концентрацією Ce 0,35 ат. % товщиною 0,5 мм. При високому номінальному струмі 350 мА пристрій WLED із синім світлодіодним чіпом потужністю 1 Вт продемонстрував світлову віддачу 83,0 лм/Вт, CCT 6173 K та CIE координатами (0,319, 0,334). У 2021 р. Нао Lu та ін. [85] продовжили дослідження світлотехнічних характеристик евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$, яку одержано методом μ -PD. Для поліпшення CRI авторами крім Ce^{3+} застосовано додаткове доповування іонами Pr^{3+} та Cr^{3+} . Результати досліджень показали, що в результаті енергоперенесення між іонами Ce^{3+} і Pr^{3+} в $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce,Pr}$ помітно підвищується випромінювання в області 610 нм і 694 нм, а в евтектиці $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce,Cr}$ відбувається сенсibiliзація випромінювання Ce^{3+} іонами Cr^{3+} , що знижує інтенсивність люмінесценції Ce^{3+} . Одночасно з цим WLED на базі фосфора, де поєднуються $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Cr}$ демонструє індекс передачі кольору, який становить 78,7. Це дослідження показує, що CRI евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ може бути покращено шляхом спільної люмінесценції з іншими іонами.

У 2017 році Qinglin Sai та Changtai Xia [80] отримали $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ евтектику використовуючи метод оптичної плаваючої зони (OFZ) (рисунк 1.14, с) та дослідили вплив концентрації Ce на люмінесцентні та фотометричні характеристики евтектики. Вони виявили, що найкращі характеристики демонструє зразок з вмістом Ce 1.6 мол. %, на якому було отримано світловіддачу 84.15 лм/Вт. Yang Liu та ін. [73] у 2017 р. одержали методом ГСК

Таблиця 1.3 — Характеристики WLED з евтектичним конвертером [81]

Параметри	WLED з добре полірованим евтектичним конвертером	WLED з грубо полірованим евтектичним конвертером	Комерційний WLED [79]
Квантова ефективність, %	72.41	59.28	~ 80
Вихідна потужність, Вт	~ 9	~ 9	-
Світловий потік, лм	891.1	784.0	-
Світлова ефективність, лм/Вт	103.3	90.9	~ 80
Індекс передачі кольору	59.8	65.4	62.5
Колірні координати (x, y)	(0.4290, 0.4919)	(0.4011, 0.4523)	(0.3997, 0.4503)
Колірна температура, К	3715	3996	4014

злитки евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ розміром 170 мм × 90 мм × 35 мм (рис. 1.14, d) з різним вмістом Се та дослідили їх структурні і світлотехнічні властивості. Найякісніші світлотехнічні характеристики були отримані на зразках товщиною 0.4 мм з вмістом домішки 0.25 ат. %. В поєднанні з синім світлодіодом потужністю 9 Вт було отримано джерело білого світла зі світловіддачею 112.8 лм/Вт, CRI 75, CCT 4997 К та колірними координатами (0.3464; 0.3510). У 2019 році цей же колектив авторів отримав злитки евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ майже у двічі більшого розміру (170 мм×160 мм×35 мм), що продемонструвало значний потенціал методу для масового виробництва люмінесцентного композиту [81].

На додаток до тих характеристик, які було досліджено в попередній статті, було отримано залежність світлотехнічних характеристик від якості полірування зразка та проведено порівняння з традиційним білим світлодіодом (таблиця 1.3).

Автори цих робіт у своїх висновках підтверджують, що завдяки своїм структурним, механічним та світлотехнічним характеристикам евтектичні композити спрямованої кристалізації $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, доповані іонами Ce^{3+} , є перспективним матеріалом для потужних джерел білого світла.

Висновки до розділу 1

Люмінесцентні матеріали є головними компонентами джерел світла на основі вискоефективних синіх світлодіодів та лазерних діодів. Попри широку різноманітність цих матеріалів, лише невелика кількість сполук знайшла практичне застосування [86].

Таким чином, можемо зробити наступні висновки:

1. Основна частина розробок конвертерів для LED/LD джерел білого світла сконцентровано на неорганічних люмінесцентних матеріалах.
2. На даний час визначено набір критеріїв, яким повинні відповідати матеріали конвертерів: а) висока теплопровідність матеріалу, б) висока квантова ефективність та термостабільність фотолюмінесценції із врахуванням її насиченості та в) висока якість та ефективність освітлення.
3. Цим критеріям відповідають (частково або повністю) такі матеріали: монокристали, кераміка, фосфор у склі, люмінесцентні плівки та оксидні евтектики. Кожен з цих матеріалів має свої переваги та недоліки: а) монокристали мають чудову термостійкість завдяки ідеальній структурі, але мають велику нерівномірність світлової плями та досить низьку ефективність випромінювання світла; б) люмінесцентна кераміка дозволяє досить легко змінювати мікроструктуру (наприклад, пори, вторинні фази та розміри зерен), завдяки чому пропонує велику свободу по контролю продуктивності, але при її використанні в потужних джерелах може відбуватися перегрів в локальних областях такої кераміки, що призводить

до зміни функціональних характеристик матеріалу кераміки або навіть до часткового руйнування; в) фосфор у склі має конкурентні переваги у простоті виготовлення, великій універсальності та невелику ціну, однак, їх застосування в потужному лазерному освітленні було обмеженим через низьку теплопровідність скла та низький вміст люмінофора.

4. Евтектики на основі оксиду алюмінію та гранатів рідкоземельних металів, зокрема, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, доповані іонами Ce^{3+} мають кращу теплопровідність, меншу температуру плавлення та високу швидкість кристалізації, ніж у монокристалів чистих гранатів, структуру, якою можна порівняно легко керувати, високі механічні та задовільні світлотехнічні характеристики. Завдяки цим характеристикам конвертери з на основі ЕК можуть використовуватися в джерелах білого світла, як на основі світлодіодів, так і потужних лазерних діодів.
5. Серед методів спрямованої кристалізації евтектик виділяється метод ГСК завдяки можливості одержання досить великих за розміром злитків [81] та керуванням вмісту і розподілу матричних компонент та домішок в злитку, що впливають на функціональні характеристики.

Попри досить значний прогрес в розробці люмінесцентних матеріалів, багато проблем розробки евтектичних фосфорів все ще повністю не вирішені. Серед цих проблем можна виділити наступні: перед усім, не достатньо досліджено вплив мікроструктури, домішки церію, умов відпалу на механічні, оптичні, люмінесцентні властивості евтектик та функціональні параметри фотоконвертерів на їх основі, в наслідок чого, фотоконвертери мають відносно посередню ефективність випромінювання світла та низьку якість кольоропередачі. Виходячи з цього, бачимо що, для отримання необхідних світлотехнічних властивостей є низка невирішених задач, які потребують додаткових досліджень і оптимізації умов одержання евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ та фотоконвертерів.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ ЕВТЕКТИКИ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

2.1 Синтез вихідної шихти для отримання евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Для вибору вихідного складу шихти було проведено аналіз рівноважної фазової діаграми бінарної системи $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [93]. В системі існує три проміжні сполуки, а саме, $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), YAlO_3 (YAP), і $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM). Також на фазовій діаграмі присутні три евтектичні ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, YAG/YAP , and $\text{YAM}/\text{Y}_2\text{O}_3$) точки. За певних умов розплав може кристалізуватись метастабільними шляхом з утворенням евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAlO}_3$ [94], (рис. 2.1.). Згідно фазової діаграми для отримання евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ евтектичний склад двох оксидів відповідає 81,5 мол. % Al_2O_3 та 18,5 мол. % Y_2O_3 [93]. Тому брали порошки оксидів високої чистоти Al_2O_3 (99,999 %) та Y_2O_3 (99,99 %) у вище вказаному співвідношенні. Додаток CeO_2 мала співвідношення Ce/Y від 0,25 ат. % до 4,0 ат. % та гомогенно змішувались.

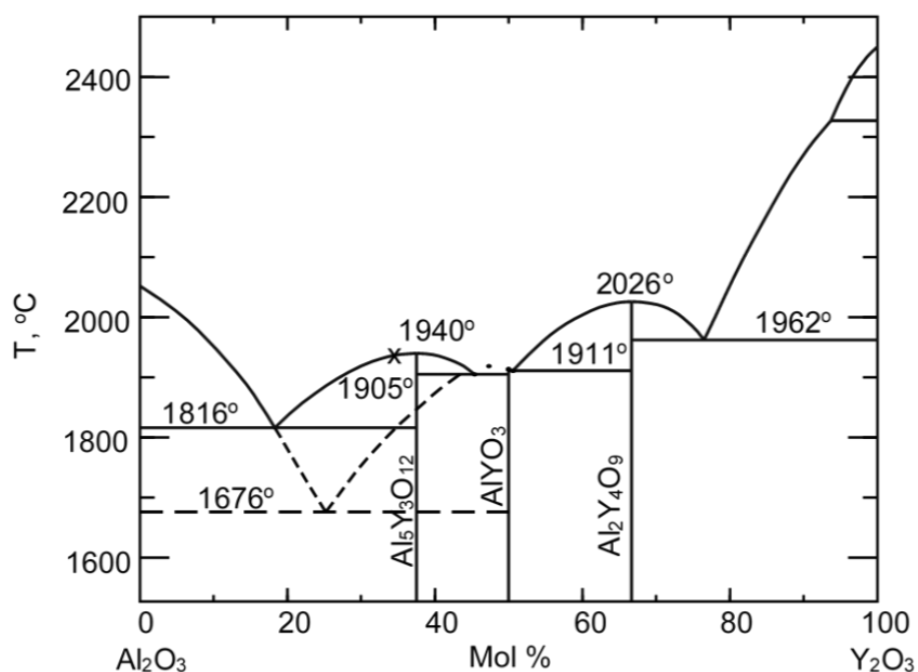


Рисунок 2.1 – Фазова діаграма системи $\text{Y}_2\text{O}_3\text{ – Al}_2\text{O}_3$ [93]

Перед змішуванням для видалення сорбованої вологи та розкладу карбонатів оксиди ітрію та алюмінію відпалювали на повітрі при температурі

1200С у муфельній печі. Змішування проводили за допомогою мішалки барабанного типу. Далі суміш піддавали одновісному пресуванню при тиску 40 МПа для отримання таблеток діаметром близько 30 мм і товщиною 10 мм, а потім спікали при температурі 1300 °С протягом 12 годин на повітрі.

2.2 Матеріали та устаткування для одержання композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ методом ГСК

Основні вимоги до вихідних матеріалів та матеріалів теплового вузла, а також устаткування при одержанні евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$:

а) можливість використання захисного відновного середовища на основі аргону при тиску близько 0,12 МПа;

б) матеріал тиглю і газова атмосфера не повинна суттєво взаємодіяти з вихідною сировиною;

в) потужність нагрівача та тепла зона печі повинна забезпечити нагрів до температури, що вище температури плавлення евтектики T_E на 100-150 °С. Температура плавлення матеріалу тигля повинна бути значно вищою (мінімум на 200 °С) від температури нагрівання розплаву евтектики.

При застосуванні методу ГСК для одержання евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ необхідно було забезпечити:

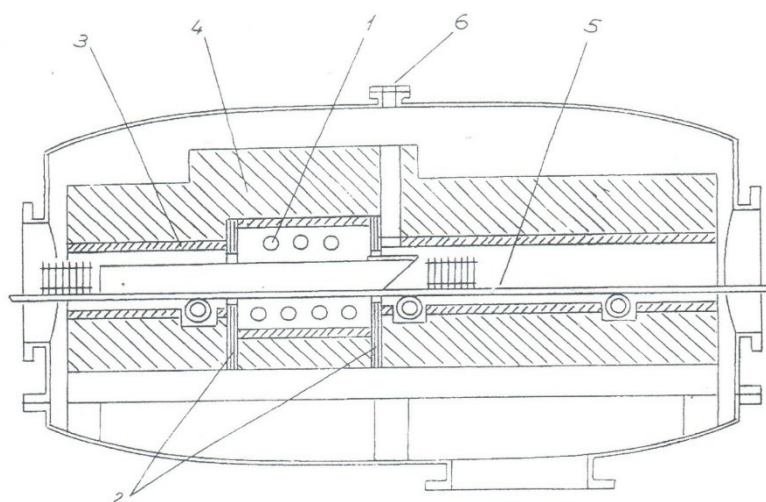
- градієнт температури в зоні кристалізації не нижче 40 °С/см;
- лінійний розподіл температури в зоні після ростового відпалу;
- витягування тигля з розплавленою сировиною в діапазоні швидкостей кристалізації від 1 мм/год до 50 мм/год;
- рівномірний режим охолодження в діапазоні від 20 °С/год до 50 °С/год.

Для одержання ЕК було застосовано ростову установку “Горизонт-3М” для вирощування монокристалів сапфіру та гранату методом ГСК (рис. 2.2, а). Виготовлено тепловий вузол необхідної конструкції з графітових теплоізолюючих екранів та відбиваючих молібденових і вольфрамових екранів (рис. 2.2, б), що забезпечує необхідні температурні умови. Матеріал тигля (молібден) та середовище процесу кристалізації (аргон) було обрано виходячи з

хімічної стійкості до компонент вихідної сировини при максимальній температурі розплаву.



a)



b)

Рисунок 2.2 —а) Фото установки “Горизонт-3М”; б) схематичне зображення конструкції камери ростової установки для методу ГСК з тепловим вузлом. Основні вузли теплового вузла: 1 - нагрівач, 2 - відбиваючі екрани, 3 - графітові екрани, 4 – термоізолюючі екрани, 5 – механізм протяжки з тиглем, 6 - оглядове віконце

Було проведено вимірювання розподілу температури вздовж всієї теплової зони за допомогою термопар (W/Re-5% - W/Re-20 %), розташованих на механізмі

протяжки з встановленими тиглем та екранами. На рис. 2.3 показано розподіл температури в гарячій зоні і зоні відпалу.

Межа розподілу “розплав-тверде тіло” на рисунку знаходиться при $L=0$. Зона відпалу – в області від 10 мм до 100 мм. Вимірювання проводили при включеному протяжному механізмі через кожні 10 мм, починаючи з зони розплаву і до кінця зони відпалу. Температура вимірювань була максимально наближена до робочої. Показано, що досягнуто заявлених теплових умов для одержання евтектичного композиту.

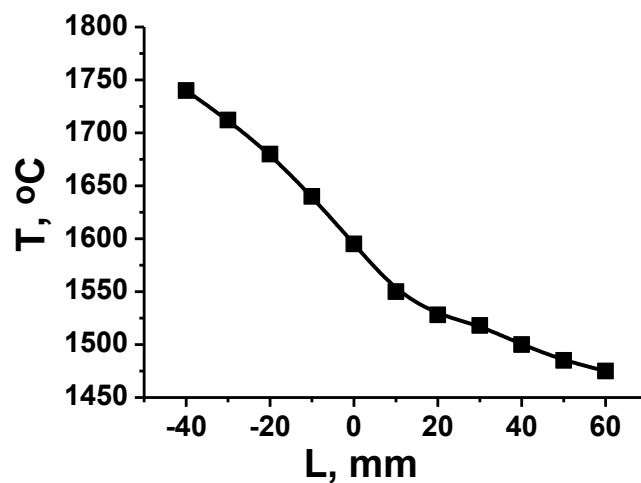


Рисунок 2.3 — Графік розподілу температури в зоні розплаву і відпалу евтектичного композиту (межа розподілу “розплав-тверде тіло” при $L=0$)

В результаті було досягнуто наступних теплових умов:

- градієнт температури в зоні кристалізації становив від 45 °C/см до 50 °C/см;
- максимальна температура в гарячій зоні розплаву вища за T_E – від 50 °C до 150 °C;
- розподіл температури в зоні післяростового відпалу від 10 °C/см до 20 °C/см;
- плавне переміщення тигля в діапазоні від 1 мм/год до 50 мм/год;
- забезпечено проведення процесу в захисному газовому відновному середовищі на основі аргону+(CO, H₂) при тиску близько 0,12 МПа;
- охолодження температури зі швидкістю 50 °C/год.

Устаткування дозволяє проводити візуальне спостереження за зоною кристалізації та контролювати температурні умови за допомогою пірометра спектрального відношення Marathon MR1S фірми Raytek на протязі майже всього процесу. Швидкість кристалізації корегувалась відповідно до швидкості витягування візуально та рухом межі розподілу “рідина-тверде тіло” у оглядове віконце (рис. 2.2 ,6).

2.2 Умови одержання евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ методом ГСК

Спресовані таблетки та подрібнені їх частини розташовували в молібденових тиглях, як показано на рисунку 2.4, і загрузжали в камеру установки.

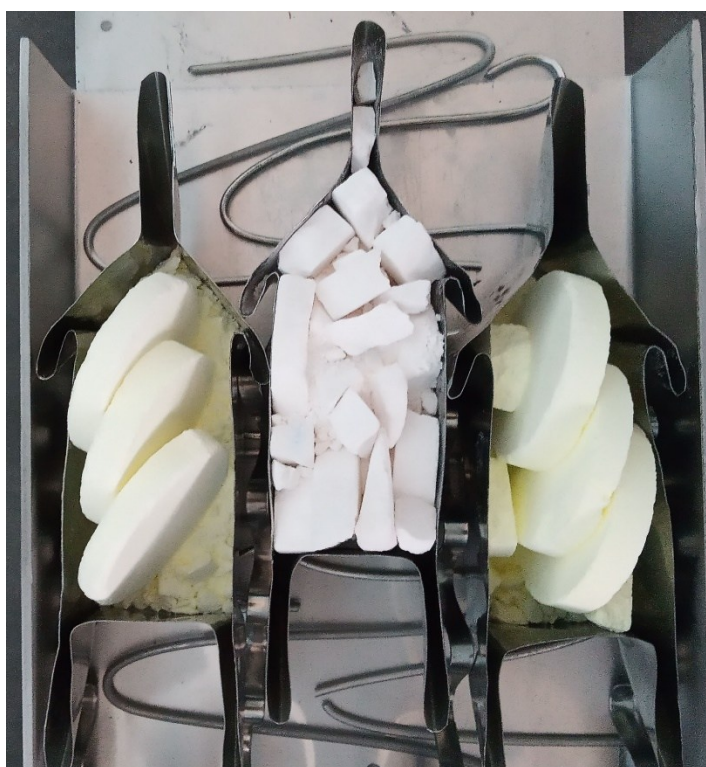


Рисунок 2.4 — Загальний вигляд тиглів з підготовленими таблетками вихідної сировини для одержання евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Камеру з розташованими на механізмі протяжки тиглями відкачували до тиску 10-20 Па та напускали аргон високої чистоти (99,99 %) до тиску $\approx 10^5$ Па

для створення захисної атмосфери в якій під час нагрівання внаслідок взаємодії з графітовими елементами теплового вузла формувалася відновна атмосфера на основі аргону з домішками CO та H₂ (1–2 об.%). Надлишковий тиск (на 0,02 МПа більше від атмосферного) підтримувався в процесі росту, щоб повітря не потрапляло в

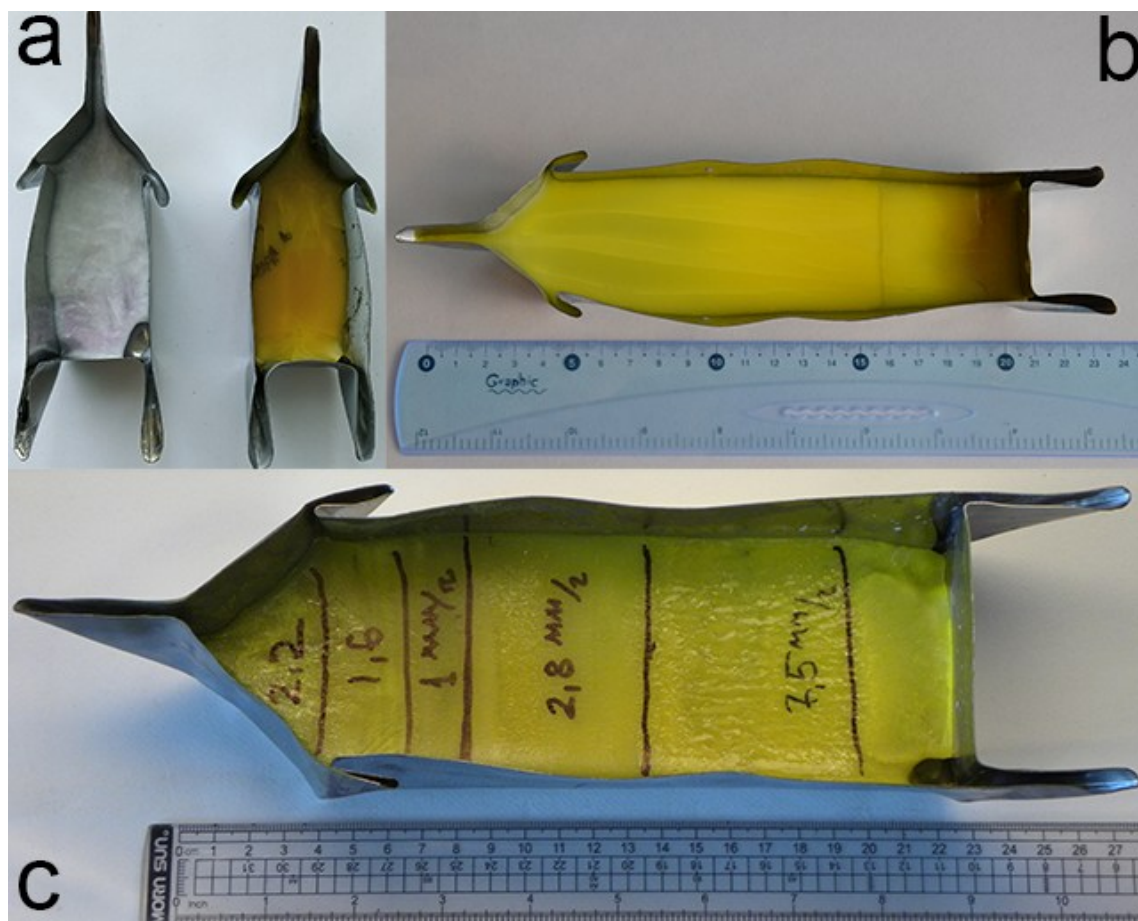


Рисунок 2.4 — Загальний вигляд одержаних методом ГСК злитків евтектики Al₂O₃/YAG та Al₂O₃/YAG:Ce різних розмірів

камеру. Після отримання розплаву та затравлювання тиглі протягувалися через градієнтну зону. Охолодження евтектики до кімнатної температури виконувалось з невеликою швидкістю (~50 °С/год) для зменшення термопружних напружень та розтріскування.

Розміри отриманих злитків становили 60 x 30 x 15 мм³, 180 x 40 x 30 мм³ та 230 x 70 x 20 мм³, як показано на рисунку 2.5 (а, b та c відпоaidно). Зразки

для вимірювань вирізали із центральної частини злитку, де умови кристалізації були стабільними.

Режими одержання евтектичних композитів представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 — Режими одержання евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Швидкість. витягування, мм/год	Гradient тем-ри на інтерфейсі, °C/см;	Розподіл тем-ри в зоні відпалу, °C/см;	Перегрів розплаву вище тем-ри твердіння, °C	Швидкість. охолодження, °C/год
1-50	40-45	10-20	50-90	40-50

2.3 Виготовлення та підготовка зразків

Дослідження фазового складу отриманих злитків проводили, вирізаючи окремі участки злитку, які потім перетирали в сапфіровій ступці в порошок (рис. 2,5, б). Отриманий дрібнодисперсний порошок запресовували в спеціальну форму, яку встановлювали в рентгенівську установку для рентгенфазового аналізу.

Для досліджень мікроструктури отриманих злитків вирізали зразки різних типорозміром 7-40 мм х 7-10 мм х 7-10 мм, які піддавали шліфовці алмазним диском 1A1 250×15×5×76 AC 20 125/100 M2-01 100% (ГОСТ 16167-80), потім поліровці алмазними порошками АСМ (ГОСТ 9206-80Е) з різною зернистістю від 40/28 мкм до 5/3 мкм або 3/2 мкм до шорсткості поверхні в діапазоні 10,5-12,25 нм для зразків ЕК без допantu та 11,24-14,48 нм для зразків ЕК, що доповані Се. Перед вимірюванням зразки протирали м'якою тканиною, змоченою спиртом. Шліфування вирізаних частин злитку проводили на станку шліфувальному 3-х шпіндельному ЗШП-350, а поліровку – на станку полірувально-доводочному 4ПД-200. Визначення шорсткості поверхні та вивчення її морфології робили методом скануючої атомно-силової мікроскопії. Дослідження проводили за допомогою атомно-силового мікроскопа Solver P47H-PRO.

Для досліджень механічних характеристик виготовляли зразки розміром 7 мм х 7 мм товщиною від 1 мм до 7 мм з фінішною поліровкою поверхні алмазним порошком АСМ (ГОСТ 9206-80Е) зернистістю 5/3 мкм (рис. 2,5, b).

Для досліджень оптичних та світлотехнічних характеристик вирізали зразки розміром 7 мм х 7 мм товщиною від 0,05 мм до 1 мм. Шліфування та полірування зразків проводили в залежності від вимог до параметрів шорсткості поверхні (рис. 2,5, c).

Відпал зразків здійснювали за допомогою установки СНОЛ або вакуумної установки СЗВН.

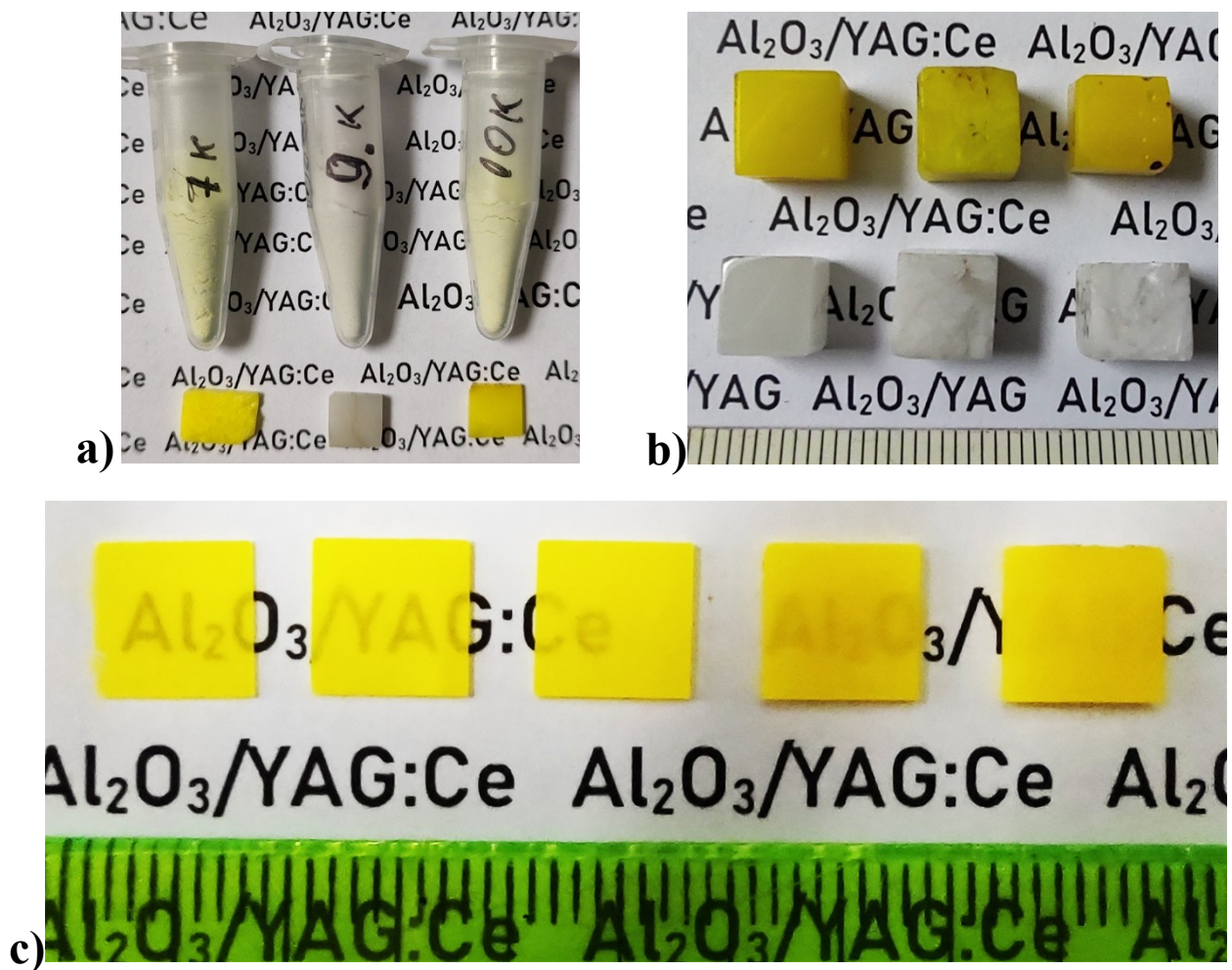


Рисунок 2.5 — Фото зразків для досліджень

2.4 Методи досліджень

2.4.1 Методи дослідження фазового та елементного складу

Дослідження фазового складу виконували на дифрактометрі «ДРОН-3» у мідному випромінюванні в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ за методом порошків у геометрії Брегга-Брентано. Аналіз отриманих дифрактограм проводився методом Рітвельда за допомогою програмного забезпечення FullProf [150].

Елементний склад зразків ЕК досліджували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) на енергодисперсійним спектрометрі X-Max 50 (OXFORD Instruments Analytical).

Концентрацію домішки Се в зразках визначали за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуорисцентного аналізу (РФА) на спектрометрі Elvax-Light (Elvatech).

2.4.2 Методи дослідження фізико-механічних властивостей

Вимірювання механічних властивостей (мікротвердості та тріщиностійкості) проводили за допомогою приладу ПМТ-4. При випробуваннях на мікротвердість пірамідальний алмазний індентор заглиблювався в досліджуваний матеріал під певним навантаженням. Число мікротвердості визначається як співвідношення навантаження (Р) на площу поверхні отриманого пірамідального відбитка (S):

$$H_v = \frac{P}{d^2} \quad (2.1)$$

де d – середнє арифметичне двох діагоналей. Випробування проводились при навантаженні на індентор 1.5 Н.

Методом мікроіндентування можна отримати інформацію не лише про пластичні властивості матеріалу, які характеризуються таким параметром як мікротвердість, що вираховується за результатами виміру діагоналей отриманого відбитку, але і про його опір процесам руйнування – по довжині

радіальних тріщин, що утворюються у відбитку. Коефіцієнт тріщиностійкості (критичний коефіцієнт інтенсивності напруги або в'язкість руйнування) визначали по формулі [113]:

$$K_{1c} = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{H_v}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{P}{C^{3/2}}\right) \quad (2.2)$$

де E – модуль Юнга; H_v – мікротвердість по методу Віккерса; P – навантаження; C – довжина тріщини.

2.4.3 Методи дослідження мікроструктури евтектики

Мікроструктуру досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-6390LV та оптичного мікроскопа Zeiss Primotech (в режимі відбитого світла).

Для отримання даних про розмір мікроструктури евтектик застосовувався модифікований метод хорд [97] (див Додаток Б).

Для аналізу SEM-зображень та зображень з оптичного мікроскопа мікроструктури евтектичних композитів модифікованим методом хорд було створено та використано спеціальну комп'ютерну програму (див Додаток В).

Обробка знімків включала в себе попередню обробку (видалення шуму та коригування градієнтів яскравості), сканування зображення паралельними січними лініями під заданим кутом і з відстанню між ними від 1 до 4 мікрометрів в масштабі досліджуваної структури. Після цього проводилося обчислення сумарної довжини хорд, отриманих за допомогою всіх січних ліній та статистичний аналіз масиву довжин хорд з якого і визначався розмір мікроструктури. Для більш точного розрахунку розмірів мікроструктури для одного зразка проводилось сканування від 5 до 9 SEM-зображень або зображень з оптичного мікроскопа мікроструктури отриманих з різних місць зразка.

2.4.4 Методи дослідження оптичних, люмінесцентних та характеристик естетички та світлотехнічних параметрів фотоконвертерів

Спектри пропускання зразків товщиною 0,05 – 1 мм записувались на оптичному абсорбційному спектрофотометрі OPTIZEN 3220 UV в діапазоні 200 -1100 нм.

Спектри емісії і збудження люмінесценції були записані при кімнатній температурі з використанням спектрофлюориметричної системи Edinburgh FLS 980 (Livingston, UK) з 450 Вт ксеноновою лампою в якості джерела збудження (Edinburgh Photonics) і детектором фотопомножувачем R928P photomultiplier (Oxford Instruments).

Вимірювання світлотехнічних характеристик: внутрішнього квантового виходу (QY), корельованої колірної температури, хроматичних координат, індексу кольоропередачі вимірювались за допомогою зовнішньої інтегруючої сфери Horiba Quanta-phi. Принцип роботи інтегруючої сфери полягає в тому, що світло, яке потрапляє на сферу через вхідний отвір від джерела збудження (в данному випадку ксенонової лампи 450 Вт), зазнає багаторазового відбиття і рівномірно розподіляється у внутрішньому об'ємі сфери. Внутрішня поверхня інтегруючої сфери виконана з матеріалу, що забезпечує високі характеристики відбиття (> 96%) в широкому діапазоні довжин хвиль (180-1200 нм) [151]. Після того, як випромінювання зібрано сферою, воно аналізується за допомогою спектрофлуорометра Horiba/Jobin-Yvon Fluorolog-3. Опромінення зразка проводилось на довжині хвилі $\lambda = 455$ нм. Оптичне детектування проводили за допомогою охолоджуваного детектора ФЕУ Hamamatsu R2658P 250–1000 нм. Виміряні спектри PLE були скориговані на спектр випромінювання ксенонової лампи. Спектри PL були скориговані на спектральний відгук використаної системи спектрометра, який був відкалібрований за допомогою кварцової галогенної лампи Bentham CL2–10W як стандарту освітлення. Спектри, виміряні за допомогою інтегруючої сфери та оптичних волокон, були відкалібровані за

допомогою рефлектора від Horiba. Зразок розташовувався на краю інтегруючої сфери, позаду зразка розміщувався спектралон у вигляді еталонного відбивача.

Значення QY оцінювалося як відношення кількості випущених фотонів до кількості поглинутих фотонів. Кількість поглинутих фотонів оцінювали як різницю між фотонами, відбитими від еталонного рефлектора (спектралону) і досліджуваного зразка.

Хроматичні координати є ключовими поняттями у колориметрії і вивченні кольору, вони пов'язані з колірним простором CIE XYZ. У системі CIE XYZ координати кольору X, Y, Z ґрунтуються на спектральному розподілі потужності світла та визначаються для об'єктів, які не є джерелами випромінювання за формулами:

$$\begin{aligned} X &= \int \Phi_e(\lambda) \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= \int \Phi_e(\lambda) \rho(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= \int \Phi_e(\lambda) \rho(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (2.3),$$

де $\Phi_e(\lambda)$ - спектральна густина потоку випромінювання, $\rho(\lambda)$ - спектральний коефіцієнт відбиття [або пропускання $\tau(\lambda)$ для об'єктів, що просвічують], λ - довжина хвилі, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ - стандартизовані функції додавання кольорів (питомі координати) (рис. 2.6, а). У цій системі функція $\bar{y}(\lambda)$ збігається з функцією відносної спектральної світлової ефективності монохроматичного випромінювання для денного зору, а координата Y відповідає яскравості кольору. Діапазон інтегрування $\lambda \in [380, 780]$

Незважаючи на те, що значення XYZ створюють тривимірний колірний простір, який охоплює всі сприйняття кольору, для більшості цілей достатньо двовимірного представлення (рис. 2.6, б). Діаграма кольоровості CIE 1931(x, y) (рис. 2.6, с) є одним з таких представлень, де координати x та y отримані через проекцію значень X, Y та Z [152, 153]:

$$x = X/(X + Y + Z) \text{ та } y = Y/(X + Y + Z) \quad (2.4).$$

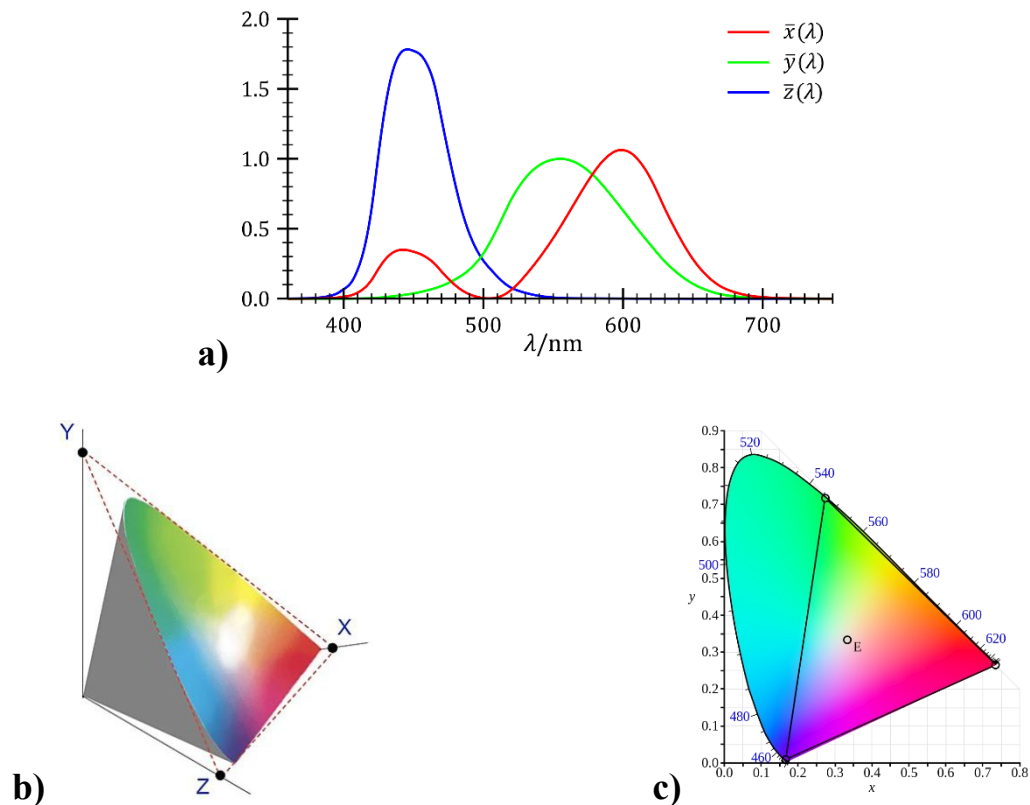


Рисунок 2.6 — а) - Функції узгодження кольорів XYZ відповідно до стандарту CIE1931 б) - проекція колірного простору XYZ на кольорну діаграму ху, с) – кольорна діаграма CIE 1931 (х,у) [152, 153]

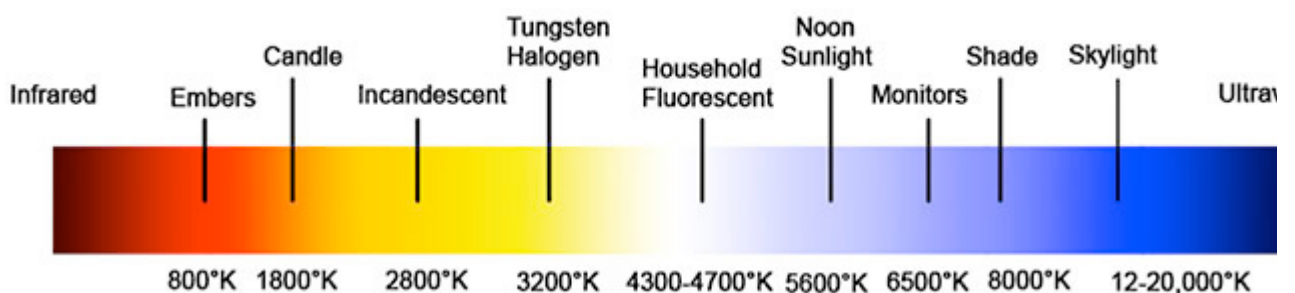


Рисунок 2.7 — Шкала колірної температури [155]

Ще одним важливим параметром є корельована колірна температура (ССТ) рисунок 2.7, що є одним з показників якості білого світла. Визначається

порівнянням кольору джерела світла, з кольором світла від еталонного джерела (випромінювач Планка або чорне тіло) при нагріванні до певної температури. Вимірюється в градусах Кельвіна (K) [154].

Індекс передачі кольору (CRI, R_a) - це показник, який вимірює, наскільки добре джерело світла відтворює кольори об'єкта порівняно з природним або еталонним джерелом світла. CRI розраховується за шкалою від 0 до 100, де вищий показник означає кращу передачу кольору. Для розрахунку CRI порівнюється колірний зовнішній вигляд восьми стандартизованих тестових кольорів (від R1 до R8), освітлених джерелом світла, що тестується порівнюється з тими ж кольорами, освітленими еталонним джерелом світла з тією ж CCT. З математичної точки зору R_a визначається наступним чином:

$$R_a = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 R_i \quad (2.5).$$

Також проводилась оцінка світлотехнічних характеристик на стенді Інституту монокристалів НАН України (рис. 2.8). Стенд складався з джерела



Рисунок 2.8 — Фото світлотехнічного стенду Інституту монокристалів НАН України

синього випромінювання - волоконно-оптичної лазерної системи FC-455-10W (CNI), яке освітлювало зразок за однією із схем: на просвіт або на відбиття,

зовнішньої інтегруючої сфери GL OPTI SPHERE 500 та спектрорадіометр GL-SPECTIS-4.0 (GL OPTIC). Також світлотехнічні характеристики частини зразків визначали за схемою падаючого променя на пропускання на світлотехнічному стенді HAAS-2000 (EVERFINE). Світловий потік джерела LED відповідав потужності 2.35 мВт з максимумом довжини хвилі випромінювання $\lambda=460$ нм і FWHM=30 нм.

Вимірювання мікрофотолюмінесценції, що генерувалась збудженням іона Ce^{3+} на довжині хвилі $\lambda=488$ нм проводилось в режимі на відбиття. Фотолюмінесценція збуджувалась і збиралась через один і той же об'єктив оптичного мікроскопа (100x) в геометрії зворотно розсіяного світла. Зразок розташовувався на двокоординатному столику з розподільчою здатністю переміщення 0,3 мкм. Емісія збиралась в геометрії зворотно розсіяного світла і потім вимірювалась CCD камерою, що була під'єднана до Horiba spectrometer. Для відсікання випромінювання від джерела збудження застосовувався фільтр з порогом обрізання $\lambda=594$ нм. Діаметр плями збудження не перевищував 1 мкм.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА МОРФОЛОГІЇ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

3.1 Фазовий склад та дефектна структура евтектичних композитів

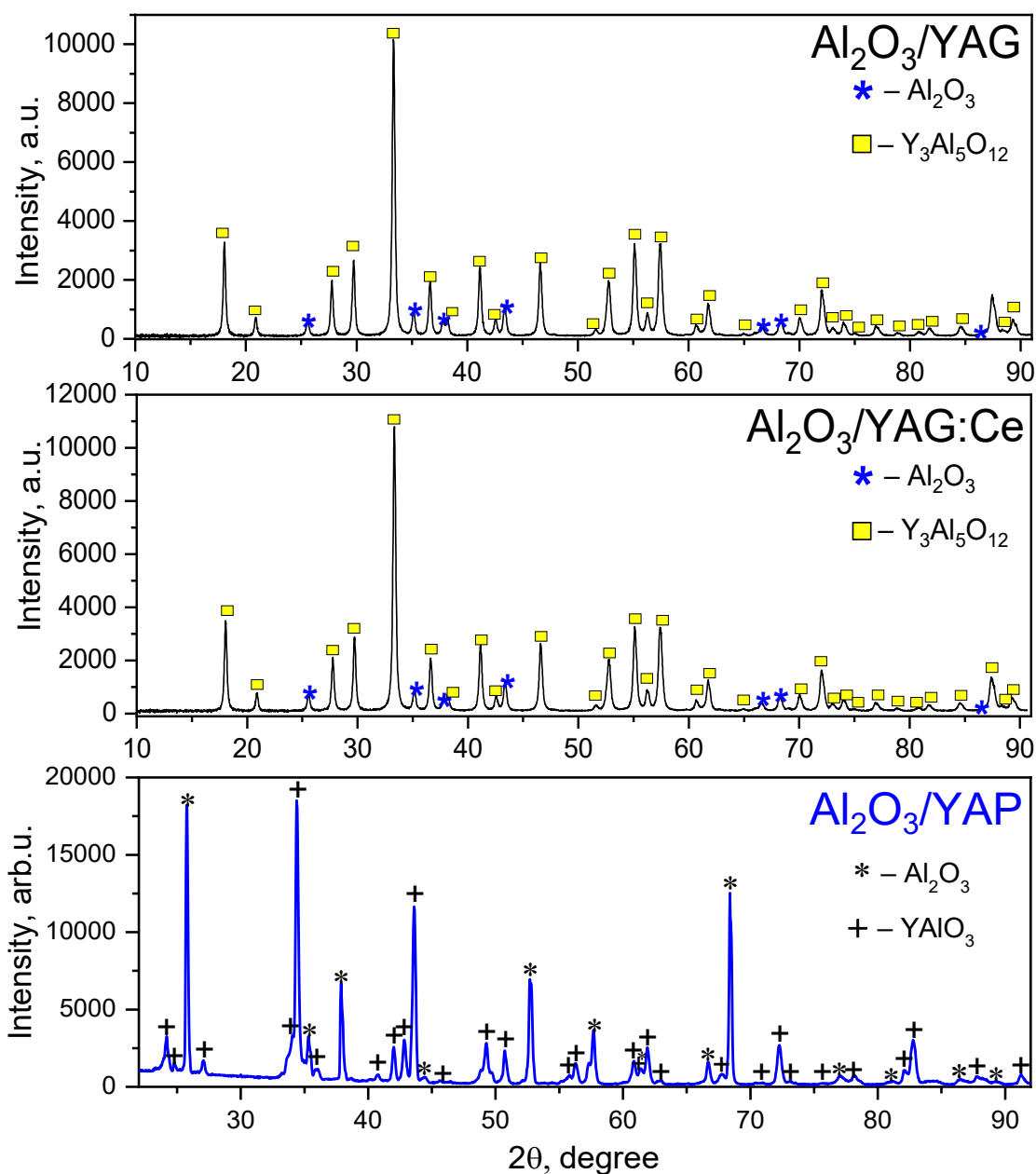


Рисунок 3.1 — Приклад дифрактограм зразків з отриманих зливків з перегрівом розплаву нижче та вище 100°C від T_E .

Під час проведення дослідження було отримано злитки з шихти, стехіометричний склад якої відповідає евтектиці $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, що

кристалізувались при різній швидкості витягування (1-50 мм.год), вмісті церію (0,25 – 4 % ат.) та температурі перегріву розплаву (50 – 170 °С вище T_E). Фазовий склад злитків перевіряли за допомогою рентгенівського фазового аналізу. На рисунку 3.1 представлено дифрактограми одержаних зразків, де можемо спостерігати наявність переважно двох фаз Al_2O_3 та $Y_3Al_5O_{12}$ або Al_2O_3 та $YAlO_3$. Швидкість витягування в розглянутому діапазоні не впливає на фазоутворення. Для виключення впливу домішки на параметри мікроструктури також одержували евтектику Al_2O_3/YAG без додавання Се, процес кристалізації проводили при фіксованому градієнті температури ($G=45$ °С/мм) вздовж напрямку витягування. Швидкість росту областей злитка, з яких були вирізані зразки для дослідження, приблизно відповідала швидкості витягування тигля. Вибір градієнта температури був обумовлений наступним: при низькому градієнті температури значно уповільнюються процеси дифузії атомів у розплаві біля границі розподілу фаз [95] через велику в'язкість розплаву, а перевищення даного значення може призвести до занадто високого перегріву розплаву (> 100 °С) в середині гарячої зони, що залежить від особливостей конструкції теплової зони. Діапазон швидкостей витягування було вибрано, виходячи з імовірних параметрів мікроструктури, які можуть бути отримані і які необхідні при використанні матеріалу в якості фотоконвертерів. При нижчих швидкостях витягування (< 5 мм/год) крім збільшення різниці в розмірах доменів також суттєво збільшується розмір мікроструктури, що небажано. При 50 мм/год і більше в окремих областях одержаного злитку уже спостерігалось зародження комірчастої структури (рисунк 3.2), яка виникає при перевищенні критичної величини переохолодження згідно критерію концентраційного переохолодження до нестійкості площинної евтектичної межі [96]. Виходячи з даного критерію, критичне значення G/V , від якого залежить перехід до комірчастого росту, залежить переважно від концентрації сторонніх домішок у вихідній сировині. Тому в залежності від чистоти вихідної сировини цей параметр може змінюватись. В даному випадку критичне значення знаходилось в межах $10 \frac{^{\circ}C \cdot год}{мм^2}$.

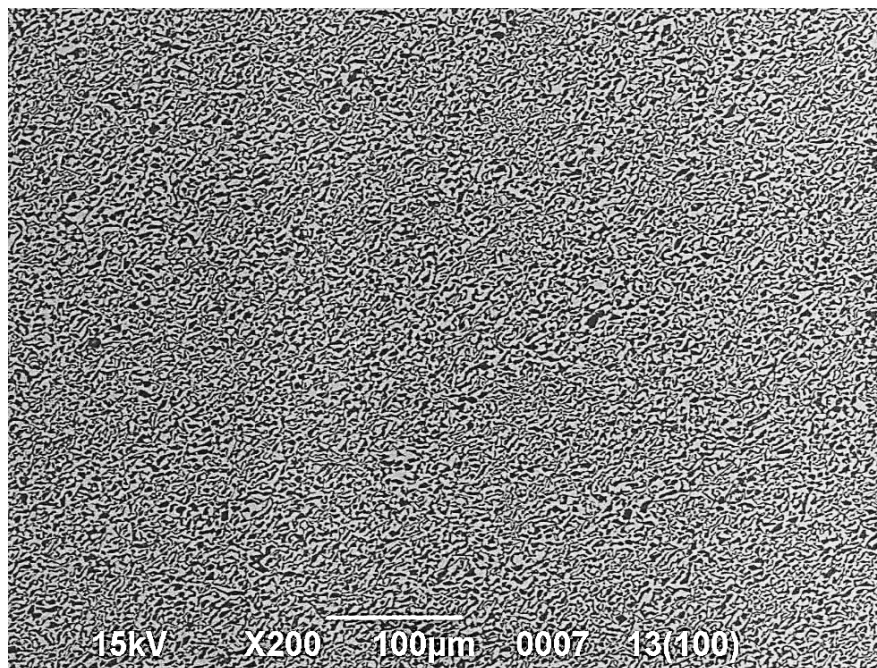


Рисунок 3.2 — SEM зображення мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, одержаної при швидкості витягування 50 мм/год

Як показали електронно-мікроскопічні дослідження, у всьому розглянутому діапазоні швидкостей витягування з перегрівом розплаву $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ було одержано структуру, яка в літературі набула назву “китайське письмо” [98] з нерегулярним розподілом доменів окремих фаз на мікроскопічному рівні, але з однорідністю структури на макрорівні [64] (рисунок 3.2), це разом з даними рентгено-фазового аналізу дозволяє стверджувати, що були отримані евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. На SEM зображеннях фаза YAG виглядає світлішою, що обумовлено більш високим коефіцієнтом зворотного розсіювання електронів. В зразках, одержаних при різних швидкостях витягування, спостерігалось утворення мікро- та макродефекти (пори і тріщини), що розташовані по всьому злитку. Наявність пор пов’язано з усадкою матеріалу при затвердінні та утворенням парогазових пухирців в розплаві. Тріщини утворюються через залишкові механічні напруження, що виникають при охолодженні, в наслідок нерівномірного відводу тепла з різних частин злитку. Підвищена кількість макродефектів розташована в області розрощування та на периферії (рисунок 3.3).

Причиною локалізації макродефектів на початку, по краю та в кінці злитку є нестабільність умов кристалізації (швидкості та градієнту температури), різниця коефіцієнтів термічного розширення матеріалу тигля та евтектичного композиту .

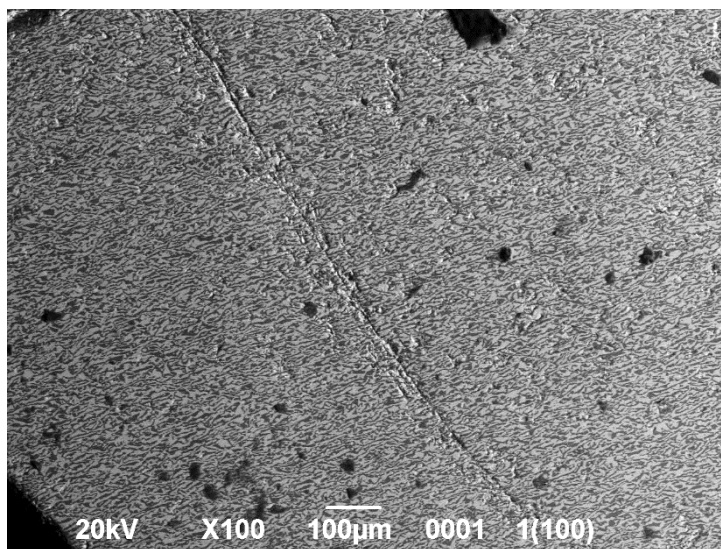
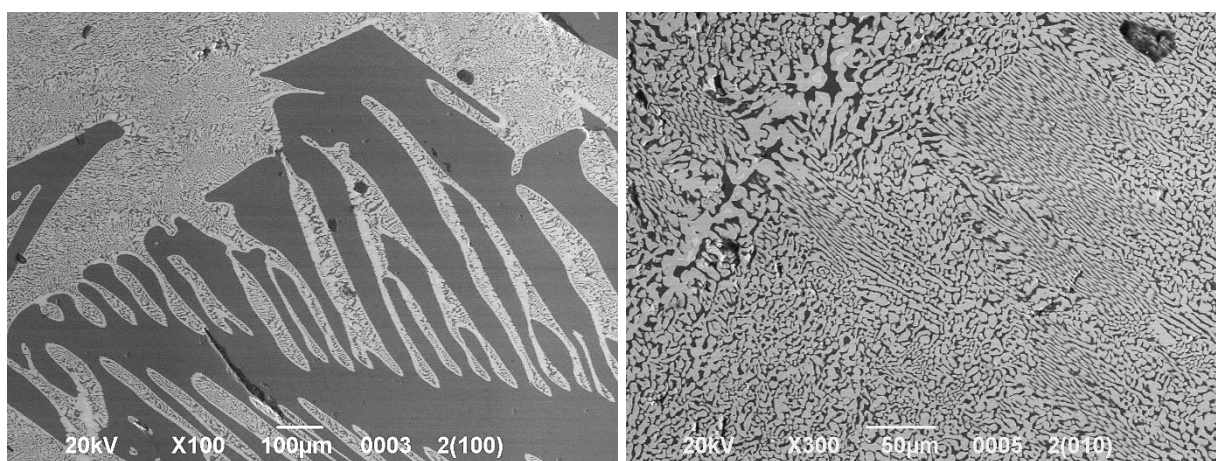


Рисунок 3.3 — SEM зображення мікроструктури зразка евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, який вирізаний з краю злитка та має підвищену кількість пор і тріщин (швидкість витягування 30 мм/год)



a)

b)

Рисунок 3.4 — SEM зображення мікроструктури евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, одержаного при перегріві розплаву $115\text{ }^\circ\text{C}$ вище температури кристалізації евтектики (швидкість росту 15 мм/год): а – ріст дендритів (фаза Al_2O_3); , b – утворення мікроструктури волоконного типу

В зразках з перегрівом розплаву вище 100 °C є області з дендритним ростом та підвищеною концентрацією тріщин (рисунок 3.4, а), а також спостерігалось зародження нерівномірної структури волоконного типу (рисунок 3.4, б).

Виникнення дендритів та інших неоднорідностей структури може бути пов'язано з випадінням фази перовскиту $YAlO_3$ згідно фазової діаграми [88] (рис 2.1).

3.2 Залежність параметрів мікроструктури евтектики Al_2O_3/YAG від швидкості витягування

Для характеристики мікроструктури нерегулярної евтектики використовують величину λ_{eut} , яку різні автори називають - фазовий інтервал [71], проміжок [74], міжфазна довжина [92], середній евтектичний інтервал [81]. На наш погляд, більш коректною назвою є характерна евтектична відстань (λ_{eut}).

Як відомо з літератури [68], значення характерної евтектичної відстані залежить від швидкості кристалізації: чим більша швидкість, тим менше значення. Також вказується, що мікроструктура типу “китайське письмо” має нерегулярний характер, а система Al_2O_3/YAG характеризується гранним ростом обох фаз, що відрізняє її від інших нерегулярних структур. Тому відома модель Джексона-Ханта, яка була запропонована для регулярних евтектик і описує залежність λ_{eut} від швидкості кристалізації згідно формули $\lambda_{eut}^2 \times V = const$ (V – швидкість кристалізації) [91], для нерегулярних структур може відхилятися в сторону збільшення λ_{eut} . Основними причинами даного ефекту являється утворення бокових відгалужень доменів обох фаз при кристалізації та ріст кристалітів обох фаз вздовж певних граней, періоди гратки яких близькі між собою. Повідомлялось ще про одну особливість: величина характерної евтектичної відстані відрізнялась в евтектиках, одержаних різними методами [99]. З огляду на такі розбіжності в результатах багатьох авторів було проведено експерименти по одержанню евтектики Al_2O_3/YAG з різною швидкістю витягування. Досліджували фазовий склад евтектики, мікроструктуру і параметр λ_{eut} , який впливає на механічні і світлотехнічні характеристики матеріалу.

Встановлення λ_{eut} для мікроструктури типу “китайське письмо” не є елементарною процедурою, оскільки використання стандартних методів визначення λ_{eut} в евтектичних композитах з регулярною мікроструктурою може призвести до великих похибок при вимірюванні λ_{eut} у випадку мікроструктур з нерегулярністю [95]. Тому для оцінки λ_{eut} та отримання іншої інформації про мікроструктуру евтектичних композитів Al_2O_3/YAG та $Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}$ застосовувався розроблений модифікований метод хорд [97] (див Додаток Б). Характерні розміри евтектичної структури були отримані зі статистичного аналізу довжин хорд, що відсікаються січною лінією на темних (фаза Al_2O_3) або світлих (фаза YAG) ділянках SEM-зображення шліфу евтектики. При перетині зображення лінія утворює серію темних та світлих хорд, які чергуються (рис. 3.5, а). За евтектичну відстань λ_{eut} приймали довжину бінарного домену “темна хорда (Al_2O_3) – світла хорда (YAG)”, яка трапляється найчастіше, відповідно до статистичного розподілу (рис. 3.5, б). Крім того, для аналізу даної структури розглядалися бінарні домени максимальної довжини λ_{max} , а також довжини світлих та темних хорд окремо (усереднені евтектичні проміжки $\lambda_{eut}^{Al_2O_3}$ та λ_{eut}^{YAG}).

Для аналізу SEM-зображень мікроструктури евтектичних композитів модифікованим методом хорд було створено та використано спеціальну комп’ютерну програму (див. Додаток В).

Обробка знімків включала в себе попередню обробку (видалення шуму та коригування градієнтів яскравості), сканування зображення паралельними січними лініями під заданим кутом і з відстанню між ними від 1 до 4 мікрометрів в масштабі досліджуваної структури. Після цього проводилося обчислення сумарної довжини хорд, отриманих за допомогою всіх січних ліній.

Для позбавлення впливу текстури спочатку для кожного зразка виконувалася послідовність сканувань, де напрямок сканування змінювався кроком 3 градуси вздовж всіх можливих напрямків SEM-зображення. Після цього визначався напрямок, в якому розміри доменів були найбільшими, і обчислювалася величина λ_{eut} в напрямку, перпендикулярному до цього напрямку.

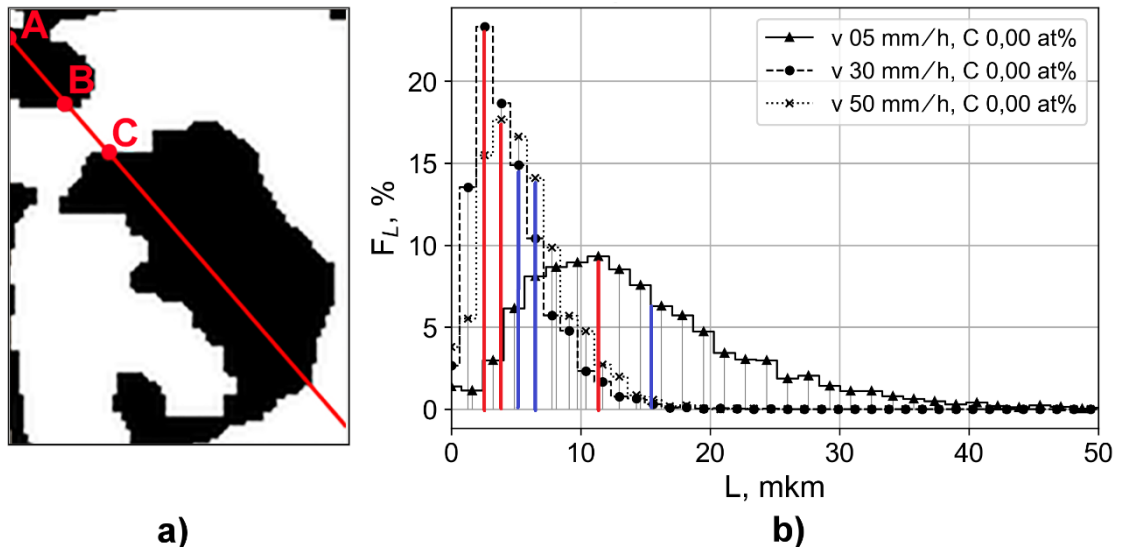


Рисунок 3.5 — а – фрагмент бінаризованого зображення та січна лінія: відрізок АВ – чорна хорда (фаза Al_2O_3), ВС (фаза YAG) – біла хорда, АС – бінарний домен; б – приклади отриманих частотних розподілів бінарних доменів за їхніми довжинами для трьох різних зразків. F_L - відсоткова кількість хорд, що потрапляють у кожен інтервал

Як видно з рисунка 3.5, б, розрахунок середніх значень не співпадає з максимальними на кривих частотного розподілу, що вказує на несиметричність останнього в сторону більших значень. Як вказувалось вище, це може бути пов'язано з наявністю бічної дифузії, що спричиняє ріст бічних відгалужень доменів кожної з фаз, в результаті чого значення λ_{eut} збільшується. Тому даний параметр встановлювали як довжину доменів, що зустрічається з максимальною частотою (положення максимуму розподілу).

На рисунку 3.6 представлено отримані значення λ_{eut} для зразків евтектики Al_2O_3/YAG (відмічено точками) і проведено криву залежності від швидкості витягування згідно формули $\lambda^2 \times V = 100$ (лінія синього кольору) [159].

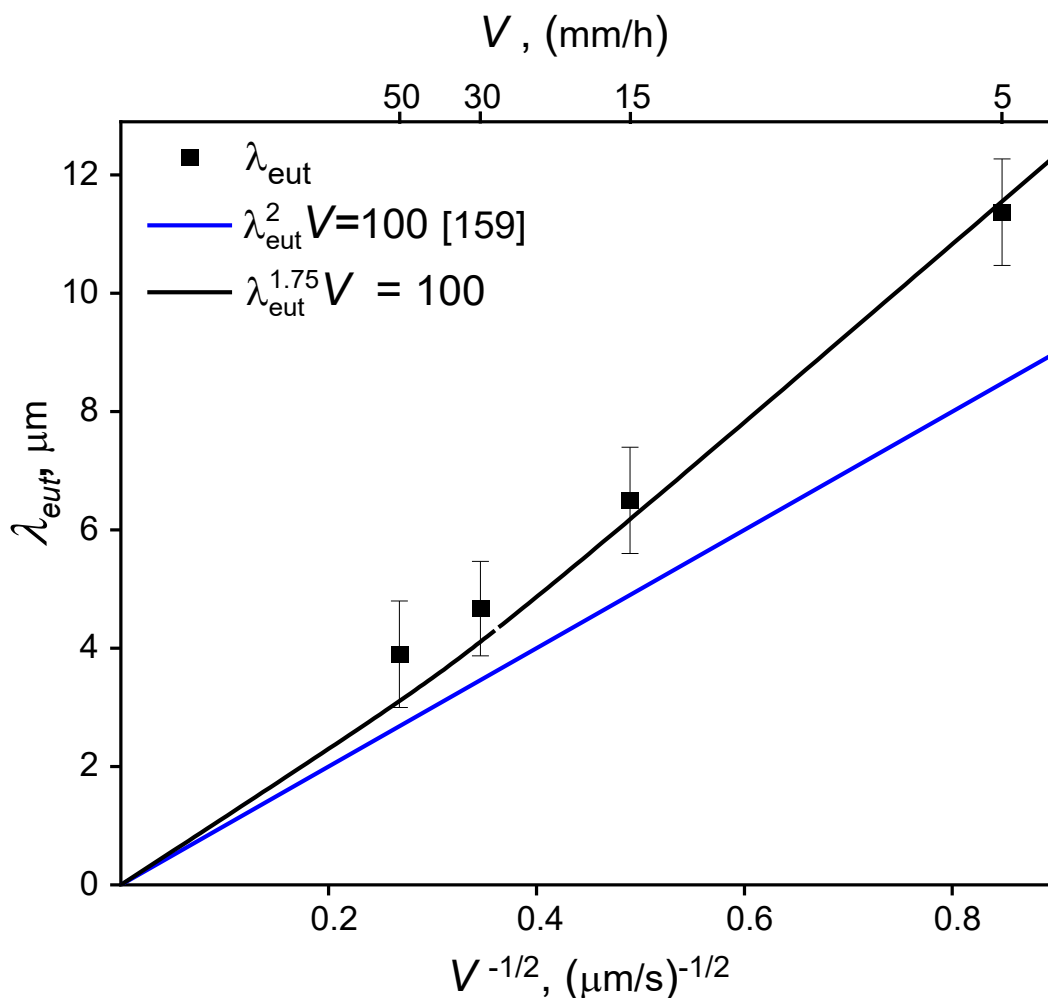


Рисунок 3.6 – Залежність характерного евтектичного інтервалу від швидкості витягування для евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$. Прямая лінія — теоретична залежність, яка відповідає формулі $\lambda^2 \times V = \text{const}$ [98, 159]

Як видно з рисунка, значення λ_{eut} не співпадають з представленою авторами [91] формулою і відхиляються в бік збільшення, що найкраще відповідає залежності $\lambda_{eut}^{1.75} \times V = \text{const}$. Авторами [68] також було показано, що при швидкостях кристалізації в діапазоні від 10^{-7} м/сек до 10^{-4} м/сек (від 0,36 мм/год до 360 мм/год) з фіксованим градієнтом температури 100 °C/см представлене співвідношення відхиляється і підпорядковується формулі $\lambda_{eut}^n \times V = \text{const}$ ($n < 2$).

Таким чином, встановлено, що при кристалізації евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ методом ГСК в діапазоні швидкостей витягування 5-50 мм/год встановлено відхилення від квадратичної залежності $\lambda_{eut}^2 \times V = \text{const}$, що була

отримана для регулярних евтектик відповідно до моделі Джексона-Ханта та найімовірніше виконується співвідношення $\lambda_{eut}^{1.75} \times V = const$.

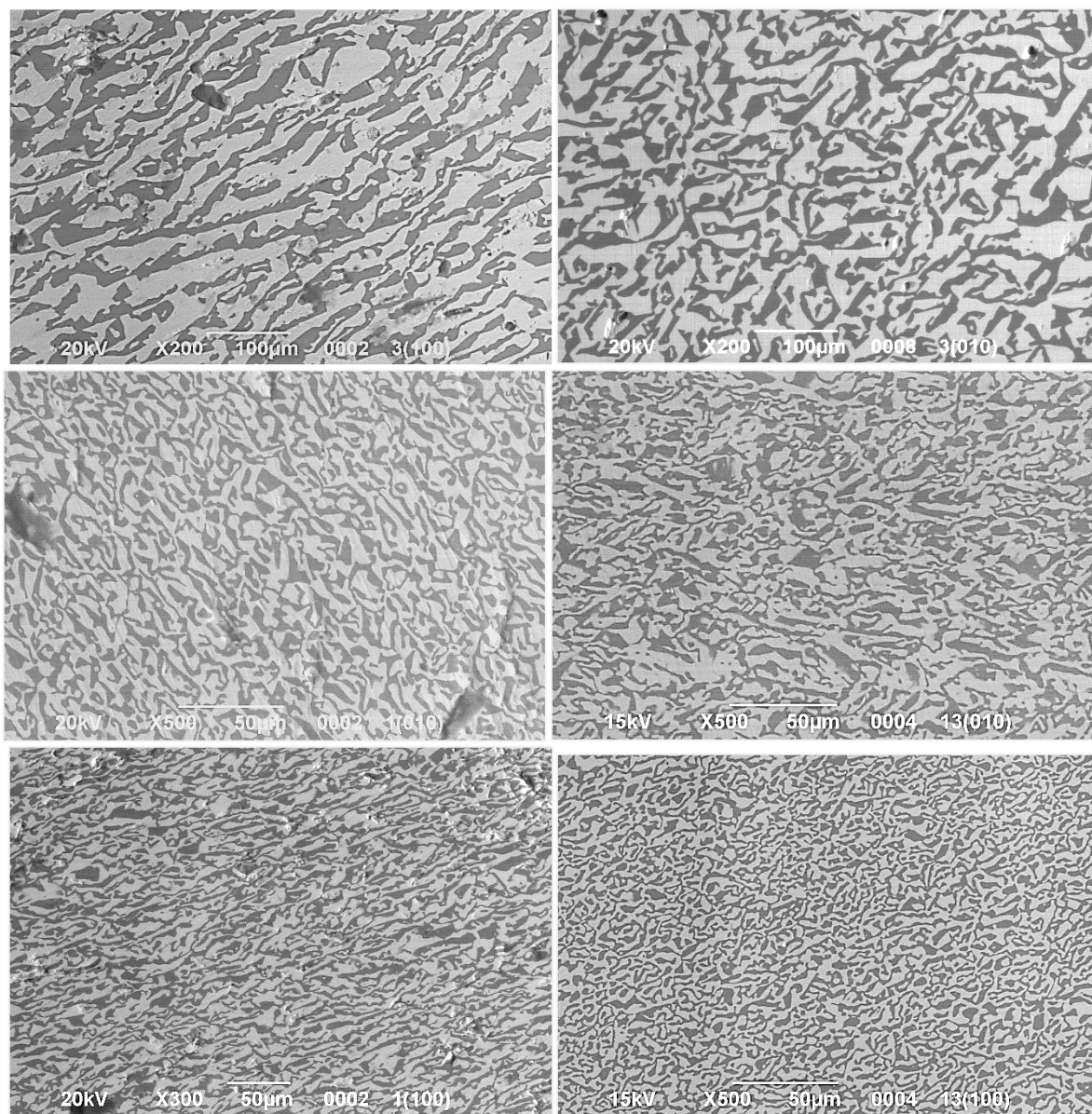
При швидкостях витягування 5 та 15 мм/год помітно, що, окрім відносно великого значення параметра λ_{eut} , відбувається збільшення розкиду розмірів доменів окремих фаз (особливо помітно при 5 мм/год). У випадку 50 мм/год спостерігається збільшення кількості мікродефектів, таких як пори та тріщини.

Тому в розглянутому діапазоні швидкостей витягування найбільш однорідну та стабільну мікроструктуру евтектики (з найменшим розкидом значень евтектичної відстані і мінімальною кількістю мікропор та тріщин) отримано при швидкості витягування 30 мм/год ($\lambda_{eut} = (4,7 \pm 0,7)$ мкм).

3.3 Вплив напрямку витягування на значення евтектичного інтервалу.

При вирізанні зразків вздовж напрямку витягування завжди є текстура – видовженість доменів обох фаз в певному напрямку, близькому до напрямку витягування (рис. 3.7, а). Для методів направленого росту така особливість є закономірною. В отриманих зразках, які вирізані перпендикулярно напрямку витягування, також спостерігається незначна витягнутість доменів вздовж певного напрямку (рис. 3.7, б), що пояснюється локальним розподілом радіальних градієнтів температури вздовж границі розподілу “рідина-тверде тіло”. Локальні градієнти температури в процесі руху тигля через градієнтну зону можуть змінюватись і, як показано в [92], фази, що формують евтектику, при кристалізації закручуються і розгалужуються, що призводить до зміни напрямку текстури.

Як видно з рисунка 3.7 мікроструктура зразків, які вирізані паралельно (front) та перпендикулярно (side) напрямку вирощування відрізняється не тільки напрямком текстури, а й розміром. Для дослідження цих відмінностей було



a)

b)

Рисунок 3.8 — SEM зображення мікроструктури зразків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, одержаних при різних швидкостях витягування (зверху вниз: 5 мм/год; 30 мм/год; 50 мм/год) і вирізаних вздовж напрямку витягування (a) та перпендикулярно напрямку витягування (b)

розраховано характерний евтектичний інтервал зразків зі зливків, отриманих з різною швидкістю (див. таблицю 3.1). Аналізуючи отримані данні бачимо, що всі зразки що вирізані паралельно фронту кристалізації мають λ_{eut} менший ніж у зразків що вирізані перпендикулярно фронту, в середьому різниця між ними складає близько 10%.

Таблиця 3.1 — Вплив орієнтації зразка відносно напрямку витягування на λ_{eut} .

Швидкість витягування, V, мм/год.	Характерний евтектичний інтервал λ_{eut} , мкм	
	front	side
5	11,4±0,9	12,7±0,8
15	6,5±0,9	7,1±1,1
30	4,7±0,8	5,2±0,9
50	3,9 ±0,9	4,4±0,7

3.4 Розподіл параметрів структури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ в злитку

Було досліджено морфологію структури евтектики та її параметри по довжині та ширині злитку. З метою усунення додаткового впливу процесу розрощування злитку на структуру евтектики було проведено експерименти з одержання злитку при використанні затравочного кристалу сапфіру орієнтації $(11\bar{2}0)$ плоскої форми з розміром поперечного перерізу, що відповідає поперечному перерізу подальшої кристалізації злитку.

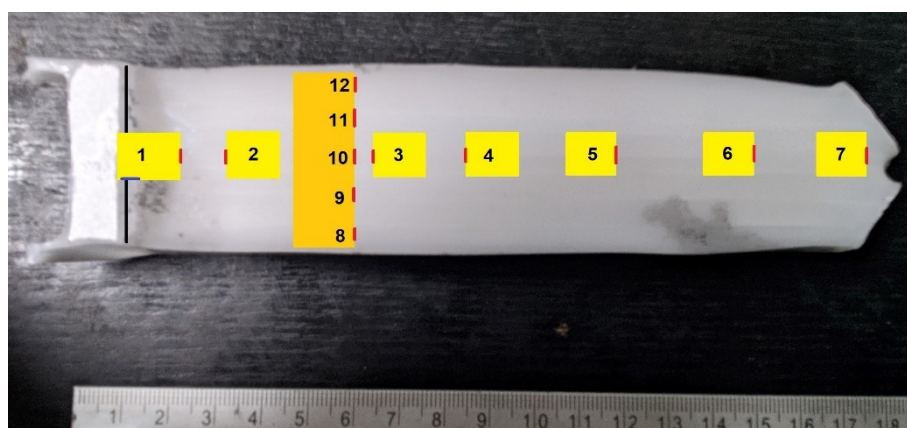


Рисунок 3.8 — Схематичне зображення місць вирізання зразків з одержаного злитку евтектики для вимірювань

Було одержано злиток розміром 200 мм х 40 мм х 20 мм, з якого вирізані зразки, як зображено на рисунку 3.8. Жовтим зображено області вирізання зразків для дослідження характеристик мікроструктури вздовж злитку, а також зразок для характеристики структури по ширині. Червоними лініями зображено місця вимірювань.

На рисунку 3.9 представлено зображення мікроструктури зразків евтектики що вирізані вздовж злитку, а на рисунку 3.10 - по ширині злитку, отримані з оптичного мікроскопу.

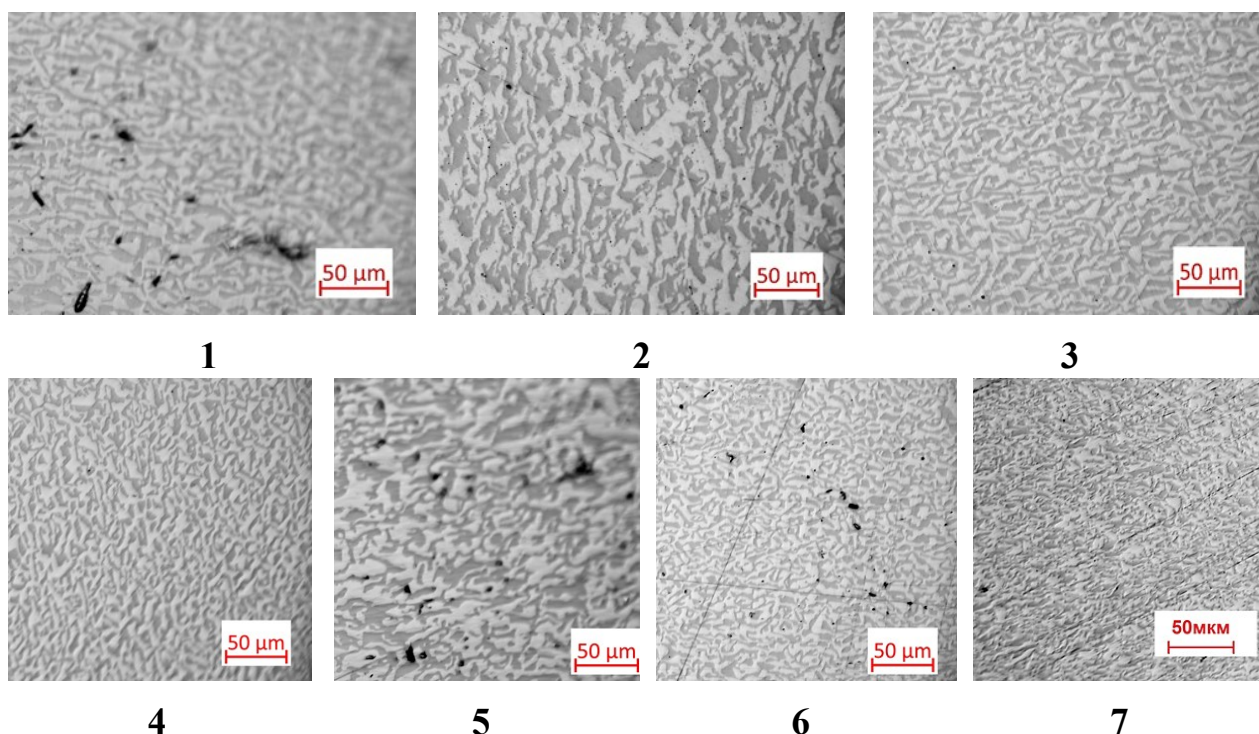


Рисунок 3.9 — Зображення мікроструктури евтектики вздовж злитку з оптичного мікроскопа на відстані від початку кристалізації: **1** – 15 мм; **2** – 25 мм; **3** – 55 мм; **4** – 75 мм; **5** – 110 мм; **6** – 140 мм; **7** – 165 мм

У всій досліджуваній області злитку спостерігали мікроструктуру евтектики типу “китайське письмо”. Макродефекти (пори, тріщини) інколи були присутні у всьому об’ємі злитку, їх кількість суттєво збільшувалась біля дна і бортів тигля, що пов’язано з різним коефіцієнтом термічного розширення евтектики і матеріалу тигля, утворенням усадкових пор (рис. 3.11).

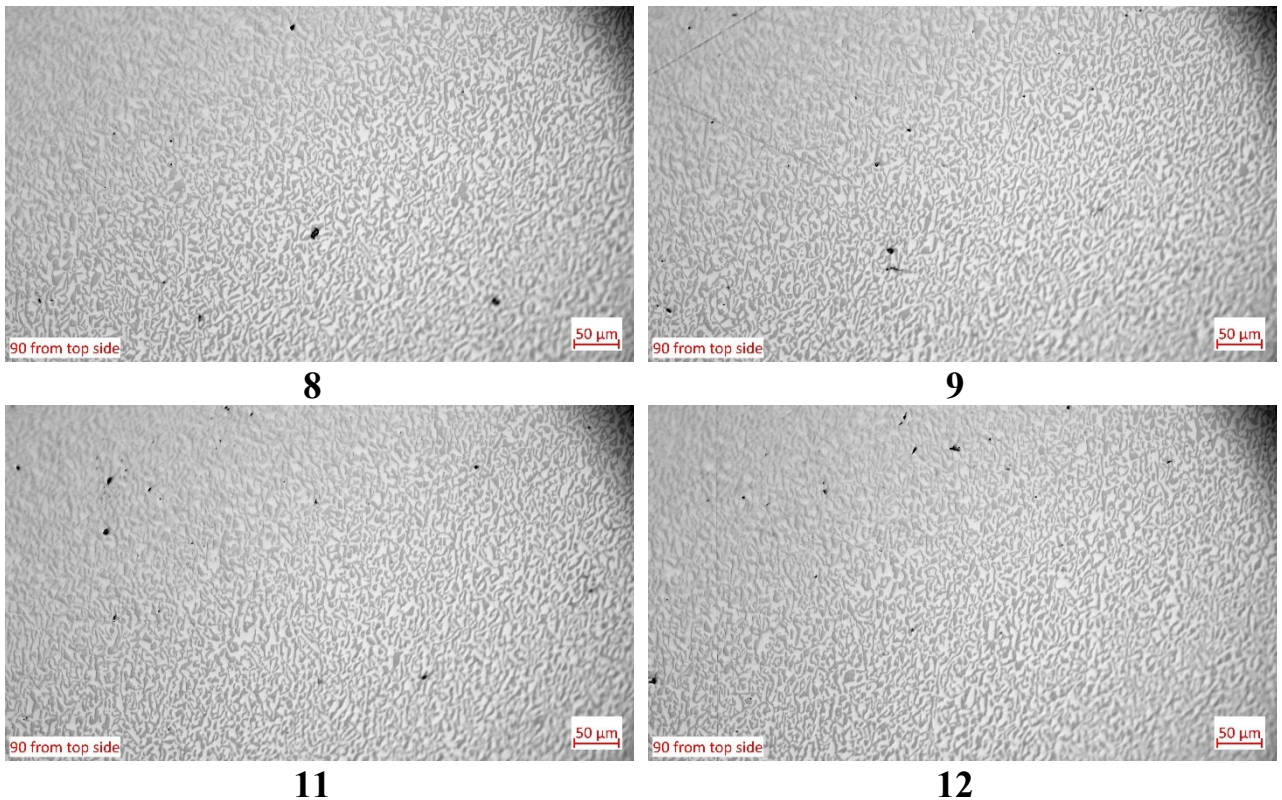


Рисунок 3.10 — Зображення з оптичного мікроскопа мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ по ширині злитку на відстані від лівого краю: **8** – 5 мм; **9** – 11 мм; **11** – 23 мм; **12** – 29 мм

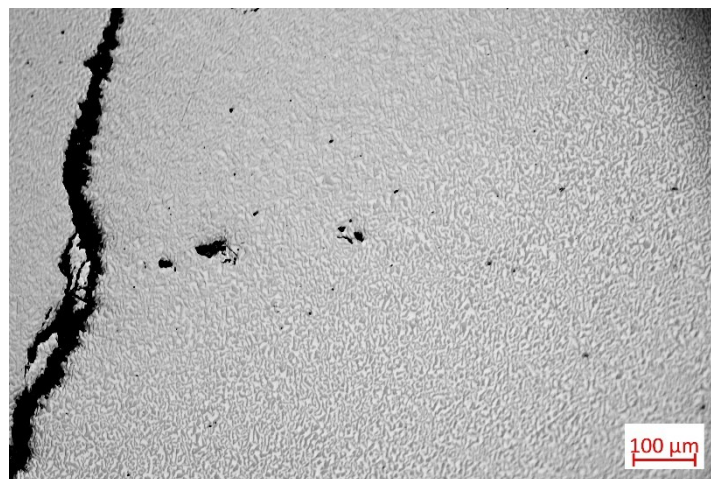


Рисунок 3.11 — Зображення макродефектів (тріщин і мікропор) в об'ємі злитка евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$

Збільшена кількість пор спостерігалась і на початку кристалізації до відстані 15 мм (рис. 3.9, 1), де ще не стабілізовані умови кристалізації. На початку затравлювання виникає переохолодження, що завжди відбувається при направленій кристалізації. Дане переохолодження впливає на локальні зміни та

стаціонарність швидкості кристалізації, а також градієнту температури на фронті кристалізації, що може призводити до виникнення мікро- і макродефектів, порушень формування мікроструктури композиту. Зображення мікроструктури біля затравочного монокристала сапфіру вздовж напрямку витягування показано на рисунку 3.12. Місце на зразку, де було розглянуто дане зображення, позначено чорною лінією на рисунку 3.8.



Рисунок 3.12 — Зображення з оптичного мікроскопа початку росту евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ від пласкої затравки сапфіру

Як вже було відмічено раніше, основною фазою, яка починає кристалізуватись на на сапфіровій затравці, є YAG. Після приблизно 15 мм росту структура стабілізується, розмір доменів, що мали великі розбіжності від одиниць до сотень мікрометрів, виходить на стаціонарне значення.

Використовуючи модифікований метод хорд було обчислено співвідношення площ фаз Al_2O_3 та YAG і значення характерних евтектичних відстаней λ_{eut} для даних зразків. Середнє значення співвідношення фаз складало 0,47:0,53. Це співпадає з літературними даними [98]. На рисунку 3.13 представлені значення λ_{eut} та поперек злитку. Як можна бачити величина λ_{eut} по довжині злитку змінюється в діапазоні $6,4 \pm 0,7 \div 7,4 \pm 0,9$ мкм. Збільшенні значення λ_{eut} в зразках 1, 5, 6 пов'язано з утворення великої кількості макропор в даних областях, або перед цими областями (рисунки 3.9, 1, 5, 6). Значення λ_{eut} по ширині злитку відрізняється несуттєво. Можна припустити залежність

розмірів евтектичних відстаней від від локальних кінетичних та дифузійних умов масопереносу на інтерфейсі .

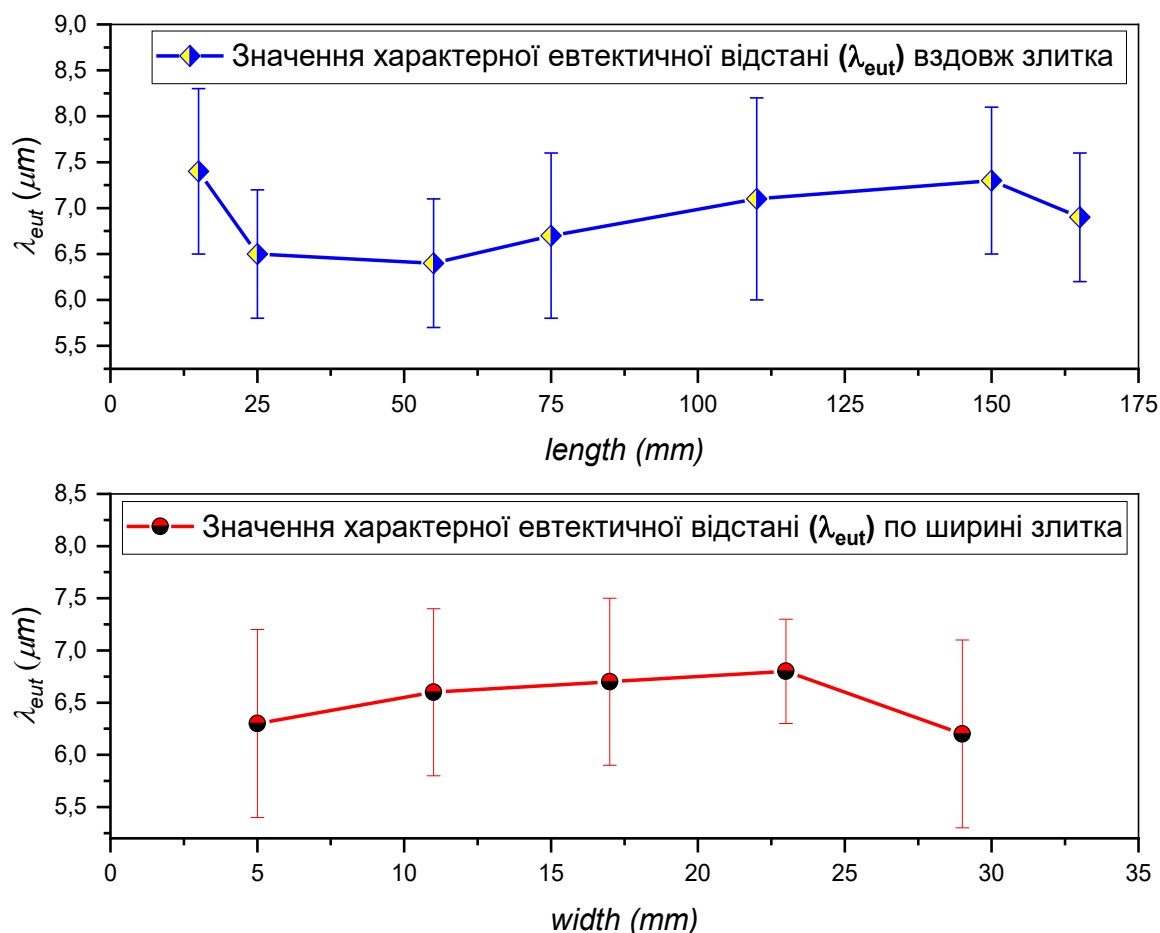


Рисунок 3.12 — Значення характерної евтектичної відстані вздовж та по ширині злитка.

Таким чином, показано можливість одержання евтектики Al_2O_3/YAG методом ГСК з мікроструктурою типу “китайське письмо” у всьому об’ємі злитку розмірами 200 мм x 40 мм x 20 мм, з незначними змінами характерного евтектичного інтервалу ($\sim 10-15\%$) по об’єму злитка та малою кількістю макродефектів, що збільшується в місцях порушення стаціонарних умов кристалізації, зазвичай в периферичних областях, на початку та в кінці злитку.

3.5 Формування мікроструктури допованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$

В наслідок того, що рівноважні коефіцієнти розподілу церію в сапфірі та ітрій-алюмінієвому гранаті суттєво менші одиниці [111,148], допущання двофазної евтектики церієм ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$) при відносно високій швидкості кристалізації призводить до концентраційного переохолодження, в результаті чого виникає так звана колонійна (або комірчаста) структура (рис. 3.14).

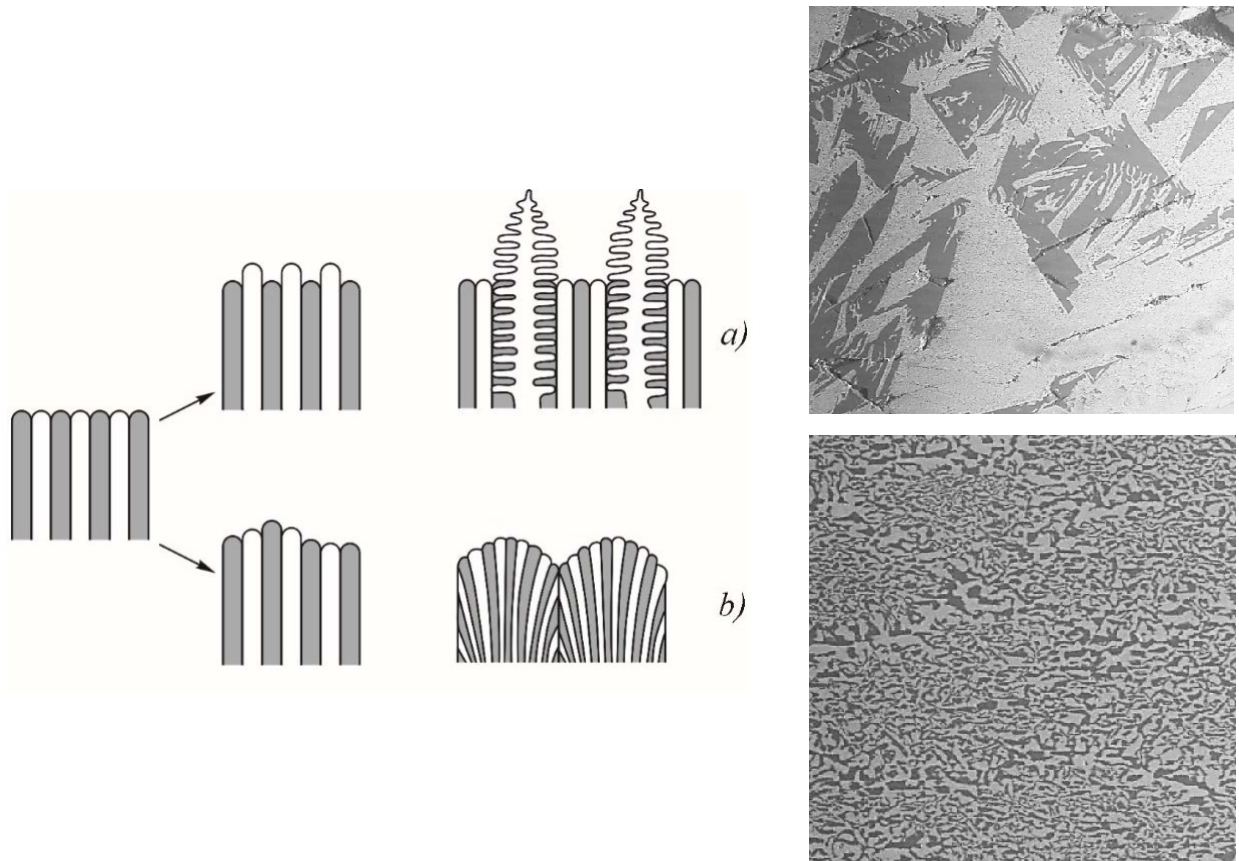


Рисунок 3.14 — Два типи нестабільності евтектичних міжфазних границь; (а) нестабільність однієї фази – поява дендритів однієї фази або (б) нестабільність обох фаз - формування колонійної (комірчастої) структури евтектики [157].

Встановлено, що в зразках, вирізаних перпендикулярно до напрямку витягування, області з великою характерною евтектичною відстанню (груба мікроструктура) опоясують області з меншою характерною евтектичною відстанню (тонка мікроструктура) з певною періодичністю, що призводить до утворення комірчастого візерунку структури допованої евтектики (рис 3.15).

Розмір цих областей та характерна евтектична відстань в областях з різною мікроструктурою змінюються з концентрацією домішки [99].

Розмір областей з різною λ_{eut} і їх періодичність може впливати на світлотехнічні характеристики матеріалу, тому виникає необхідність дослідження впливу концентрації домішки Се на параметри структури евтектики.

Аналіз параметрів комірчастої структури евтектики (періодичність, розмір зон грубої і тонкої мікроструктури, характерні евтектичні відстані в цих зонах), що виникла в присутності домішки Се проводять як візуально з SEM зображень, так і за допомогою різноманітних методів обрахунку. Візуально в багатьох випадках чітко визначити межу між зонами досить важко, що збільшує похибку вимірювання і може вплинути на кінцевий висновок. В дисертаційній роботі для визначення вказаних параметрів застосовували розроблений модифікований метод хорд (Див. додаток Б).

Оскільки концентрація домішки також впливає і на температурні режими одержання евтектики (понижує температуру кристалізації, змінює критичну температуру переохолодження), то були проведені експерименти по встановленню впливу зміни температури перегріву розплаву на морфологію мікроструктури та його параметри, а також на дефектоутворення.

3.5.1 Залежність параметрів мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ від швидкості кристалізації та концентрації церію

З метою визначення впливу концентрації домішки і швидкості витягування на параметри мікроструктури $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ було одержано злитки евтектичного композиту з різною концентрацією домішки і швидкістю витягування. В результаті аналізу мікроструктури зразків було показано суттєву залежність параметру λ_{eut} від швидкості витягування, концентрація Се також впливає на величину характерної евтектичної відстані, але перш за все дана домішка є причиною виникнення колонійної структури і значною мірою впливає на зміну її параметрів.

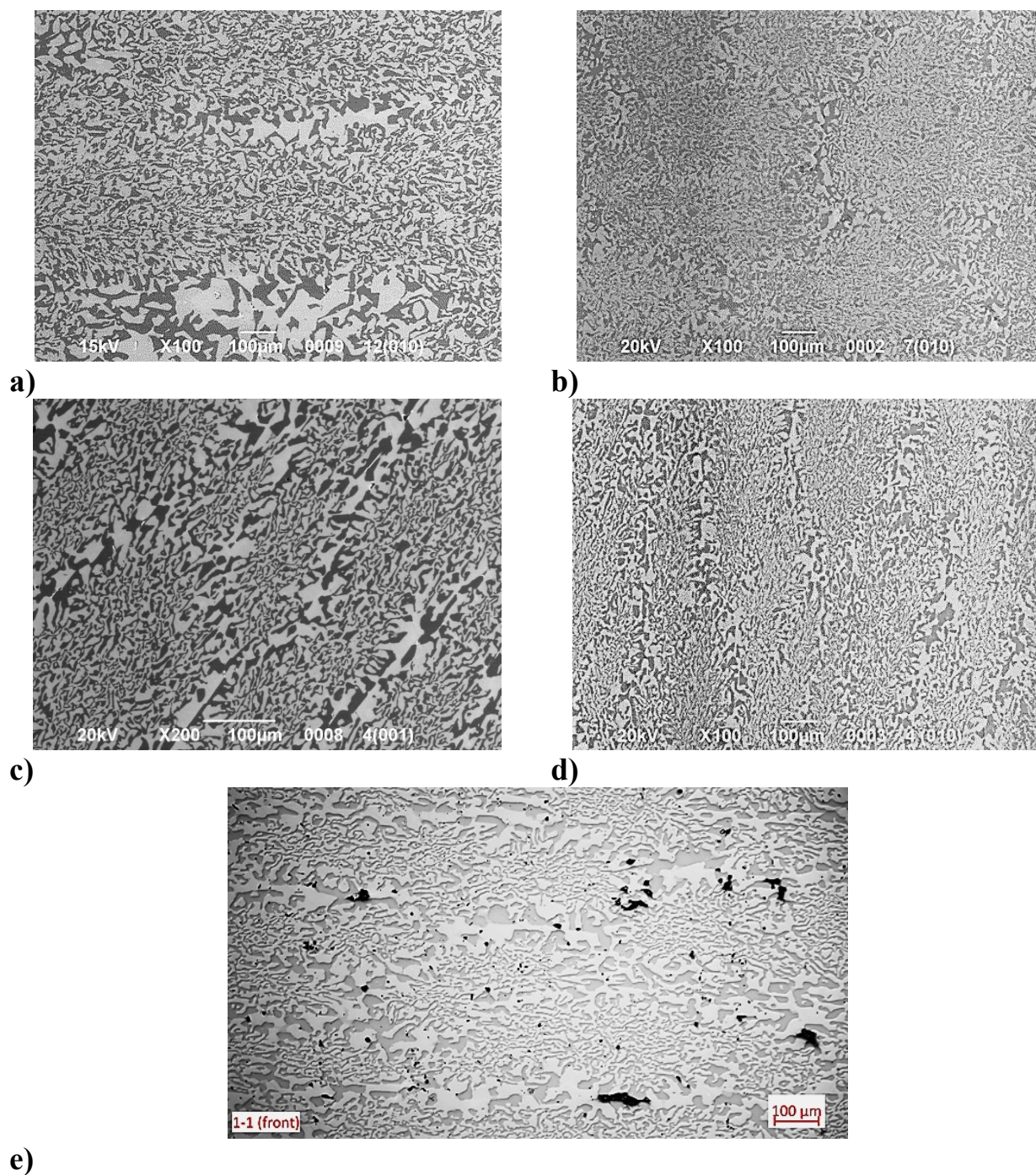


Рисунок 3.15 — СЕМ-зображення зразків мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, одержаних з різною концентрацією Ce і різними швидкостями витягування з перегрівом нижче 100°C (вирізані перпендикулярно до напрямку витягування): а – 0,25 ат. % Ce, 15 мм/год; б – 0,25 ат. % Ce, 30 мм/год; с – 0,5 ат. % Ce, 5 мм/год; д – 0,5 ат. % Ce, 30 мм/год; е – 1 ат. % Ce, 15 мм/год

На рисунку 3.15 показано СЕМ-зображення зразків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ з різною концентрацією Се, одержаних при швидкості витягування від 5 мм/год до 50 мм/год з перегрівом розплаву $< 100^\circ\text{C}$ (від T_E), вирізаних перпендикулярно напрямку витягування.

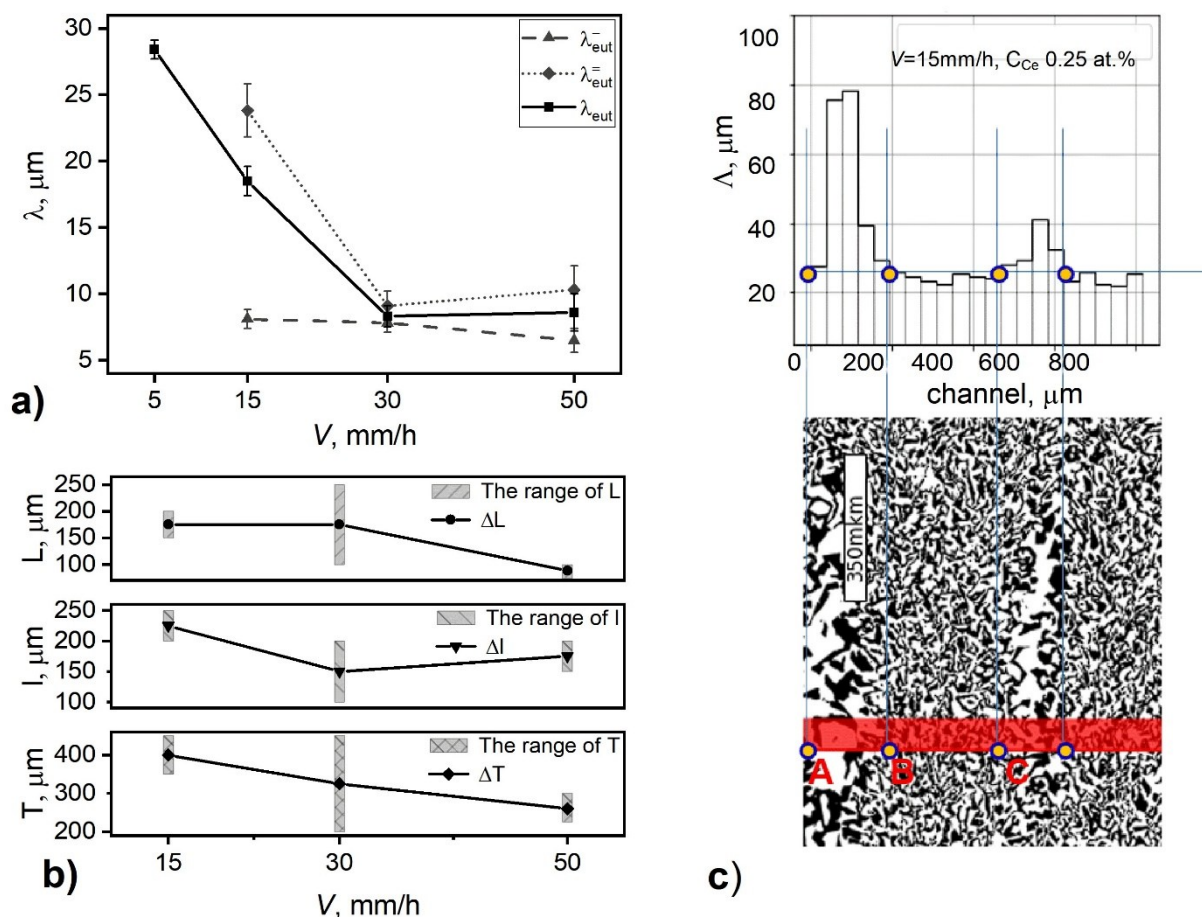


Рисунок 3.16 — Розраховані параметри мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (Ce 0,25 ат.%): а - залежність параметрів λ_{eut}^- , $\lambda_{eut}^=$ та λ_{eut}^+ від V ; б – мінімальні та максимальні розміри грубої мікроструктури L_{eut} , тонкої мікроструктури l_{eut} та періоду комірчастої мікроструктури T_{eut} і залежність від V їх середніх значень; с - приклад розрахунку розмірів грубої L (виділена червоним область, обмежена відрізком АВ), тонкої l (виділена червоним область, обмежена відрізком ВС) мікроструктури, періоду комірчастої мікроструктури T (виділена червоним область, обмежена відрізком АС) та значень λ_{eut}^- , $\lambda_{eut}^=$

На СЕМ-зображеннях зразків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ спостерігається «комірчаста структура» - розподіл на області з тонкою (відрізок ВС на рис. 3.16 с) і грубою (відрізок АВ на рис. 3.16 с) структурою.

З представленого вище опису морфології допованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ випливає, що для її характеристики існує потреба визначення не тільки λ_{eut} , але й інших параметрів, за допомогою яких можна більш точно описати комірчасту структуру, тому було введені додаткові параметри: розміри зони грубої (L_{eut}) й тонкої (l_{eut}) мікроструктури, період комірчастої структури (T_{eut}), а також евтектичні відстані в тонкій (λ_{eut}^-) та грубій (λ_{eut}^+) мікроструктурі.

Можна прийняти, що

$$T_{eut} \approx L_{eut} + l_{eut}; \quad (3.1)$$

$$\lambda_{eut} \approx \frac{\lambda_{eut}^- \times l_{eut}}{T_{eut}} + \frac{\lambda_{eut}^+ \times L_{eut}}{T_{eut}} \quad (3.2)$$

Застосований в даній роботі модифікований метод хорд при поетапному скануванні окремих ділянок СЕМ-зображення (рис. 3.16 с) дозволив набрати достатній масив даних для більш точного визначення межі розподілу між грубою і тонкою структурою, особливо в місцях з розмитою межею. Також паралельно проводилося порівняння профілів сканування з СЕМ-зображенням в місцях з чітким рівнем межі між зонами для перевірки отриманих результатів. Отримані результати досліджень представлено в таблиці 3.2 та на рисунку 3.16, в. Аналізуючи їх, можна прослідкувати зміну періодичності комірчастої структури та λ_{eut} (для зон з тонкою та грубою мікроструктурою) зі зміною швидкості витягування та концентрації домішки.

Загальна тенденція зміни періоду комірчастої структури, розмірів зон тонкої та грубої мікроструктури від концентрації домішки і швидкості кристалізації відома [99], але за результатами даної роботи встановлено, що цей процес не зовсім рівномірний і за певної швидкості, яка залежить від концентрації домішки, відбувається зміна характеру перебудови структури, що відображається перегином на залежності різних параметрів макро- та мікроструктури (рис. 3.16 а, в).

Таблиця 3.2 — Значення параметрів колонійної структури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (швидкість витягування 15 мм/год)

Конц. Се у вихід. шихті, ат.%	Період комірч. стр-ри, T_{eut} , мкм	Розмір груб. мікростр-ри, L_{eut} , мкм	Розмір тонк. мікростр-ри, l_{eut} , мкм	Евтек. відстань в груб. мікростр-рі, $\lambda_{eut}^{\bar{}}$, мкм	Евтек. відстань в тонк. мікростр-рі, λ_{eut}^{-} , мкм	Характерна евтектична відстань λ_{eut} , мкм
0	Комірчаста структура відсутня					$6,5 \pm 0,9$
0,25	350-450	150-200	200-250	$23,8 \pm 2$	$8,1 \pm 0,7$	$18,5 \pm 1,1$
1	300-550	175-275	250-375	$26,8 \pm 1$	$14,7 \pm 0,6$	$22,9 \pm 0,8$

Це свідчить про існування двох стадій процесу утворення комірчастої структури допованої евтектики. На першій, початковій стадії, збільшення швидкості витягування (при концентрації церію в шихті 0,25 ат.%) до 15 мм/год спочатку спричинює появу комірчастої структури, в наслідок утворення концентраційного переохолодження на фронті кристалізації, потім (при підвищенні швидкості до 30 мм/год) зменшення її періоду за рахунок зменшення розміру зон тонкої мікроструктури (розмір зон грубої мікроструктури майже не змінюється) та зменшення характерних евтектичних відстаней у цих зонах (переважно з грубою мікроструктурою $\lambda_{eut}^{\bar{}}$). Однак, при перевищенні критичної швидкості V^* , що залежить від концентрації домішки (≈ 30 мм/год для концентрації 0,25 ат.%) (рис. 3.16 а, б)) ця тенденція змінюється на протилежну – розмір зон з тонкою мікроструктурою повільно збільшується або майже не змінюється, а розмір зон з грубою мікроструктурою навпаки - зменшується, при цьому параметр λ_{eut}^{-} зменшується, а параметр $\lambda_{eut}^{\bar{}}$ збільшується. Період комірчастої структури зменшується на обох стадіях, як це відбувається і для недопованої евтектики (див. рис. 3.16, а, б). Неоднорідність (розкид) розмірів зон і періодичності комірчастої структури, що виявлено за результатами досліджень зразків, які вирізали з різних місць отриманого злитку, може бути пов'язано з флуктуаціями температури та концентрації Се вздовж інтерфейсу. Оскільки кількість домішки при підвищенні швидкості витягування на межі розподілу збільшується, бо не встигає відтіснятись в розплав, то це призводить до виникнення радіальних градієнтів концентрації і масопереносу церію вздовж неплаского фронту кристалізації. Внаслідок цього

домішка накопичується в заглибленнях між комірками та локально уповільнює швидкість кристалізації, що сприяє утворенню більших за розміром доменів окремих фаз в зонах з грубою мікроструктурою.

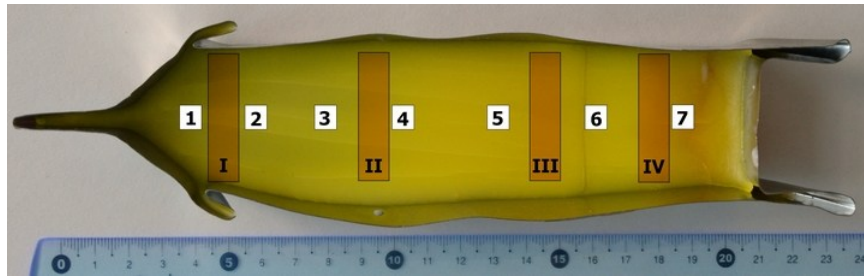
Найбільш коректно неоднорідність мікроструктури допованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ можна характеризувати за допомогою параметрів λ_{eut}^- та $\lambda_{eut}^=$: більш стабільна та однорідна мікроструктура евтектики буде при мінімальній різниці між λ_{eut}^- та $\lambda_{eut}^=$. В результаті експериментів та досліджень евтектик з різною концентрацією церію було встановлено, що мінімальну неоднорідність мікроструктури по площині зразка та найменше значення λ_{eut} можливо отримати при певних значеннях умов росту. Найменше значення λ_{eut} та мінімальну різницю між λ_{eut}^- та $\lambda_{eut}^=$ було досягнуто в зразках при критичній швидкості V^* . Наприклад, для зразка з концентрацією Се у вихідній сировині 0,25 ат.% при швидкості витягування 30 мм/год було отримано значення $\lambda_{eut} = 8,6 \pm 0,8$ мкм і різницю між $\lambda_{eut}^- - \lambda_{eut}^= = 2,3 \pm 1,1$ мкм, що складає $\approx 25\%$ (див. рис. 3.16 а, б).

Збільшення концентрації церію (при незмінній швидкості кристалізації) призводить до підвищення всіх параметрів структури (макро- і мікро) та збільшення розкиду (неоднорідності) макроструктури (l_{eut} , L_{eut} та T_{eut}) (табл. 3.2).

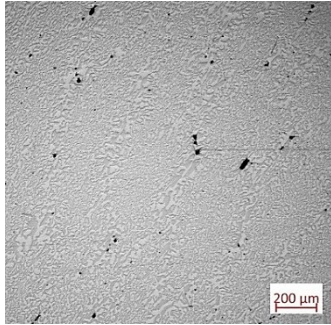
Таким чином, локальні зміни морфології допованої евтектики (розмір зон грубої і тонкої структури, параметри λ_{eut}^- та $\lambda_{eut}^=$), період комірчастої структури та параметр λ_{eut} залежать від обох факторів: концентрації домішки в розплаві та її розподілу вздовж фронту кристалізації, і швидкості росту.

3.5.2 Зміна параметрів структури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ вздовж злитку

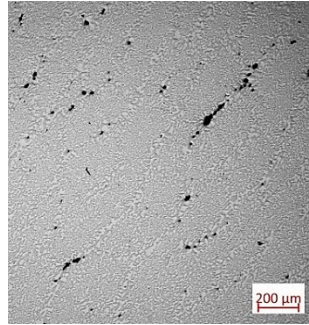
Як було показано вище мікроструктура недопованої евтектики майже не змінюється вздовж злитка (розділ 3.4), а незначні зміни λ_{eut} пов'язані в основному з макродефектами. Також вище було показано значний вплив домішки Се на параметри мікроструктури евтектики, з іншого боку відомо [118-120] про збільшення концентрації домішки к кінцю злитка при кристалізації з розплаву,



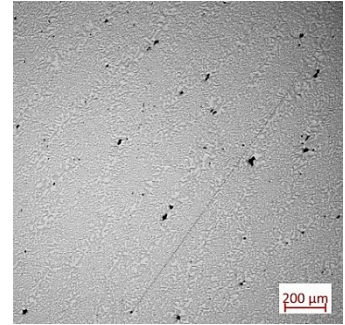
a



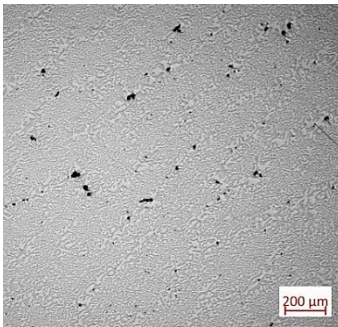
b)



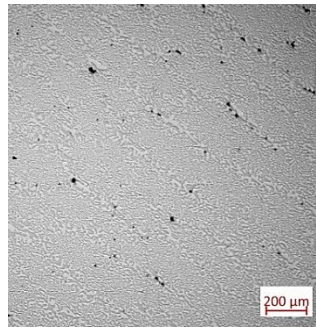
c)



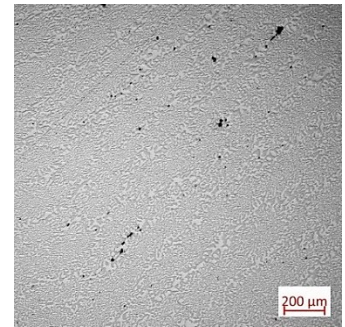
d)



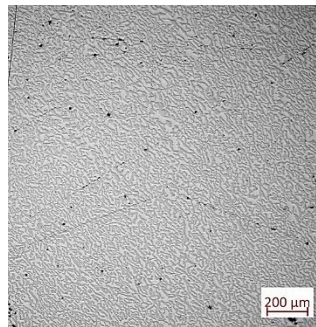
e)



f)



g)



h)

Рисунок 3.17 — Схематичне зображення місць вирізання зразків з одержаного злитку евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ для вимірювань (**a**) та зображення мікроструктури евтектики вздовж злитку з оптичного мікроскопа на відстані від початку кристалізації (ввести обозначення відповідно до нумерації на фото): **b** – 15 мм; **c** – 25 мм; **d** – 55 мм; **e** – 75 мм; **f** – 110 мм; **g** – 140 мм; **h** – 165 мм, римськими цифрами (I - IV) позначені зони в яких вимірювали концентрацію Ce

тож досить важливим є дослідити зміни які відбуваються з параметрами мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ вздовж злитку, при його отриманні методом ГСК.

На рисунку 3.17 представлені фото злитка та мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ з концентрацією Се в шихті $C_{\text{Ce}}=0,25$ ат. % ($V=15$ мм/год).

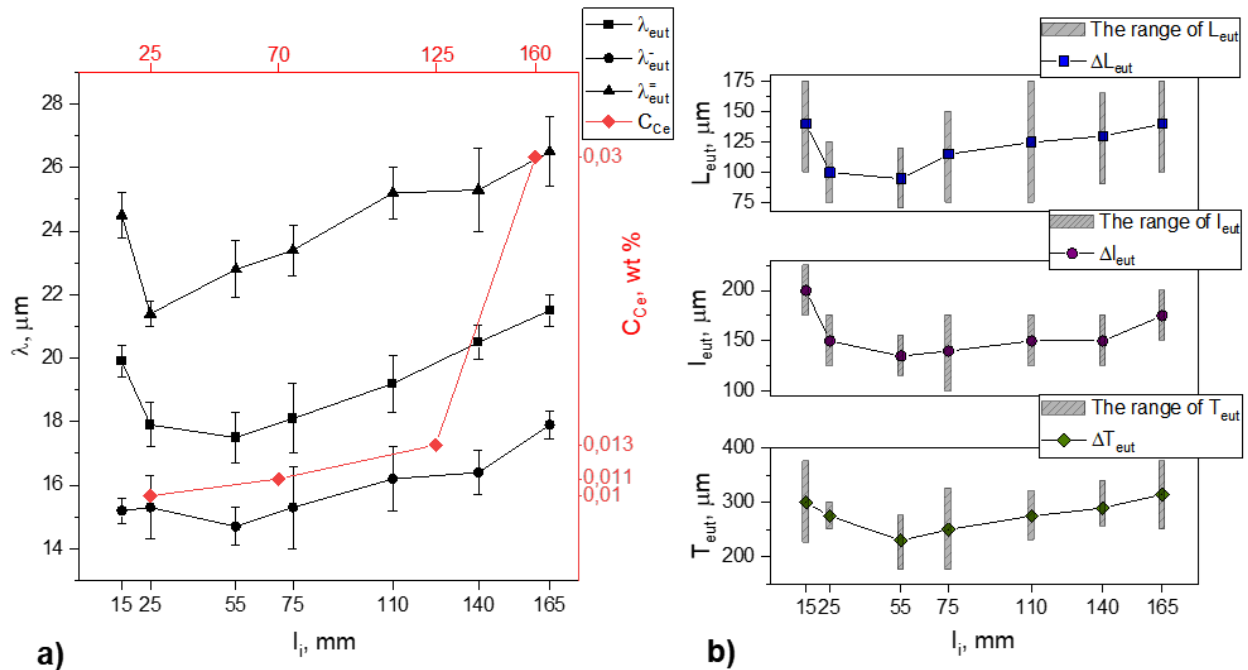


Рисунок 3.18 — Розраховані параметри мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ($V=15$ мм/год., Се 0,25 ат.%): а - зміна параметрів λ_{eut}^- , λ_{eut}^+ , λ_{eut} та C_{Ce} (червона крива) вздовж злитка; б – розкид та усереднений розмір грубої мікроструктури L_{eut} , тонкої мікроструктури l_{eut} та періоду комірчастої мікроструктури T_{eut}

Аналізуючи отримані дані зміни мікро та макроструктурних параметрів (рис. 3.18), а також концентрації домішки Се вздовж злитку (рис. 3.18, а) бачимо, що поступове зростання концентрації домішки при її відтисненні впродовж кристалізації призводить до поступового збільшення мікро та макроструктурних параметрів евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ окрім ділянки на початку злитка (~ до 30 мм) де навпаки відбувається зменшення розміру параметрів мікроструктури, що пов'язано з нестационарністю та

переходними процесами на початковій стадії умовами кристалізації (більш докладно це розглянуто в п. 3.7).

Також можна виділити область злитка з 50 до 140 мм з порівнянно невеликою кількістю макро дефектів де λ_{eut} , λ_{eut}^- , $\lambda_{eut}^{\bar{}}$ збільшуються всього на ~11-15%, а різниця між λ_{eut}^- , $\lambda_{eut}^{\bar{}}$ залишається постійною, що на нашу думку дозволить використовувати цю частину злитка для отримання ЛК з достатньо схожими характеристиками.

3.5.3 Утворення інших фаз та мікропор

При додаванні домішки Се в областях з грубою структурою спостерігали появу третьої фази, яку не вдалося ідентифікувати рентген-фазовим аналізом (рис. 3.19, вказано рамками). При підвищенні концентрації домішки кількість даної фази збільшувалась. Тому можна припустити, що дана фаза

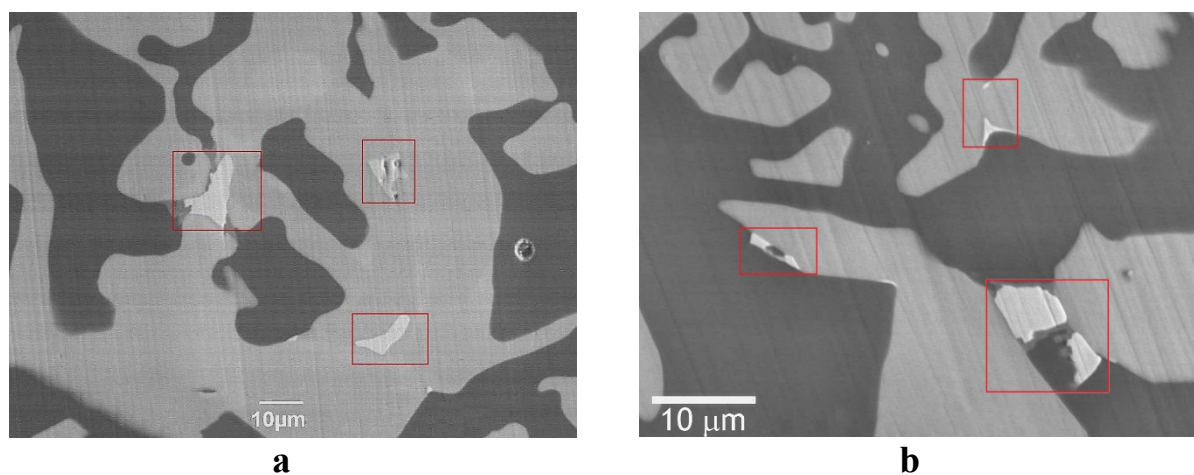


Рисунок 3.19 — SEM зображення евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$: а - $C_{\text{Ce}}=0,25$ ат. % ($V=30$ мм/год); б - $C_{\text{Ce}}=0,5$ ат. % ($V=30$ мм/год). Рамками вказано місцезнаходження фази, збагаченої Се

містить Се. В зливку з концентрацією Се в початковій сировині 4% ат. такі фази (позначено жовтими стрілками на рис. 3.20) по розміру ($\lambda^{\text{III}}=9,63$ мкм) вже співставні з розмірами фаз Al_2O_3 ($\lambda_{eut}^{\text{Al}_2\text{O}_3}=37,28$ мкм) та YAG ($\lambda_{eut}^{\text{YAG}}=39,46$ мкм).

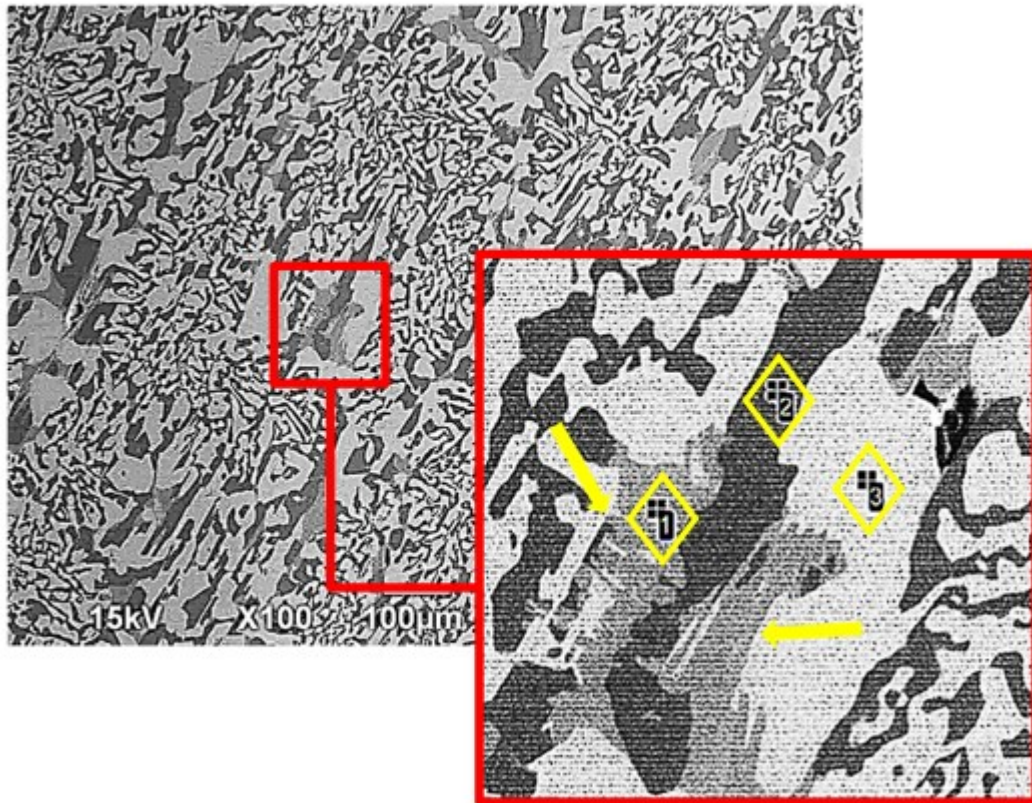


Рисунок 3.20 — СЕМ зображення зразка з зони 5 зливка евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (Ce 4 ат.%). Стрілками позначено третю «сіру» фазу

Це дозволило на відміну від випадка з слабо допованою евтектикою де розмір цих фаз був меншим провести елементний аналіз цих фаз за допомогою енергодисперсійної спектроскопії (див. таблицю 3.3).

Таблиця 3.3 — Елементний склад евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ визначений за допомогою аналізу EDS. Місця аналізу позначені на рисунку 3.16

Спектр	Al, wt. %	Y, wt. %	Ce, wt. %	O, wt. %	Підсумок
1	36.85	13.31	11.51	38.34	100.00
2	47.17	8.11	0.48	44.23	100.00
3	23.06	43.56	0.95	32.43	100.00

Виходячи з цих даних та аналізу фазових діаграм систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, а також відомостей про взаємну розчинність CeO_2 в Y_2O_3 [121] та

літературних джерел [99, 77, 117], ми припускаємо, що це може бути фаза $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ або CeAlO_3 . Багата на церій третя фаза може виникати, коли концентрація домішки перевищує межу розчинності в евтектичному розплаві та не встигає відводитись від межі розподілу шляхом дифузії або конвекції розплаву.

Дослідження залежності величин усереднених евтектичних розмірів фаз Al_2O_3 ($\lambda_{eut}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$) та YAG ($\lambda_{eut}^{\text{YAG}}$), що вимірювалися по всій площині СЕМ-зображення зразків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, від концентрації Се представлено на рисунку 3.19.

Як видно з рисунка 3.21 криві для залежності $\lambda_{eut}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$ та $\lambda_{eut}^{\text{YAG}}$ від Се, які отримано при вимірюванні в певному напрямку, мають перегин при $C_{\text{Ce}} \approx 0,25$ ат.%. Найбільше цей ефект проявляється при скануванні зразків у напрямку з максимальним розміром доменів.

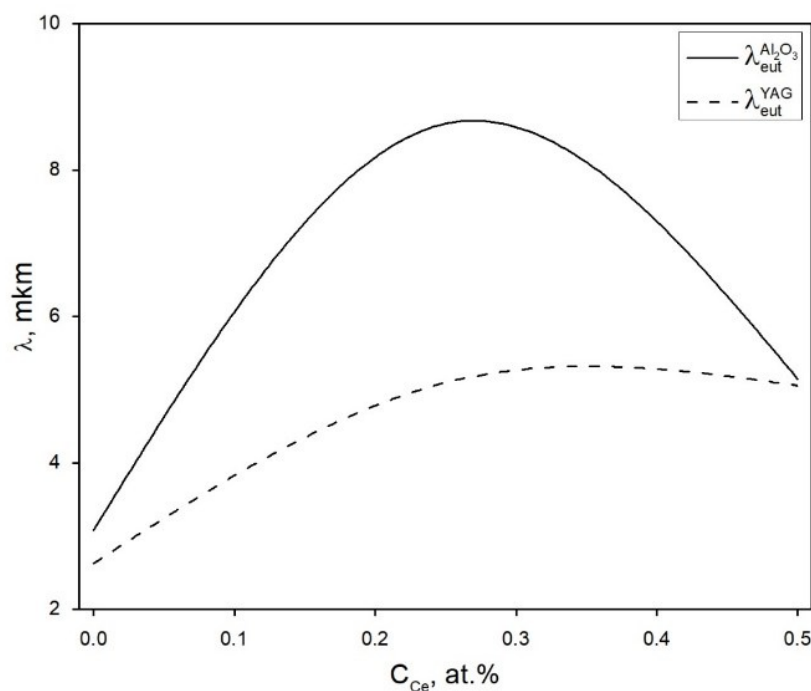


Рисунок 3.21 — Залежність величин $\lambda_{eut}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$ та $\lambda_{eut}^{\text{YAG}}$ від концентрації Се у вихідній шихті при вимірюванні у напрямку з максимальним розміром доменів

Видно, що існує взаємозв'язок між розмірами $\lambda_{eut}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$ та $\lambda_{eut}^{\text{YAG}}$ і кількістю домішки на межі розподілу. Накопичення домішки Се перед межею розподілу

фаз призводить до поступового збільшення величин $\lambda_{eut}^{Al_2O_3}$ та λ_{eut}^{YAG} , а зменшення концентрації Се (наприклад, за рахунок захоплення евтектичним композитом при затвердінні) призведе до зниження $\lambda_{eut}^{Al_2O_3}$ та λ_{eut}^{YAG} , що ми і спостерігаємо. Як випливає з даних результатів, концентрація $C_{Ce} \approx 0,25$ ат.% є критичною, після якої розпочинається активне утворення фази, збагаченої Се

Крім утворення третьої фази в зразках з домішкою Се спостерігали збільшення мікропор по об'єму евтектичного композиту в областях з грубою структурою (рисунок 3.22). В одержаних злитках без домішки Се збільшена концентрація даних дефектів була тільки на периферії злитку.

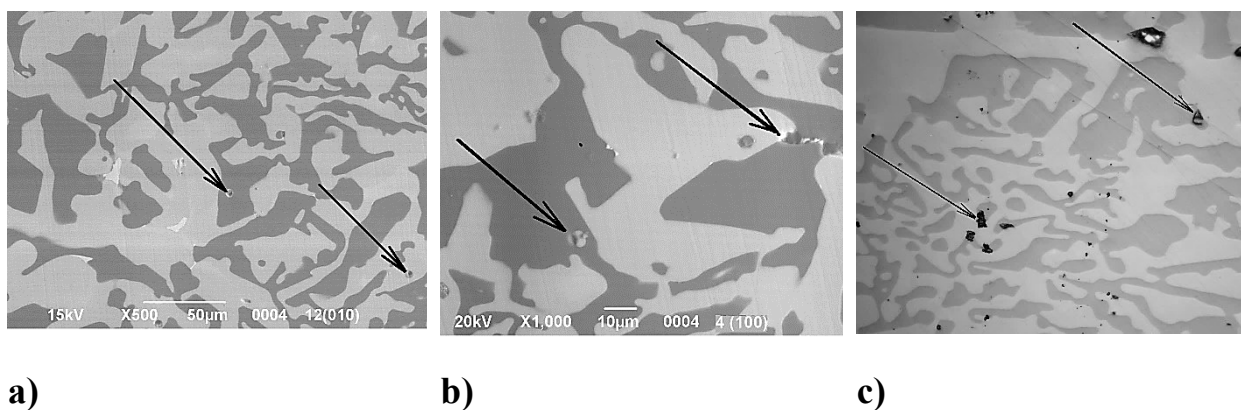


Рисунок 3.22 — SEM зображення дефектних місць евтектики $Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}$ з мікропорами: а) $C_{Ce}=0,25$ ат. % ($V=15$ мм/год); б) $C_{Ce}=0,5$ ат. % ($V=5$ мм/год); в) $C_{Ce}=1$ ат. % ($V=15$ мм/год). Стрілками вказано місцезнаходження мікропор

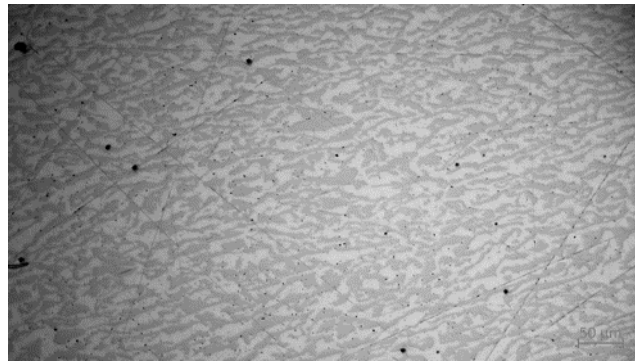
Кількість мікропор збільшується після введення домішки Се і розташовуються дані дефекти переважно в місцях утворення третьої фази, збагаченої Се. Тому можна припустити значний вплив даної домішки на виникнення мікропор в даній області.

3.6 Вплив початкових умов кристалізації на морфологію та дефектну структуру евтектик

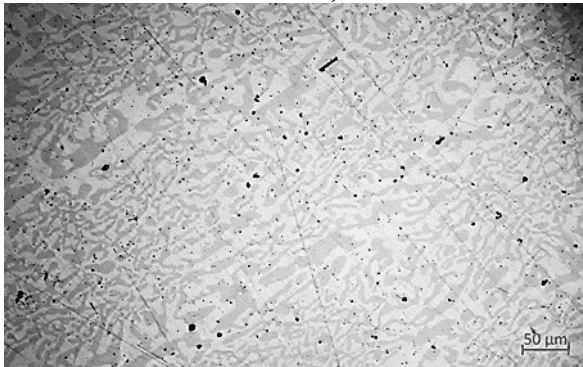
Як відомо [70], при направленій кристалізації двохфазних евтектичних композитів зазвичай фази демонструють переважний ріст вздовж чітко

визначених кристалографічних напрямків. Однак оксидні евтектики з сильно анізотропними характеристиками мають тенденцію виявляти декілька наборів орієнтаційних зв'язків [104]. Більше того, в залежності від методу направленої кристалізації орієнтація парного росту може відрізнятись. При одержанні евтектики в більшості випадків не використовують затравочний матеріал [72], але є роботи, де направлену кристалізацію евтектичного композиту методом ГСК проводили з використанням сапфірової затравки [105]. Детальних досліджень залежності мікроструктури одержаної евтектики від типу затравочного матеріалу для методу ГСК не проводилось. Тому є необхідність виявити вплив початкових умов кристалізації евтектики на її морфологічні особливості при розрощуванні та дефектну структуру, для цього було отримано злитки ЕК прирізних початкових умовах з різною концентрацією Се (інші умови кристалізації описані в таблиці 2.1). Для виділення впливу домішки на початкові умови росту евтектики одержували також композит з тими самими умовами, але без додавання домішки. На рисунку 3.23 зображено мікроструктуру в області початку кристалізації ЕК.

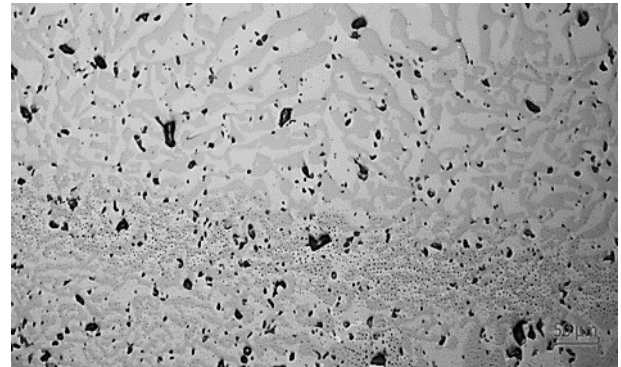
В зразках без затравочного матеріалу або з затравкою, що вирізана з одержаної раніше евтектики вираженої межі росту не виявлено (рисунки 3.23, а-с). При додаванні домішки в зразку без затравки появляється характерний розподіл на області з грубою і тонкою структурою. Також збільшується кількість макродефектів (пори, тріщини), при чому в зразку з затравочним евтектичним матеріалом кількість пор на початковому етапі росту значно більше в порівнянні зі зразком без затравки, а області з грубою структурою розташовуються переважно по краю площі розрощування. Це може бути обумовлено зменшенням перегріву розплаву і, відповідно, зниженням градієнта температури на інтерфейсі. При затравлюванні на затравку з евтектики доводиться знижувати температуру перегріву розплаву для недопущення розплавлення затравочного матеріалу. При цьому автоматично знижується градієнт температури в місці



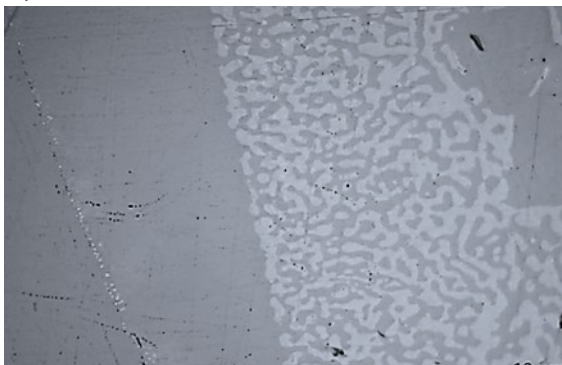
a)



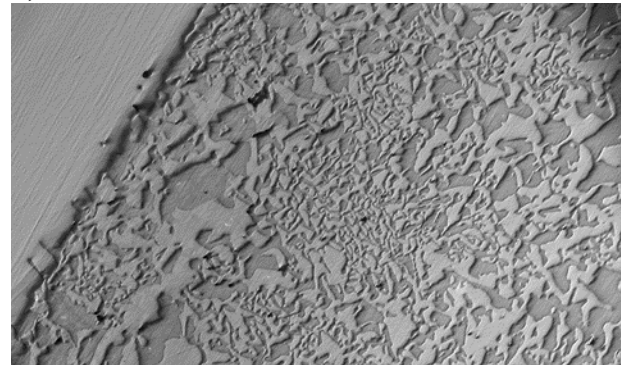
b)



c)



d)



e)

Рисунок 3.23 — Зображення мікроструктури евтектик при різних початкових умовах кристалізації: а – без затравки (0 ат. % Се); б – без затравки (0,25 ат. % Се); с– затравка з матеріалу евтектики (0,25 ат. % Се); d – затравка з сапфіра ($11\bar{2}0$) (0,25 ат. % Се); е – затравка з монокристала YAG (111) (0,25 ат. % Се)

кристалізації, оскільки потік тепла через градієнтну зону з зони нагріву не зменшується, а тепловий потік від нагрівача знижується через меншу потужність, що подається на нагрівач з омичним нагрівом. При зменшенні перегріву розплаву знижується швидкість відтіснення домішки від межі розподілу “рідина-тверде тіло”, яка скупчується на границях доменів окремих фаз, що спричинює утворення термопружних напружень, мікропор і інших мікро та макродефектів. Наявність областей з грубою структурою переважно на краю

злитку в місці розрощування обумовлено, скоріш за все виникненням локальних температурних перепадів в даних місцях, які виникають через низький градієнт температури.

Інша картина спостерігається при використанні в якості затравки монокристала сапфіру. Підплавлення затравки не спостерігалось, але розтравлювання її поверхні і зрощування в деяких місцях з евтектичним композитом відбувалось (рисунок 3.24, d). Переважаючою фазою, що контактує з сапфіровою затравкою є фаза YAG. Розмір доменів в місці розрощування щонайменше в 3 рази менший у порівнянні з попередніми зразками (рис. 3.24, a-c). Далі від місця розрощування (від 50 мкм до 100 мкм) виникають домени окремих фаз з більшим розміром. Оскільки температура плавлення сапфіра на 200 °C вища за температуру кристалізації евтектики, в експерименті для кращої взаємодії розплаву з затравкою здійснювали максимально можливий перегрів розплаву (~ 100 °C), при якому градієнт температури на інтерфейсі досягає 50 °C/см. Тому при подальшому початку переміщення через градієнтну зону в зону відпалу на інтерфейсі виникає більше переохолодження розплаву, ніж було в попередніх випадках. При цьому початкова швидкість кристалізації буде більшою, ніж швидкість витягування, в результаті чого розмір доменів окремих фаз і, відповідно, характерна евтектична відстань в даній області зменшуватиметься. При підвищенні температури розплаву і більшому градієнті температури на інтерфейсі збільшується швидкість дифузії атомів домішки від межі розподілу, що сприяє зниженню кількості мікро і макродефектів. Як видно з рисунка 3.23, кількість пор і тріщин в місці розрощування на порядок менше в порівнянні з попередніми зразками.

При розрощуванні ЕК з використанням в якості затравки монокристала YAG можемо також бачити майже відсутність підплавлення затравки на межі з розплавом, але спостерігається більш активне її розтравлювання (рисунок 3.23, e). Це є закономірним, так як температура плавлення монокристала YAG нижча (~ 1950 °C) в порівнянні з сапфіром (~ 2040 °C). Переважаючою фазою, що контактує з затравкою (затвердіває на поверхні затравки) є фаза Al_2O_3 . Розмір доменів окремих фаз більший від зразка з сапфіровою затравкою і співставний з

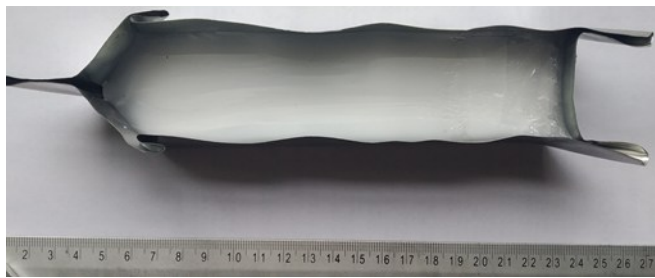
розмірами всіх інших зразків, розподіл на грубу і тонку структуру появляється зразу біля місця розрощування. В зоні розрощування спостерігається низька кількість мікро і макродефектів.

Через декілька десятків міліметрів від місця затравлювання вглиб затверділої евтектики в усіх зразках з'являється характерна форма мікроструктури типу “китайське письмо”, яка має текстуру вздовж напрямку витягування. Розмір доменів окремих фаз і характерна евтектична відстань співставна з попередніми зразками (рис. 3.25). Також з'являється розшарування на грубу і тонку структуру.

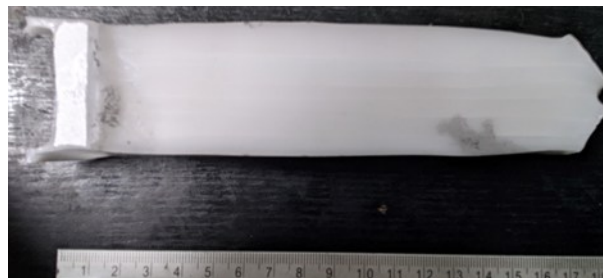
Таким чином, встановлено, що кращими умовами для розрощування евтектичного композиту є затравлювання на монокристалічну затравку YAG, де в місці розрощування спостерігали меншу кількість пор, тріщин і інших макродефектів. Мікроструктура евтектичного композиту з області розрощування відповідала середнім параметрам, які характерні для даного складу та встановлених умов росту.

Оскільки виявилось, що одержання на монокристалічну затравку має переваги в порівнянні зі спонтанною кристалізацією, та з метою уникнення впливу геометрії тигля на місце початку кристалізації було проведено експерименти по затравлюванню на плоску затравку монокристалів YAG і сапфіра. На рисунку 3.24 зображено зовнішній вигляд одержаних злитків і мікроструктура початку кристалізації даних зразків евтектики в області затравки.

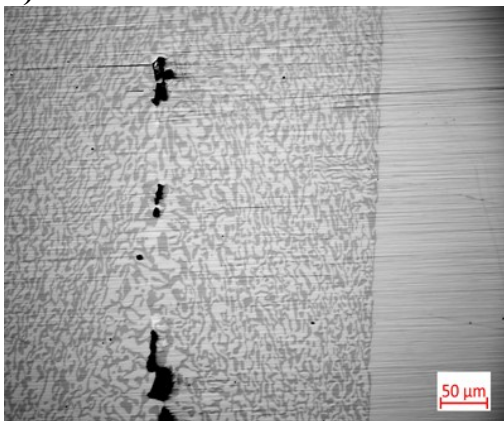
Як видно з рисунка 3.24, с, d, в місці кристалізації на відстані до 0,5 мм від затравочного матеріалу спостерігається велика кількість мікропор і видовженість доменів обох фаз зі зміною напрямку. На відстані більше 1 мм кількість мікропор значно зменшується, видовженість доменів стає меншим і майже не змінює напрям. Далі формування мікроструктури евтектики стабілізується, характерна евтектична відстань змінюється вздовж напрямку кристалізації не суттєво, як було показано на рисунку 3.9. Кількість мікропор вздовж злитку також змінювалась.



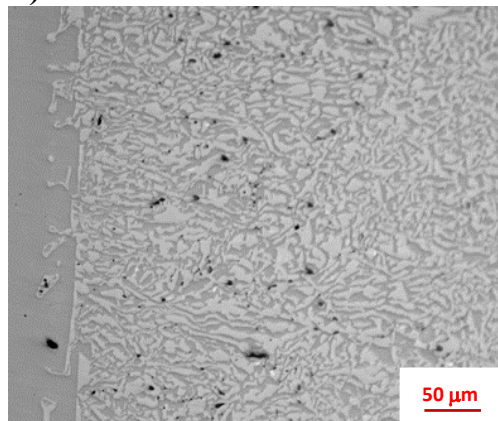
a)



b)



c)



d)

Рисунок 3.24 — Зображення одержаних злитків ЕК (a, b) та початок розрощування (c, d) при затравлюванні на пласку затравку: a, c — затравка монокристала YAG (орієнтація (111)); b, d — затравка сапфіра (орієнтація $(11\bar{2}0)$)

При порівнянні місця початку кристалізації евтектики на пласку затравку без розрощування та на затравку з розрощуванням стабілізація параметрів мікроструктури відбувається швидше при використанні пласкої затравки. Найвірогідніше, при одержанні ЕК на затравку з розрощуванням в даній області будуть збільшені значення термпружних напружень, що призводить до виникнення мікродефектів і інших неоднорідностей структури. Параметри мікроструктури при подальшій кристалізації злитку (рост на пласку затравку монокристала YAG та сапфіра) при однакових інших умовах отримання евтектики суттєво не відрізняються між собою. Наприклад, для ЕК, одержаного на затравку з монокристала YAG і сапфіра $\lambda_{eut} = 6,1 \pm 0,7$ мкм та $6,5 \pm 0,7$ мкм, відповідно (див рис.3.25).

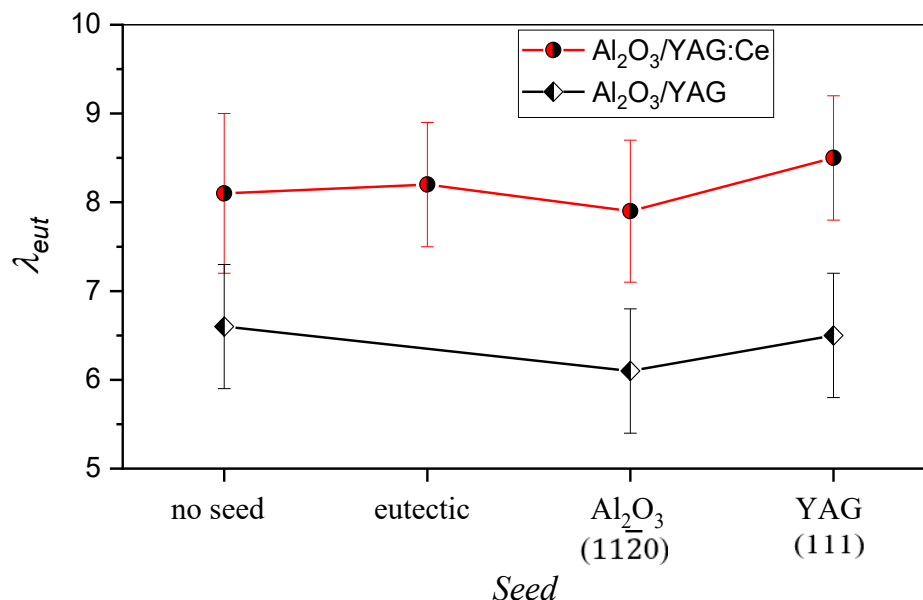


Рисунок 3.25 — Вплив матеріалу затравки на характерний евтектичний інтервал евтектик Al_2O_3/YAG та $Al_2O_3/YAG:Ce$ отриманих при $V=15$ мм/год, C_{Ce} 0,25 ат. % для допованих евтектик

3.7 Дослідження мікроструктури композиту Al_2O_3/YAG , отриманого шляхом фазового перетворення з композита Al_2O_3/YAP .

Для отримання більш однорідної та мілкої структури ЕК було проведено експерименти по перетворенню композита Al_2O_3/YAP в евтектичний композит Al_2O_3/YAG .

Згідно фазової діаграми [88,93] та літературних джерел [89,106,156] утворення фази YAP відбувається при перегріві розплаву вище $100\text{ }^{\circ}C$ від T_E . При охолодженні такого перегрітого розплаву системи $Al_2O_3 - Y_2O_3$ в області 23,5 мол. % Y_2O_3 знаходиться евтектична точка метастабільної евтектики Al_2O_3/YAP при температурі кристалізації біля $1705\text{ }^{\circ}C$. В роботі [89] показано, що характерна евтектична відстань в такій метастабільній евтектиці Al_2O_3/YAP , яка отримана шляхом нагріву вихідної сировини до $2000\text{ }^{\circ}C$ і подальшому охолодженню зі швидкістю ($1\text{ }^{\circ}C/c$), є досить малою ($< 1\text{ }\mu m$), а сама мікроструктура має високу однорідність. Після одержання метастабільної евтектики її знову нагрівають вище температури плавлення (вище $1705\text{ }^{\circ}C$), але не вище температури плавлення рівноважної евтектики Al_2O_3/YAG ($1816\text{ }^{\circ}C$), і відбувається кристалізація рівноважної евтектичної структури Al_2O_3/YAG .

шляхом плавлення метастабільної евтектичної структури $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$. Характерна евтектична відстань при цьому не збільшується і зберігається однорідність структури.

Експеримент проводили з протягуванням тигля з розплавом через градієнтну зону. Вихідну сировину готували без додавання домішки церію.

Процес експерименту відбувався в два етапи. Перший етап проводили наступним чином:

а) шихту з 18,5 мол. % Y_2O_3 та 81,5 мол. % Al_2O_3 перемішували в млині барабанного типу та пресували в таблетки діаметром 30 мм та товщиною 10 мм за допомогою лабораторного преса з тиском до 10 МПа;

б) вихідну сировину у вигляді таблеток загрузжали в тигель, який поміщали в тепловий вузол установки;

в) проводили відкачування повітря з камери до тиску від 20 Па до 30 Па, після чого здійснювали напуск аргону до тиску 0,15 МПа;

г) далі здійснювали нагрів тигля зі швидкістю 50 °С/год до 2000 °С (до одержання перегрітого розплаву);

д) після витримки 1 години при температурі 2000 °С протягували через градієнтну зону зі швидкістю 15 мм/год;

е) затверділий розплав охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 50 °С/год.

Після закінчення охолодження злиток аналізували на предмет утворення метастабільної евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$.

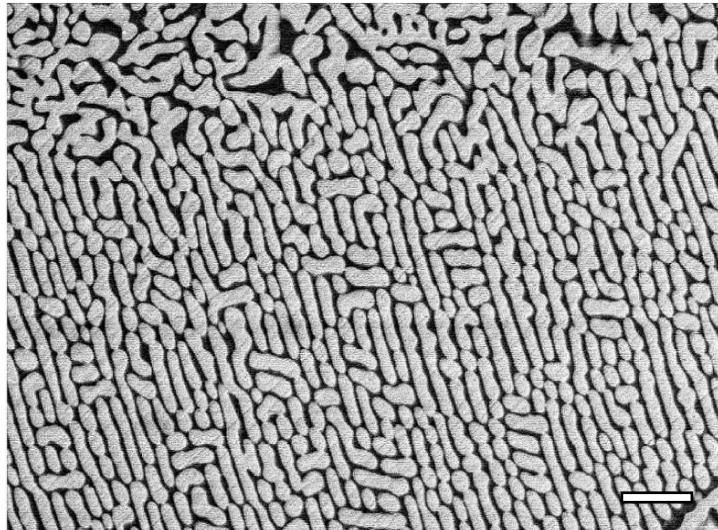
На другому етапі проводили такі операції:

а) вирізані зі злитку зразки розміром 30 мм x 20 мм x 10 мм розміщували в тепловому вузлі установки, закривали камеру і відкачували до тиску ~ 20 Па, після чого здійснювали напуск аргону до тиску 0,15 МПа;

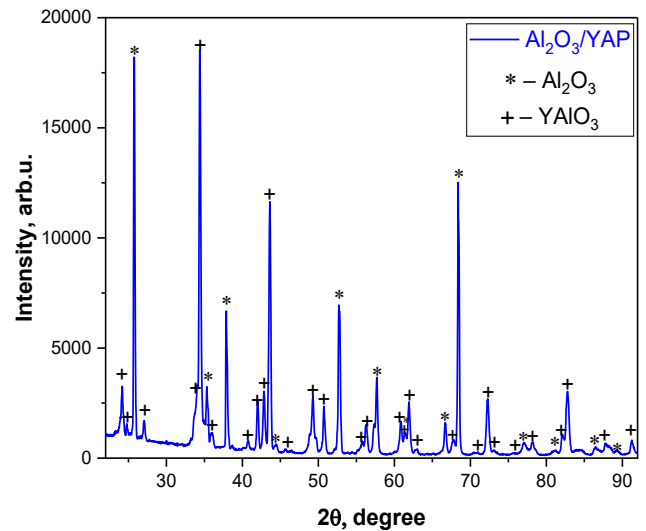
б) здійснювали нагрів теплового вузла зі швидкістю 50 °С/год до температури вище 1700 °С, але нижче 1800 °С, витримували при даній температурі впродовж 1 години (для перетворення структури $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$ в рівноважну евтектичну структуру $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$);

в) проводили зниження температури зі швидкістю 50 °С/год до кімнатної температури.

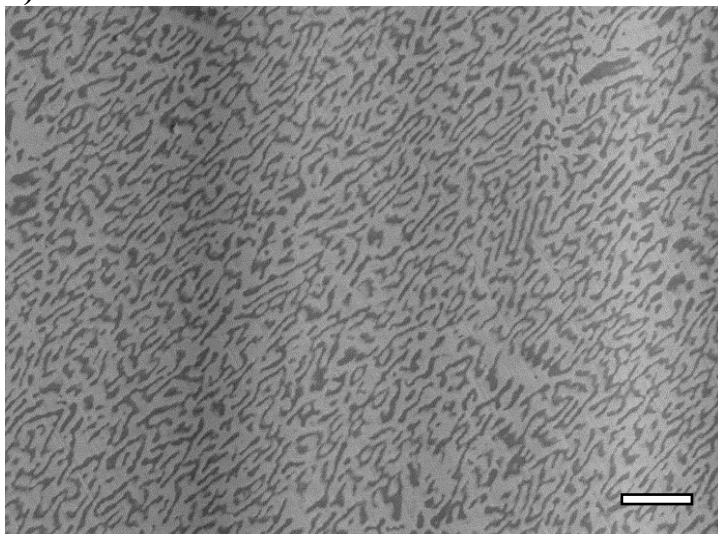
Отримані зразки досліджували на присутність фаз YAP або YAG, а також на предмет отримання однорідної евтектичної мікроструктури та характерних евтектичних розмірів.



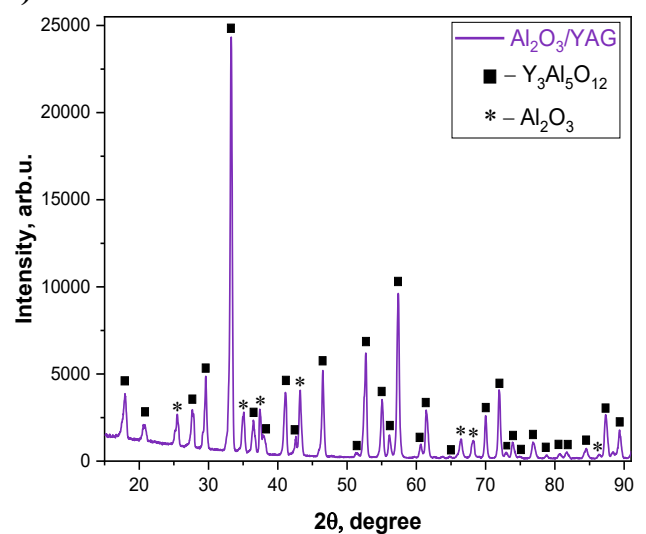
a)



b)



c)



d)

Рисунок 3.26 — SEM зображення (a) та рентгенограма (b) метастабільної евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$ і SEM зображення (c) та рентгенограма (d) мікроструктури вирізаних зразків з даного злитку після перетворення в евтектику $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$. Масштабна шкала 10 мкм, темна фаза – Al_2O_3 , світла фаза – YAG або YAP

На рисунку 3.26,а показано мікроструктуру одержаної метастабільної евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$ та її фазовий склад (рис. 3.26, b). Морфологія даного матеріалу сильно відрізняється від попередніх зразків і виглядає як трубчаста

структура з середнім розміром доменів значно нижчим, ніж при одержанні евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ з однаковими умовами кристалізації. Середні розміри доменів фази Al_2O_3 були 1,7 мкм, а фази YAG – 2,9 мкм. Характерна евтектична відстань складала $\lambda_{eut} = 4,6 \pm 0,7$ мкм, що нижче, ніж дане значення для рівноважної евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (близько 7 мкм).

Фазовий склад складався лише з фаз Al_2O_3 та YAG, як показано на рисунку 3.26, d. Морфологічний мотив отриманого композиту змінюється з трубчастого на «китайське письмо» (рисунок 3.26, c), а розмір структурних сегментів залишається таким же, як у метастабільної евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$.

Після перетворення YAP в YAG у зразках не з'явилося тріщин, що є перспективним результатом для отримання об'ємних кристалів евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ з дрібносегментною структурою. Також показано, що шляхом перетворення з YAP в YAG можна добитись зменшення характерної евтектичної відстані та досягти більшої однорідності мікроструктури евтектики.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що при горизонтальній спрямованій кристалізації розплаву складом 81,5 мол.% Al_2O_3 та 18,5 мол. % Y_2O_3 при перегріві, який не перевищує 100°C від $T_E=1816^\circ\text{C}$, фіксованому градієнті температури $45^\circ\text{C}/\text{см}$ і швидкості витягування в діапазоні від 5 мм/год до 50 мм/год, можливо одержання евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ з мікроструктурою типу “китайське письмо”.
2. При перегріві розплаву евтектичного складу ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$) понад 100°C від T_E при його подальшій кристалізації та швидкому охолодженню утворюється евтектичний композит оксиду алюмінію та алюмінату ітрію зі структурою перовскіту ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$) з дендритами Al_2O_3 .
3. Для розрахунку параметрів мікроструктури евтектики було модифіковано метод хорд, який за допомогою великого набору статистичних даних дозволяє більш точніше встановити характерну евтектичну відстань λ_{eut} в нерегулярній евтектичній мікроструктурі типу “китайське письмо”,

параметри комірчастої структури евтектики, а також іншу додаткову інформацію: площу фаз та їх співвідношення, частотний розподіл довжин хорд, що відповідає розміру доменів окремих фаз.

4. Отримано залежність λ_{eut} від $V - \lambda_{eut}^{1.75} \times V = const$ (в діапазоні від 5 до 50 мм/год), яка відхиляється від моделі Джексона-Ханта, розрахованої для іррегулярної евтектики, в сторону збільшення λ_{eut} , що може бути обумовлено латеральним ростом доменів окремих фаз та нелінійним характером дифузії компонентів. Показано, що для евтектики Al_2O_3/YAG , що отримана методом ГСК параметр $n \approx 1,75$.
5. Встановлено, що розмір мікроструктури залежить від орієнтації відносно напрямку витягування, λ_{eut} зразків що вирізані перпендикулярно напрямку росту в середньому на 10% більший ніж у зразків що вирізані паралельно. Показано, що найбільш стабільну мікроструктуру евтектики з $\lambda_{eut} = 4,7 \pm 0,7$ мкм отримано при швидкості витягування близько 30 мм/год ($G=45$ °C/см).
6. Утворення в евтектичному композиті макродефектів (пор і тріщин), найвірогідніше, обумовлено переохолодженням розплаву і великими локальними швидкостями кристалізації. Підвищення кількості даних дефектів в області розрощування та на периферії злитку пов'язано зі збільшенням нестабільності умов кристалізації в даних місцях та різницею коефіцієнта термічного розширення матеріалу тигля і евтектичного композиту.
7. Показано, що значення λ_{eut} вздовж злитку евтектики Al_2O_3/YAG розподілене рівномірно, а його збільшення в деяких областях пов'язане з підвищенням кількості мікропор в даних областях та локальних змін умов кристалізації.
8. Встановлено, що при горизонтальній спрямованій кристалізації розплаву евтектичного складу 81,5 мол. % фази Al_2O_3 та 18,5 мол. % фази Y_2O_3 в якому добавка CeO_2 мала співвідношення Ce/Y від 0 ат. % до 4,0 ат. % та перегріві 50-90 °C від T_E градієнті температури 45°C/см і швидкості

витягування в діапазоні 1-50 мм/год можливо отримувати евтектику $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ однорідного фазового складу.

9. Показано, що домішка Се збільшує значення λ_{eut} та спричиняє виникнення комірчастої структури і неоднорідностей з зонами грубої та тонкої мікроструктури. Показано, що найбільш однорідна ($\lambda_{eut} = 8,6 \pm 0,8$ мкм) евтектика $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (з концентрацією Се у вихідній сировині 0,25 ат. %) може бути одержана при швидкості витягування $V=30$ мм/год.
10. Встановлено немонотонність залежності параметрів мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ від швидкості кристалізації. При збільшенні швидкості росту відбувається зменшення всіх параметрів структури (l_{eut} , L_{eut} , λ_{eut}^- , $\lambda_{eut}^=$, T_{eut}). При перевищенні певного значення швидкості росту l_{eut} та $\lambda_{eut}^=$ починають збільшуватися, а L_{eut} , λ_{eut}^- , T_{eut} при цьому продовжує зменшуватися.
11. Показано, що значення параметрів мікроструктури (λ_{eut}^- , $\lambda_{eut}^=$, λ_{eut} , T_{eut} , L_{eut} , l_{eut}) вздовж злитку евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ збільшується в у напрямку від початку до кінця зливка. Це пов'язано з відтисненням домішки Се на фронті кристалізації та відповідним збільшенням концентрації Се вздовж злитка від початку до кінця.
12. Встановлено переважну кристалізацію фази Al_2O_3 на монокристалічну затравку YAG та фази YAG на монокристалічну затравку Al_2O_3 . Показано, що більш стабільна мікроструктура та менша кількість макродефектів в області затравлювання утворюється при розрощуванні ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ на монокристалічну затравку YAG.
13. Показано, що при одержанні евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ шляхом твердофазного перетворення YAP в YAG (при $T > 1700$ °C) в композиті $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAP}$, одержаного при перегріві розплаву евтектичного складу вище 100 °C від T_E (~ 1830 °C), підвищується однорідність мікроструктури, а параметр λ_{eut} не змінюється і становить $4,6 \pm 0,7$ мкм, що понад 1,5 рази менше ніж λ_{eut} евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, отриманої за тієї ж швидкості кристалізації. Збільшення макродефектів (пор і тріщин) при цьому не спостерігається.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СКЛАДУ, СТРУКТУРИ ТА УМОВ ОТРИМАННЯ

4.1 Механічні властивості евтектичних композитів на основі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Експлуатаційні характеристики потужних джерел білого світла на основі LED та LD, окрім оптико-люмінесцентних та світлотехнічних параметрів, також суттєво залежать від теплофізичних та механічних властивостей матеріалу конвертерів. При експлуатації в умовах високої щільності потужності лазерного накачування, конвертер може піддаватися помітним термомеханічними напруженням, що обумовлено нерівномірним розподілом випромінювання та нагрівання. Для оцінки та характеристики здатності матеріалу чинити опір тепловому навантаженню використовується безрозмірний термомеханічний параметр R_S [110,111]:

$$R_S = \left(\frac{K(1-\nu)}{AE} \right) \cdot \sigma_f \quad 4.1$$

де K – теплопровідність, A – коефіцієнт теплового розширення, ν – коефіцієнт Пуассона, E – модуль пружності, σ_f – напруга руйнуванню на розрив.

Параметр σ_f залежить від механічних характеристик матеріалу, зокрема коефіцієнту тріщиностійкості (K_{IC}):

$$\sigma_f = \frac{YK_{IC}}{\sqrt{a}} \quad 4.2$$

де a — глибина дефектів, відповідальних за руйнування, а Y — коефіцієнт орієнтації та геометрії.

В свою чергу тріщиностійкість K_{IC} напряму залежить від мікротвердості (H_v). Тому покращення цих параметрів є необхідною умовою для використання люмінесцентного матеріалу в якості конвертера.

Евтектичні композити на основі тугоплавких оксидів Al_2O_3 та Re_2O_3 ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Gd}$) викликають значний інтерес в якості конструкційного матеріалу завдяки унікальним механічним властивостям при підвищених температурах

[67,117]. В роботі [119] було отримано високощільну наночастицю $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ методом модифікованої лазерної обробки поверхні з високими значеннями мікротвердості ~ 18.3 ГПа, та тріщиностійкості $\sim 3.8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ без

Таблиця 4.1 — Механічні властивості композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ за літературними даними [80,105,112]

Зразки	Мікротвердість, ГПа	Коефіцієнт тріщиностійкості, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ [112]	$16,04 \pm 0.75$	$2,69 \pm 0,06$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ [119]	$\sim 18,5$	$\sim 3,8$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ [77]	$17,44 \pm 0.69$	$3,06 \pm 0,14$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}:\text{Ce}$ (0,25 ат. % Ce)[77]	$17,41 \pm 0.47$	$2,96 \pm 0,11$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}:\text{Ce}$ (0,5 ат. % Ce)[77]	$17,34 \pm 0.39$	$2,94 \pm 0,13$

високотемпературного відпалу. Також досліджували механічні характеристики ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що вирощена методом ГСК з послідовним відпалом в окислювальній атмосфері (на повітрі) при температурі 1700°C [105], однак автори не досліджували вплив високотемпературного відпалу з різним окислювально-відновним потенціалом на механічні властивості цієї ЕК. В роботі [77] досліджували механічні характеристики ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що отриман методом ГСК для зразків з різною концентрацією Ce (таблиця 4.1). Але видається дивним, що в цих результатах вплив Ce на механічні властивості мінімальний та знаходиться в межах похибки вимірювання.

Тому метою даного етапу роботи було визначення механічних характеристик ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що одержано методом ГСК та дослідження їх залежності від концентрації домішки церію і високотемпературного відпалу в середовищах з різним окислювально-відновним потенціалом.

4.2 Дослідження механічних властивостей неактивованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, отриманої методом ГСК

Для дослідження механічних характеристик неактивованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та їх розподіл в залежності від відстані до початку злитка, були вирізані зразки розміром $10 \text{ мм} \times 10 \text{ мм} \times 10 \text{ мм}$ перпендикулярно напрямку витягування.

На рисунку 4.1 показано відбитки Віккерса на зразках ЕК. При наявності тріщини у вигляді «розеток» між кутами відбитка у відповідності до критерію Віккерса значення мікротвердості не розраховувалось. За допомогою підбору навантаження було отримано відбитки без викришень, на яких було розраховано значення мікротвердості.

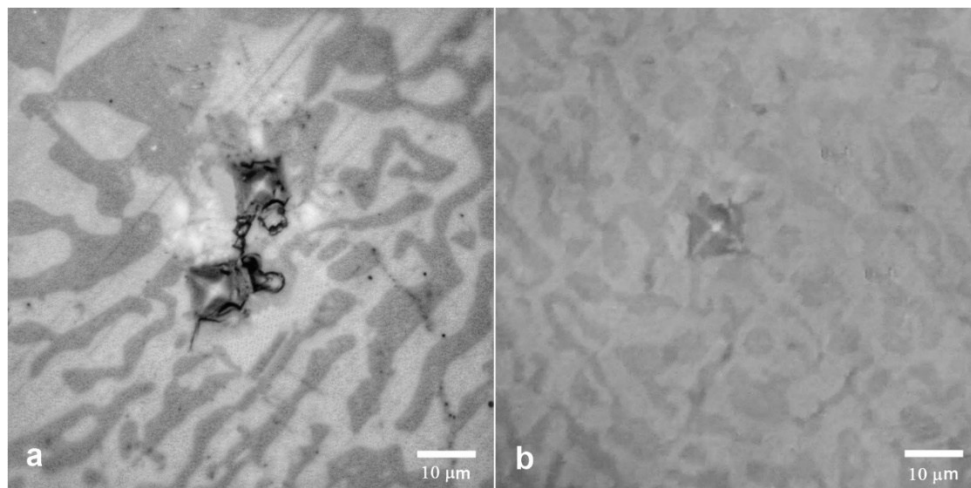


Рисунок 4.1 — Відбитки Віккерса, отримані на полірованих зразках ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$: а) – відбиток з тріщинами і викришеннями у вигляді «розеток», б) – відбиток без викришень

Значення тріщиностійкості змінюється в залежності від відстані до початку злитка несуттєво та становить приблизно $3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (табл. 4.2). При таких значеннях тріщиностійкості евтектичні композити на основі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ будь-яких розмірів і конфігурацій можна піддавати механічній обробці без додаткового відпалу.

Таблиця 4.2 — Зміна тріщиностійкості (K_{IC}) в залежності від відстані до початку злитка евтектичного композита Al_2O_3/YAG

Зразок	Відстань з якої було вирізано зразок, мм	Коефіцієнт тріщиностійкості, МПа $\times$ м ^{1/2}
1	30	3,09 $\pm$ 0,2
2	60	3,14 $\pm$ 0,2
3	90	2,97 $\pm$ 0,2
4	120	3,08 $\pm$ 0,2
5	150	3,12 $\pm$ 0,2

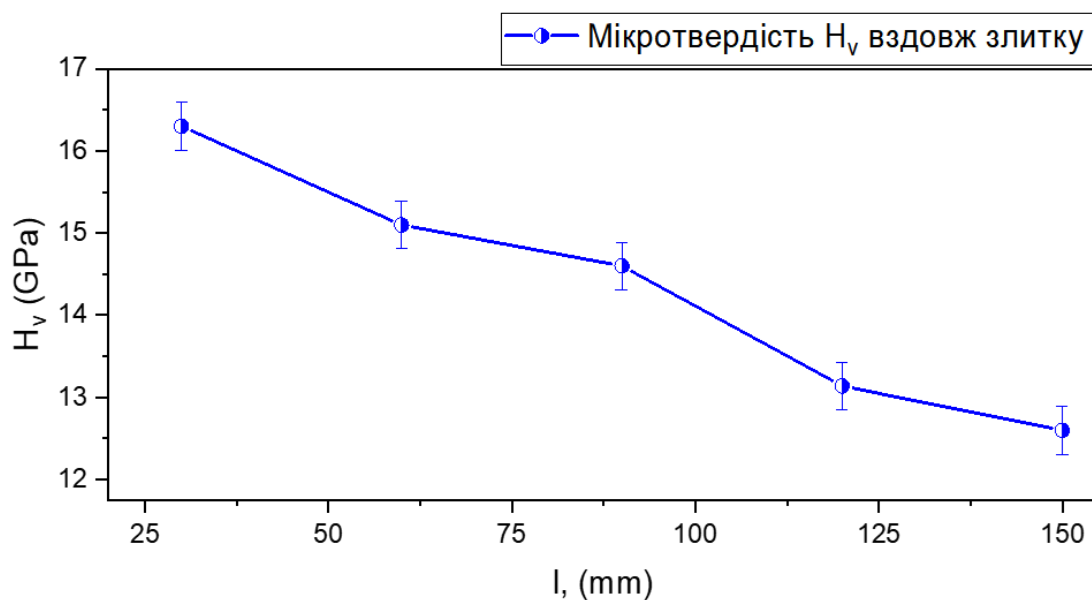


Рисунок 4.2 — Зміна мікротвердості H_v в залежності від відстані (l) до початку злитка

На відміну від тріщиностійкості мікротвердість суттєво змінюється вздовж злитка (див. рис. 4.2). Така зміна мікротвердості вздовж зливу не допованої евтектики може бути обумовлена особливостями кристалізації методом ГСК, при якому початок злитка перебуває довший час в зоні відпалу, а відпал як показано в розділі 4.4 суттєво впливає на механічні характеристики евтектичних композитів.

Також було досліджено вплив розміру характерного евтектичного інтервалу на механічні характеристики зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$. Для цього було виміряно механічні характеристики зразків зі зливків, отриманих з різними швидкостями кристалізації див. рис. 4.3.

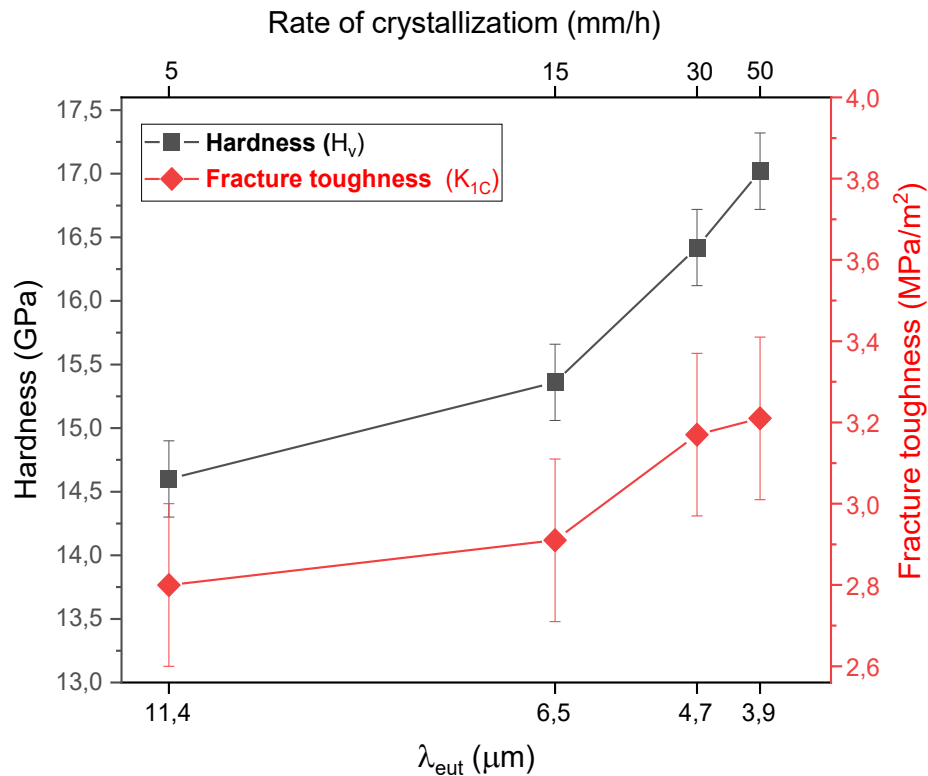


Рисунок 4.3 — Залежність мікротвердості (H_v) та тріщиностікості (K_{IC}) від характерного евтектичного інтервалу (λ_{eut}) для ЕК, отриманого методом ГСК у відновому вуглецевмісному середовищі

Зменшення характерного евтектичного інтервалу у композиті $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ призводить до зростання мікротвердості та в'язкості до руйнування внаслідок формування більш дрібної двофазної структури при високих швидкостях кристалізації. При цьому зменшення λ_{eut} супроводжується збільшенням площі міжфазних меж, що обмежує розвиток дефектів та гальмує розповсюдження мікротріщин. Сутність цього ефекту можна провести до аналогії із законом Холла–Петча для кераміки: зменшення характерного розміру структурних елементів (зерен, ламелей тощо) традиційно призводить до підвищення міцності через обмеження руху дислокацій. Проте в евтектичних системах механізм зміцнення має іншу природу: він пов'язаний не лише з обмеженням руху

дислокацій за рахунок дрібнозернистої структури, а й з міжфазною взаємодією – передачею та розсіянням напружень на межі розділу фаз, що значно уповільнює їх зростання та подальше руйнування [75,167].

Встановлено, що зменшення розміру характерного евтектичного інтервалу майже в 4 рази призводить до покращення механічних властивостей ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, зокрема, підвищенню мікротвердості на 16,5 % та тріщиностійкості на 13,5 %.

Порівнюючи механічні властивості евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та монокристалів YAG, що отримані методом ГСК в вуглевісткій відновній атмосфері (табл. 4.3) бачимо що порівняно з монокристалами евтектичний композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ демонструє мікротвердість що перевищує на ~ 23% та тріщиностійкість більшу ~ 1,9 разів, ніж у монокристалів YAG.

Таблиця 4.3 — Порівняння механічних властивостей кераміки, монокристалів YAG та евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$

Матеріал	Середній розмір мікроструктури, мкм	Мікротвердість, МПа	Коефіцієнт тріщиностійкості, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
Монокристал YAG	—	$13,8 \pm 0,3$	$1,72 \pm 0,2$
Евтектика $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$	$3,9 \pm 0,9$	$17,02 \pm 0,3$	$3,21 \pm 0,2$

4.3 Вплив концентрації іонів церію на механічні властивості евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Механічні характеристики отриманої евтектики з різним вмістом церію досліджували методами індентування поверхні зразків розміром $8 \text{ мм} \times 8 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$ за методом Віккерса. Зразки з різною концентрацією церія вирізались з частини злитку, що знаходилась посередині у відношенні до стінок і перпендикулярно напрямку витягування.

Відомо, що механічні властивості евтектичних композитів тісно пов'язані з параметрами мікроструктури евтектики та залежать від типу рідкоземельного

елементу, що вводиться. В роботі [77] показано вплив іонного радіуса допуючого рідкоземельного елемента як на еволюцію мікроструктури, так і на зміну механічних властивостей ЕК та встановлено, що чим більший іонний радіус допанта, тим менші значення мікротвердості евтектичного композита.

Таблиця 4.4 — Механічні властивості композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ після вирощування методом ГСК ($V=15$ мм/год.)

Зразки	Мікротвердість, ГПа	Коефіцієнт тріщиностійкості, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$	$15,9 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (0,25 ат. % Ce)	$12,59 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,2$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (0,5 ат. % Ce)	$11,6 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$

В результаті проведених досліджень, встановлено, що механічні властивості евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ суттєво залежать від концентрації іонів церію (табл. 4.4). Підвищення концентрації іонів Ce^{3+} призводить до зниження значень мікротвердості та коефіцієнта тріщиностійкості, що не можна пояснити лише виникненням внутрішніх механічних напружень при заміщенні церієм матричного катіону Y^{3+} через не велику розбіжність іонних радіусів ($\sim 5\%$, Y^{3+} 0.97 Å та Ce^{3+} 1.02 Å). Скоріш за все на механічні властивості евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ також впливає поява комірчастої структури та збільшення характерного евтектичного інтервалу при збільшенні концентрації Ce (табл. 3.2) та утворення дефектів та на границі фаз корунду і гранату (див. табл. 4.4).

4.4 Вплив високотемпературного відпалу на механічні властивості евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

4.4.1 Вплив високотемпературного відпалу на механічні властивості евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$

Для дослідження впливу відпалу на механічні властивості недопаваної евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ було проведено високотемпературний відпал ($1700\text{ }^\circ\text{C}$, протягом 6 годин) у відновній (Ar з домішками CO та H_2 (2 об. %)) атмосфері зразків з розділу 4.2.

Таблиця 4.5 — Зміна тріщиностійкості (K_{IC}) в залежності від відстані до початку злитка евтектичного композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ після відпалу

Зразок	Відстань з якої було вирізано зразок, мм	Коефіцієнт тріщиностійкості, $\text{МПа}\times\text{м}^{1/2}$
1	30	$3,40\pm 0,2$
2	60	$3,34\pm 0,2$
3	90	$3,15\pm 0,2$
4	120	$3,25\pm 0,2$
5	150	$3,2\pm 0,2$

Після відпалу значення тріщиностійкості зростає несуттєво на 8-10% що обумовлено релаксацією залишкових напружень та рекристалізацією дефектного приповерхневого шару (табл 4.5), а мікротвердість зростає на 6% (для кращого зразка на початку злитка) та майже на 30% (для найгіршого зразка з кінця злитку), а зміна H_v в залежності від відстані до початку злитка вже не така суттєва та знаходиться в рамках від 16 ГПа до 17 ГПа (рис. 4.4). Отже, високотемпературний відпал дозволяє не тільки підвищити механічні характеристики евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, а також і нівелювати розкид їх значень вздовж злитку (див. рис. 4.2).

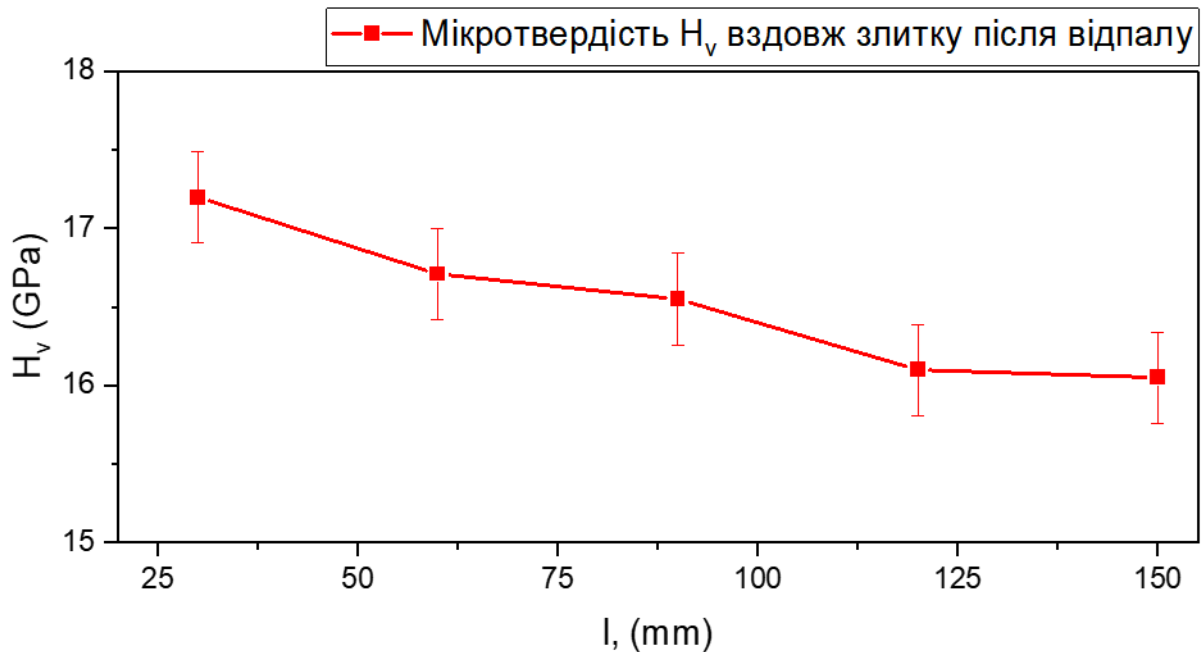


Рисунок 4.4 — Зміна мікротвердості H_v в залежності від відстані (l) до початку злитка після відпалу ($T=1700^\circ\text{C}$, 6 год.)

4.4.2 Вплив високотемпературного відпалу з різним окисно-відновним потенціалом на механічні властивості евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Частина зразків композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ була послідовно відпалена в окислювальній атмосфері (на повітрі) при температурах 1200°C , а потім 1500°C , а інша – відпалювалась у відновній (Ar з домішками CO та H_2 (2 об. %)) та вакуумі (тиск 10 Па) при температурі 1700°C (час витримки 3 години).

Встановлено вплив температури та середовища відпалу на механічні характеристики евтектичних кристалічних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (див. рис. 4.4 та рис. 4.5). Порівняння результатів послідовного відпалу в окислювальному середовищі вказує, що найбільший вплив на механічні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ має перший відпал при 1200°C , що привело до збільшення значень мікротвердості на 5 %, 6 %, 9 % та коефіцієнта тріщиностійкості на 8 %, 50 %, 70 %, для концентрацій 0 ат. % Ce, 0.25 ат. % Ce, 0.5 ат. % Ce, відповідно (див. рис. 4.5 та рис. 4.6). Наступний відпал цих зразків при $T=1500^\circ\text{C}$ призвів до збільшення мікротвердості лише на 1-3 %, а коефіцієнт тріщиностійкості збільшився на 3 % для чистого композиту та зменшився на 7 %

і 3 % для композитів з концентрацією 0.25 ат. % Се та 0.5 ат. % Се в порівнянні з попереднім відпалом. Таке зменшення K_{IC} в присутності церію при підвищенні температури може бути пов'язано з окисленням іонів Ce^{3+} до стану Ce^{4+} або виділення фаз на їх основі. Також при відпалі в окислювальному середовищі при високій температурі (1500 °C) заліковуються кисневі вакансії, що підвищує мікротвердість, але може призвести до зниження тріщиностійкості.

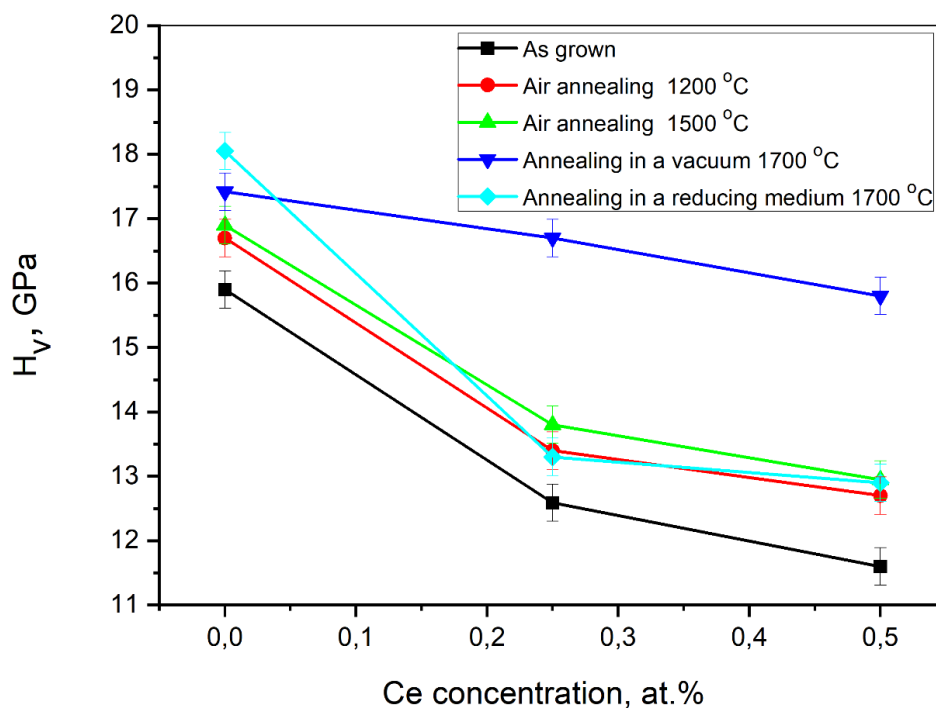


Рисунок 4.5 — Залежність мікротвердості (H_v) від вмісту церію (% Се) в евтектичному композиті $Al_2O_3/YAG:Ce$ при різних видах відпалу

При відпалі зразків композитів $Al_2O_3/YAG:Ce$ з різною концентрацією Се у вакууму при температурі 1700 °C відбувається помітне збільшення мікротвердості на 10 %, 30 %, 40 % та коефіцієнта тріщиностійкості на 6 %, 40 %, 72 % для концентрацій 0 ат. % Се, 0,25 ат. % Се, 0,5 ат. % Се, відповідно. При аналогічному відпалі у відновлювальній атмосфері відбувається збільшення мікротвердості на 13 %, 5 %, 11 % та коефіцієнта тріщиностійкості на 16 %, 40 %, 80 % для аналогічних концентрацій та досягає значення $\sim 3.4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, що порівняно зі значенням K_{IC} для неактивованої евтектики.

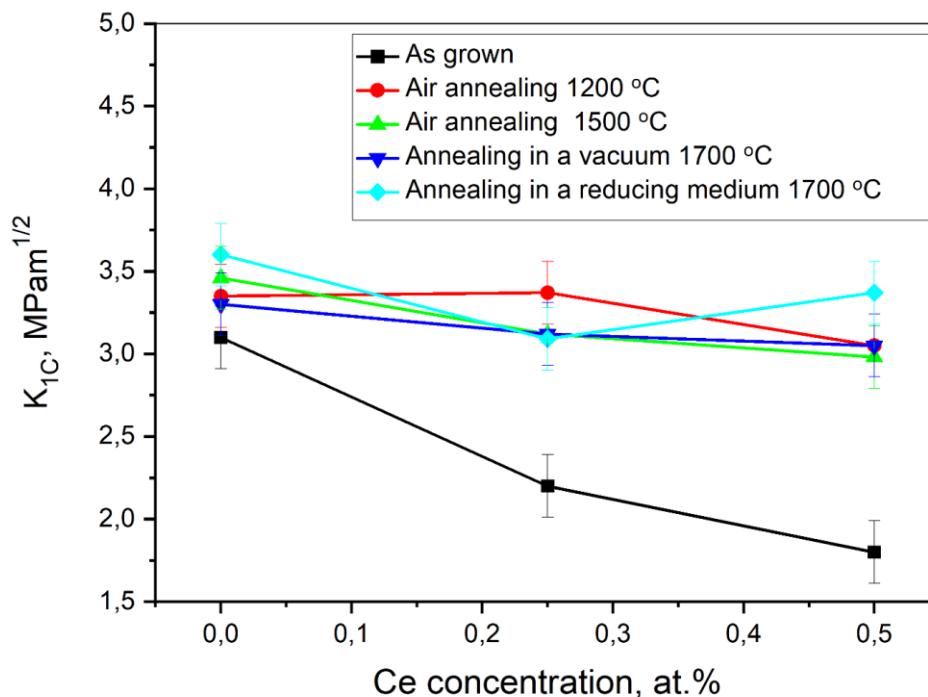


Рисунок 4.6 — Залежність тріщиностікості (K_{IC}) від вмісту церію (% Ce) в евтектичному композиті $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ при різних видах відпалу

В даних умовах відпалу навпаки, ймовірно відбуваються відновні процеси та перехід іонів до стану Ce^{3+} та утворення аніонних вакансій.

Збільшення тріщиностійкості після різних видів відпалу обумовлено покращенням якості поверхні внаслідок рекристалізації дефектного приповерхневого шару [115]. Також при відпалі в об'ємі евтектики знижуються залишкові напруження, зменшується дефектність внаслідок дифузії вакансій і атомів, руху дислокацій і інших дефектів.

4.5 Орієнтаційна залежність механічних властивостей евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$

На зразках, які відпалювались у нейтральній атмосфері при температурі 1700 °C також було досліджено вплив вихідної орієнтації відносно напрямку кристалізації злитку на механічні властивості евтектики. Було виготовлено три зразки паралельні трьом основним напрямкам: F – перпендикулярно напрямку витягування (фронт), S – вздовж напрямку витягування (бік), T – вздовж

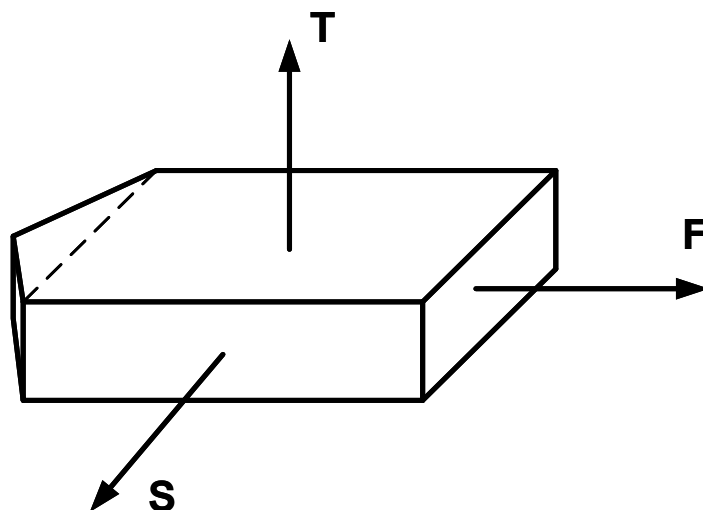


Рисунок 4.7 — Орієнтація злитку евтектичної кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ та напрямків перпендикулярно яким вирізались зразки: F – перпендикулярно напрямку витягування (фронт), S – вздовж напрямку витягування (бік), T – вздовж напрямку витягування (верх)

напрямку витягування (верх) (див. рис. 4.7). На зразках з концентрацією Ce 0.25 ат. % та 0.5 ат. % не вдалося виявити вплив орієнтації на механічні властивості в межах похибки вимірів (таблиця 4.6), що свідчить про їхню відносну однорідність.

Для зразків без Ce найбільше значення мікротвердості було отримано на зразку F, який паралельний границі фронту затвердіння, найменше – на зразку T. Такі значення мікротвердості обумовленні як розміром евтектичної відстані (що було показано в розділі 3.3), так і розподілом мікропор та інших макродефектів, які розташовуються в злитку переважно вздовж напрямку витягування [116]. Значення тріщиностійкості відрізняються несуттєво, похибка вимірювання залежить переважно від якості механічної обробки.

Таблиця 4.6 — Вплив орієнтації зразків відносно напрямку витягування на механічні властивості композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Композит	⊗	Мікротвердість, ГПа	Коефіцієнт тріщиностійкості, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
----------	---	------------------------	--

Al ₂ O ₃ /YAG	F	17,90± 0,3	3,18± 0,2
	T	17,10± 0,3	3,30± 0,2
	S	17,42± 0,3	3,55± 0,2
Al ₂ O ₃ /YAG:Ce (0,25 % Ce)	F	16,83± 0,3	3,15± 0,2
	T	16,74± 0,3	2,95± 0,2
	S	16,78± 0,3	3,12± 0,2
Al ₂ O ₃ /YAG:Ce (0,5 % Ce)	F	15,90± 0,3	3,20± 0,2
	T	15,80± 0,3	3,05± 0,2
	S	15,90± 0,3	3,20± 0,2

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що високотемпературний відпал в середовищах з різним окисно-відновним потенціалом евтектичних композитів Al₂O₃/YAG з різним вмістом Ce³⁺ значно збільшує коефіцієнт тріщиностійкості та мікротвердість. Показано, що для евтектики Al₂O₃/YAG:Ce зі вмістом церію до 0,5 ат. % найбільш ефективним є відпал у вакуумі при температурі 1700 °С, мікротвердість підвищується на 40 %, з 11,6 ± 0,3 ГПа до 15,8 ± 0,3 ГПа, та тріщиностійкість на 72 %, з 1,8 ± 0,2 МПа·м^{1/2} до 3,05 ± 0,2 МПа·м^{1/2}.
2. Показано, що механічні властивості евтектичних композитів Al₂O₃/YAG:Ce суттєво залежать від концентрації іонів церію. Підвищення концентрації іонів Ce³⁺ в діапазоні 0 - 0,5 ат. % призводить до зниження значень мікротвердості в 1,3 та коефіцієнта тріщиностійкості 1,7 разів
3. Встановлено, що зменшення розміру характерного евтектичного інтервалу з 3,9 ± 0,9 мкм до 11,4 ± 0,9 мкм призводить до покращення механічних властивостей евтектики Al₂O₃/YAG, зокрема, підвищенню мікротвердості

на 16,5 % та тріщиностійкості на 13,5 %.

4. Показано зміну механічних властивостей евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ вздовж напрямку кристалізації по довжині злитку, мікротвердість зменшується на 23 %, з $16,3 \pm 0,3$ ГПа до $12,6 \pm 0,3$ ГПа, а тріщиностійкість змінюється несуттєво та становить приблизно $3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Високотемпературний відпал дозволяє нівелювати розкид механічних властивостей вздовж злитку евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, який вирощено методом ГСК.
5. Показано, що зразки недопованої евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, які вирізані перпендикулярно напрямку кристалізації мають значення мікротвердості яке від ~ 3 до 4,7 % більше ніж у зразків вирізаних паралельно. Водночас механічні характеристики зразків евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з різним вмістом Ce не мають орієнтаційної залежності.

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ, ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕВТЕКТИК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ ТА СВІЛОТЕХНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФОТОКОНВЕРТЕРІВ

Як вже зазначалось в розділі 1 основним способом отримання твердотільних джерел білого світла є використання люмінесцентного фотоконвертера, що перетворює монохроматичне світло блакитного світлодіода LED або лазерного діода LD (зазвичай випромінювання InGaN-чіпа с довжиною хвилі $\lambda_{\text{см}} = 450\text{-}460$ нм) в суміш двох компонентів: випромінювання, конвертованого в жовто-зелений чи інший колір спектрального діапазону [15], та частини випромінювання з оригінальною довжиною хвилі, що пройшла через конвертер. Ефективність та якість конвертера визначаються сумарним світловим потоком і співвідношенням між вихідними потоками та спектральними характеристиками окремих компонентів випромінювання, що впливають на якість білого світла: хроматичні координати, корельовану хроматичну температуру (CCT), індекс кольоропередачі (CRI), квантовий вихід (QY).

Однією з основних причин низької ефективності фотоконвертера є ефект повного внутрішнього відбиття, через яке фотоконвертер правильної форми виявляється світловодом, що замикає більшу частину світлових променів у собі. Для придушення цього ефекту запропоновані різні методи, включаючи профілювання світловивідної поверхні конвертера [122, 123], введення всередину матеріалу конвертера розсіюючих металочастинок мікронного розміру [39], створення внутрішнього середовища, що сильно розсіює, за рахунок текстуровання матеріалу, зокрема, використання композитів, що складаються з кількох фазових компонентів [73,74,79,99]. Зокрема, для керамічних композитів на основі YAG:Ce та Al_2O_3 і евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ було виявлено суттєве покращення світлотехнічних параметрів та запропоновано моделі проходження світла в таких середовищах [124].

В цьому розділі представлено теоретичну модель гетерофазного фотоконвертера з внутрішнім розсіюванням, отримано теоретичні вирази для визначення енергетичної ефективності фотоконвертера та дано оцінку для

фізичної межі поліпшення цього параметра. Також приведено результати з дослідження оптичних, люмінесцентних властивостей евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ та світлотехнічні характеристики конвертерів на їх основі.

5.1 Теоретична модель гетерофазного фотоконвертера

Світлові пучки при поширенні всередині фотоконвертера можуть зазнавати розсіювання у разі наявності в дисперсному середовищі мікрочастинок, що відбивають, це, як правило, розсіювання, подібне до релєївського. У випадку евтектики – це розсіювання як на оптичних неоднорідностях (які завжди присутні в подібних системах), так і мікророзсіювання, пов'язане з проходженням гетерофазного середовища, що складається з кількох (двох або більше) фаз з різними значеннями показника заломлення. При багаторазовому переході з однієї фази в іншу світлові промені піддаються «внутрішньому заломленню» і можуть змінити свій початковий напрямок руху. Схематично це показано на рисунку 5.1. На відміну від дисперсного середовища точкових розсіювачів, фази евтектики переплітаються складним чином і мають фрактальну межу.

В роботі [125] нами було запропоновано теоретичну модель для кристалічного фотоконвертера білого світла з внутрішнім розсіювальним середовищем. Було отримано вираз для оцінки ефективності фотоконвертера $G_*(g, n)$ залежно від його оптичних параметрів, а також від геометричних розмірів (5.1).

$$G_*(g, n) = 1 + \frac{1}{n^2} [n(1 - g) + g\sqrt{n^2 - 1}] [n + \sqrt{n^2 - 1}], \quad 5.1$$

де n – відносний показник заломлення, g – геометрична апертура.

Виграш в ефективності перетворення енергії розсіювальним середовищем тим помітніше, чим вищий її відносний показник заломлення n , тобто чим

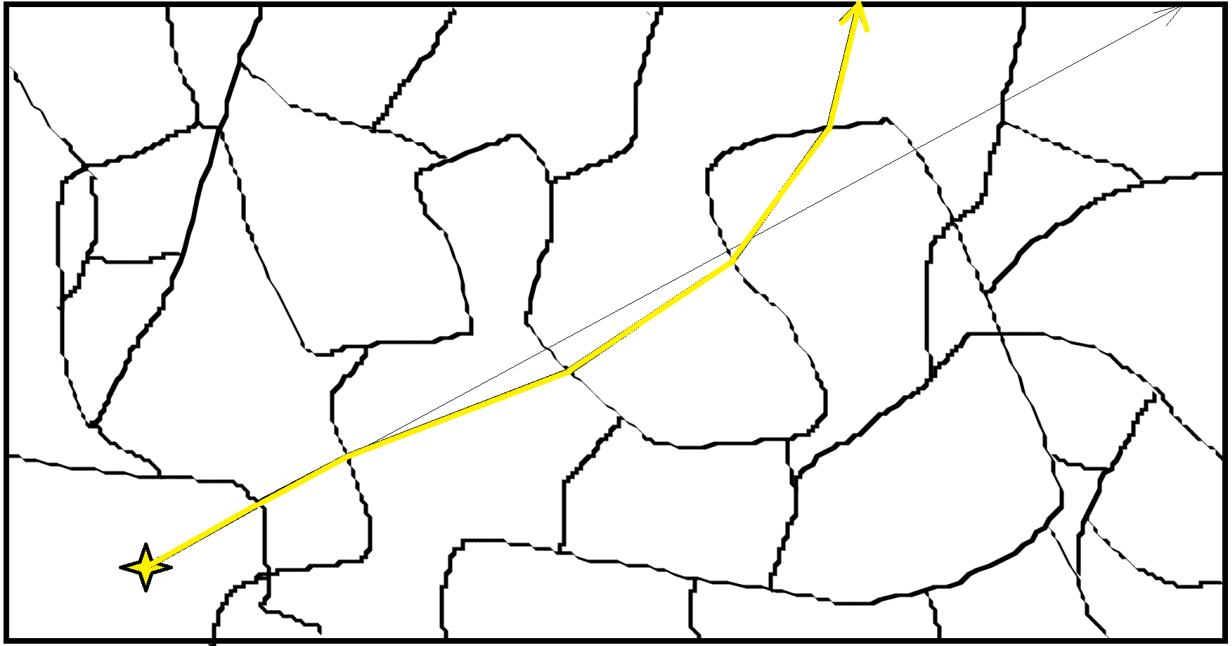


Рисунок 5.1 — Схематичне зображення поширення конвертованого світла через ЕК як гетерофазне світлорозсіювальне середовище. Напрямок променя змінюється при заломленні на (фрактальних) межах фаз з різним значенням показника заломлення. Прямую лінією показаний шлях світлового променя без розсіювання [125]

сильніше компенсується ефект повного внутрішнього відбиття, і менша площа вихідного вікна, тобто чим менший параметр g . Для ідеального середовища $n = 1$ та збору світла по всій поверхні конвертера ($g = 1$) виграш відсутній, $G_* = 1$. Для великих $n \gg 1$ отримаємо $G_* \rightarrow 3$, тобто для будь-якого матеріалу граничний виграш при поліпшенні ефективності конвертера вкладається в 300 %.

На рисунку 5.2 наведено типовий вид теоретичних залежностей ефективності фотоконвертера на основі звичайного прозорого середовища (монокристал або прозора кераміка) та середовища з сильним внутрішнім розсіюванням (евтектика або композит з дисперсним середовищем з мікророзсіювачів). Вибрано плоску геометрію конвертера з перетворенням енергії у світлі, що проходить, так що апертура $g = 0.5$. Поліпшення світловиходу для слабо заломлюючого середовища $n \sim 1$ викликано тим, що сильне розсіювання не тільки сприяє звільненню захопленого світла (придушення ефекту повного внутрішнього відбиття), але також значно зменшує

втрати на зворотнє відбиття перевипромінюваного світла в протилежному напрямку напрямі падаючого на конвертер світла.

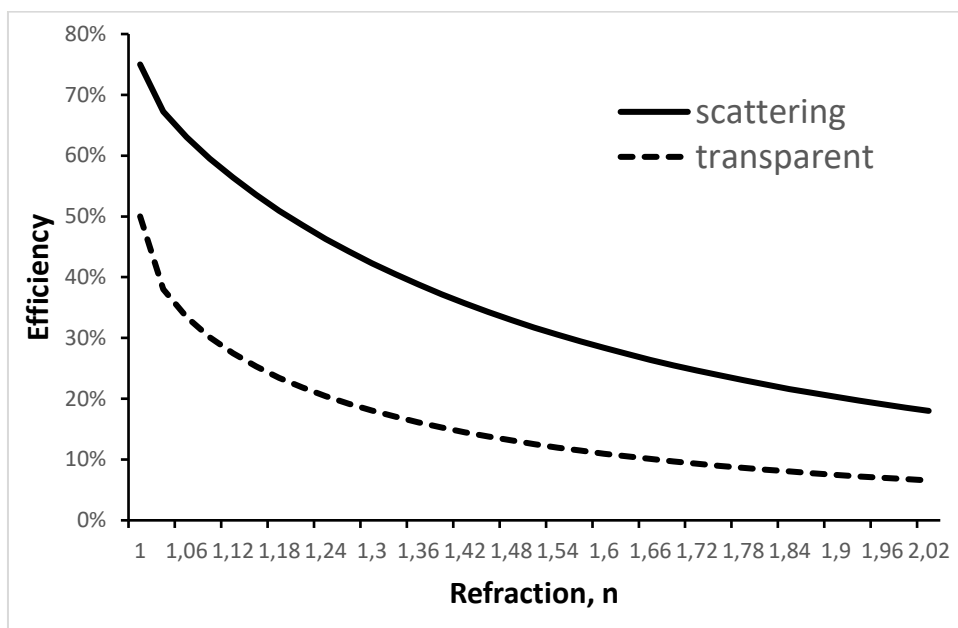


Рисунок 5.2 — Теоретична залежність ефективності фотоконвертера від показника заломлення для прозорого середовища без і з розсіюванням. Вибрано апертуру $g = 0.5$ [125]

Отримана теоретична оцінка абсолютної ефективності конвертера, для фотоконвертерів з кристала YAG:Ce та евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ завтовшки $H = 1$ мм, вона склала $\eta_c \approx 8.8\%$ і $\eta_e \approx 22.5\%$ відповідно, тобто теоретично виграш світловиходу може досягати $G = 256\%$. Експериментальні дані перевірки цієї теорії наведено в розділі 5.4.3.

5.2 Оптичні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$

5.2.1 Оптичне пропускання евтектичних композитів

Структура евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ складається з переплетення фаз YAG і Al_2O_3 , які мають різні показники ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1.76$, $\text{YAG} \approx 1.82$), це забезпечує ефективне розсіювання світла та підвищує загальну світловіддачу пристрою [147].

На рисунку 5.3 для якісного порівняння представлені спектри лінійного оптичного пропускання зразків сапфіра, чистого YAG, YAG:Ce та ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ які було отримано методом ГСК в молібденових тиглях та захисному відновному середовищі (Ar , CO , H_2), під загальним тиском $1,3 \times 10^5$ Па. Спектри лінійного пропускання зразків записувались на оптичному абсорбційному спектрофотометрі OPTIZEN3220 UV для зразків розміром 7×7 мм різної товщини (зразки сапфіру, YAG, YAG:Ce товщиною 0,5 мм, та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ 0,05 мм).

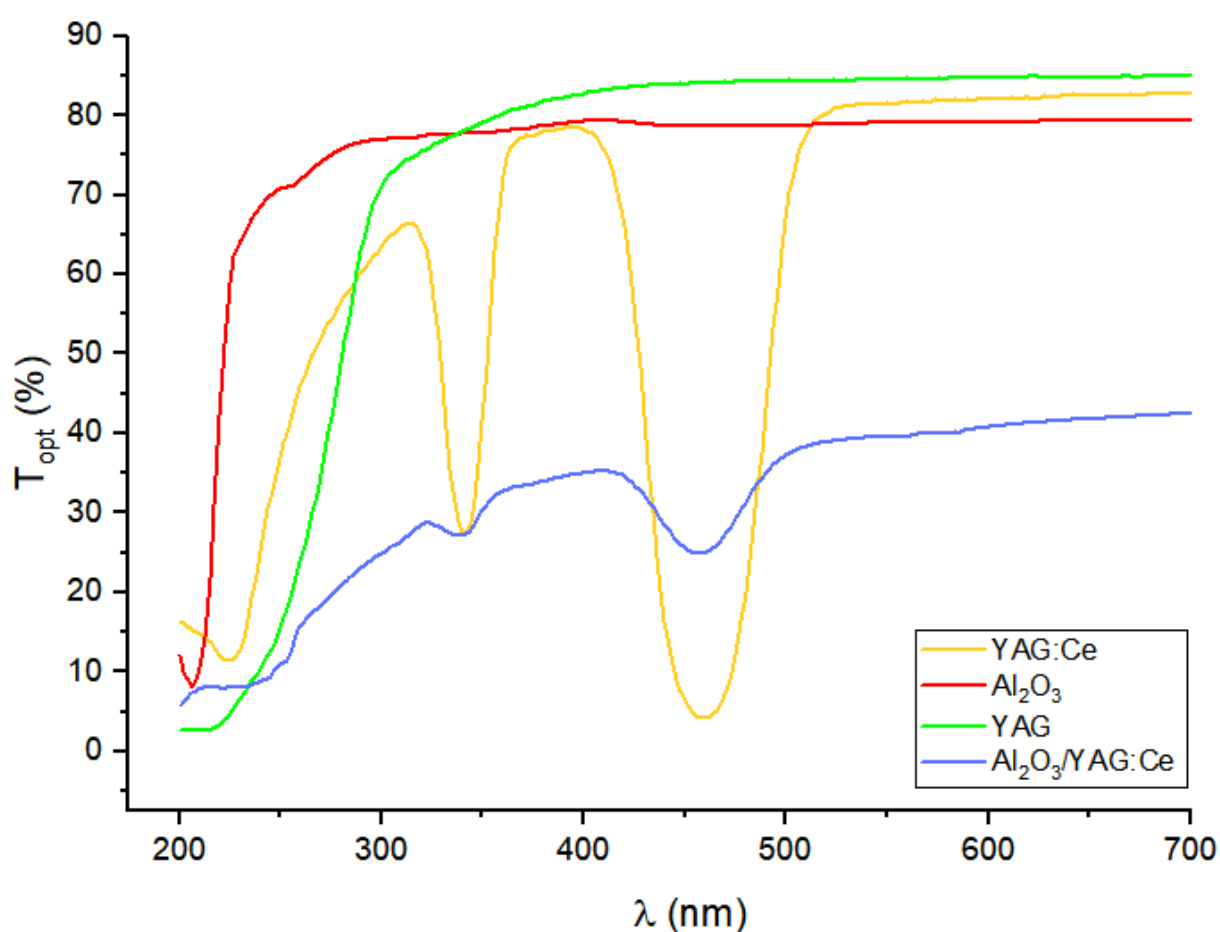


Рисунок 5.3 — Спектри лінійного оптичного пропускання зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$, YAG:Ce, Al_2O_3 та YAG

Важливо зазначити що зразки мали однаковий ступінь обробки поверхні так, як відомо [129] що оптичні властивості гранату та сапфіру чутливі до

ступеню обробки поверхні. Як видно з рис. 5.3 спектри оптичного пропускання $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ більш за все подібні на спектри $\text{YAG}:\text{Ce}$, в них присутні три основні смуги поглинання іона Ce^{3+} в кристалічному полі YAG , а саме, 226 нм, 340 нм і 458 нм, які відповідають переходам з основного 4f рівня на збуджені 5d рівні.

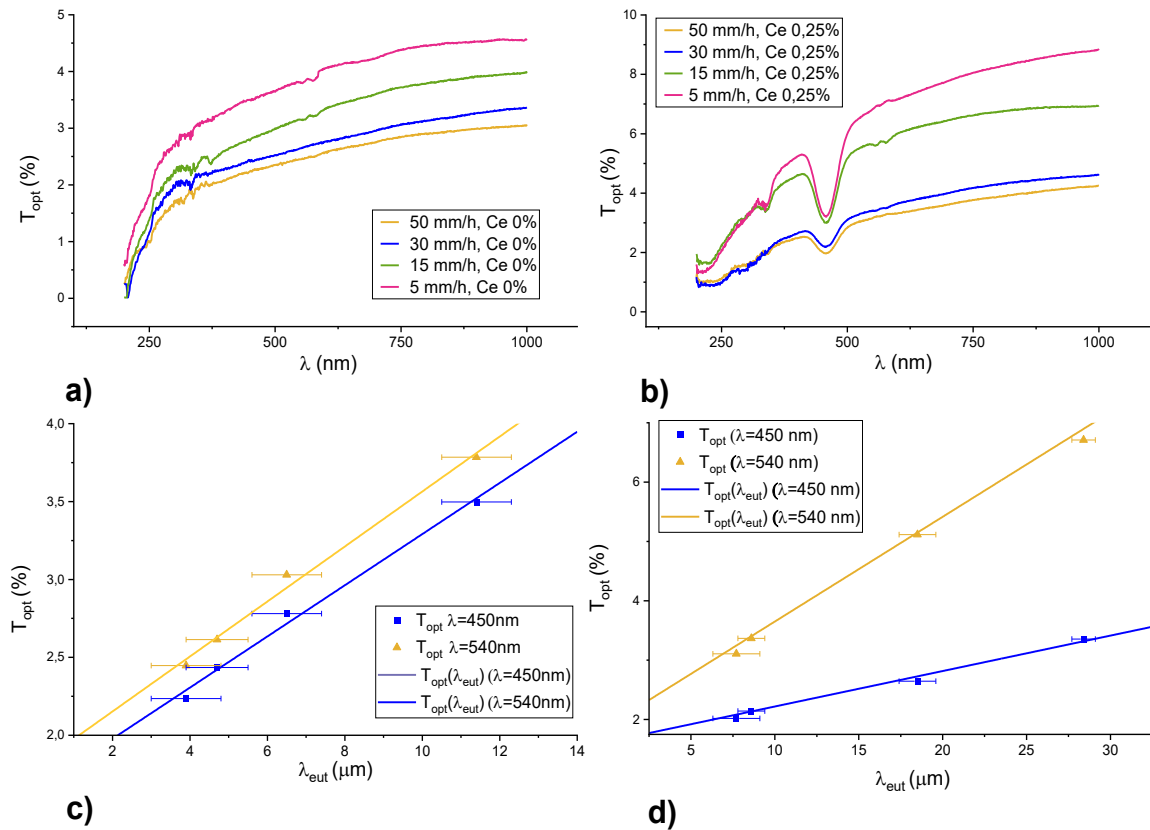


Рисунок 5.4 — Спектри та характеристики оптичного пропускання зразків евтектик: а) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та б) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з концентрацією Ce 0,25 ат. % однакової товщини ($h=0,25\text{мм}$), а також залежність оптичного пропускання від характерного евтектичного інтервалу цих евтектик (с) і (d) відповідно

Як вже зазначалось вище параметри фотоконвертера залежать від його товщини та мікроструктури. Тому були проведені дослідження залежності оптичного пропускання від цих параметрів.

Аналізуючи спектри лінійного пропускання та залежність T_{opt} від λ_{eut} на довжинах хвиль 450 та 540 нм (рисунок 5.4 с, d) для зразків евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (рис. 5.4 а, б) спостерігаємо чітку лінійну залежність оптичного пропускання, як для «чистої» так і для допованої евтектики, від розміру

мікроструктури (характерного евтектичного інтервалу λ_{eut}), зменшення λ_{eut} призводить до збільшення загальної довжини міжфазної границі, що своєю чергою викликає світлорозсіювання та зменшення пропускання світла. Також в зразках евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ спостерігається тенденція до збільшення пропускання при зміщенні в довгохвильову частину спектра, що скоріш за все пов'язано зі зменшенням відносного показника заломлення евтектики зі збільшенням довжини хвилі.

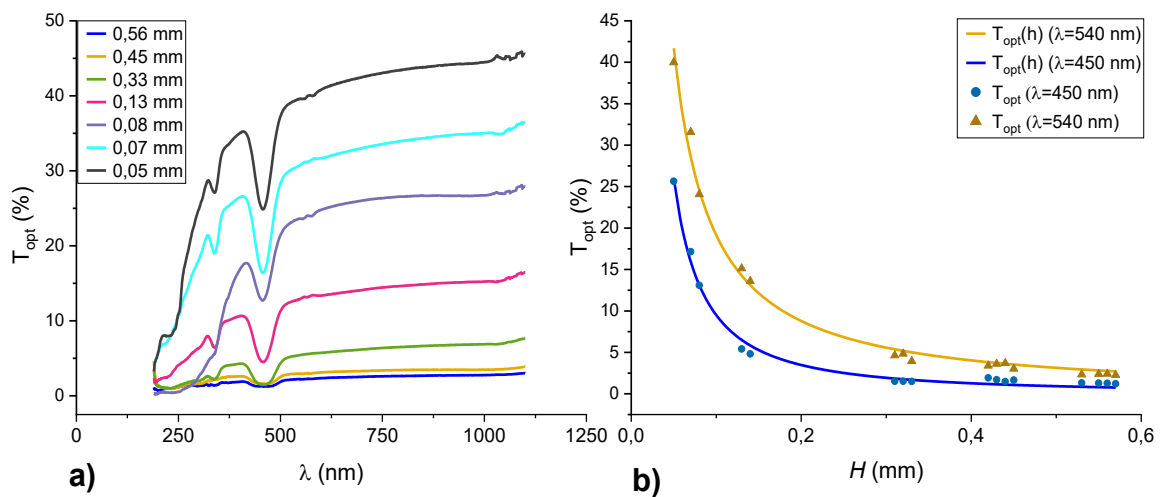


Рисунок 5.5 — Спектри оптичного пропускання зразків евтектик а) - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з концентрацією Ce 1 ат. %, отриманої при швидкості витягування 15 мм/год, товщиною від 0,07 до 0,56 мм та б) - залежність оптичного пропускання на довжинах хвиль 450 та 540 нм від товщини зразка

На рисунку 5.5,а зображено спектри пропускання зразків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з концентрацією Ce 1 ат. % різної товщини. Зі зменшенням товщини зразка пропускання світла зростає більш ніж у 16 разів з 2,57% для зразка товщиною 0,56 мм до 42,83% для зразка товщиною 0,05 мм (на довжині хвилі $\lambda = 540$ нм, випромінення іона Ce), а на довжині хвилі $\lambda = 450$ нм (поглинання іона Ce) пропускання зростає більш ніж у 20 разів з 1,27% до 25,63% відповідно. Отримана нами експериментальна залежність оптичного пропускання ЕК від товщини зразка $T_{opt}(H)$ (рис. 5.5, б) на довжинах хвиль 450 та 580 нм має експоненціальний характер - $T_{opt}(H) = a \cdot e^{-\alpha H}$ подібно до закону Бугера-Ламберта-Бера.

Як відомо високотемпературний відпал має позитивний вплив на оптичні характеристики монокристалів сапфіру [130, 131], монокристалів [132], полікристалів [133] та прозорої кераміки гранату [134], а евтектика $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ має властивості, що представляють комбінацію властивостей складових його фаз [90]. Враховуючи вище згадане було досліджено вплив відпалу на оптичне пропускання, отриманих евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.

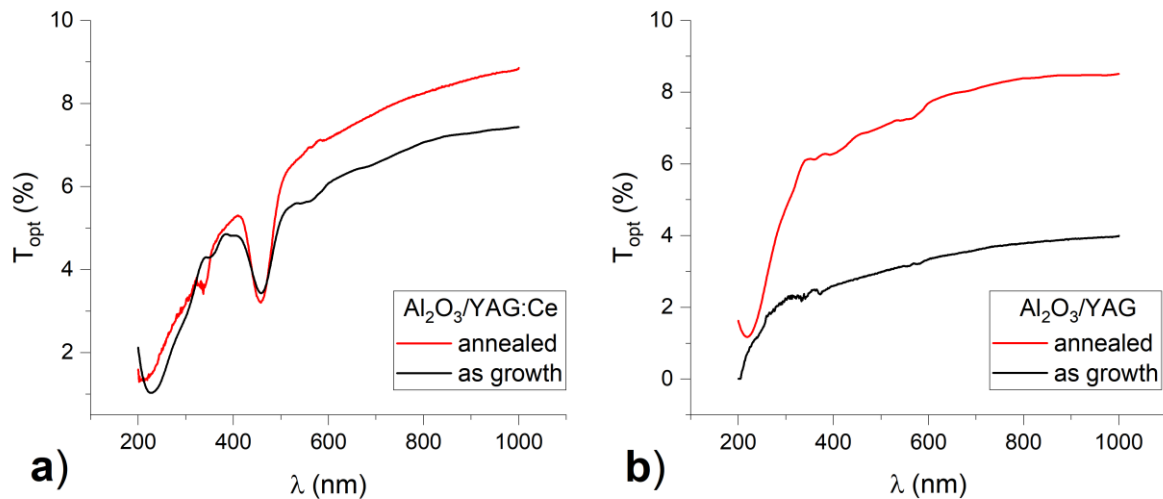


Рисунок 5.6 — Спектри оптичного пропускання зразків евтектик після росту та відпалу на повітрі при 1500°C : а) - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з концентрацією Ce 0,25 ат. % та б) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, отриманих при швидкості витягування 15 мм/год

Дослідження показали, що відпал на повітрі при температурі $T=1500^\circ\text{C}$ протягом 24 год. має найбільший вплив на оптичне пропускання зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з концентрацією Ce 0,25 ат. % та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, отриманих при швидкості витягування 15 мм/год (рис. 5.6). Для зразків з допованої евтектики оптичне пропускання в діапазоні від 200 до 480 нм майже не змінюється далі різниця поступово збільшується та сягає 18-20% (на користь відпалених зразків) в діапазоні від 600 до 1000 нм. Для «чистої» евтектики збільшення різниці в пропусканні зразків відбувається починаючи з $\lambda \approx 250$ нм, а на 340 нм різниця сягає $\approx 140\%$ та залишається на цьому рівні до $\lambda = 1000$ нм.

Скоріш за все покращення оптичного пропускання евтектик пов'язано з тим що центри забарвлення на кисневих вакансіях, які утворилися після

виращування злитків в захисній відновній атмосфері нейтралізувались шляхом дифузії кисню до кристалічної ґратки YAG та сапфіру при відпалі зразків в кисневмісній атмосфері [135], а також тим що в результаті високотемпературного відпалу досконалість структури обох фаз підвищується.

Враховуючи вплив вихідної орієнтації відносно напрямку кристалізації злитку на розмір мікроструктури евтектик, було проведено дослідження оптичного пропускання зразків, що були вирізані паралельно (27.S.2, “Side”) та перпендикулярно (27.F.2, “Front”) напрямку росту. Спектри оптичного пропускання цих зразків представлено на рисунку 5.7

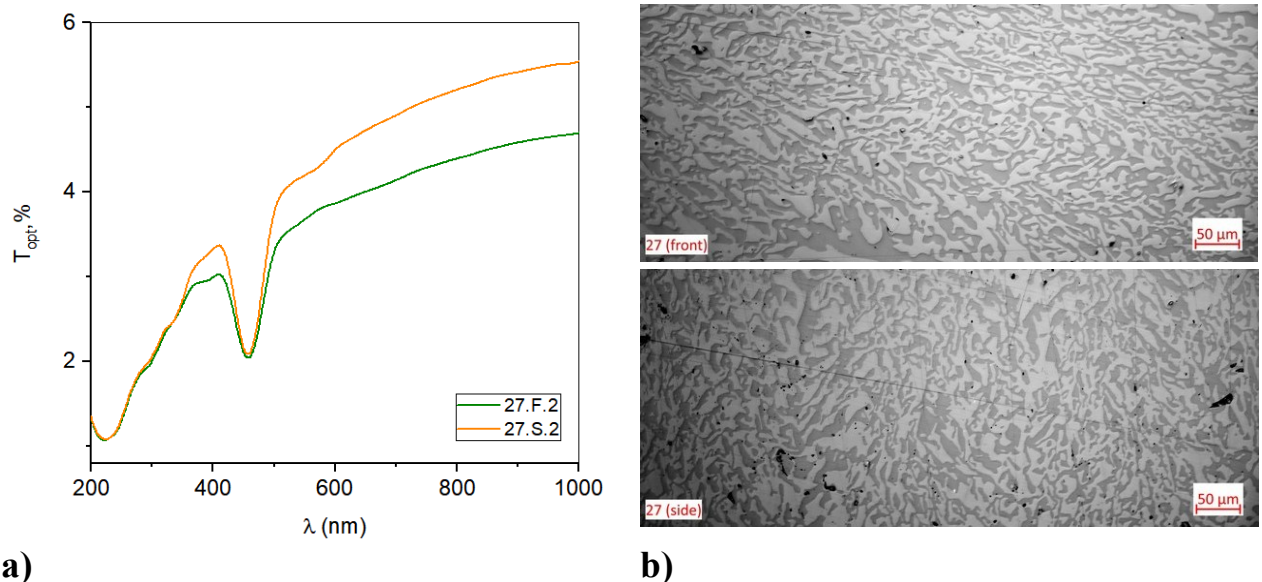


Рисунок 5.7 — **a)** – спектри оптичного пропускання зразків ЕК $Al_2O_3/YAG:Ce$ що орієнтовані паралельно (“Side”) та перпендикулярно (“Front”) напрямку кристалізації, **b)** – зображення мікроструктури цих зразків отримані з оптичного мікроскопа

Було встановлено, що оптичне пропускання більше в зразках які орієнтовані перпендикулярно фронту кристалізації порівняно з пропусканням зразків вирізаних паралельно, різниця складає $\sim 24\%$ ($\lambda = 540$ нм), це пов'язано з тим що розмір мікроструктури зразків які вирізані перпендикулярно є більшим ($\lambda_{eut} = 20,4 \pm 0,7$ мкм для зразка 27.S.2 проти $\lambda_{eut} = 17,3 \pm 0,8$ мкм для зразка 27.F.2), а сама

мікроструктура має видовженість у напрямку росту.

Таким чином, оптичними характеристиками евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ можна керувати шляхом зміни умов кристалізації, концентрації церію, підбору орієнтації і товщини зразка та за допомогою відпалу.

5.2.2 Пружне розсіяння світла евтектиками

Пружне розсіяння світла ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ вивчалось за схемою наведеною на рисунку 5.8, яка включає в себе лазер з довжиною хвилі випромінювання $\lambda=532$ нм, гоніометр-тримач зразка та детектор розсіяного світла

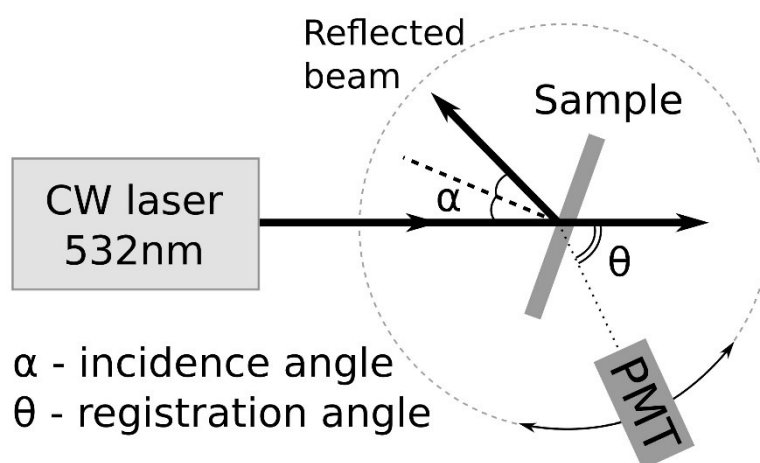


Рисунок 5.8 — Схема вимірювання розсіяного світла зразків евтектик

Було проведено вимірювання на зразках ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, 0,25 ат. % Се, $V=15$ мм/год. Виготовляли зразки у вигляді пластин різної товщини: $10\text{ мм} \times 10\text{ мм} \times 0,5\text{ мм}$, $10\text{ мм} \times 10\text{ мм} \times 1\text{ мм}$, $10\text{ мм} \times 10\text{ мм} \times 2\text{ мм}$. Індикатриса розсіювання цих зразків приведена на рисунку 5.9, а результати in-line пропускання та значення ширини на напіввисоті максимуму індикатриса розсіювання в таблиці 5.1.

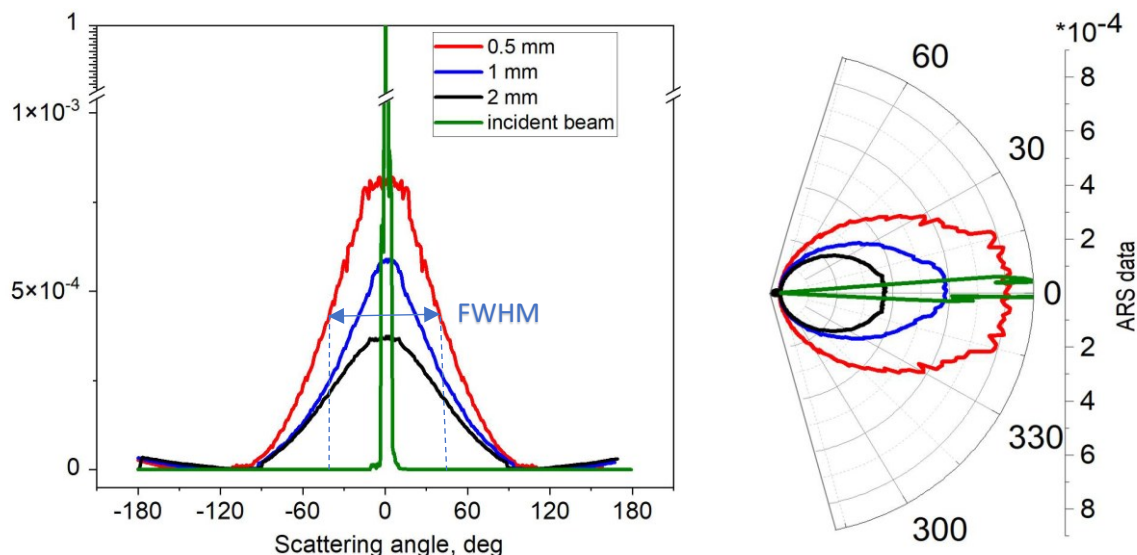


Рисунок 5.9 — Індикатриса розсіяння для зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ різної товщини

In-line пропускання монотонно збільшується із зменшенням товщини зразка, що й можна передбачити для рівномірно розсіюючого середовища. Форма індикатриса розсіяння близька до Ламбертівської, проте її зміна не є монотонною, при товщині зразка спостерігається мінімум ширини на напіввисоті максимуму. Це явище можна пояснити нервномірністю розподілу характерних евтектичних відстаней у зразку. Мікроструктура зразка складається з комірок евтектики з меншим λ_{cut} , на границях яких зосереджуються області із більшими характерними евтектичними відстанями (див. попередні розділи). В таких областях можуть формуватись псевдоканали, в яких відбувається менше актів розсіяння при проходженні світла через зразок. Якщо такі канали займають значну частку площі опромінення і мають сприятливу орієнтацію, то це може призвести до звуження індикатриса розсіяння.

Таблиця 5.1 — Кутове розсіяння при $\lambda=532$ нм

Товщина зразка, мм	In-line пропускання, T_0	FWHM
0,5	8,1	86,1
1,0	5,8	75,9
2,0	3,7	95,8

На рисунку 5.10 наведено залежність індикатрисы розсіяння від кута падіння первинного променя лазера для зразків різної товщини.

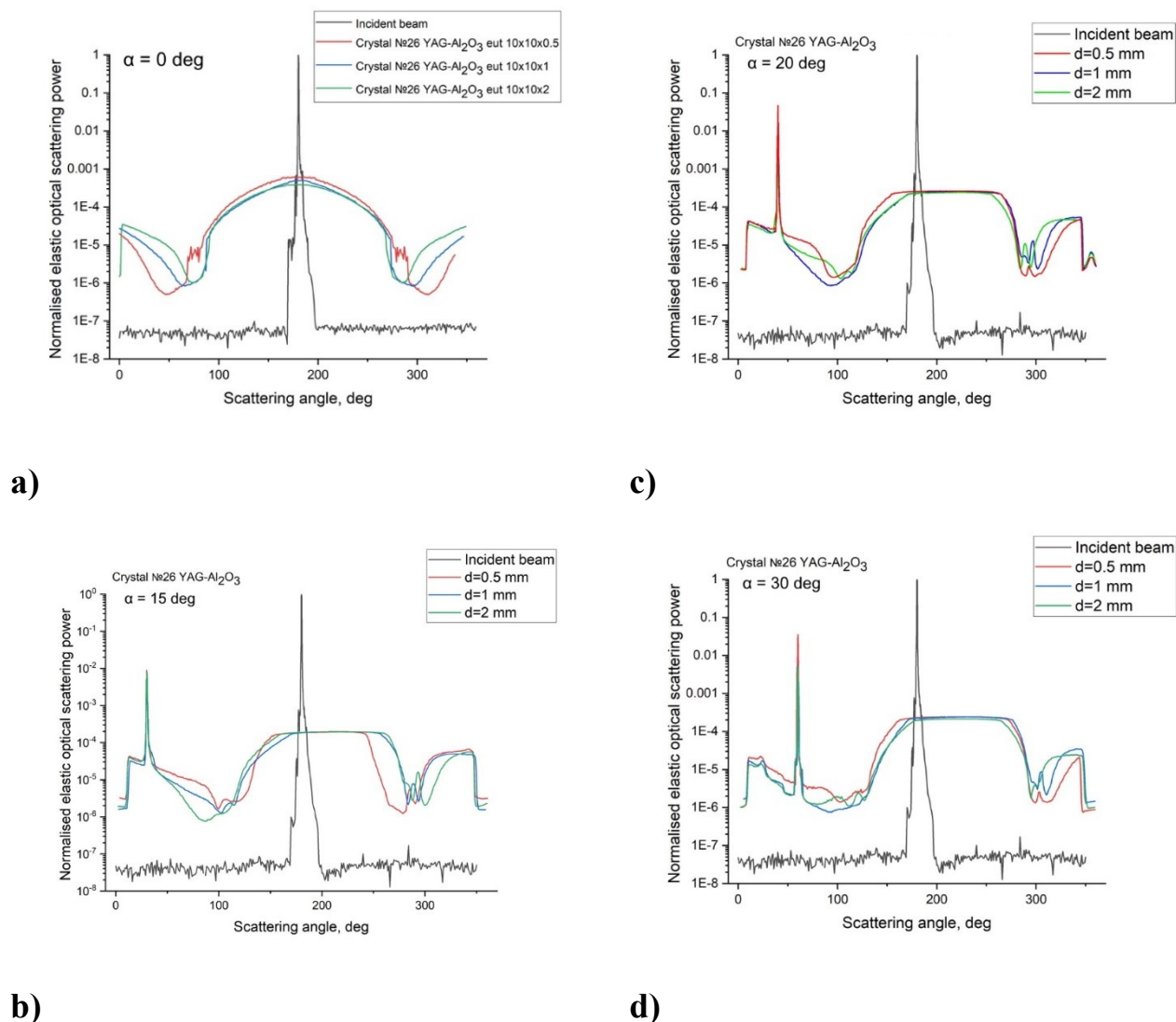


Рисунок 5.10 — Залежність індикатрисы розсіяння від кута падіння променя для зразків різної товщини а) 0° , б) 15° , в) 20° , г) 30°

При відхиленні променя від нормалі пелюсток індикатрисы також відхиляється, але при цьому форма індикатрисы зберігається майже для всіх кутів нахилу первинного променя. Виняток становить індикатриса для зразка товщиною 0,5 мм з нахилом первинного променя 15° у цьому випадку індикатриса звужується. Це звуження індикатрисы можна пояснити таким же ефектом, як і в попередньому випадку, що первинний промінь попадає на сприятливу орієнтацію крупнозернистої евтектики

В цілому евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ можна характеризувати, як оптичне середовище, що ефективно розсіює світло. Форма індикатрисис пружного розсіювання світла може зазнавати деяких змін в залежності від товщини зразка і напрямку первинного променя. Ці ефекти спричинені орієнтацією комірчатої морфології евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ і повинні враховуватись при оптимізації орієнтації конвертера.

5.3 Люмінесценція евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

Перелік зразків, які підлягали дослідженню наведений в таблиці 5.2. Зразки виготовляли з зливків, що відрізнялись початковою атомною концентрацією Ce в початковій шихті. Стан поверхні зразків був або полірованим, або матовим. Полірування виконувалось алмазним абразивом. Матову поверхню одержували після розпилювання заготовок алмазним диском без подальшої обробки. Деякі зразки піддавали відпалу на повітрі при 1500 °C протягом 24 год. Також злитки, з яких виготовляли зразки, відрізнялись типом затравки. Буква «F» в назві зразка означає, що площина пластини зразка орієнтована перпендикулярно напрямку кристалізації зразка, тобто паралельно фронту кристалізації, якщо вважати його вертикальним. Буква «S» в назві зразка означає, що площина пластини зразка паралельна напрямку кристалізації і орієнтована знизу до верху злитку.

Люмінесцентні характеристики евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, що доповані іонами Ce^{3+} , в значній мірі визначаються їх властивостями в кристалічній ґратці YAG, до складу якого іони церію переважно входять. Довжину хвилі, на якій реєструвалась емісія, в спектрах збудження обирали на основі літературних даних і становила 554 нм [73,79, 158].

На рисунках 5.11, 5.12 зображено спектри збудження ($\lambda_{\text{ем}}=554$ нм) та емісії при збудженні на двох довжинах хвиль ($\lambda_{\text{exc}}=352$ нм, $\lambda_{\text{exc}}=445$ нм) в їхньому оригінальному вигляді, в якому вони були одержані при вимірюванні без додаткової обробки. Спектри збудження для всіх зразків характеризуються двома широкими полосами з максимумами поблизу 352 нм та 445 нм, що відповідає $4f-5d^1$ $4f-5d^2$ переходам в іоні Ce^{3+} в додекаедричній позиції кристалічного поля YAG. Для зразків з більшою концентрацією церію (30_2F1,

30_2F5) також спостерігається слабка смуга поглинання біля $\lambda=300$ нм. Походження цієї смуги наразі дискутується в літературі і поки немає повної ясності чи цей перехід відноситься до третього 5d рівня, чи пов'язаний з дефектами або домішками в кристалічній ґратці YAG. Для даного дослідження походження цієї смуги не є важливим [141]. Спектри збудження зразків сильно різняться за інтенсивністю основних смуг поглинання, що спричинене, в першу чергу, різною концентрацією іонів Ce^{3+} і розсіянням світла в зразках, яке визначається морфологією зразків і станом їхньої поверхні. Також фактори, які суттєво впливають на інтенсивність смуг в спектрах, є розмір зразків і умови вимірювання. Тому коректно порівнювати інтенсивність люмінесценції для зразків однієї товщини, що були виготовлені (полірувались) і виміряні в однакових умовах. В нашому випадку, це зразки, що виготовлені з одного злитку.

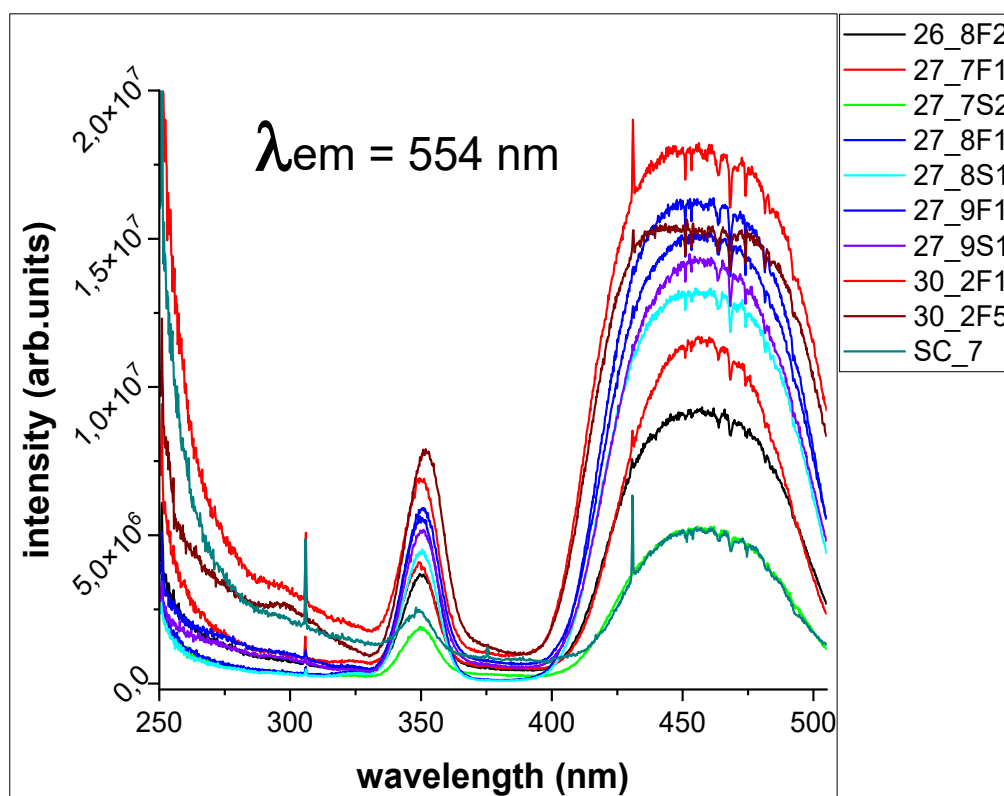


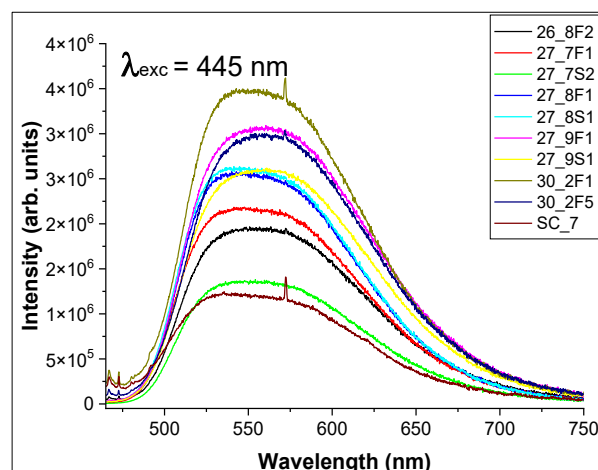
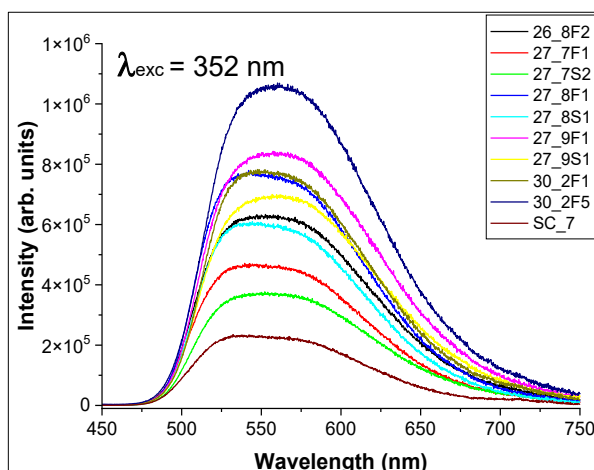
Рисунок 5.11 — Спектри збудження зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ і монокристалів $\text{YAG}:\text{Ce}$

Також в спектрах присутні візькі піки $\lambda=306$ нм та $\lambda=432$ нм, які є артефактами, що привнесені випромінюванням ксенонової лампи, що використовувалась як джерело збудження.

На смузі поглинання з максимумом $\lambda=445$ нм присутня гребінка гострих «від’ємних» піків, які понижають емісію на даних довжинах хвиль. Ці піки ідентифіковані як смуги поглинання іонів Nd^{3+} . Присутність даних іонів в зразках може бути обумовлена домішкам в шихті, або забрудненнями в установці для вирощування кристалів. Слід відзначити, що така адсорбція поглинає частину енергії збудження, що в цілому призводить до зменшення квантового виходу люмінесценції Ce^{3+} .

Таблиця 5.2 — Перелік зразків для дослідження люмінесцентних властивостей

№	Назва зразка	Концентрація Се в шихті, ат. %	Розмір, мм × мм × мм	Стан поверхні	Затравка, примітки
1	26_8F2	0,25	12x12x0,3	полірована	евтектика $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:(0.25 \text{ ат. \% Се})$, неорієнтована
2	27_7S2	0,25	10x10x0,7	полірована	Al_2O_3 (10-10)
3	27_7F1	0,25	10x10x0,7	полірована	Al_2O_3 (10-10)
4	27_8F1	0,25	10x10x0,7	матова	Al_2O_3 (10-10)
5	27_8S1	0,25	10x10x0,7	матова	Al_2O_3 (10-10)
6	27_9F1	0,25	10x10x0,7	матова	Al_2O_3 (10-10)
7	27_9S1	0,25	10x10x0,7	матова	$\text{Al}_2\text{O}_3(10-10)$
8	30_2F1	1,0	10x10x0,7	полірована	YAG (111), відпалений 1500 °C/24 год
9	30_2F5	1,0	10x10x0,7	полірована	YAG (111)
10	SC_7	1,0	10x10x0,7	полірована	YAG (111), монокристал



a)

b)

Рисунок 5.12 — Спектри емісії зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ і монокристалів $\text{YAG}:\text{Ce}$, а) - $\lambda_{\text{exc}}=352$ нм, б) - $\lambda_{\text{exc}}=445$ нм

Спектри емісії було записано при довжинах хвиль збудження $\lambda_{\text{exc}}=352$ нм, $\lambda_{\text{exc}}=445$ нм і представлено на рисунках 5.12, а та 5.12, б відповідно. Спектри всіх зразків характеризуються широкою смугою випромінювання, яка спричинена $5d^1-4f$ електронними переходами іонів Ce^{3+} . Найбільш інтенсивне випромінювання спостерігали на зразку відпаленої при 1500°C ЕК 30_2F1, а найменше на монокристалічному зразку SC_7. Інтенсивність випромінювання аналогічних евтектичних та монокристалічних зразків (30_2F5 та SC_7) різняться майже у 7 разів, що відбувається завдяки гетерофазній мікроструктурі евтектики яка ефективно розсіює світло, що сприяє звільненню захопленого світла (придушення ефекту повного внутрішнього відбиття), а також відбувається збільшення оптичного шляху, що підвищує вірогідність взаємодії збуджуючого випромінювання з іонами Се.

Також нами були досліджено люмінесцентні характеристики високодопованої (4 ат. % Се в початковій сировині) ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, на рисунках 5.13 та 5.14 зображено спектри збудження ($\lambda_{\text{em}}=400$ нм та $\lambda_{\text{em}}=560$ нм) та емісії ($\lambda_{\text{exc}}=265$ нм, $\lambda_{\text{exc}}=340$ нм, $\lambda_{\text{exc}}=450$ нм).

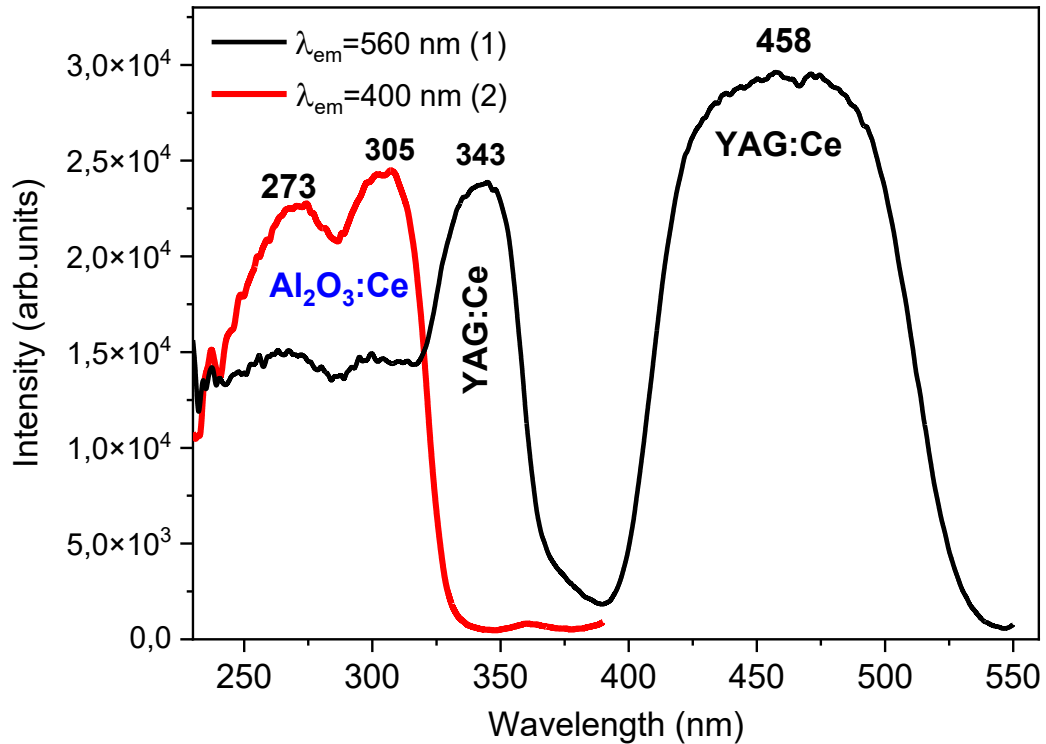


Рисунок 5.13 — Спектри збудження зразків високодопованого ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ ($\lambda_{\text{ем}}=400 \text{ нм}$ та $\lambda_{\text{ем}}=560 \text{ нм}$)

Спектр збудження $\lambda_{\text{ем}}=560 \text{ нм}$ (рис 5.13, крива 1) має дві основні смуги з піками при 343 і 458 нм, пов'язані з 4f-5d переходами іонів Ce^{3+} в гранаті $\text{YAG}:\text{Ce}$. FWHM піку збудження 458 нм становить приблизно 100 нм, що робить його придатним для використання з синіми світлодіодними чіпами з різною довжиною хвилі випромінювання [160]. Смуги з піками при 273 і 305 нм у спектрі збудження $\lambda_{\text{ем}}=400 \text{ нм}$ (рис 5.13, крива 2), зумовлені відповідними 4f-5d (^2E і $^3\text{T}_{2\text{g}}$) переходами іонів Ce^{3+} в Al_2O_3 [165].

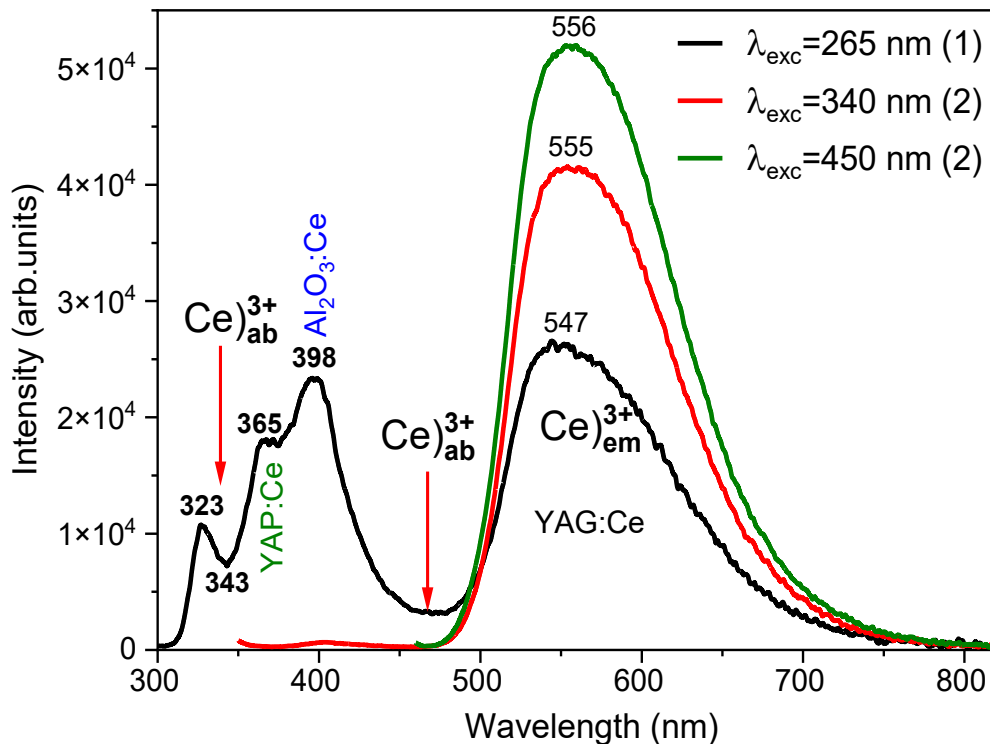


Рисунок 5.14 — Спектри емісії зразків високодопованого ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ ($\lambda_{\text{exc}}=265$ нм, $\lambda_{\text{exc}}=340$ нм, $\lambda_{\text{exc}}=450$ нм)

Спектри емісії було записано при довжинах хвиль збудження 265, 340 і 450 нм (рис. 5.14), всі вони характеризуються широкою смугою випромінювання з піком приблизно при 547-556 нм. Це відповідає $5d^1-4f$ електронним переходам іонів Ce^{3+} у фазі $\text{YAG}:\text{Ce}$. Слід зазначити, що спектри емісії при збудженні $\lambda_{\text{exc}}=265$ нм були записані також для перевірки зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ на наявність фази перовскиту $\text{YAP}:\text{Ce}$. Спостережуваний пік при 365 нм на рисунку 5.14 (крива 1), найімовірніше, відповідає люмінесценції Ce^{3+} в фазі YAP [161,162], однак на форму смуги випромінювання Ce^{3+} у фазі $\text{YAP}:\text{Ce}$ суттєво впливає наявність смуги поглинання Ce^{3+} у гранатовій фазі ($\lambda = 343$ нм). На кривій 1 також присутній пік при 398 нм, який скоріш за все є сумою (суперпозицією) піків люмінесценції F – центрів у фазі $\text{YAG}:\text{Ce}$ [164] та Ce^{3+} у фазі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ [165]

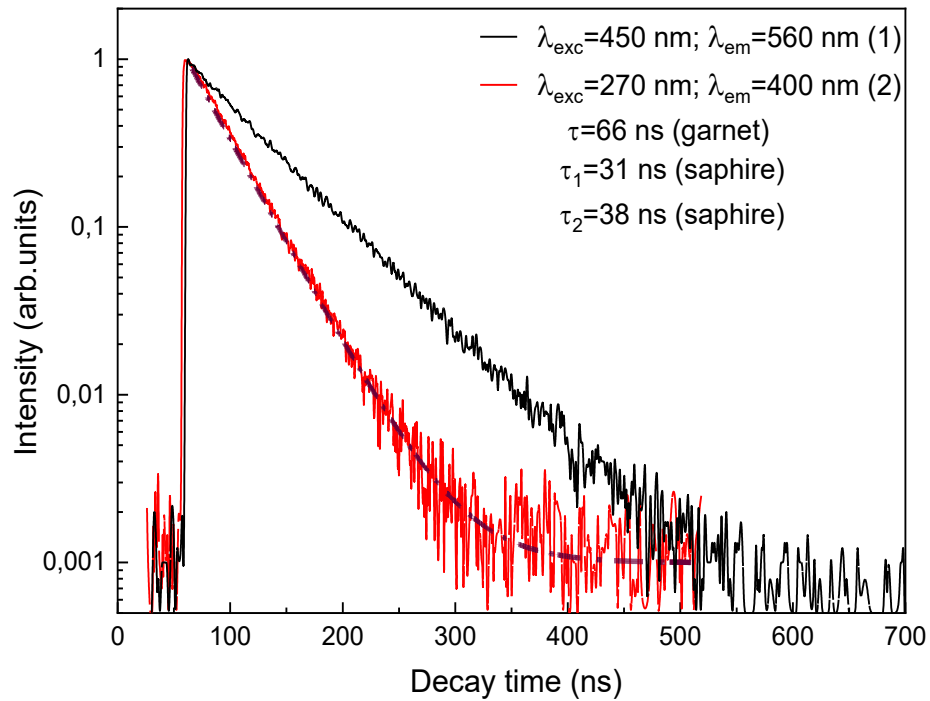


Рисунок 5.15 — кінетика згасання люмінесценції в зразках високодопованого ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ при збудженні $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ (1) та $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ (2)

На рисунку 5.15, крива 1 показано кінетику згасання Ce^{3+} люмінесценції в ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, зареєстровану поблизу смуги випромінювання Ce^{3+} при 560 нм при збудженні в смузі поглинання Ce^{3+} в гранатовій фазі при 460 нм. Кінетика згасання люмінесценції Ce^{3+} в гранатовій фазі є експоненціальною, з постійною згасання 66 нс, що характерно для люмінесценції Ce^{3+} в інших сполуках гранату [163]. Кінетика спаду люмінесценції Ce^{3+} у фазі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ при збудженні на довжині хвилі 260 нм має неекспоненціальний характер, апроксимація кривої розпаду на рис. 5.15 показує наявність двох компонент з часами розпаду $\tau_1=31$ нс і $\tau_2=38$ нс. Для характеристики профілів загасання цієї люмінесценції було використано середній час згасання 35 нс. Це значення помітно менше, але узгоджується з часом життя люмінесценції іонів Ce^{3+} в монокристалічних плівках $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$, який дорівнює 42 нс [165].

5.3.1 Розподіл люмінесцентних характеристик в вздовж злитку

Під час кристалізації розплав збагачується Се через те, що його коефіцієнт розподілу між розплавом та твердою фазою <1 . Це також призводить до росту атомарної концентрації іонів Ce^{3+} в злитку вздовж напрямку кристалізації (рис. 5.17, а (червона лінія))

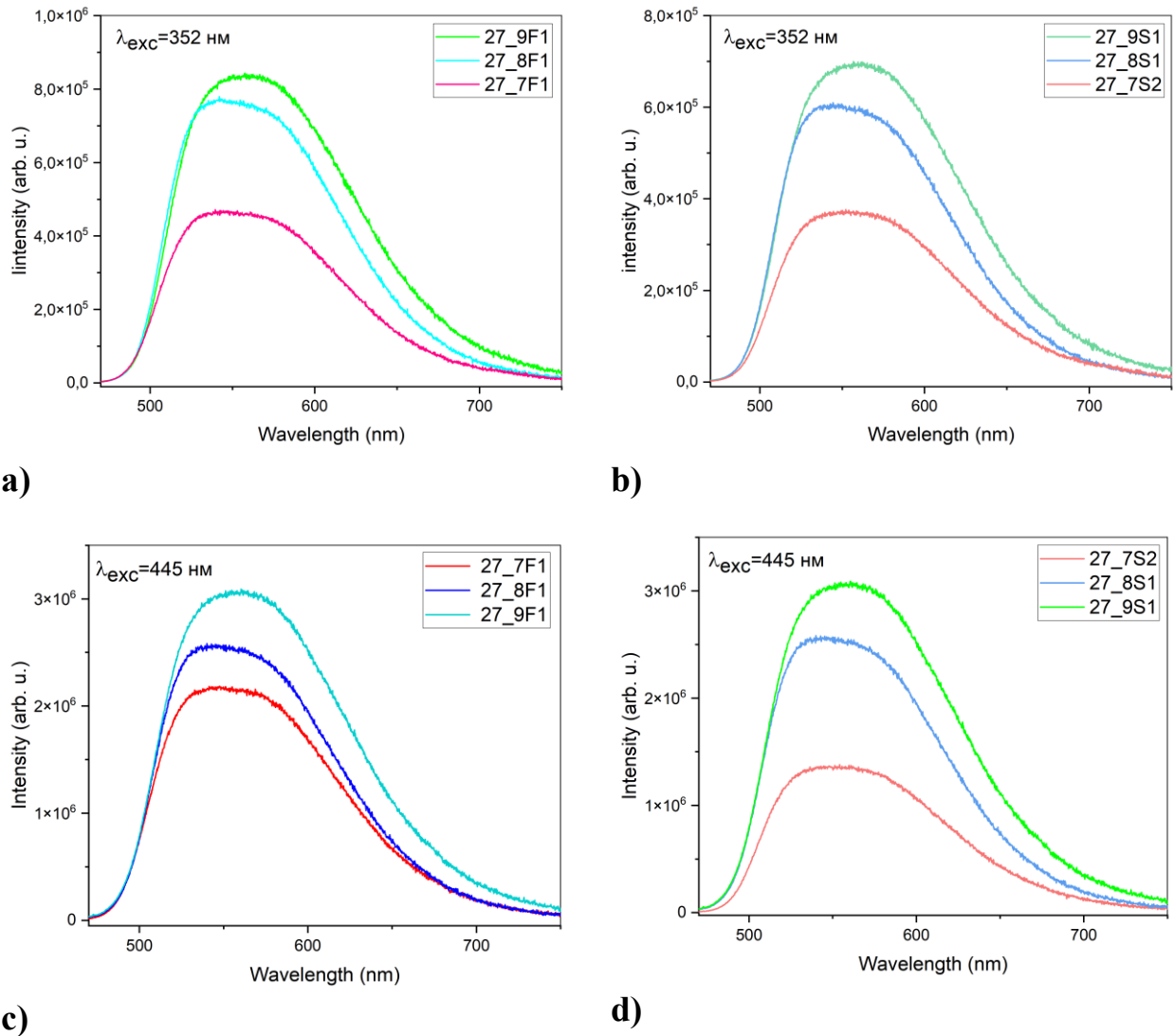


Рисунок 5.16 — Спектри емісії, а), б) $\lambda_{\text{exc}}=352$ нм та в), г) $\lambda_{\text{exc}}=445$ нм зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що вирізані вздовж злитку

На рисунку 5.16 наведено спектри емісії для зразків ЕК, що були виготовлені із злитку №27, який кристалізувався з розплаву з концентрацією Се 0,25 ат. %. Зразки було виготовлено з частин злитку різновіддалених від початку злитку. Послідовно зразки 27_7F1, 27_8F1, 27_9F1 вирізали у вигляді пластин з площиною, перпендикулярною напрямку кристалізації, зразки 27_7S2, 27_8S1,

27_9S1 у вигляді пластин паралельних напрямку кристалізації і перпендикулярних до нижньої грані злитку.

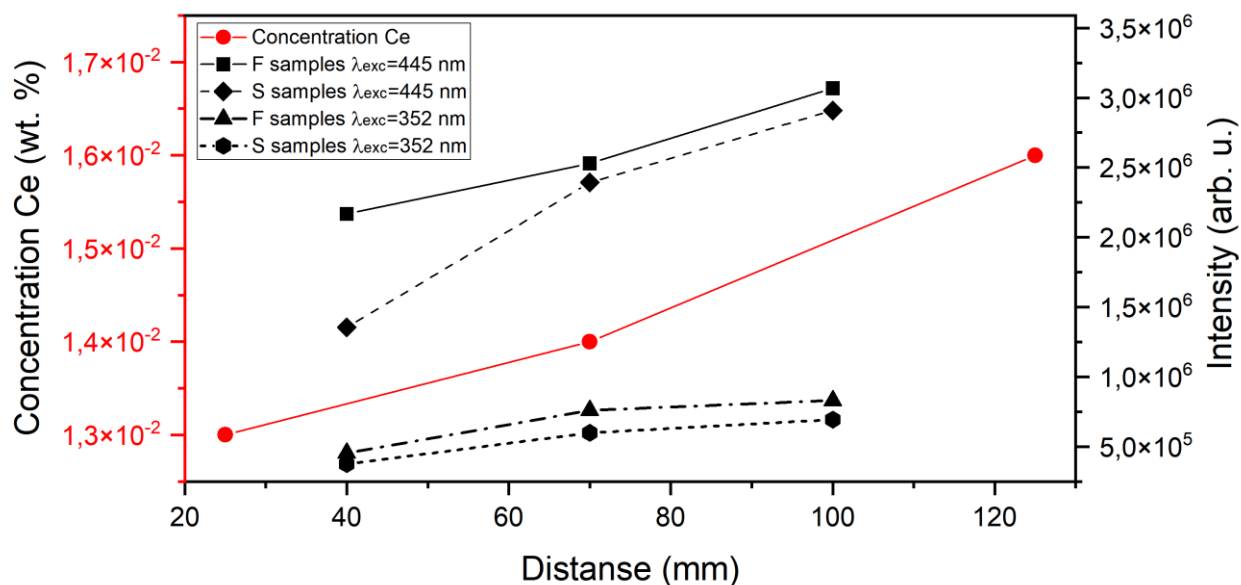


Рисунок 5.17 — Зміна інтенсивності люмінесценції та концентрації Се вздовж злитку

На спектрах емісії та рисунку 5.17 видно, що інтенсивність люмінесценції зростає в напрямку від початку до кінця злитку приблизно вдвічі. Для різних довжин хвиль збудження і для зразків різної орієнтації цей ріст дещо відрізняється. Наприклад, при збудженні $\lambda_{exc} = 445$ нм для зразків, що орієнтовані перпендикулярно напрямку кристалізації злитку (27_7F1, 27_8F1, 27_9F1), ріст інтенсивності випромінювання є рівномірним, в той час як для зразків орієнтованих вздовж напрямку кристалізації (27_7S2, 27_8S1, 27_9S1) спостерігається різкий перепад між інтенсивністю люмінесценції зразка на початку злитку і іншими двома зразками. Для люмінесценції, що збуджується при $\lambda_{exc} = 352$ нм, такого ефекту не спостерігається в цьому випадку зростання інтенсивності є рівномірним і подібним для обох типів зразків.

Концентрація Се зростає вздовж злитку, а підвищення концентрації іонів Ce^{3+} в кристалічній ґратці гранату в додекаедричних позиціях призводить до збільшення тетраедричної деформації цих позицій, що, в свою чергу, збільшує розщеплення нижчих 5d рівнів іона Ce^{3+}

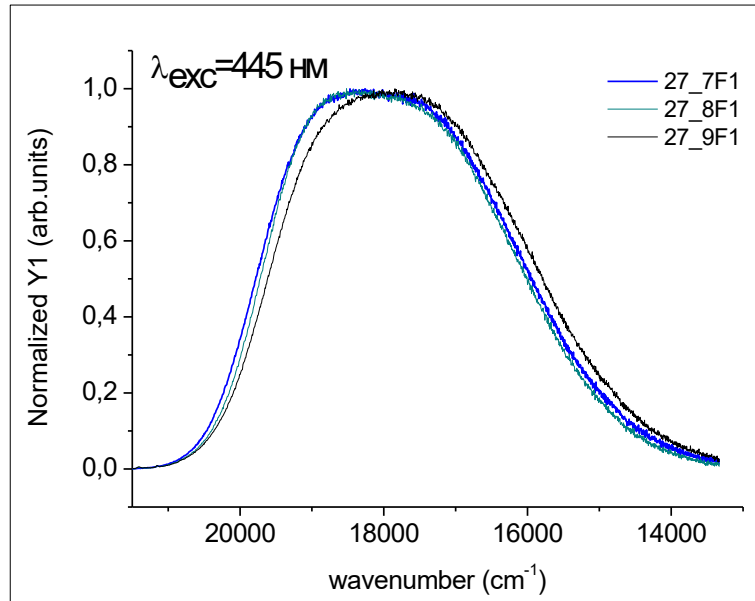


Рисунок 5.18 — Нормалізовані спектри емісії, $\lambda_{\text{exc}}=445$ нм зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що вирізані вздовж злитку і орієнтовані перпендикулярно напрямку кристалізації.

і зсуву смуги емісії в червону область спектрального діапазону. Для дослідження цього ефекту спектри емісії зразків 27_7F1, 27_8F1, 27_9F1, 27_7S2, 27_8S1, 27_9S1 були пронормовані на висоту максимуму. На рисунках 5.18 і 5.19 представлено спектри емісії ($\lambda_{\text{exc}}=445$ нм) для цих зразків. На спектрах чітко спостерігається зсув в червону область спектрального діапазону для зразків 27_9F1 і 27_9S1, які було виготовлено найближче до кінця злитку. В той же час смуги випромінювання для зразків 27_7F1, 27_8F1 та 27_7S2, 27_8S1 попарно практично співпадають, що підтверджує підвищення концентрації іонів Ce^{3+} в кінцевій частині злитку, при якому досягається критична деформація додекаедричної позиції кристалічної ґратки YAG.

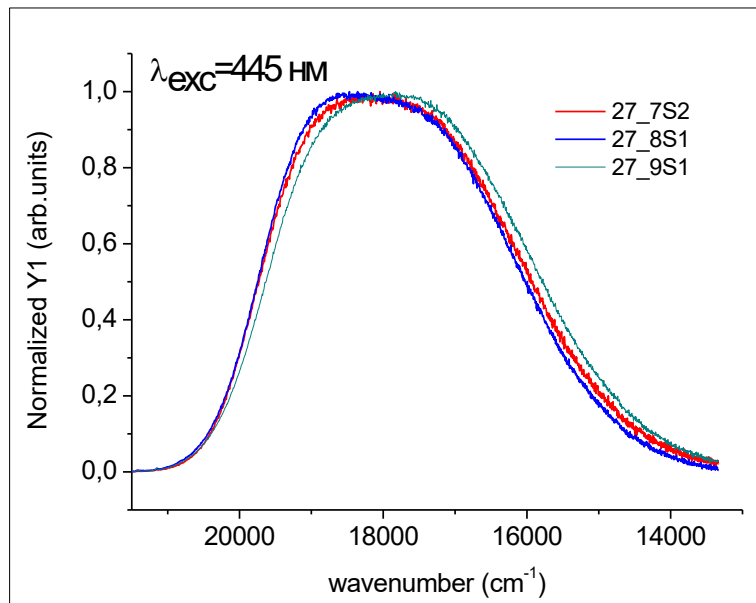


Рисунок 5.19 — Нормалізовані спекри емісії, $\lambda_{\text{exc}}=445$ нм зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що вирізані вздовж злитку і орієнтовані паралельно напрямку кристалізації

5.3.2 Орієнтаційна залежність люмінесцентних характеристик евтектик.

Евтектика $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ складається з двох кристалічних фаз, які взаємно проникають одна в одну. Обидві фази є прозорими для збуджуючого та емітованого світла. Особливістю є те, що світло емітується лише в фазі YAG, в якій локалізовані іони Ce^{3+} . Це призводить до того, що загальний світловихід люмінесценції буде залежати не лише від концентрації іонів Ce^{3+} але і від співвідношення об'ємів двох фаз і їхнього взаємного розташування (морфології матеріалу). Морфологія зразків, що вирізані вздовж і поперек напрямку кристалізації злитку дещо відрізняється (див. п. 3.3), і ця різниця може впливати на світловихід люмінесценції в досліджуваних матеріалах. На рисунку 5.20 можна порівняти попарні інтенсивності люмінесценції зразків різної орієнтації. В зразках, що вирізані вздовж напрямку кристалізації інтенсивність люмінесценції до 15 % менша, що, очевидно, пов'язано із морфологією зразків, яка призводить до зменшення світловиходу.

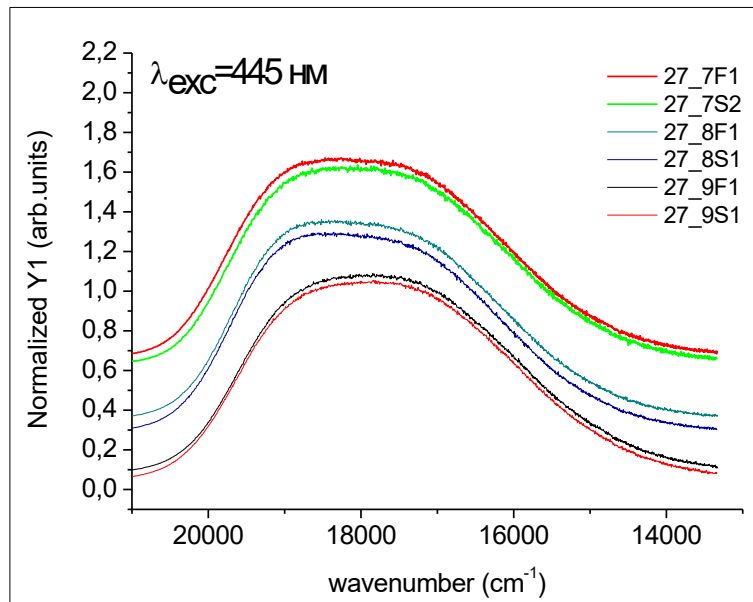


Рисунок 5.20 — Пари нормалізованих спектрів емісії, $\lambda_{\text{exc}}=445$ нм зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що вирізані вздовж злитку і орієнтовані паралельно та перпендикулярно напрямку кристалізації.

Спрямована кристалізація ЕК відбувається при узгодженій кристалізації двох фаз, в нашому випадку це Al_2O_3 і YAG. В процесі формування евтектики фаза Al_2O_3 є провідною [146], і орієнтація фази YAG підлаштовується під орієнтацію Al_2O_3 . Це може викликати додаткові анізотропні напруження, деформації кристалічного поля і наведенне двулучезаломлення у фазі YAG:Ce. Вплив такої деформації на спектральні характеристики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ може проявлятися в зразках різної орієнтації у вигляді зсуву спектральних смуг. Видно, що пронормовані спектри є абсолютно ідентичними, що вказує на відсутність помітного впливу анізотропних деформацій кристалічної ґратки YAG в злитку. В той же час пам'ятаємо, що деформація додекаедричної позиції для підвищеної концентрації Ce присутня.

5.3.3 Вплив високотемпературного відпалу на люмінесцентні характеристики евтектик.

Кристалічні оксидні матеріали, що одержуються при високих температурах в захисних відновних атмосферах, потребують післяростового відпалу для зняття напружень та корекції оптичних і люмінесцентних

властивостей. На рисунку 5.21 наведено спектри люмінесценції зразків 30_2F1 і 30_2F5, що виготовлено зі злитку з концентрацією Се 1,0 ат. % в шихті. Зразок 30_2F1 був відпалений при 1500 °С протягом 24 год на повітрі. Після відпалу інтенсивність люмінесценції зросла приблизно на 15 %. Відпал в окисному середовищі сприяє зниженню концентрації центрів забарвлення (зокрема, F-центрів), що формуються під час кристалізації в відновній атмосфері [135]. Такі дефекти, пов'язані з кисневими вакансіями, характеризуються широкими смугами поглинання в діапазоні довжин хвиль, що перекривають області збудження та емісії Ce^{3+} , тим самим погіршуючи оптичні та люмінесцентні характеристики матеріалу. Окислювальна термообробка дозволяє усунути ці дефекти, зменшуючи внутрішнє поглинання та покращуючи прозорість і люмінесцентні характеристики евтектичного композита.

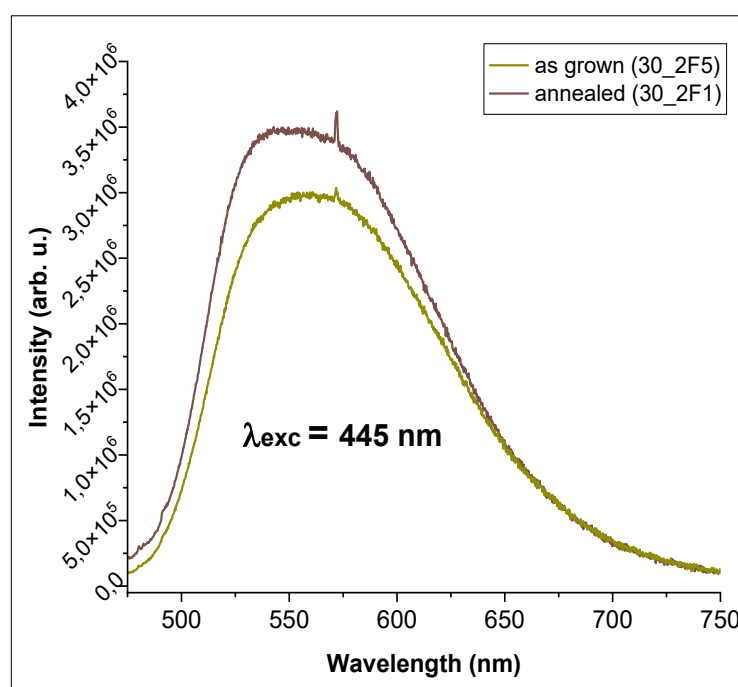


Рисунок 5.21 — Спектри люмінесценції зразків до відпалу (30_2F5) і після відпалу при 1500 °С (30_2F1), що виготовлено зі злитку з вихідною концентрацією Се 1,0 ат. %

Для виявлення впливу відпалу на електронні рівні в іоні Ce^{3+} в ґратці YAG спектри були пронормовані і розкладені на Гаусіани, що представляють переходи $5d^1 - ^2F_{5/2}$ і $5d^1 - ^2F_{7/2}$, див. рис. 5.22. Після відпалу смуга випромінювання змістилась в синю сторону, тобто в напрямку більших енергій. Переходи на 4f

рівнях змістились синхронно, що свідчить, що зміщення відбулось за рахунок зменшення енергії зсуву Стокса або зменшення розщеплення 5d рівнів кристалічним полем в додекаедричні позиції, тобто зменшення тетраєдричної деформації цієї позиції.

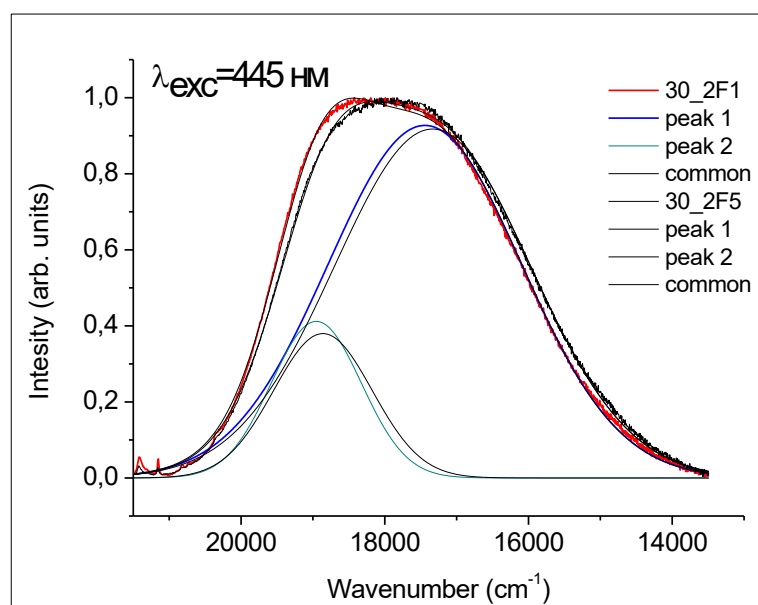


Рисунок 5.22 — Нормалізовані спектри люмінесценції і їхні складові зразків до відпалу (30_2F5) і після відпалу при 1500 °C (30_2F1), що виготовлено зі злитку з концентрацією Ce 1,0 ат. %

5.3.4 Мікрофотолюмінесценція евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

В евтектичному композиті $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, іони Ce^{3+} локалізуються в кристалічній фазі YAG, що може викликати залежність питомої інтенсивності емісії випромінювання з поверхні зразка від її морфології і призводити до нерівномірності випромінювання по поверхні. Для оцінки розподілу люмінесценції іонів Ce^{3+} з поверхні зразка і можливого зв'язку цього розподілу з морфологією евтектики, а саме, розподілом кристалічних фаз Al_2O_3 та YAG, було досліджено мапи мікрофотолюмінесценції окремих ділянок зразка ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. Вимірювання мікро фотолюмінесценції, що генерувалась збудженням іона Ce^{3+} на довжині хвилі $\lambda=488$ нм, проводилось в режимі на відбиття. Фотолюмінесценція збуджувалась і збиралась через один і той же об'єктив оптичного мікроскопа (100×) в геометрії зворотно розсіяного світла. і

потім вимірювалась CCD камерою, що була під'єднана до Horiba spectrometer. Для відсікання випромінювання від джерела збудження застосовувався фільтр з порогом обрізання $\lambda=594$ нм. Діаметр плями збудження не перевищував 1 мкм. Зразок розташовувався на двокоординатному столику з розподільчою здатністю переміщення 0,3 мкм.

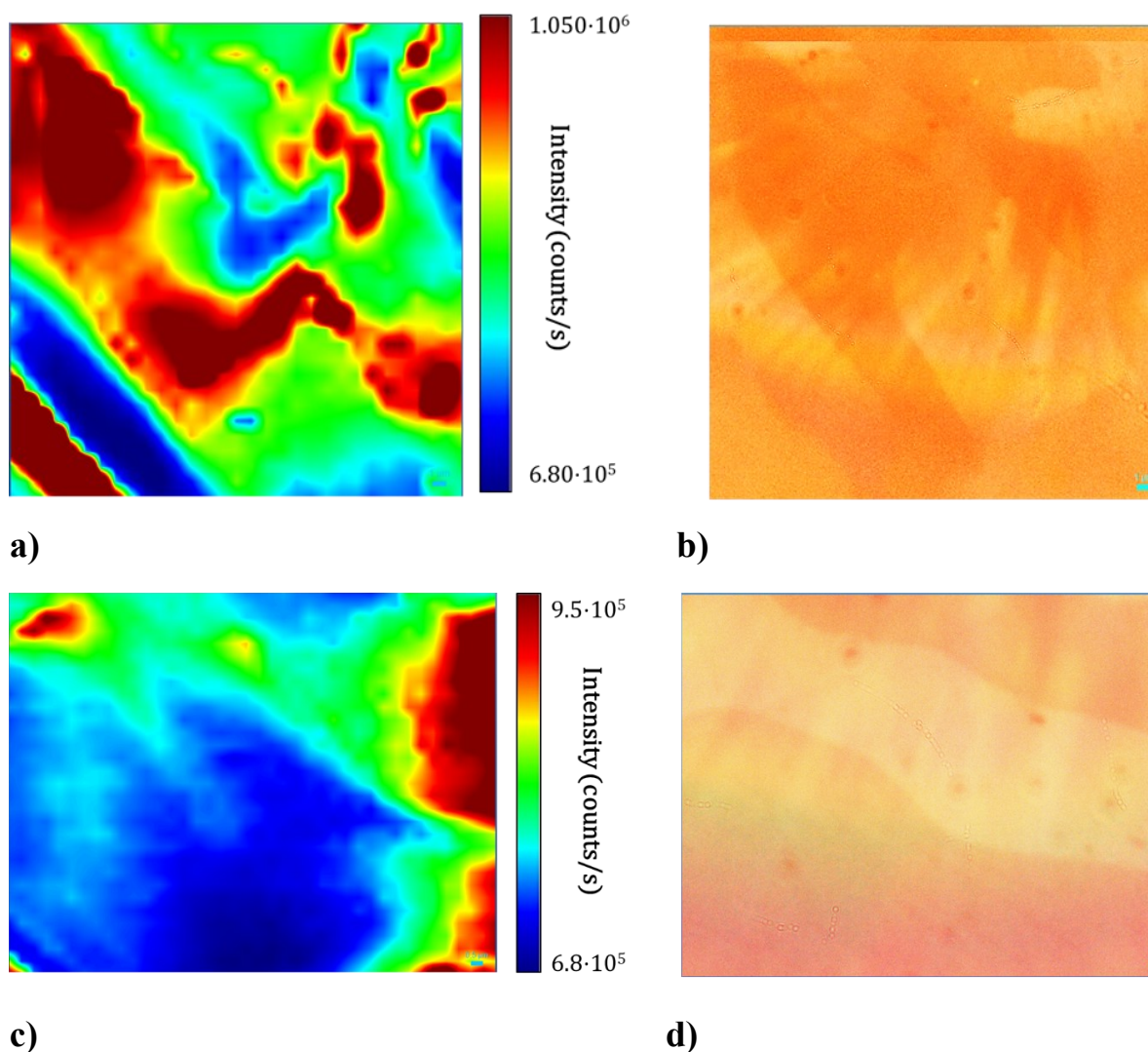


Рисунок 5.23 — Мікрофотолюмінесценція і оптична мікроскопія зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, 0,25 ат. % Ce (зразок №26), збільшення 100х, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ нм, потужність лазера ≈ 5 мкВт, інтенсивність $\approx 1,5$ кВт/см²

На рисунках 5.23 та 5.24 наведено мапи розподілу мікрофотолюмінесценції та оптичні зображення відповідних їм ділянок зразка для збільшення 40× та 100×. Амплітуда зміни інтенсивності поверхневої емісії сягає $\sim 65\%$. На мікроскопічних зображеннях цих же ділянок зразка чітко

видрізняється розподіл між двома фазами YAG (світла фаза) та Al_2O_3 (темніша фаза). Структура розподілу інтенсивності люмінесценції є дрібнішою за структуру розподілу евтектичних фаз на поверхні і слабо залежить від характерної евтектичної відстані. На всіх ділянках зразка нами не виявлено кореляції між перепадом інтенсивності люмінесценції іонів Ce^{3+} і морфологією фаз на поверхні зразка, це обумовлено тим, що глибина виходу люмінесценції перевищує розмір окремих фазових елементів евтектики.

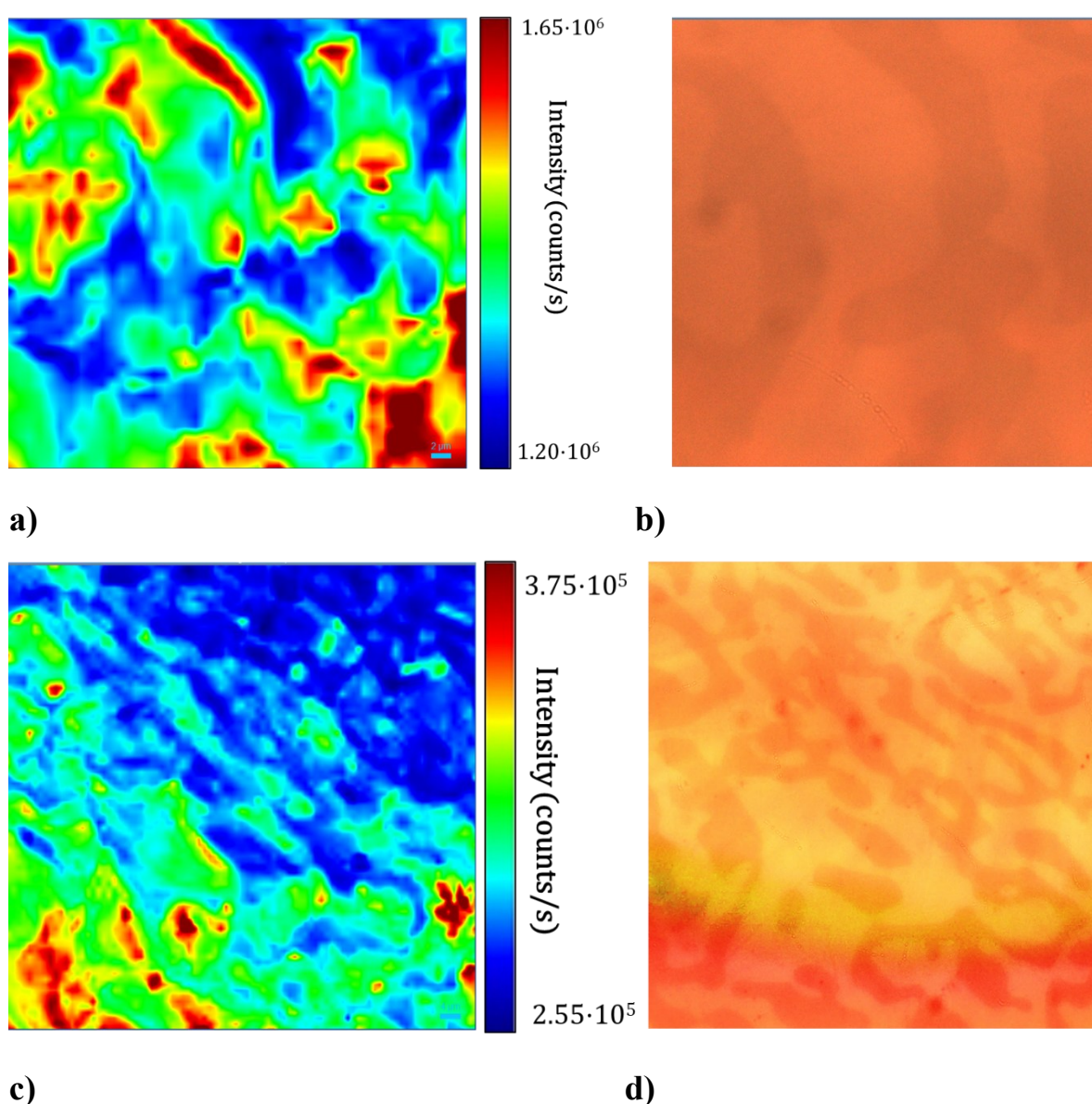


Рисунок 5.24 — Мікрофотолюмінесценція і оптична мікроскопія зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, 0,25 ат. % Ce (зразок №26), збільшення $40\times$, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ нм}$, потужність лазера $\approx 5 \text{ мкВт}$, інтенсивність $\approx 1,5 \text{ кВт/см}^2$

Таким чином, аналіз растрів мікрофотолюмінесценції поверхні евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з роздільною здатністю збудження <1 мкм встановив: 1) інтенсивність мікролюмінесценції в різних точках поверхні відрізняється не більше, ніж на 65 %; 2) мапа розподілу інтенсивності люмінесценції не відображає морфологію фаз евтектики на поверхні зразка, що є доказом того, що глибина світловиходу люмінесценції більша за елементи морфології фаз евтектики; 3) поверхнева нерівномірність люмінесценції значно менша за розмір діаметра променя збудження, яке застосовується в LD WSSL (100-300 мкм), що робить ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з даною морфологією фаз придатними для створення конвертерів LD WSSL.

5.4 Світлотехнічні характеристики конвертерів на основі евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

5.4.1 Світлотехнічні характеристики фотоконвертерів на основі евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ які отримані за схемою падаючого променя на відбиття

Злитки ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, що використовувались у дослідженнях світлотехнічних характеристик містили 0,25 ат. % Се в початковій шихті. Зразки для досліджень у формі пластинок $10 \text{ мм} \times 10 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$ виготовлено зі злитків №26 і №33, отриманих в оптимізованих та стабільно контрольованих умовах кристалізації (оптимальний перегрів розплаву $\sim 70^\circ\text{C}$, градієнти на фронті кристалізації $45^\circ\text{C}/\text{см}$, швидкість кристалізації дорівнювала швидкості витягування, тобто фронт кристалізації знаходився в одному й тому самому положенні відносно нагрівача протягом більшої частини кристалізації) та завдяки цьому однорідну морфологію та мікроструктуру вздовж злитку. Злиток №26 вирощено на затравку з ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (0,25 ат. %), тоді як кристал №33 вирощено на пласку затравку YAG, орієнтовану площиною (100) в напрямку росту. Зразок 26_12F1 вирізано з середини злитка №26, тоді як зразок 26_13S1 вирізано ближче до кінця злитка і має вищу концентрацію атомів Се. Зразок 33_3F2 вирізано зі злитка №33 з частини, близької до початку росту (15 мм від

початку). Якщо брати до уваги, що концентрація Се підвищується від початку до кінця злитка (рис. 5.15), то концентрація Се зростає в такій послідовності зразків: 33_3F2, 26_12F1, 26_13S1. Поверхня всіх зразків була полірована.

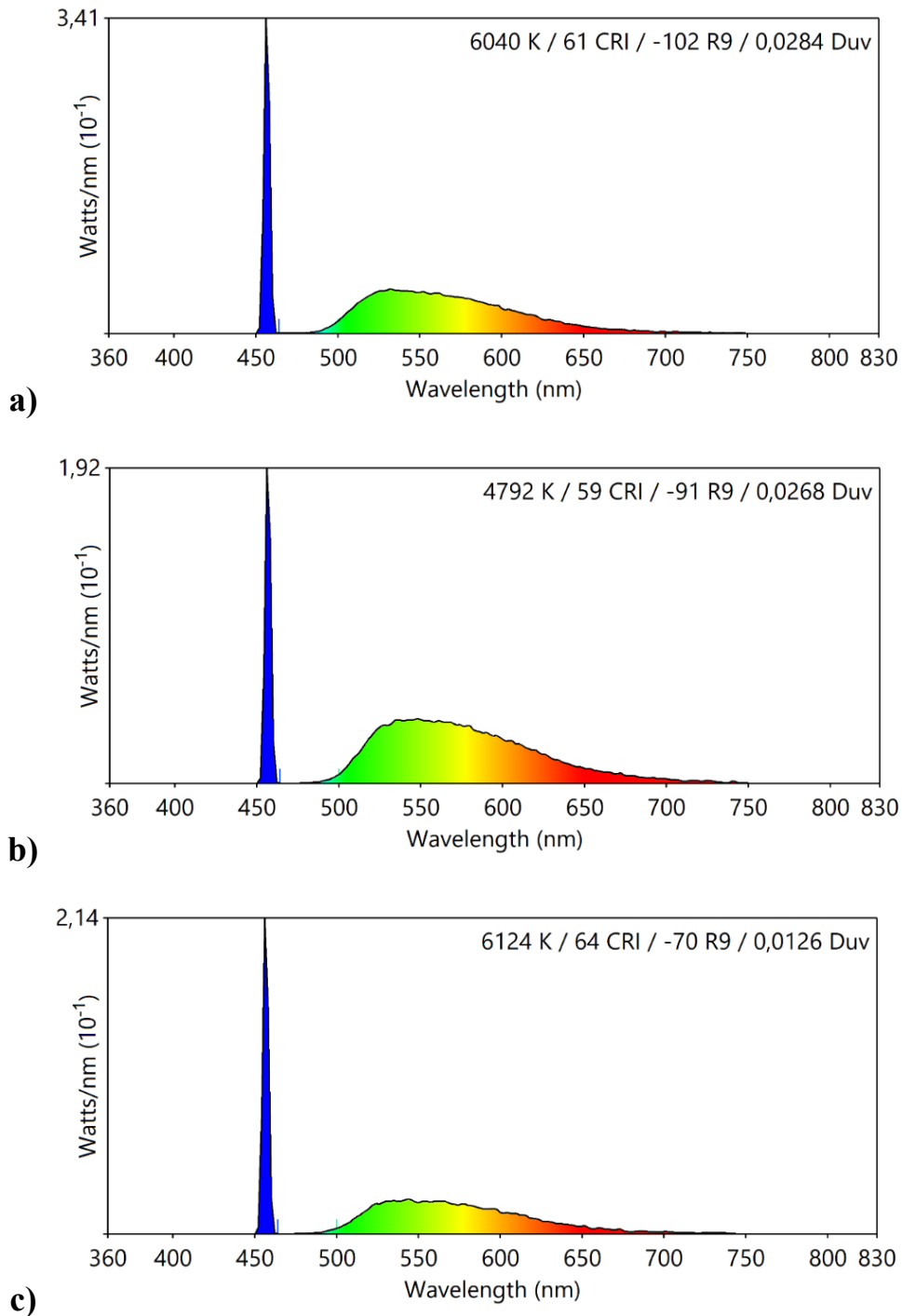


Рисунок 5.25 — Спектри зразків при опроміненні $\lambda=455$ нм, а) зразок 26_12F1, б) 26_13S1, в) 33_3F2

На рисунку 5.25 представлено спектри зразків, що опромінювалися світлом з довжиною хвилі $\lambda=455$ нм. Спектри чітко діляться на дві частини. Перша, що

лежить в діапазоні між 450 нм і 465 нм, генерується розсіянням і відбиттям променя збудження поверхнею зразка. Друга частина спектрів лежить в діапазоні від 465 нм до 750 нм, вона відображає випромінювання, що згенероване внаслідок емісії іонів Ce^{3+} в кристалічній ґратці YAG. Обидві частини спектрів мають однакову форму у всіх зразках. Але співвідношення площ частин спектрів цих двох діапазонів дещо різниться, і саме воно буде задавати відмінність світлотехнічних характеристик між зразками.

На рисунку 5.26 приведено спектри емісії зразків, тобто спектри без вкладу синьої частини спектрального діапазону. Для порівняння форми смуг емісії спектри були записані кілька разів і нормалізовані. Це дає можливість порівняти відмінність спектрів емісії різних зразків на фоні відмінностей спектрів одного

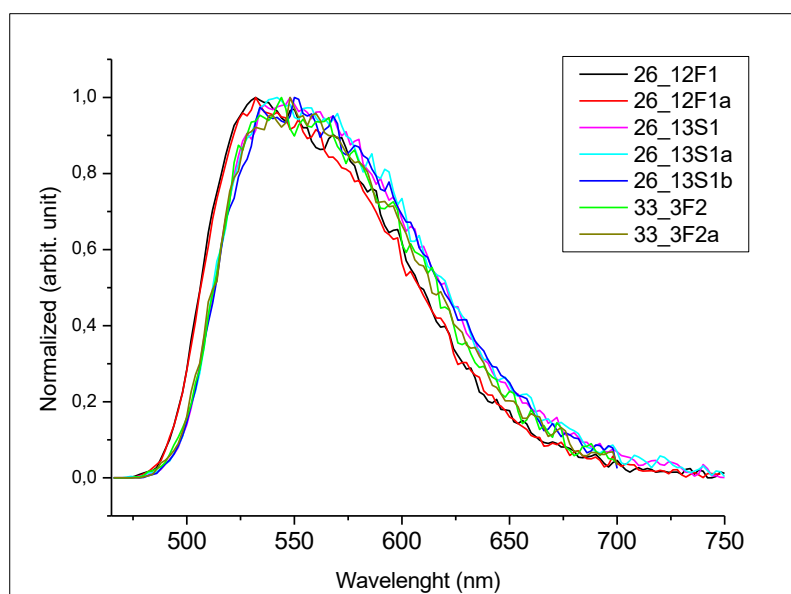


Рисунок 5.26 — Нормалізовані спектри емісії ($\lambda_{\text{exc}}=455$ нм) для зразків 26_12F1, 26_13S1 33_3F2, буква біля назви зразка означає версію запису спектру

зразка. Буква в кінці назви зразка позначає спектр записаний повторно для одного зразка. На спектрах спостерігається хороша відтворюваність для одного зразка. Смуга емісії для зразка 26_12F1 дещо зміщена в короткохвильову область спектрального діапазону, тоді як смуги двох інших зразків співпадають.

В таблиці 5.3 наведено світлотехнічні характеристики для зразків 26_12F1, 26_13S1, 33_3F2, що були розраховані на основі вищенаведених спектрів, а саме, внутрішній квантовий вихід, QY, хроматичні координати для емісії, (x_e, y_e), хроматичні координати для повного випромінювання зразка при його опроміненні, (x, y), корельована хроматична температура CCT, індекс кольоропередачі CRI.

Таблиця 5.3 — Внутрішній квантовий вихід, QY; хроматичні координати для емісії, x, y хроматичні координати для повного випромінювання зразка; x, y ; корельована хроматична температура, CCT; індекс кольоропередачі, CRI

Зразок, номер вимірювання	QY, %	x_e	y_e	x	y	CCT, °K	CRI, %
26_12F1	79,63	0,4025	0,5705	0,3176	0,3877	6024	61
	79,19	0,4021	0,5709	0,3172	0,3877	6038	61
середнє	79,41	0,4023	0,5707	0,3174	0,3877	6031	61
26_13S1	63,8	0,4288	0,5536	0,3595	0,4228	4793	59
	65,02	0,4301	0,5525	0,3551	0,4118	4874	60
	63,26	0,4313	0,5512	0,3564	0,4118	4839	60
середнє	64,03	0,4301	0,5524	0,3570	0,4155	4835	60
33_3F2	38,64	0,4234	0,5582	0,3178	0,353	6124	64
	39,02	0,4239	0,5575	0,3188	0,3539	6077	64
середнє	38,83	0,42365	0,55785	0,3183	0,35345	6100,5	64

Як уже зазначалося, внутрішній квантовий вихід визначається, як відношення кількості випромінених фотонів до адсорбованих. Для його

визначення проводиться вимірювання люмінесценції зразка (E_s), розсіяння і відбиття від його поверхні (L_s), а також емісія і розсіювання порожньої сфери (E_a і L_a). З цих двох вимірювань визначається внутрішній квантовий вихід за формулою:

$$QY = (E_s - E_a) / (L_a - L_s) \quad 5.2.$$

Зразки сильно відрізняються за квантовим виходом, який змінюється від 79 % для зразка 26_12F1 до 39 % для зразка 33_3F2. Оскільки концентрація церію в зразках була приблизно однакова, то скоріш за все структура евтектики суттєво впливає на світловихід. Більш докладно вплив мікроструктури зразків на світлотехнічні характеристики розглянуто в пункті 5.4.3.

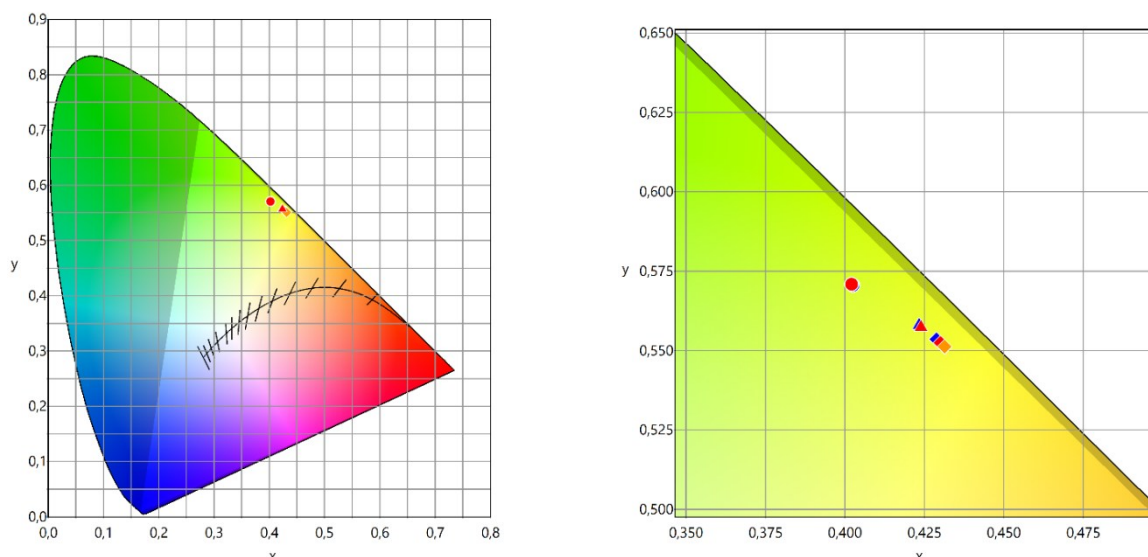


Рисунок 5.27 — Хроматичні координати люмінесценції зразків: кружечки 26_12F1, ромби 26_13S1, трикутники 33_3F2 (зліва) та збільшене зображення (справа)

На рисунку 5.27 наведено колірні діаграми CIE 1931 для емісії зразків без вкладу розсіяного світла. Ці діаграми характеризують хроматичні координати власне емісії конвертованого світла. Хроматичні координати для всіх зразків лежать в жовтій області кольорів. Для зразків 26_13S1 і 33_3F2 вони співпадають з точністю до відтворюваності, тоді як колір випромінювання зразка 26_12F1 зміщений в сторону зеленого світла, цей ефект також спостерігали на спектрах люмінесценції (рис. 5.26).

На рисунку 5.28 наведені колірні діаграми CIE 1931 для емісії зразків з вкладом розсіяного світла. Ці діаграми характеризують хроматичні координати власне емісії зразка, тобто матеріалу з певною структурою при певній конфігурації опромінення. Конфігурація опромінення має значення, тому, що вона впливає на індикатрису розсіяння. Одержані світлотехнічні характеристики не є абсолютними величинами, а можуть використовуватись лише для порівняння зразків. Врахування частки розсіяння та проходження опромінення від джерела світла призводить до збільшення відмінностей між зразками (рис. 5.28). Якщо брати до уваги, що зразки вимірювались в однакових умовах і обробка їхньої поверхні також була однаковою, то розбіжність між хроматичними координатами слід віднести на рахунок різного пропускання світла накачки від джерела та світловиходу люмінесценції, які визначаються морфологією зразків.

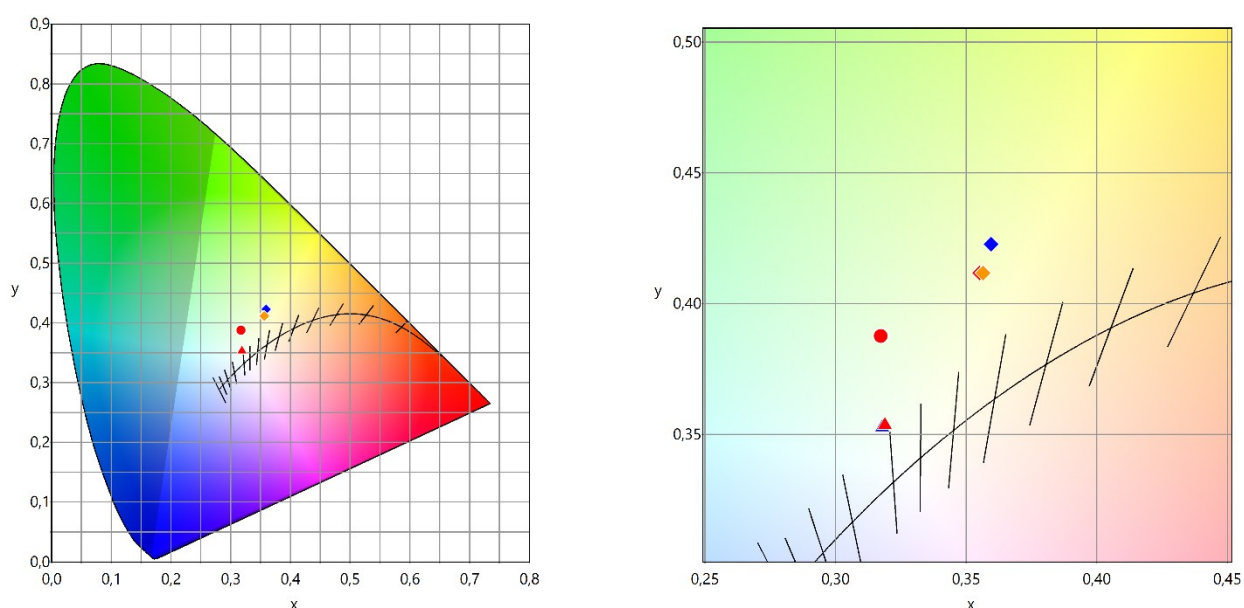


Рисунок 5.28 — Хроматичні координати зразків з врахуванням вкладу розсіяння джерела опромінення: кружечки 26_12F1, ромби 26_13S1, трикутники 33_3F2 (зліва) та збільшене зображення (справа)

Значення індексу кольоропередачі для всіх зразків знаходиться в межах 60 – 64 %, і зумовлене недостатчею червоної компоненти в спектрі випромінювання,

цей недолік характерний для більшості джерел світла на основі випромінювання іона Ce^{3+} в кристалічному полі YAG.

В цілому відмінність світлотехнічних характеристик між зразками не є суттєвою, але вона значно вища ніж розкид значень для одного зразка. Дані світлотехнічні характеристики є порівняними з таким ж характеристиками комерційних зразків.

5.4.2 Вплив розміру мікроструктури на світлотехнічні властивості конвертерів з евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.

Для встановлення впливу параметрів мікроструктури на світлотехнічні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ були досліджені зразки розміром $7 \times 7 \times 0.5$ мм вирізані зі злитків з концентрацією Ce в початковій сировині 0,25 ат.%, отриманих з різною швидкістю кристалізації. Дані про мікроструктурні параметри зразків представлено в таблиці 5.4. На рисунку 5.29, а представлено спектри випромінювання зразків з різними параметрами мікроструктури при опроміненні синім лазером (5W, $\lambda = 455$ нм). При зменшенні параметра λ_{eut} відбувається збільшення довжини міжфазної границі, що своєю чергою збільшує розсіяння світла, яке призводить до збільшення інтенсивності фотолюмінесценції і як результат – світлового потоку, при зменшенні λ_{eut} в ~ 3 рази ефективність конвертера підвищується на 40%. З цієї залежності випадає

Таблиця 5.4 Розміри мікроструктури досліджуваних зразків

Зразок	V , мм/год	Період комірч. стр- ри, Т, мкм,	Розмір груб. мікростр- ри, L, мкм	Розмір тонк. мікростр- ри, l, мкм	Евтек. відстань в груб. мікростр-рі, $\lambda_{eut}^{\text{груб}}$, мкм	Евтек. відстань в тонк. мікростр-рі, $\lambda_{eut}^{\text{тонк}}$, мкм	Характерна евтектична відстань λ_{eut} , мкм
38F	5	Комірчаста структура відсутня					$28,4 \pm 0,7$
31F	15	350-450	150-200	200-250	$23,8 \pm 2$	$8,1 \pm 0,7$	$18,5 \pm 1,1$
7F	30	300-450	100-250	100-200	$9,1 \pm 1,1$	$7,8 \pm 0,7$	$8,6 \pm 0,8$
39F	50	200-300	75 -100	150-200	$10,3 \pm 1,8$	$6,5 \pm 0,9$	$8,9 \pm 1,4$

зразок 39F ($V=50$ мм/год), який має значення λ_{eut} більше ніж у зразка 7F ($V=30$ мм/год) (див. табл. 5.4), скоріш за все це можна пояснити тим, що значення λ_{eut} відрізняються не суттєво (в межах похибки), натомість для зразка 39F в порівнянні зі зразком 7F значення λ_{eut}^- є меншим та розмір зон з тонкою структурою в середньому більшим, а значення λ_{eut}^+ хоч і більше, але середній розмір зон з грубою мікроструктурою у 2 рази менший, все це сприяє більшому розсіянню світла саме у зразку 39F.

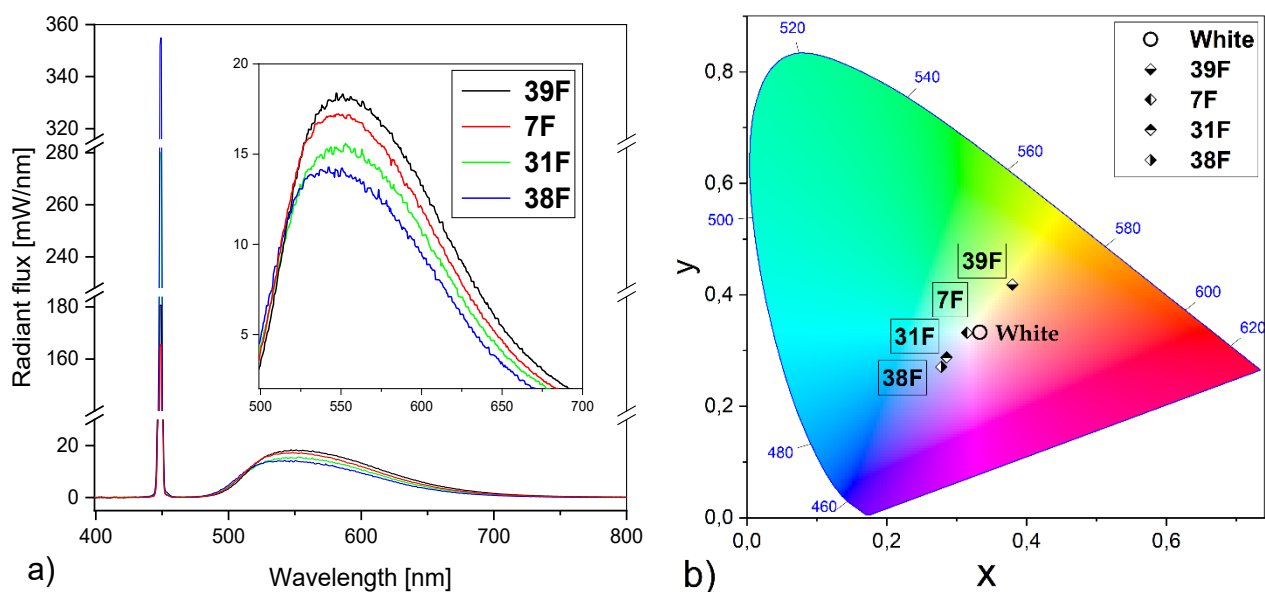


Рисунок 5.29 — а) спектральні характеристики, б) хроматичні координати зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ отриманих з різною швидкістю кристалізації при збудженні лазерним опроміненням з $\lambda = 455$ нм

Таблиця 5.5 — Світлотехнічні параметри конвертерів вирізаних зі зливків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ отриманих за різною швидкістю кристалізації

Зразок	CIE 1931 координати		CCT, K	CRI, %	Φ , lm
	x	y			
39F	0.3797	0.4184	4277	63.2	1003,27
7F	0.3147	0.3318	6380	65.6	947,75
31F	0.2805	0.2818	9448	68.9	822,54
38F	0.2780	0.2708	11734	70.6	715,05

Зміна хроматичних координат для зразків з різними параметрами мікроструктури представлено на рисунку 5.29, б. Зменшення розміру мікроструктури зразка призводить до збільшення значень x та y , хроматичні координати зразка 7F знаходяться в притул до «білої точки» (0,33; 0,33). Корельована колірна температура і CRI зменшується, а світловий потік зростає при зменшенні параметрів мікроструктури зразків (табл. 5.5).

Дослідження залежності світлотехнічних характеристик люмінесцентних конвертерів на основі евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ від розміру їх мікроструктури підтвердили нашу теоретичну модель, де встановлено суттєве покращення ефективності гетерофазного конвертера за наявності сильного внутрішнього розсіювання світлових потоків (див. пункт 5.1). Було показано, що за допомогою зміни мікроструктурних параметрів можна керувати світлотехнічними характеристиками евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.

5.4.3 Порівняння евтектичних та монокристалічних фотоконвертерів

Для перевірки наших теоретичних оцінок, викладених в пункті 5.1 нами було визначено світлотехнічні характеристики зразків евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ і монокристалів $\text{YAG}:\text{Ce}$ з полірованою (шорсткість поверхні $R_a=19,5$ нм) і матовою поверхнями (шорсткість поверхні $R_a=261,7$ нм) за схемою падаючого променя на пропускання. Монокристал та евтектику було вирощено методом ГСК, швидкість кристалізації 1,8 мм/год, концентрація домішки Ce в початковій сировині 2 ат.%. Розміри всіх зразків складали 7 мм × 7 мм × 1 мм. Зразки опромінювались синім світлодіодом з довжиною хвилі 460 нм, світловим потіком потужністю 2.35 mW.

Дані світлотехнічних вимірювань ефективності кристалічних конвертерів, виготовлених на основі монокристалів $\text{YAG}:\text{Ce}$ та евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$, наведено в таблиці 5.6.

Отримані результати продемонстрували перевагу фотоконвертерів на основі ЕК, порівняно зі звичайним прозорим кристалом YAG:Ce. Абсолютна ефективність тут визначається, як відношення енергетичних потоків світла, що виходить, та падаючого. Вона відповідає введеному раніше теоретичному параметру η . Як видно, для полірованих кристалів YAG:Ce (зразок 1) ефективність відповідає теоретичній оцінці $\eta_c \approx 8.8 \%$. Для евтектичних конвертерів ефективність $\sim 16 \%$ нижче за теоретичну, $\eta_e \approx 22.5 \%$ (тому, що проходження та розсіювання світла для евтектики не є ідеальними), але майже вдвічі перевищує ефективність полірованих кристалів.

Таблиця 5.6 — Порівняння світлотехнічних характеристик конвертерів полірованого, матованого на основі монокристалу YAG:Ce та на основі ЕК Al₂O₃/YAG:Ce.

Зразок	Absolute Efficiency, %	LE, lm/W	CCT, K	CIE1931 x, y	CRI, %
Pure YAG:Ce	8.2	28.25	6139	x=0.3099 y=0.4427	66.2
Matte YAG:Ce	13.9	55.44	5050	x=0.3541 y=0.4782	63.1
Eutectic Al ₂ O ₃ /YAG:Ce	16.3	61.05	4884	x=0.3580 y=0.4415	67.2

Крім того, евтектичні зразки мають кращу хроматичну температуру та їх хроматичні координати ближче до білого світла (0,3; 0,3). Високу ефективність також мають кристали з матованою вихідною поверхнею (зразок 2), у яких зі зростанням шорсткості поверхні та наближенням її індикатриси розсіювання до ламбертівської покращується світловихід та спектральні характеристики [129,145]. Це пов'язано з придушенням ефекту повного внутрішнього відбивання на поверхні конвертера.

5.4.4 Вплив товщини конвертера на його світлотехнічні характеристики.

Відомо як світлотехнічні параметри евтектичного люмінесцентного конвертера на основі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ залежать від його товщини при використанні в якості збуджуючого джерела LED [73,77,79,147]. Однак в потужних джерелах білого світла використовуються LD характеристики випромінювання яких відрізняються більшою інтенсивністю та мають високу спрямованість (лазерне випромінювання відбувається в дуже вузькому куті), що буде впливати на світлотехнічні та експлуатаційні характеристики фотоконвертерів на основі ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$.

Таблиця 5.7 — Світлотехнічні параметри конвертерів на основі зразків ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ зі злитків 30 та 39 різної товщини під дією лазерного опромінення $\lambda=455$ нм.

№ злитка	Товщина зразка, мм	CIE координати		Світловий потік, Φ , lm	CCT, K	CRI, %
		x	y			
30	0,2	0,3409	0,3597	155,37	5184	62,4
	0,3	0,3499	0,3796	166,35	4927	61,1
	0,4	0,3589	0,3938	165,36	4706	60,4
	0,5	0,3684	0,4102	167,48	4518	59,4
	0,7	0,3792	0,4219	172,24	4307	58,1
	1,0	0,3837	0,4226	168,12	4207	57,5
39	0,3	0,3211	0,3484	146,37	5998	64,2
	0,5	0,3536	0,4258	189,06	4968	58,6
	0,7	0,361	0,4377	207,9	4859	57,7
	1,0	0,37	0,4501	222,73	4635	56,7
	1,5	0,379	0,469	198,2	4197	55,6

Для вивчення впливу товщини на світлотехнічні характеристики конвертерів на основі евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ були використані зразки зі злитків 30 та 39 (C_{Ce} 1.0 at.%, $\lambda_{\text{eut}}=22,9\pm0,8$ мкм та C_{Ce} 0,25 at.%, $\lambda_{\text{eut}}=9.1\pm0,6$ мкм відповідно). Конвертери були опромінені лазером з довжиною хвилі 455 нм

потужністю 1 Вт. Отримані світлотехнічні характеристики представлено в таблиці 5.7. Як видно з цих даних тенденція зміни світлотехнічних зі збільшенням товщини конвертера однакова для зразків з різним λ_{cut} та вмістом домішки Се, відрізняється лише критична товщина на який відбувається злам цієї тенденції. Зміну цієї тенденції можна також побачити на зображеннях спектрів конвертерів під дією лазерного опромінення з $\lambda=455$ нм (рис. 5.30), зі

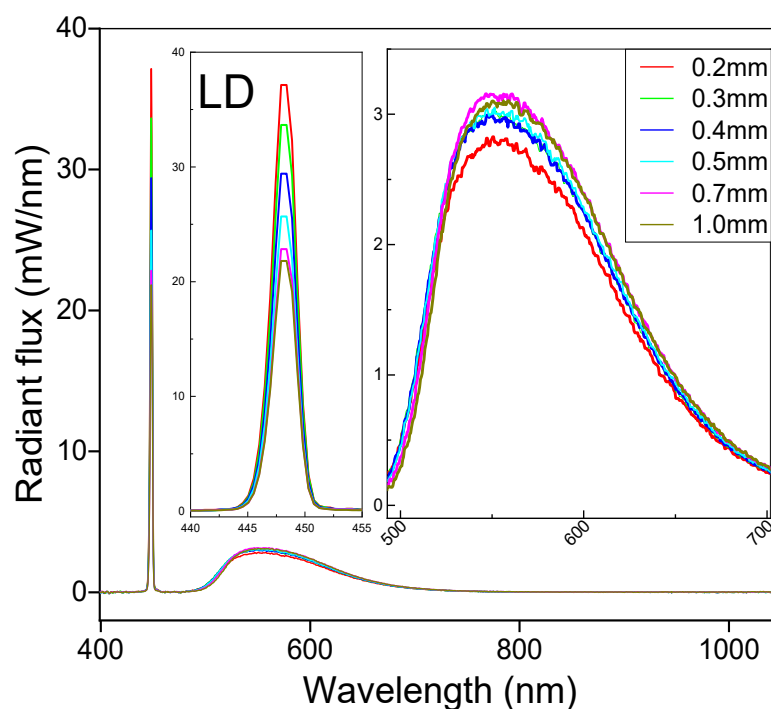


Рисунок 5.30 — Спектри фотолюмінесценції фотоконвертерів зі злитка 30 різної товщини під дією лазерного опромінення з $\lambda=455$ нм

збільшенням товщини конвертера інтенсивність випромінювання синьої компоненти зменшується, а інтенсивність жовтої смуги випромінювання зростає. З цієї тенденції випадає зразок з товщиною 1 мм зі злитка 30, для якого інтенсивність як синьої, так і жовтої смуги випромінювання менша ніж у зразка з товщиною 0.7 мм, основною причиною зменшення інтенсивності синьої компоненти є збільшення розсіювання та поглинання світла, а для жовтої компоненти до цього додається концентраційне гасіння фотолюмінесценції. Аналогічний вплив товщина має і на світловіддачу конвертерів, виготовлених зі злитка 39, але в цьому випадку гранична товщина конвертера після якої знижується світловіддача дорівнює 1 мм, що обумовлене меншим вмістом Се та розміром мікроструктури. Це видно з порівняння світлотехнічних

характеристик конвертерів з різною концентрацією домішки Се та λ_{eut} (див. рис. 5.31 b).

Розподіл хроматичних координат (рис. 5.31 a) має характер близький до лінійного, значення x та y зростають зі збільшенням товщини конвертера, як для конвертерів зі злитка 30, так і 39, хроматичні координати конвертера з найменшою товщиною лежать найближче до білої точки (0,2 та 0,3 мм для конвертерів зі злитків 30 та 39, відповідно). Також при збільшенні товщини конвертера CCT та CRI зменшуються (рис. 5.31 b). Характер зміни світлотехнічних параметрів досить подібний до такого при зменшенні розміру мікроструктури (див розділ 5.4.2).

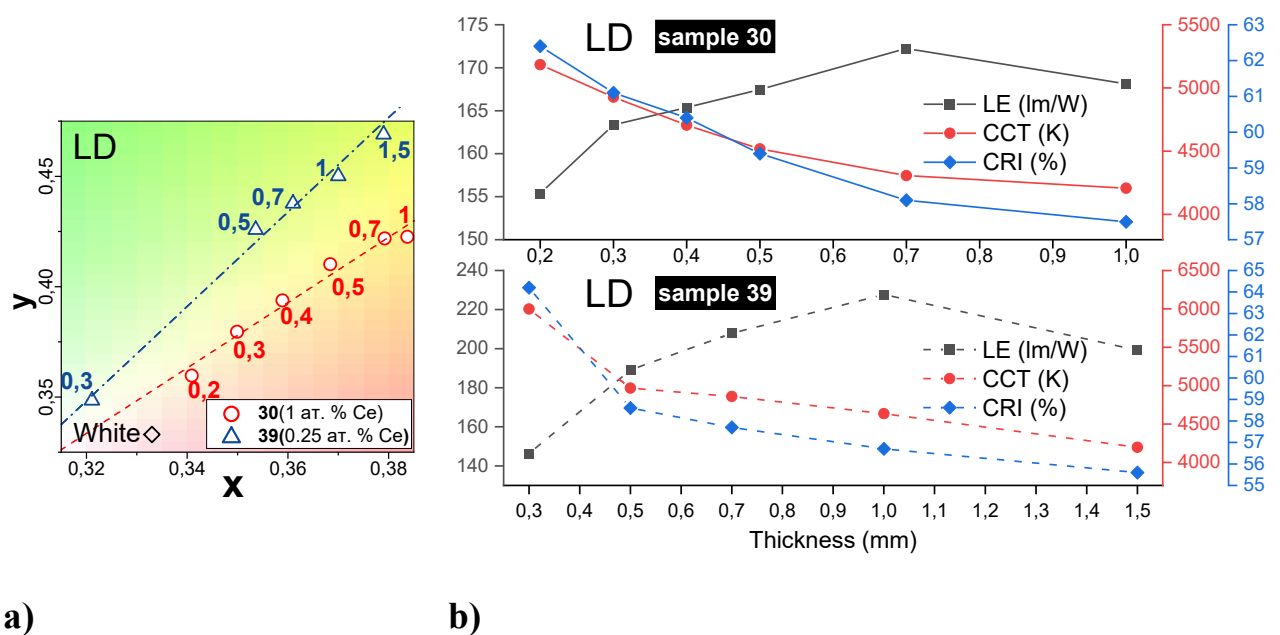


Рисунок 5.31 — Порівняння світлотехнічних характеристик конвертерів різної товщини виготовлених зі злитків 30 та 39 (концентрація Се 1 та 0,25 ат.% відповідно).

Якщо порівнювати світлотехнічні характеристики конвертерів різної товщини на основі евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ які ми отримали при опроміненні LED таблиця 5.8 [147] та LD, то бачимо аналогічні залежності для хроматичних координат (x , y), CRI та CCT та протилежний вплив товщини конвертера на світловіддачу, що на нашу думку пов'язано перш за все більшою

концентрацією домішки Се (концентраційне гасіння люмінесценції) та меншою потужністю опромінення.

Таблиця 5.8 — Вплив товщини конвертера на його світлотехнічні параметри при опроміненні LED 450 нм [147]

Thickness of the converter (h, mm)	CIE coordinates		CCT, K	CRI
	x	y		
1	0.4567	0.5299	3489	39.7
0.8	0.4498	0.5306	3580	46.1
0.6	0.4483	0.5341	3620	42.3
0.4	0.4300	0.5165	3810	55.9
0.2	0.4047	0.4633	4530	67.4
0.15	0.35	0.40	5120	72.5

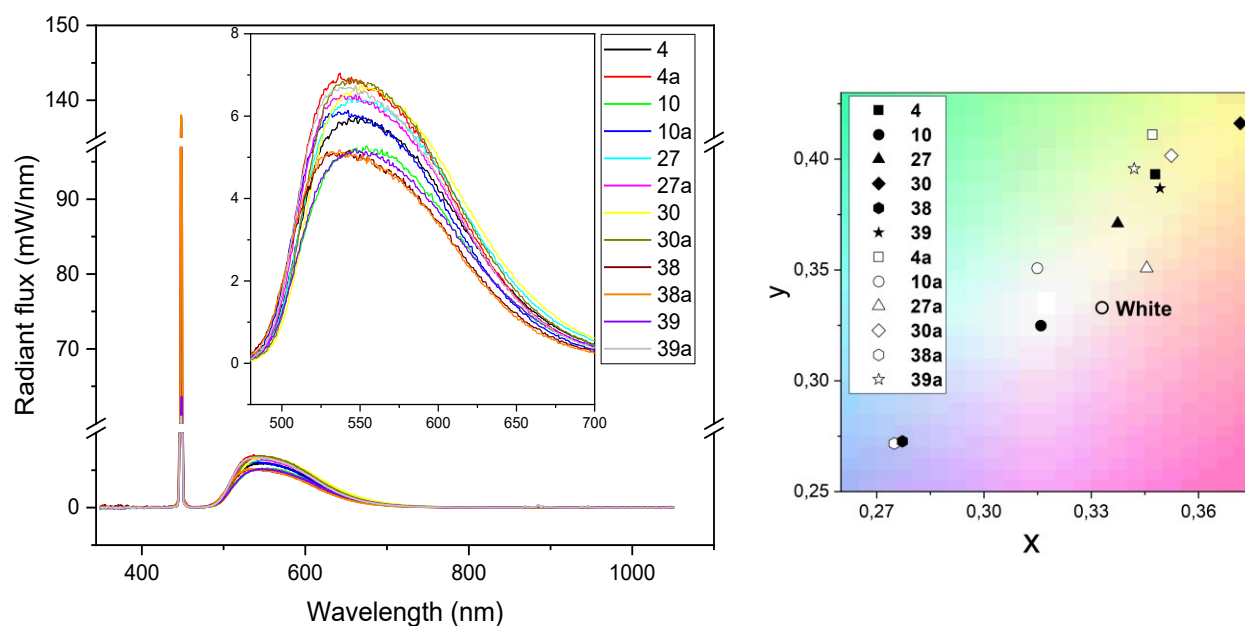
Показано що світлотехнічними параметрами конвертерів на основі евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ можна керувати змінюючи їх товщину. Як видно з рис. (рис. 5.31 b), існує оптимальна товщина конвертера, при якій спостерігається максимальна світлова віддача. Ця товщина залежить від концентрації Се, розміру мікроструктури фотоконвертера та потужності опромінення.

5.4.5 Дослідження впливу відпалу

Враховуючи позитивний вплив відпалу на механічні, оптичні та люмінесцентні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ було також досліджено потенціал впливу відпалу на світлотехнічні характеристики конвертерів їх на основі. Для цього були використані зразки розміром $7 \times 7 \times 0.5$ мм з полірованою поверхнею ($\bar{R}_a = 8,53$ нм) вирізані зі злитків з різною концентрацією Се в початковій сировині, отриманих з різною швидкістю кристалізації (див. таблицю 5.9, номери зразків відповідають номерам злитків). Після вимірювання світлотехнічних характеристик зразки було відпалено на повітрі при $T = 1500^\circ\text{C}$ протягом 20 годин, після чого було простежено зміни світлотехнічних характеристик конвертерів. На рисунку 5.32а представлено

спектри випромінювання зразків з при опроміненні синім лазером (2W , $\lambda = 455\text{ nm}$) до та після відпалу (літера «а» біля номеру – позначає відпалений зразок).

Порівнюючи спектри конвертерів до та після відпалу спостерігаються дві тенденції, інтенсивність синьої компоненти знижується, а жовтої зростає, це відбувається, по-перше, через травлення поверхні конвертерів під час відпалу (збільшення розсіювання) та по-друге через підвищення інтенсивності люмінесценції після відпалу.



a)

b)

Рисунок 5.32 — Спектри та хроматичні координати зразків «після росту» та після відпалу (позначаються літерою «а» біля номеру зразка) на повітрі при $T=1500^{\circ}\text{C}$ протягом 20 годин при опроміненні лазерним променем $\lambda=455\text{ nm}$

Аналізуючи отримані дані (табл. 5.9) для конвертерів на основі евтектик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ з різним вмістом домішки Се які були отримані за однакових швидкостей кристалізації можна зробити наступні висновки, по-перше, збільшення концентрації домішки Се призводить до збільшення світловіддачі, по-друге, значення колірних координат (x, y) зростають та, по-третє, значення корельованої колірної температури та індексу кольоропередачі зменшуються.

Таблиця 5.9 — Вплив концентрації Се та високотемпературного відпалу на світлотехнічні параметри конвертерів на основі ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$

№ Зразка	C _{Ce} , at. %	Швидкість кристалізації, мм	Середня евтектична відстань <i>λ_{eut}</i> , мкм	CIE 1931 координати		CCT, К	CRI, %	LE, lm/W
				x	y			
30	1,0	15	23,8±0,8	0,3717	0,4162	4462	58,8	184,0
30a				0,3524	0,4016	4921	58,1	197,9
4	0,5	30	12,1±1,1	0,3479	0,3931	5030	60,5	165,3
4a				0,3471	0,411	5093	58,6	190,6
10		5	29,5±0,9	0,3159	0,3249	6361	64,9	156,5
10a				0,3149	0,3508	6396	62,7	165,4
38	0,25		27,7±0,6	0,2772	0,2727	11675	68,6	145,8
38a				0,2749	0,2717	12141	68,1	151,8
27		15	17,5±1,1	0,3374	0,371	5570	64,3	159,4
27a				0,3455	0,3508	5714	60,5	170,3
39	0,25	50	9.1±0,6	0,3492	0,3868	5131	62	167,6
39a				0,342	0,3957	5333	58,9	193,9

Як видно з результатів дослідження, відпал має більш суттєвий вплив на зразки, які отримані при більшій швидкості кристалізації (зразки 4 (30мм/год) та 39 (50 мм/год)). Частково це пов'язано з особливостями кристалізації методом ГСК, коли частина злитка, з якої вирізаються зразки перебуває різний час у зоні післяростового відпалу при $T\ 1200 \div 1500\ ^\circ\text{C}$, від 3 до 30 годин у разі кристалізації зі швидкістю 50 або 5 мм/год відповідно. Тобто зразок, який провів більше часу в зоні відпалу після має більш досконалу структуру обох фаз. Якщо розглянути зразки з однаковою концентрацією Се, то видно, що зі зменшенням параметрів мікроструктури світлова ефективність зростає після відпалу досить суттєво, для зразків у яких λ_{eut} відрізняється ~ 3 рази різниця сягає більше 25% до відпалу 15%. Для зразків, які отримані при однаковій швидкості кристалізації, але відрізняються концентрацією Се в початковій шихті в 4 рази, різниця складає 16,4% до відпалу та 15,4% після відпалу.

Однак відпал має не тільки позитивний вплив, а також і негативний – погіршення індексу кольоропередачі в діапазоні від ~ 1 до 6 %. Покращення LE

та зменшення CRI пов'язано зі збільшенням інтенсивності люмінесценції та розсіювання яке обумовлене погіршенням якості поверхні в результаті її травлення під час відпалу, шорсткість поверхні змінюється з $\bar{R}a = 8,53$ до 15,65 нм. Стосовно впливу на інші світлотехнічні характеристики, то корельована колірна температура трохи зростає для всіх зразків, а зміна колірних координат має дві тенденції – для більшості зразків відпал зміщує координати ближче до білої точки (0,33; 0,33), однак для самих прозорих зразків (з найбільшими розмірами мікроструктури) координати, навпаки віддаляються від неї (див рис. 5.31 b).

Встановлено що, збільшення концентрації Се та високотемпературний відпал має позитивний потенціал для підвищення ефективності конвертерів на основі евтектик $Al_2O_3/YAG:Ce^{3+}$. Рекомендовано зробити відпал обов'язковим етапом при виготовленні конвертерів на основі евтектичних композитів $Al_2O_3/YAG:Ce$, що отримані методом ГСК.

5.5 Оптимізація світлотехнічних характеристик фотоконвертерів

Враховуючи наші дослідження та літературні дані [27, 81, 125] було проведено експеримент по оптимізації світловіддачі конвертерів на основі евтектик $Al_2O_3/YAG:Ce$. Для виготовлення конвертерів було використано зразки зі злитка 39, які мали найбільшу світловіддачу при найменшій концентрації Се. Оптимізація конвертерів відбувалась наступним чином: 1) конвертери мали оптимальну товщину (1 мм); 2) світловивідну поверхню зразків було відшліфовано ($Ra = 345,2$ нм); 3) зразки було відпалено на повітрі при температурі 1500 °C протягом 20 год. Завдяки цьому нам вдалося отримати світловий потік 2334 лм при потужності лазера 10,7 Вт та підвищити краще значення світловіддачі на 17 % до 234 лм/Вт.

Таким чином, комплекс проведених в дисертаційній роботі досліджень довів, що розроблені люмінесцентні конвертери на основі ЕК $Al_2O_3/YAG:Ce$, отримані методом ГСК в відновному захисному середовищі, мають високі світлотехнічні та механічні властивості, що дозволяє їх вважати перспективними

для використання в LED/LD джерелах білого світла для галузей, які потребують високу яскравість і водночас економічність з достатньою якістю освітлення.

Висновки до розділу 5

1. Показано, що евтектичні композити $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ є оптичним середовищем, що ефективно розсіює світло. Форма індикатриси пружного розсіювання світла може зазнавати деяких змін в залежності від товщини зразка і напрямку первинного променя. Ці ефекти спричинені текстурою комірчастої морфології евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ і повинні враховуватись при оптимізації орієнтації конвертера.
2. Встановлено лінійну залежність оптичного пропускання від λ_{ent} . Збільшення λ_{ent} призводить до зменшення оптичного пропускання в зразках евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. Виявлено анізотропію оптичних характеристик $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ відносно напрямку кристалізації - оптичне пропускання більше в зразках, які орієнтовані перпендикулярно фронту кристалізації порівняно з пропусканням зразків вирізаних паралельно, різниця складає $\sim 24\%$ ($\lambda = 540$ нм). Після відпалу в окислювальному середовищі при $T = 1500$ °C оптичне пропускання в діапазоні довжин хвиль 200 до 480 нм майже не змінюється далі різниця поступово збільшується та сягає 18-20% (на користь відпалених зразків) в діапазоні від 600 до 1000 нм.
3. Показано, що залежність лінійного оптичного пропускання від товщини зразка ЕК $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ має експоненціальний характер.
4. На основі дослідження люмінесцентних властивостей евтектичного композиту $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ встановлено: спектри збудження ($\lambda_{\text{em}} = 554$ нм) характеризуються двома інтенсивними смугами з максимумами поблизу 352 нм та 445 нм, що відповідає $4f-5d_1$ та $4f-5d_2$ електронним переходам в іоні Ce^{3+} . Емісійні спектри демонструють широку смугу випромінювання з максимумом у діапазоні 540–560 нм. У зразках вмістом активатора (4 ат.%) у спектрах збудження ($\lambda_{\text{em}} = 400$ нм) виявлено додаткові смуги з максимумами при 273 нм і 305 нм, що асоціюються з $4f-5d$ переходами (^2E

та 3T_2g) іонів Ce^{3+} в матриці Al_2O_3 . В емісійних спектрах для таких зразків спостерігається інтенсивна смуга при 398 нм ($\lambda_{exc} = 265$ нм), яка є результатом суперпозиції люмінесценції F-центрів у фазі YAG:Ce та випромінювання Ce^{3+} у фазі $Al_2O_3:Ce$. Кінетика люмінесценції Ce^{3+} в фазі гранату ($\lambda_{exc} = 450$ нм, $\lambda_{em} = 560$ нм) є експоненціальною з часом згасання $\tau \approx 66$ нс. Додатково збільшення інтенсивності люмінесценції на $\sim 15\%$ може бути досягнуто за рахунок відпалу в окислювальному середовищі при $T=1500$ °C.

5. Аналіз растрів мікрофотолюмінесценції поверхні евтектик $Al_2O_3/YAG:Ce$ з роздільною здатністю збудження <1 мкм дозволив встановити що: 1) інтенсивність люмінесценції в різних точках поверхні відрізняється не більше ніж на 55 %; 2) мапа розподілу інтенсивності люмінесценції не відображає морфологію фаз евтектики на поверхні зразка, що є доказом того, що глибина світловиходу люмінесценції більша за елементи морфології фаз евтектики; 3) поверхнева нерівномірність люмінесценції значно менша за розмір діаметра променя збудження LD.
6. Показано, що зменшення розміру мікроструктури (λ_{ent}) евтектики $Al_2O_3/YAG:Ce$, сприяє збільшенню розсіяння світла, подовження оптичного шляху та зростанню інтенсивності фотолюмінесценції, що призводить до збільшення на 40 % ефективності люмінесцентних конвертерів (товщиною 0,5 мм та концентрацією церію 0,25 % ат.) .
7. Хроматичні координати світлового потоку, що одержується при опроміненні евтектичного композиту $Al_2O_3/YAG:Ce$ випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda=455$ нм, лежать в центрі хроматичної діаграми CIE 1931 і відповідають корельований хроматичній температурі в діапазоні від 3500 К до 11000 К. Внутрішній квантовий вихід для кращих зразків досягає 79 %, світловіддача до 234 лм/ват, індекс кольоропередачі 60-72%.
8. Встановлено, що існує оптимальна товщина конвертера на основі ЕК $Al_2O_3/YAG:Ce$, при якій спостерігається максимальна світлова віддача, яка залежить від концентрації Ce, параметрів мікроструктури та потужності опромінення.

ВИСНОВКИ

1. Оптимізовано умови отримання методом ГСК в відновній атмосфері зливків евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (до 4 ат. % церію у вихідній сировині) без виділень церійвмісних фаз та керованою мікроструктурою типу «китайське письмо» (λ_{eut} від $8,6 \pm 0,8$ мкм до $72,4 \pm 0,6$ мкм) при швидкості витягування від 1 мм/год до 50 мм/год. Встановлено, що швидкість 30 мм/год є оптимальною для отримання найбільш однорідної мікроструктури евтектики.
2. Показано, що для отримання евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ методом ГСК перегрів розплаву не повинен перевищувати 100 °C від T_E (1816°C). При кристалізації перегрітого >100 °C розплаву евтектичного складу (81,5 мол.% Al_2O_3 та 18,5 мол. % Y_2O_3 з вмістом добавки CeO_2 співвідношення Ce/Y від 0 ат. % до 4,0 ат. %) утворюються нерівноважні термодинамічні умови, які призводять до формування зливків на основі кристалітів фаз Al_2O_3 та YAP.
3. Встановлено відхилення від квадратичної залежності евтектичної відстані λ_{eut} від швидкості кристалізації V згідно теоретичної моделі Джексона-Ханта ($\lambda_{eut}^2 \times V = const$) для евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$. Показано, що в діапазоні від 5 мм/год до 50 мм/год виконується співвідношення $\lambda_{eut}^{1.75} \times V = const$.
4. Встановлено немонотонність залежності параметрів мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ від швидкості кристалізації. При збільшенні швидкості росту відбувається зменшення всіх параметрів структури (l_{eut} , L_{eut} , λ_{eut}^- , $\lambda_{eut}^=$, T_{eut}). При перевищенні певного значення швидкості росту l_{eut} та $\lambda_{eut}^=$ починають збільшуватися, а L_{eut} , λ_{eut}^- , T_{eut} при цьому продовжує зменшуватися.
5. Показано, що збільшення концентрації іонів Ce (до 0,5 ат. %) призводить до зменшення мікротвердості на 27% та тріщиностійкості на ~ 42%. За рахунок високотемпературного (1700 °C) відпалу в вакуумі для евтектики

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ досягнуто збільшення коефіцієнта тріщиностійкості ($3,2 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) та мікротвердості до $15,9 \pm 0,3 \text{ ГПа}$.

6. Показано, що евтектичні композити $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ є оптичним середовищем, яке характеризується лінійною залежністю оптичного пропускання від евтектичної відстані λ_{eut} та індикатрисою пружного розсіяння світла, що наближена до ламбертовського розподілу. В спектрах оптичного пропускання евтектики присутні три основні смуги, а саме, 226 нм, 340 нм і 458 нм, які відповідають переходам іонів Ce^{3+} з основного 4f рівня на збуджений 5d рівень в кристалічному полі YAG.
7. На основі аналізу люмінесценції іонів Ce^{3+} в $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ встановлено: спектри збудження ($\lambda_{em}=554 \text{ нм}$) характеризуються двома полосами з максимумами поблизу 352 нм та 445 нм, що відповідає 4f-5d¹ 4f-5d² переходам в іоні Ce^{3+} ; спектри емісії характеризуються широкою смугою випромінювання з максимумами 540-560 нм. Для високодопованої (4 ат.%) евтектики виявлено у спектрі збудження ($\lambda_{em}=400 \text{ нм}$) додаткові смуги з максимумами при 273 нм і 305 нм зумовлені відповідними 4f-5d (²E і ³T_{2g}) переходами іонів Ce^{3+} в Al_2O_3 , в спектрах емісії виявлено смугу при 398 нм ($\lambda_{exc}=265\text{нм}$), який є суперпозицією піків люмінесценції F – центрів у фазі YAG:Ce та Ce^{3+} у фазі $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$. Кінетика люмінесценції Ce^{3+} ($\lambda_{exc}=450 \text{ нм}$, $\lambda_{em}=560 \text{ нм}$) в гранаті є експоненціальною, з постійною згасання 66 нс.
8. Показано, що відпал в окислювальній атмосфері при $T=1500 \text{ }^\circ\text{C}$ покращує оптичні та люмінесцентні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. Після відпалу оптичне пропускання для довжин хвиль 480 - 1100 нм збільшується до 18-20% та інтенсивність люмінесценції ($\lambda_{exc}=445 \text{ нм}$) зростає на 15 %.
9. Показано, що гетерофазна мікроструктура евтектики дозволяє зменшити ефект повного внутрішнього відбиття, збільшити оптичний шлях та підвищити інтенсивність люмінесценції $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ майже у 7 разів в порівнянні з монокристалічними зразками YAG:Ce.
10. Оптимізовано умови одержання люмінесцентних конвертерів на основі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$ (λ_{eut} від $8,6 \pm 0,8 \text{ мкм}$ до $28,4 \pm 0,7 \text{ мкм}$ та концентрацією Ce^{3+} від 0,25 до 1 ат.%), що характеризуються хроматичними

координатами світлового потоку, які лежать в центрі діаграми CIE 1931 і відповідають корельований хроматичній температурі в діапазоні від 4200 К до 6500 К. Внутрішній квантовий вихід для кращих зразків сягає 79 %, світловіддача до 234 лм/ват, індекс кольоропередачі 60-72%.

11. Встановлено, що існує оптимальна товщина конвертера на основі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$, при якій спостерігається максимальна світлова віддача, яка залежить від концентрації Ce, параметрів мікроструктури та потужності опромінення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bergh A. et al. The Promise and Challenge of Solid-State Lighting // *Physics Today*. 2001. Vol. 54, № 12. P. 42–47. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1445547>
2. Michiue A. et al. High-Power Pure Blue InGaN Laser Diodes // *IEICE Trans. Electron.* 2009. Vol. E92-C, № 2. P. 194–197. <http://dx.doi.org/10.1587/transele.E92.C.194>
3. Weichmann U. et al. Solid-state lasers for projection // *J. Soc. Inf. Display*. 2010. Vol. 18, № 10. P. 813. <https://doi.org/10.1889/JSID18.10.813>
4. Basu C., Meinhardt-Wollweber M., Roth B. Lighting with laser diodes // *Advanced Optical Technologies*. 2013. Vol. 2, № 4. <https://doi.org/10.1515/aot-2013-0031>
5. Candry P., Maximus B. Projection displays: New technologies, challenges, and applications// *Jnl Soc Info Display*. 2015. Vol. 23, № 8. P. 347–357. <https://doi.org/10.1002/jsid.316>
6. Paschke K. et al. Compact RGBY light sources with high luminance for laser display applications // *Opt Rev*. 2018. Vol. 25, № 1. P. 149–159. <https://doi.org/10.1007/s10043-017-0378-z>
7. Wierer J.J., Tsao J.Y., Sizov D.S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting: Comparison between blue lasers and light-emitting diodes // *Laser & Photonics Reviews*. 2013. Vol. 7, № 6. P. 963–993. <https://doi.org/10.1002/lpor.201300048>
8. Greskovich C., Duclos S. Ceramic scintillators // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997. Vol. 27, № 1. P. 69–88. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.69>
9. Zych E. et al. Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials // *Journal of Luminescence*. 1997. Vol. 75, № 3. P. 193–203. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00103-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00103-8)
10. Kobayashi M. et al. YAlO_3 : Ce-Am light pulsers as a gain monitor for undoped CsI detectors in a magnetic field // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated*

- Equipment. 1994. Vol. 337, № 2–3. P. 355–361. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)91103-7](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)91103-7)
11. Fyodorov A.A. et al. Stability of scintillator light yield under small radiation doses // *Radiation Measurements*. 1996. Vol. 26, № 2. P. 215–219. [https://doi.org/10.1016/1350-4487\(95\)00293-6](https://doi.org/10.1016/1350-4487(95)00293-6)
 12. Ikesue A. Ce:YAG Ceramic Scintillator for Electron Beam Detector. // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2000. Vol. 108, № 1263. P. 1020–1023. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.108.1263_1020
 13. Schauer P. Optimization of decay kinetics of YAG:Ce single crystal scintillators for S(T)EM electron detectors // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2011. Vol. 269, № 21. P. 2572–2577. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.07.013>
 14. George N.C., Denault K.A., Seshadri R. Phosphors for Solid-State White Lighting // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2013. Vol. 43, № 1. P. 481–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-073012-125702>
 15. Chen L. et al. Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes // *Materials*. 2010. Vol. 3, № 3. P. 2172–2195. <https://doi.org/10.3390%2Fma3032172>
 16. Narukawa Y. et al. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. Vol. 43, № 35. P. 354002. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/43/35/354002>
 17. Schubert E.F. *Light-Emitting Diodes*. 2nd ed. Cambridge University Press, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1209070811091908.a01.pub3>
 18. Li S. et al. Color Conversion Materials for High-Brightness Laser-Driven Solid-State Lighting // *Laser & Photonics Reviews*. 2018. Vol. 12, № 12. P. 1800173. <https://doi.org/10.1002/lpor.201800173>
 19. Arjoca S. et al. Ce:(Y_{1-x}Lu_x)₃Al₅O₁₂ single-crystal phosphor plates for high-brightness white LEDs/LDs with high-color rendering ($R_a > 90$) and temperature stability // *Mater. Res. Express*. 2014. Vol. 1, № 2. P. 025041. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/1/2/025041>

20. Arjoca S. et al. Temperature dependence of Ce:YAG single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs // Mater. Res. Express. 2015. Vol. 2, № 5. P. 055503. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/2/5/055503>
21. Cantore M. et al. High luminous flux from single crystal phosphor-converted laser-based white lighting system // Opt. Express. 2016. Vol. 24, № 2. P. 215. <https://doi.org/10.1364/OE.24.00A215>
22. Wang S. et al. Laser patterning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ceramic phosphor platelets for enhanced forward light extraction and angular color uniformity of white LEDs // Opt. Express. 2016. Vol. 24, № 15. P. 17522. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.24.017522>
23. Balci M. H. et al. Comparative study of blue laser diode driven cerium-doped single crystal phosphors in application of high-power lighting and display technologies // Opt Rev. 2018. Vol. 25, № 1. P. 166–174. <https://doi.org/10.1007/s10043-017-0386-z>
24. Park K. W. et al. High power and temperature luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ bulky and pulverized single crystal phosphors by a floating-zone method // Journal of Luminescence. 2015. Vol. 168. P. 334–338. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.045>
25. Villora E. G. et al. Single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs // ed. Jeon H. et al. San Francisco, California, United States, 2016. P. 976805. <http://dx.doi.org/10.1117/12.2212233>
26. XIANG Wei-Dong et al. Packaging Technologies and Luminescence Properties of Ce:YAG Single Crystal for White Light-emitting Diode // Journal of Inorganic Materials. 347AD. Vol. 29, № 6. P. 614–620. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2014.13481>
27. Nizhankovskyi S.V. et al. Single crystalline YAG:Ce phosphor for powerful solid-state sources of white light. The influence of production conditions on luminescence properties and lighting characteristics // Opt. Spectrosc. 2016. Vol. 120, № 6. P. 915–921. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16050210>

28. Xu T. et al. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ single crystal and red-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ single crystal for high power W-LEDs // *Optical Materials*. 2019. Vol. 91. P. 30–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.010>
29. Osipov V.V. et al. Composite $\text{Nd}:\text{YAG}/\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ transparent ceramics for thin disk lasers // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41, № 10. P. 13277–13280. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.109>
30. Bagayev S.N. et al. Fabrication of $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ laser ceramics with various approaches // *Optical Materials*. 2012. Vol. 34, № 8. P. 1482–1487. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.004>
31. Raukas M. et al. Ceramic Phosphors for Light Conversion in LEDs // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. Vol. 2, № 2. P. R3168–R3176. <http://dx.doi.org/10.1149/2.023302jss>
32. Liu G.H. et al. $\text{Ce}:\text{YAG}$ transparent ceramics for applications of high power LEDs: Thickness effects and high temperature performance // *Materials Letters*. 2015. Vol. 139. P. 480–482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.114>
33. Joshi B. et al. Transparent $\text{Mg}-\alpha/\beta\text{-Sialon}:\text{Eu}^{2+}$ ceramics as a yellow phosphor for pc-WLED // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 631. P. 38–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.081>
34. Ji E.-K. et al. The design of a ceramic phosphor plate with functional materials for application in high power LEDs // *J. Mater. Chem. C.*, 2015. Vol. 3, № 48. P. 12390–12393. <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC02795K>
35. Hajime Yamamoto. White LED phosphors: the next step. 2010. Vol. 7598. P. 759808. <http://dx.doi.org/10.1117/12.843536>
36. Xie R.-J. et al. Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications // *Materials*. 2010. Vol. 3, № 6. P. 3777–3793. <http://dx.doi.org/10.3390/ma3063777>
37. Helmut Bechtel et al. Lumiramic: a new phosphor technology for high performance solid state light sources // *Proc. of SPIE*. 2008. Vol. 7058. P. 70580E. <http://dx.doi.org/10.1117/12.794941>
38. Waetzig K. et al. Influence of sample thickness and concentration of Ce dopant on the optical properties of $\text{YAG}:\text{Ce}$ ceramic phosphors for white LEDs //

- Journal of Materials Research, 29, 2318 - 2324 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2014.229>
39. Hu C. et al. YAG:Ce/(Gd,Y)AG:Ce dual-layered composite structure ceramic phosphors designed for bright white light-emitting diodes with various CCT // Opt. Express. Optica Publishing Group, 2015. Vol. 23, № 14. P. 18243–18255.
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.23.018243>
 40. Tang Y. et al. Composite phase ceramic phosphor of Al₂O₃-Ce:YAG for high efficiency light emitting // Opt. Express. Optica Publishing Group, 2015. Vol. 23, № 14. P. 17923–17928. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.23.017923>
 41. Li S. et al. Al₂O₃–YAG:Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting // J. Mater. Chem. C., 2016. Vol. 4, № 37. P. 8648–8654. <http://dx.doi.org/10.1039/C6TC03215J>
 42. Berman R. et al. Thermal conduction in artificial sapphire crystals at low temperatures I. Nearly perfect crystals // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. Royal Society, 1955. Vol. 231, № 1184. P. 130–144. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1955.0161>
 43. Cai P.Z., Green D.J., Messing G.L. Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 1997. Vol. 80, № 8. P. 1929–1939. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03075.x>
 44. Gupta T. K., Valentich J. Thermal Expansion of Yttrium Aluminum Garnet // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 1971. Vol. 54, № 7. P. 355–356. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12315.x>
 45. Filatova E.O., Konashuk A.S. Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2015. Vol. 119, № 35. P. 20755–20761. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>
 46. Apetz R., van Bruggen M.P.B. Transparent Alumina: A Light-Scattering Model // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. Vol. 86, № 3. P. 480–486. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03325.x>

47. Xu M. et al. Al_2O_3 -YAG:Ce composite ceramics for high-brightness lighting // Opt. Express. Optica Publishing Group, 2019. Vol. 27, № 2. P. 872–885. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.27.000872>
48. Ma C. et al. Spectral, energy resolution properties and green-yellow LEDs applications of transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2016. Vol. 36, № 16. P. 4205–4213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.015>
49. Xu J. et al. Investigation of an LuAG:Ce translucent ceramic synthesized via spark plasma sintering: Towards a facile synthetic route, robust thermal performance, and high-power solid state laser lighting // Journal of the European Ceramic Society. 2018. Vol. 38, № 1. P. 343–347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.036>
50. Kim Y. et al. Review—Phosphor Plates for High-Power LED Applications: Challenges and Opportunities toward Perfect Lighting // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2018. Vol. 7. P. R3134–R3147. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0181801jss>
51. Chung W.J., Nam Y. Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2020. Vol. 9. P. 016010. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0142001JSS>
52. Lee Y.K. et al. Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications // Opt. Lett. Optica Publishing Group, 2012. Vol. 37, № 15. P. 3276–3278. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.37.003276>
53. Chen D., Chen Y. Transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ glass ceramic for organic-resin-free white-light-emitting diodes // Ceramics International. 2014. Vol. 40, № 9, Part B. P. 15325–15329. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.073>
54. Yu J. et al. High-power laser-driven phosphor-in-glass for excellently high conversion efficiency white light generation for special illumination or display backlighting // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6, № 30. P. 8212–8218. <http://dx.doi.org/10.1039/C8TC01178H>

55. Seo J. et al. Effect of Glass Refractive Index on Light Extraction Efficiency of Light-Emitting Diodes // Journal of the American Ceramic Society. 2014. Vol. 97, № 9. P. 2789–2793. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.13040>
56. Ma C. et al. High reliable and chromaticity-tunable flip-chip w-LEDs with Ce:YAG glass-ceramics phosphor for long-lifetime automotive headlights applications // Optical Materials. 2017. Vol. 69. P. 105–114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.019>
57. Huang Q. et al. Patterned glass ceramic design for high-brightness high-color-quality laser-driven lightings // Journal of Advanced Ceramics. 2022. Vol. 11, № 6. P. 862–873. <http://dx.doi.org/10.1007/s40145-022-0578-2>
58. Park J., Kim J., Kwon H. Phosphor–Aluminum Composite for Energy Recycling with High-Power White Lighting // Advanced Optical Materials. 2017. Vol. 5, № 19. P. 1700347. <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201700347>
59. Zheng P. et al. Unique Color Converter Architecture Enabling Phosphor-in-Glass (PiG) Films Suitable for High-Power and High-Luminance Laser-Driven White Lighting // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol. 10, № 17. P. 14930–14940. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.8b03168>
60. Yang Y., Zhuang S., Kai B. High brightness laser-driven white emitter for Etendue-limited applications // Appl. Opt. 2017. Vol. 56, № 30. P. 8321–8325. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.56.008321>
61. Yoshimura K. et al. Optical properties of solid-state laser lighting devices using SiAlON phosphor–glass composite films as wavelength converters // Japanese Journal of Applied Physics. 2016. Vol. 55. P. 042102. <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.042102>
62. Mah T., Parthasarathy T.A., Matson L.E. Processing and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Eutectic Composite // 14th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. 1990. Vol. 11, Issue 9/10 P. 1617–1627. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470313053.ch36>
63. Parthasarathy T.A., Mah T.-I., Matson L.E. Deformation Behavior of an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Composite in Comparison with Sapphire and YAG //

- Journal of the American Ceramic Society. 1993. Vol. 76, № 1. P. 29–32.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03685.x>
64. Waku Y. et al. High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic composite // Journal of Materials Science. 1998. Vol. 33, № 5. P. 1217–1225.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1004377626345>
 65. Waku Y. et al. The Creep and Thermal Stability Characteristics of a Unidirectionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ Eutectic Composite // Journal of Materials Science. 1998. Vol. 33, № 20. P. 4943–4951.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1004486303958>
 66. Nakagawa N. et al. High Temperature Properties and Thermal Stability of a Unidirectionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Composite // Journal of the Japan Institute of Metals. 2000. Vol. 64, № 2. P. 101–107.
http://dx.doi.org/10.2320/jinstmet1952.64.2_101
 67. Waku Y. et al. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K // Nature. 1997. Vol. 389, № 6646. P. 49–52. <http://dx.doi.org/10.1038/37937>
 68. Mizutani Y. et al. Coupled growth of unidirectionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}$ eutectic ceramics // Journal of Crystal Growth. 2002. Vol. 244, № 3. P. 384–392.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01655-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01655-X)
 69. Oliete P.B. et al. Directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectics for selective emitters // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2016. Vol. 144. P. 405–410. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.053>
 70. Fu X. et al. High temperature deformation of non-directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic bulk ceramic // Ceramics International. 2017. Vol. 43, № 2. P. 1781–1787. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.130>
 71. LLorca J., Orera V.M. Directionally solidified eutectic ceramic oxides // Progress in Materials Science. 2006. Vol. 51, № 6. P. 711–809.
<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-818542-1.02355-9>
 72. Parlier M. et al. Potential of Directionally Solidified Eutectic Ceramics for High Temperature Applications // Aerospace Lab. Alain Appriou, 2011. № 3. P. 1–13.
<https://hal.science/hal-01183655>

73. Liu Y. et al. Growth of YAG:Ce³⁺-Al₂O₃ eutectic ceramic by HDS method and its application for white LEDs // Journal of the European Ceramic Society. 2017. Vol. 37, № 15. P. 4931–4937. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.014>
74. Nie Y. et al. Isotropy in large-size Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ eutectic ceramic grown by Horizontal Directional Solidification method // Materials Science and Engineering: A. 2017. Vol. 704. P. 207–211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.098>
75. Wang X. et al. Microstructure evolution of Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ eutectic crystal during directional solidification // Scripta Materialia. 2015. Vol. 108. P. 31–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.038>
76. Song C. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂ Binary Eutectic Ceramic Prepared by Bridgman Method // Materials. 2018. Vol. 11, № 4. <http://dx.doi.org/10.3390/ma11040534>
77. Liu Y. et al. Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃/YAG:Ce³⁺ eutectics with different Ce³⁺ concentrations grown by HDS method // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 816. P. 152515. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152515>
78. Sun H. et al. Preparation, microstructures, and mechanical properties of directionally solidified Al₂O₃/Lu₃Al₅O₁₂ eutectic ceramics // International Journal of Applied Ceramic Technology. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Vol. 19, № 2. P. 695–702. <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.13936>
79. Sai Q. et al. Ce-doped Al₂O₃-YAG eutectic and its application for white LEDs // Optical Materials. 2013. Vol. 35, № 12. P. 2155–2159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.035>
80. Sai Q., Xia C. Tunable colorimetric performance of Al₂O₃-YAG:Ce³⁺ eutectic crystal by Ce³⁺ concentration // Journal of Luminescence. 2017. Vol. 186. P. 68–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.011>
81. Liu Y. et al. Microstructures, optical properties and application in WLEDs of large-size YAG:Ce³⁺-Al₂O₃ eutectic grown by HDS method // Journal of Alloys

- and Compounds. 2019. Vol. 782. P. 348–354.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.209>
82. Simura R. et al. Textural and Optical Properties of Ce-Doped YAG/Al₂O₃ Melt Growth Composite Grown by Micro-Pulling-Down Method. 2018. Vol. 37, № 2. P. 127–131. <http://dx.doi.org/10.1515/htmp-2016-0152>
 83. Yoshimura M. et al. The growth of Al₂O₃/YAG:Ce melt growth composite by the vertical Bridgman technique using an a-axis Al₂O₃ seed // Journal of Crystal Growth. 2015. Vol. 427. P. 16–20.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.06.023>
 84. Song Q. et al. Structure and white LED properties of Ce-doped YAG-Al₂O₃ eutectics grown by the micro-pulling-down method // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 21, № 31. P. 4545–4550.
<http://dx.doi.org/10.1039/C9CE00703B>
 85. Lu H. et al. Improving the CRI of Al₂O₃-YAG:Ce eutectic for high-power white LEDs applications: Energy-transfer and co-luminescence // Optical Materials. 2021. Vol. 121. P. 111415. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111415>
 86. Zak P.P. et al. Luminescent materials for modern light sources // Russ. Chem. Rev. 2017. Vol. 86, № 9. P. 831–844. <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4735>
 87. Nakai M. et al. Eutectic Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ fibers modified by the substitution of Sc₂O₃, Fe₂O₃ or Cr₂O₃ // Journal of the European Ceramic Society. 2005. Vol. 25, № 8. P. 1405–1410. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.020>
 88. Caslavsky J.L., Viechnicki D.J. Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and YAlO₃ determined by optical differential thermal analysis // J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15. P. 1709–1718.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00550589>
 89. Yasuda H. et al. Solidification and shape casting of Al₂O₃–YAG eutectic ceramics from the undercooled melt produced by melting Al₂O₃–YAP eutectics // Science and Technology of Advanced Materials. 2004. Vol. 5, № 1–2. P. 207–217. <http://dx.doi.org/10.1016/j.stam.2003.10.022>
 90. Бочвар А.А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. М.- Л., 1935. 84 с.

91. Jackson K.A., Hunt J.D. Lamellar and Rod Eutectic Growth // Transactions of the Metallurgica. 1966. Vol. V, № 236. P. 1129–1142. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-092523-3.50040-X>
92. Yasuda H. et al. Three-dimensional observation of the entangled eutectic structure in the Al_2O_3 –YAG system // Journal of the European Ceramic Society. 2005. Vol. 25, № 8. P. 1397–1403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.019>
93. Gröbner J. . et al. Thermodynamic calculation of the quasibinary Al_2O_3 – Y_2O_3 system and the Y–Al–O ternary system. // International Journal of Materials Research. 1996. 87(4). P. 268–273. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1996-870405>
94. Siryk Y. et al. Eutectic Composites in Al_2O_3 – Y_2O_3 System Solidified by Horizontal Directed Crystallization Method // Acta Physica Polonica A. 2022. Vol. 141, № 4. P. 268–272. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.141.268>
95. Badets M.C. et al. Material processing and characterization of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and CaAl_2O_4 glasses obtained under contactless conditions // Proceedings. ESA SP-295, 1990. P. 511–518.
96. Tiller W.A. et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals // Acta Metallurgica. 1953. Vol. 1, № 4. P. 428–437. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90126-6](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(53)90126-6)
97. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 270 p.
98. Yoshikawa A. et al. Microstructures in oxide eutectic fibers grown by a modified micro-pulling-down method // Journal of Crystal Growth. 1999. Vol. 205. P. 305–316. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00265-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00265-1)
99. Yamada S. et al. Colony structure in Ce-doped Al_2O_3 /YAG eutectic systems grown by vertical Bridgman technique // Journal of Crystal Growth. 2016. Vol. 448. P. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.003>
100. Villora E.G. et al. Single-Crystal Phosphors for High-Brightness White LEDs and LDs(Special Issue;Recent Advance in Functional Single Crystals). The Japanese Association for Crystal Growth, 2015. <https://doi.org/10.1117/12.2212233>

101. Taishi T. et al. Heavily boron-doped Czochralski (CZ) silicon crystal growth: segregation and constitutional supercooling // *Materials Science and Engineering: B*. 2000. Vol. 72, № 2–3. P. 169–172.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00498-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00498-5)
102. Laudise R.A. *The growth of single crystals*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall, 1970. 352 p.
103. McCartney D.G., Hunt J.D., Jordan R.M. The structures expected in a simple ternary eutectic system: Part 1. Theory // *MTA*. 1980. Vol. 11, № 8. P. 1243–1249. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02653477>
104. Zhang J. et al. Microstructure, growth mechanism and mechanical property of Al₂O₃-based eutectic ceramic in situ composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31, № 7. P. 1191–1198.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.008>
105. Nie Y. et al. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/YAG eutectic ceramic grown by horizontal directional solidification method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 657. P. 184–191.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.089>
106. Nagira T. et al. Formation and microstructure of Al₂O₃ -YAG eutectic ceramics by phase transformation from metastable system to equilibrium system // *J Phys: Conf Ser*. 2009. 165. 012006. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/165/1/012006>
107. Dong, Y. et al. Effects of annealing treatment on microstructure and hardness of bulk AlCrFeNiMo_{0.2} eutectic high-entropy alloy // *Materials & Design*. 2015. V. 82, P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.046>
108. Huang Y. et al. Effect of annealing treatment on the microstructure and mechanical properties of hot compression Au₈₀Sn₂₀ alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. V. 722 P. 69–75.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.022>
109. Dolzhenkova E. F. et al. Effect of Grain Size on the Strength of Y₃Al₅O₁₂ Optical Ceramics // *Inorganic Materials*. 2011. Vol. 47, № 10, P. 1160–1167.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0020168511090068>

110. Feldman R. et al. Thermochemical strengthening of Nd:YAG laser rods // Proceedings Vol. 6190, Solid State Lasers and Amplifiers II. 2006. P. 619019. <http://dx.doi.org/10.1117/12.667983>
111. Penilla E.H. et al. Bulk polycrystalline ceria-doped Al_2O_3 and YAG ceramics for high-power density laser-driven solid-state white lighting: Effects of crystallinity and extreme temperatures // J. Mater. Res. 2020. P. 1–14. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2019.417>
112. Su H. et al. In situ fabrication of highly-dense Al_2O_3 /YAG nanoeutectic composite ceramics by a modified laser surface processing // Journal of the European Ceramic Society. 2014. Vol. 34, № 3. P. 739–744. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.014>
113. Evans A.G., Charles E.A. Fracture Toughness Determinations by Indentation // J American Ceramic Society. 1976. Vol. 59, № 7–8. P. 371–372. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>
114. Pishchik V., Lytvynov L. A., Dobrovinskaya E. R. Sapphire Material, Manufacturing, Applications // Springer New York. 2009. P. 480. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-85695-7>
115. Voloshin A.V., Litvinov L.A., Slyunin E.V. The influence of sapphire crystallographic orientation on surface roughness achievable by diamond abrasive machining // J. Superhard Mater. 2013. Vol. 35, № 1. P. 56–59. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063457613010073>
116. Wang X. et al. Mechanical properties of directionally solidified Al_2O_3 / $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic ceramic prepared by optical floating zone technique // Journal of the European Ceramic Society. 2018. Vol. 38, № 10. P. 3610–3617. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.017>
117. Park D.Y., Yang J.M. Fracture behavior of directionally solidified CeO_2 - and Pr_2O_3 -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eutectic composites // Materials Science and Engineering: A. 2002. V. 332(1–2). P.276–84. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01748-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01748-8)
118. Pfann W.G. Zone Melting: This technique offers unique advantages in purification and in control of composition in various substances // Science.

1962. V. 135(3509). P.1101–1109.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.135.3509.1101>
119. Киргинцев А.Н., Исаенко, Л.И., Исаенко, В.А. Распределение примеси при направленной кристаллизации // Наука. 1977.
 120. Багдасаров, Х.С., Болотина, Н.Б., Калинин, В.Н. Фотоиндуцированные эффекты и реальная структура кристаллов иттрий-алюминиевого граната // Кристаллография. 1991. V. 36(3). P. 715–28.
 121. N. Toropov, V. Barzakovskii, V. Lapin, N. Kurtseva. Diagrams of state for silicate systems: a handbook // Nauka. 1965.
 122. Singh G., Mehta D.S. White-light generation using a remote-phosphor-coated diffusing surface excited by the high-brightness blue light-emitting diode // Journal of Information Display. 2014. Vol. 15, № 2. P. 91–98.
<http://dx.doi.org/10.1080/15980316.2014.903211>
 123. Huh D. et al. Enhancing light conversion efficiency of YAG:Ce phosphor substrate using nanoimprinted functional structures // Nanotechnology. 2020. Vol. 31, № 14. P. 144003. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/ab667e>
 124. Kang D.-Y., Wu E., Wang D.-M. Modeling white light-emitting diodes with phosphor layers // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89, № 23. P. 231102.
 125. Naydenov S.V. et al. Efficiency of planar light converters based on Al₂O₃-YAG:Ce eutectic crystals // Functional Materials. 2021; 28(3). P. 533-541.
<http://dx.doi.org/10.15407/fm28.03>.
 126. Цирлин Ю.А. Светособирание в сцинтилляционных счетчиках. Москва: Атомиздат, 1975. 264 p.
 127. Naydenov S.V. The effect of determined chaos on light collection in optical systems // Tech. Phys. 2004. Vol. 49, № 8. P. 1093–1097.
<http://dx.doi.org/10.1134/1.1787678>
 128. Baryakhtar V.G. et al. Chaos in composite billiards // J. Exp. Theor. Phys. 2006. Vol. 103, № 2. P. 292–302. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063776106080127>
 129. Nizhankovskyi S. V. et al. Single crystalline YAG:Ce phosphor for powerful solid-state sources of white light. The influence of production conditions on

- luminescence properties and lighting characteristics // Optics and spectroscopy. 2016. Vol. 120, № 6. P. 915–921. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16050210>
130. Dan'ko A.Ya. et al. Increase of optical homogeneity of large sapphire wares by their annealing in the reducing atmosphere // Poverkhnost Rentgenovskie Sinkhronnye i Nejtronnye Issledovaniya. 2004 V. 9 P. 44–48.
 131. Dan'ko A.Ya. et al. Transformation of sapphire surface layer as a result of high temperature annealing in a reducing medium // Poverkhnost Rentgenovskie Sinkhronnye i Nejtronnye Issledovaniya. V.11. P.85–88.
 132. Bok J., Horodyský P., Krzyžánek V. Effect of oxidation annealing on optical properties of YAG:Ce single crystals // Optical Materials. 2015 V.46.P.591–595. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.035>
 133. Palmero P. et al. Surface and mechanical properties of transparent polycrystalline YAG fabricated by SPS // Materials Research Bulletin. 2013. V. 48(7) P. 2589–2597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.003>
 134. Li X. et al. Effect of air annealing on the optical properties and luminescence performance of Ce:YAG ceramics for light-emitting diodes at different Ce concentrations // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V.41(8). P.4590–4597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.022>
 135. Сідлецький О.Ц., Гриньов Б.В. Сцинтиляційні кристали на основі твердих розчинів заміщення // Харків: “ІСМА”. 2019. Р. 248 http://functmaterials.org.ua/contents/book/Book_Sidletskiy.pdf
 136. Ueda J., Tanabe S. Review of luminescent properties of Ce³⁺-doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure // Optical Materials: X. 2019. Vol. 1. P. 100018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.omx.2019.100018>
 137. Xia Z., Meijerink A. Ce³⁺-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, № 1. P. 275–299. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00551A>
 138. Xu J., Liu X., Li J. Solid-State Lighting // Processing of Ceramics. 1st ed. / ed. Ikesue A. Wiley, 2021. P. 187–274.

139. Zorenko Yu. et al. Luminescence and scintillation characteristics of YAG:Ce single crystalline films and single crystals // *Radiation Measurements*. 2010. Vol. 45, № 3–6. P. 389–391. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.09.009>
140. Zorenko Yu.V. et al. Luminescence and scintillation properties of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce single crystals and single-crystal films // *Phys. Solid State*. 2011. Vol. 53, № 8. P. 1620–1625. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783411080348>
141. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature Quenching of Yellow Ce^{3+} Luminescence in YAG:Ce // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, № 10. P. 2077–2084.
142. Lin Y.-C., et al. Inorganic Phosphor Materials for Lighting // *Top Curr Chem (Z)*. 2016. V. 374, № 2. P. 21. <http://dx.doi.org/10.1021/cm8030768>
143. Barzowska J. et al. Photoluminescence Kinetics of YAG Crystals Activated with Ce, and Ce and Mg // *Acta Phys Pol A*. 1999. V. 95(3). P. 395–402. <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.95.395>
144. Birkel A. et al. Rapid Microwave Preparation of Highly Efficient Ce^{3+} - Substituted Garnet Phosphors for Solid State White Lighting // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24, № 6. P. 1198–1204. <http://dx.doi.org/10.1021/cm3000238>
145. Naydenov S.V., Grinyov B.V., Ryzhikov V.D. Chaotic light collection in scintillators and geometric-optical factors affecting their light output // *IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science*. 2004. Vol. 2. P. 810–812. <http://dx.doi.org/10.1109/NSSMIC.2004.1462332>
146. Zhong Y. et al. Investigation on the leading phase of Al_2O_3 /YAG eutectic crystals prepared by directional solidification // *Int J Ceramic Engine & Sci*. 2020. V.2(4). P.147–151. <https://doi.org/10.1002/ces2.10055>
147. Shakhno A. et al. Ce^{3+} Doped Al_2O_3 -YAG Eutectic as an Efficient Light Converter for White LEDs // *Materials*. 2023. 16. P.2701. <http://dx.doi.org/10.3390/ma16072701>
148. Simura R. et al. The radial distribution of dopant (Cr, Nd, Yb, or Ce) in yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) single crystals grown by the micro-pulling-down method // *Journal of Crystal Growth*, 2009. 311(23-24), 4763–4769. [doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.07.012](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.07.012)

149. Lu J. et al. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials // Journal of Alloys and Compounds, 2002. 341(1-2), 220–225 doi:10.1016/s0925-8388(02)00083-x
150. Махровський, В. М., Дінжос, Р. В., Лисенков, Е. А. Рентгеноструктурний аналіз // Миколаїв: Іліон, 2019.
151. Integrating sphere. Wikipedia, the free encyclopedia. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Integrating_sphere (date of access: 21.01.2024).
152. Wyman C., Sloan P., Shirley P., Simple Analytic Approximationsto the CIE XYZ Color Matching Functions // Journal of Computer Graphics Techniques, 2013, 2(2), 1-11. <http://jcgt.org/published/0002/02/01/>
153. CIE 1931 color space. Wikipedia, the free encyclopedia. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space (date of access: 10.01.2024).
154. Durmus D. Correlated color temperature: Use and limitations // Light. Res. Technol., 2022, 54, 363–375. <https://doi.org/10.1177/14771535211034330>.
155. Colour Temperature | Warmth and Coolness of Light Explained. Lighting Design Studio. URL: <https://lightingdesignstudio.co.uk/colour-temperature/> (date of access: 12.03.2024).
156. Nagira T., Yasuda H. Fabrication of Al_2O_3 –YAG Equilibrium Eutectic Composites via Transformation from Fine Al_2O_3 and YAP Powder Mixtures // Materials Transactions, 2012, 53(6), 1124-1129, <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012047>
157. Kurz W. , Fisher D. J. and Rappaz M. Fundamentals of Solidification 5th Fully Revised Edition // Trans Tech Publications Ltd, 2023. <https://doi.org/10.4028/b-v7b35q>
158. Muresan L. E. et al. Rare earth activated yttrium aluminate phosphors with modulated luminescence // Luminescence, 2016, 31, 929–936. doi: 10.1002/bio.3051. <http://dx.doi.org/10.1002/bio.3051>

159. Epelbaum B. et al. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic fibers grown by μ -PD method // Journal of Crystal Growth, 1999, 198-199, 471-475.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01052-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01052-5)
160. Wang X. et al. Luminescent properties of yellowish orange $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Si}_x\text{O}_{12-x}\text{N}_x:\text{Ce}$ phosphors and their applications in warm white light-emitting diodes // J. Alloys Compd., 2012, 519, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.158>
161. De Queiroz T. B. et al. Luminescence characteristics of YAP:Ce scintillator powders and composites // Optical Materials, 2010, 32(11), 1480 – 1484. doi:10.1016/j.optmat.2010.06.004
162. Mashlan M., Jancik D., Kholmetskii A. YAG:Ce and YAP:Ce – Suitable Fast Detectors for Transmission Mössbauer Spectroscopy // Hyperfine Interactions, 2002, 139/140(1/4), 673–678. doi:10.1023/a:1021251601920
163. Barzowska J. et al. Photoluminescence kinetics of YAG crystals activated with Ce, and Ce and Mg // Acta Phys. Pol. A, 1999, 95, 395–402.
<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/95/a095z3p10.pdf>
164. Nizhankovsky S.V. et al. Optical and luminescence characteristics of YAG:Ce crystals grown by horizontal directed crystallization in reducing gas medium // Functional Materials, 2008, 15(4), 546-549.
165. Zorenko Y. et al. Luminescent properties of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ single crystalline films under synchrotron radiation excitation // Opt. Mater., 2016, 59, 141–144.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.003>
166. Color rendering index. Wikipedia, the free encyclopedia. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Color_rendering_index (date of access: 11.02.2024).
167. Wang X. et al. Effect of interfacial energy on microstructure of a directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramic // Journal of the American Ceramic Society. 2018. 101, 3. 1029–1035. DOI: 10.1111/jace.15317

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати:

1. O. Vovk, **Yu. Siryk**, S. Nizhankovskii, O. Fedorov, P. Mateichenko. Morphology and microstructure of crystalline YAG-Al₂O₃ composites grown by the horizontal directional crystallization. Journal of Alloys and Compounds. 2023, 934, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168004> **Q1**;
2. A. Shakhno, T. Zorenko, S. Witkiewicz-Łukaszek, M. Cieszko, Z. Szczepański, O. Vovk, S. Nizhankovskyi, **Yu. Siryk**, Yu. Zorenko. Ce³⁺ Doped Al₂O₃-YAG Eutectic as an Efficient Light Converter for White LEDs. Materials. 2023; 16(7):2701. <https://doi.org/10.3390/ma16072701> **Q2**;
3. A.V. Voloshin, O.M. Vovk, **Yu.V. Siryk**, L.O. Grin, V.V. Baranov, P.V. Mateichenko, A.G. Fedorov, S.V. Nizhankovskyi, The effect of the redox potential of annealing environment on the mechanical properties of Al₂O₃-YAG:Ce eutectics, Journal of Alloys and Compounds, 2023, 961, 170940, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170940> **Q1**;
4. S.V. Naydenov, O.M. Vovk, **Yu.V. Siryk**, S.V. Nizhankovskyi, I.M. Pritula. Efficiency of planar light converters based on Al₂O₃-YAG: Ce eutectic crystals. Functional Materials. 2021; 28(3): 533. <http://dx.doi.org/10.15407/fm28.03> **Q4**;
5. **Yu. Siryk**, O. Vovk, L. Gryn, A. Romanenko, V. Baranov, S. Nizhankovskyi. Eutectic Composites in Al₂O₃-Y₂O₃ System Solidified by Horizontal Directed Crystallization Method. Acta Physica Polonica A. 2022; 141(4): 268. <http://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.268> **Q4**;
6. L.O. Gryn, **Yu.V. Siryk**, V.V. Baranov, O.M. Vovk, S.V. Naydenov, S.V. Nizhankovsky. The effect of cerium doping and rate of crystallization on the morphology and microstructure of the Al₂O₃/YAG eutectic composite. Functional Materials. 2023; 30 (4): 606-614, <https://doi.org/10.15407/fm30.04.606> **Q4**;

Наукові праці апробаційного характеру:

7. **Сірик Ю.В.**, Вовк О.М., Гринь Л.О., Романенко А. О., Ніжанковський С.В (2021). Отримання евтектичних композитів в системі $Al_2O_3-Y_2O_3$ методом горизонтальної спрямованої кристалізації. V ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2021, с. 115-116;
8. **Сірик Ю. В.**, Волошин О. В., Вовк О. М., Гринь Л. О. та ін. (2021). Морфологія та механічні властивості евтектики $Al_2O_3-Y_2O_3$, вирощеної методом горизонтальної спрямованої кристалізації. «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості», м. Харків, Україна, АО «Український науково-дослідний інститут вогнетривів імені А. С. Бережного», 2021, сс. 23-26;
9. **Сірик Ю.В.**, Вовк О.М., Ніжанковський С.В., Гринь Л.О., Волошин О. В. (2021). Встановлення умов отримання евтектичного композиційного матеріалу для світлотехнічних спецзасобів (прожекторів, автомобільних фар та ін.). «Актуальні питання забезпечення службово-бойової діяльності військових формувань та правоохоронних органів», м. Харків, Україна, Національна академія Національної гвардії України, 2021, с. 274;
10. **Yu. Siryk**, O. Vovk, L. Gryn, A. Romanenko, V. Baranov and S. Nizhankovskyi (2021). Eutectic Composites in $Al_2O_3-Y_2O_3$ System Solidified by Horizontal Directed Crystallization Method. “International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application”, L’viv, Ukraine, L’viv Polytechnic National University, 2021, p. 108;
11. **Сірик Ю.В.**, Волошин О.В., Вовк О.М., Гринь Л.О., Романенко А.О., Баранов В.В., Ніжанковський С.В. Вплив високотемпературного відпалу на механічні властивості евтектики Al_2O_3-YAG , що активована церієм. VI ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2022, с. 48;

12. D. K. Komarenko, **Yu. V. Siryk**, S. Ilchenko, V. V. Multian, O. M. Vovk, S. V. Nizhankovskyi, V. Ya. Gayvoronsky. Optical characterization of Al_2O_3 -YAG based eutectics: effect of plates thickness. "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO 2022), Lviv, Ukraine, 2022, p. 415;
13. O. Vovk, Ya. Boyarintseva, **Yu. Siryk**, W. Strek, M. Chaika, R. Tomala, V. Boiko, S. Nizankovskyi. Al_2O_3 -YAG:Ce Eutectics: luminescence and radiometry. "21st International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids", Poland, Wrocław 2022, p. 111;
14. **Сірик Ю.В.**, Вовк О.М., Гринь Л.О., Баранов В.В., Ворона І.О., Ніжанковський С.В. Оптичні характеристики евтектичних композитів $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ які отримані методом горизонтально спрямованої кристалізації. VII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2023, с. 79;
15. **Сірик Ю.В.**, Вовк О.М., Гринь Л.О., Баранов В.В., Кривоногов С.І., Ніжанковський С.В. Орієнтаційна залежність люмінесцентних та оптичних характеристик евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$. VIII ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2024, с. 94;
16. **Yurii Siryk**, Oleh Vovk, Leonid Gryn, Viacheslav Baranov, Sergii Nizhankovskyi. Formation of microstructure and optical characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ eutectic obtained by HDC method. IXth INTERNATIONAL SAMSONOV CONFERENCE "Materials science of refractory compounds (MSRC-2024)", Kyiv, Ukraine, 2024, p. 102;
17. **Сірик Ю.В.**, Кривоногов С.І., Вовк О.М., Ніжанковський С.В. Вплив морфології поверхні світлоконверторів на основі евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ на їх світлотехнічні характеристики. IX ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», м. Житомир, Україна, Житомирський Державний Університет, 2025, с. 114.

**ДОДАТОК Б. МОДИФІКОВАНИЙ МЕТОД ХОРД ТА ЙОГО
ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ ПАРАМЕТРІВ
МІКРОСТРУКТУРИ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИТІВ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ТА
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$**

1. Отримання реконструйованих зображень (графічних об'єктів) для дослідження двофазної структури $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$

З метою вивчення КСЕ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ методами оптичної або скануючої електронної мікроскопії були виконані знімки шліфів, отриманих при розрізанні злитків. Роздільна здатність знімків (довжина сторони одного пікселя, виражена у мкм) становила від 0,1 мкм/пікс до 0,7 мкм/пікс. На знімках темні області (домени) належать фазі Al_2O_3 , а світлі – фазі YAG, яка має більший коефіцієнт відбиття електронів.

При коректному аналізі зображення методом сікучих ліній дане зображення повинно однозначно відповідати двофазній системі, що вивчається. При цьому інтенсивність частин зображення для кожної фази повинна бути однаковою. Крім того, зображення не повинно містити зайвих елементів (шуму), наявність якого призводить до зайвого розбиття хорд. Отримані початкові зображення не відповідають цим вимогам, оскільки мають градієнти яскравості (рисунок 1, а) та забруднені шумом, який стає помітним при розгляданні маленьких фрагментів зображення (рисунок 2, а). Загально відомі програми обробки зображень не дозволяють вирішити ці завдання. Тому реконструювання зображень бінарної системи виконувалося за допомогою засобів програмування (Python). Розроблена програма постстрокової обробки зображень має складові частини (блоки), що виконують наступні функції :

а) обробка строки зображення (ряду пікселів) за допомогою фільтру вирівнювання яскравості (розподіл Гаусса);

б) бінаризація строки зображення через визначення порогового значення яскравості;

в) обробка строки з видаленням шуму методом пересування “щілини” з розміром від 1 до 5 пікселів (за вибором) та “заліковуванням” пікселів шуму;

г) застосування пунктів а) – в) до усіх строк та стовпчиків матриці зображення, отримання реконструйованого зображення.

На рисунку Б.1, а показано зображення до обробки, до якого застосовують спочатку функцію вирівнювання яскравості (рисунок Б.1, б), а потім функцію бінаризації (рисунок Б.1, в).

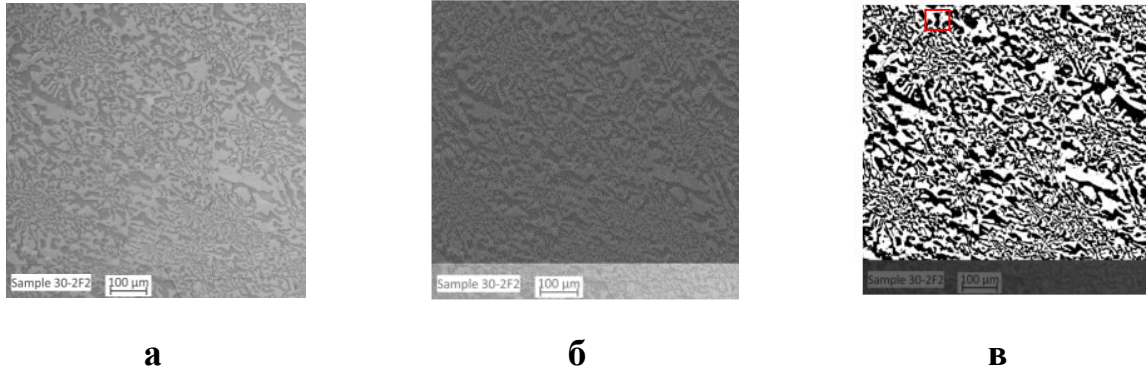


Рисунок Б.1 — Приклад обробки SEM зображення: а – до обробки; б – вирівнювання градієнтів яскравості; в – після бінаризації

На рисунку Б.2, а невеличкий фрагмент бінаризованого зображення (на рисунку Б.1, в цей фрагмент виділено червоним), який після бінаризації проходить очищення від шуму (рисунок Б.2, б).

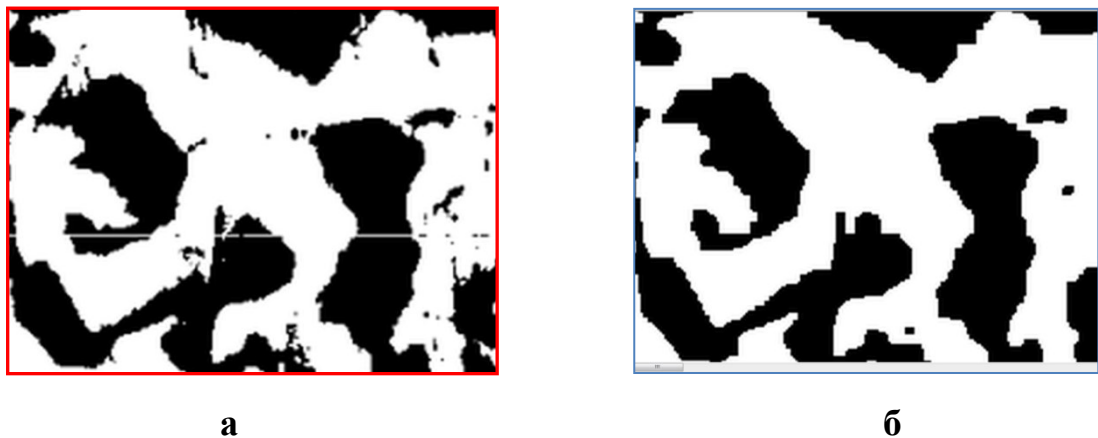


Рисунок Б.2 — Приклад програмного реконструювання зображення: а – бінаризоване зображення до очищення від шуму; б – після очищення від шуму

2. Розробка програмних засобів отримання характеристик бінаризованих зображень

Наявні у доступі комп'ютерні програми для отримання наукової інформації з бінаризованих зображень не дозволяють вирішити всі необхідні завдання. Тому рішення усіх завдань по розрахунку параметрів мікроструктури отриманих зразків евтектики в даній роботі виконувалося за допомогою використання засобів програмування “Python”. Розроблена програма аналізу зображень має складові частини (блоки), що виконують наступні функції:

а) побудова січної лінії під заданим кутом до горизонтального напрямку та отримання масиву даних зображення вздовж січної лінії;

б) виділення масивів чорних хорд, білих хорд, бінарних доменів “чорна хорда-біла хорда” з масиву даних січної лінії (рисунок Б.3);

в) побудова системи паралельних січних ліній, які покривають зображення із заданою щільністю, застосування вище названих пунктів а) та б) для отримання спільного масиву даних;

г) обробка спільного масиву даних, отримання статистичної інформації;

д) побудова усереднених профілограм (див. пункт 4);

е) автоматичне утворення графіків та таблиць.



Рисунок Б.3 — Фрагмент бінаризованого зображення та сікуча лінія: відрізок АВ – чорна хорда (фаза Al_2O_3), ВС (фаза YAG) – біла хорда, AC – бінарний домен

Розроблена програма може працювати у чотирьох режимах:

- 1) тестовий режим: вибір області та меж сканування;
 - 2) сканування обраної області знімку з визначеними параметрами: отримання статистичної інформації.
 - 3) послідовне сканування із покроковою зміною куту нахилу системою паралельних сікучих ліній для визначення просторової анізотропії величини характерної евтектичної відстані;
 - 4) отримання усереднених профілограм.
- Більш докладно про роботу програми дивись Додаток В.

3. Статистичний аналіз масиву довжин хорд

Під час виконання роботи були застосовані наступні статистичні діаграми: вісь X була розбита на рівні інтервали довжин.

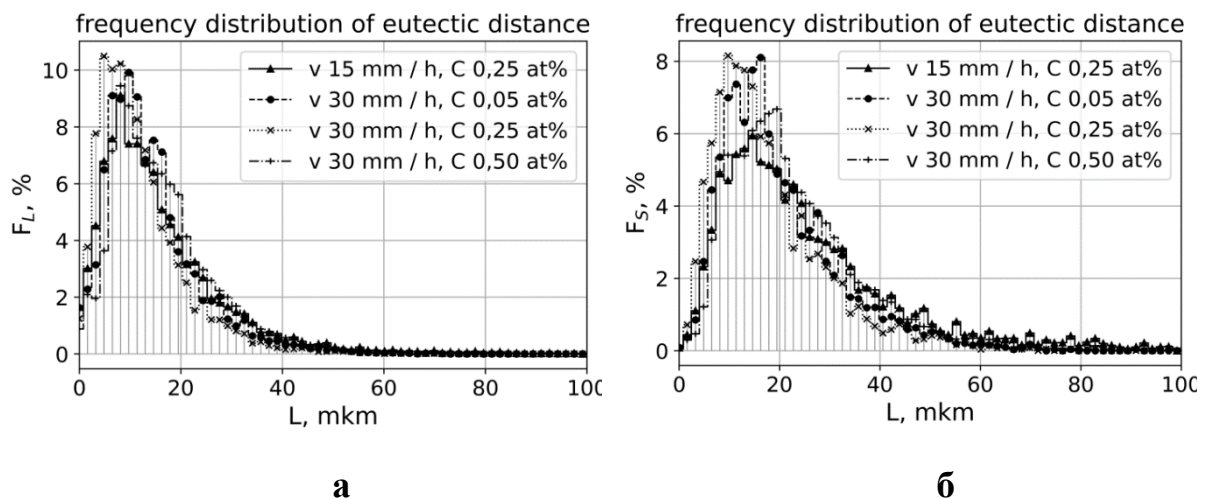


Рисунок Б.4 — Приклади статистичних розподілів: а - відсоткова кількість хорд з довжиною L; б - відсоткова кількість майданчиків з довжинами від L до L + δ та висотою K (в мкм) відносно площі усієї фази

По осі Y відкладалося:

- а) відсоткова кількість хорд (розподіл F_L), які потрапляють в кожен інтервал довжин, що відкладені по осі X (рисунок Б.4, а);
- б) відсоткова кількість хорд, які відповідають умові

$$F_S = (n K (L + \delta/2) / S) 100\%, \quad (1)$$

де F_S — вірогідність майданчиків з довжинами від L до $L + \delta$ та висотою K відносно площі усієї фази у відсотках (рисунок Б.4, б);

K — ширина січної лінії у мкм (довжина одного пікселя зображення у мкм);

S — площа фази;

n — кількість січних ліній з шириною K мкм.

4. Встановлення характерної евтектичної відстані (довжини бінарних доменів “чорна хорда - біла хорда”) та просторової анізотропії даного параметра

Існують різні способи отримання значень характерної евтектичної відстані: по-перше, розрахунок середньої довжини хорди по усьому спільному масиву даних; по-друге, встановлення довжини хорди, що зустрічається найчастіше при побудові частотного розподілу (гістограми), як зображено на рисунку Б.5.

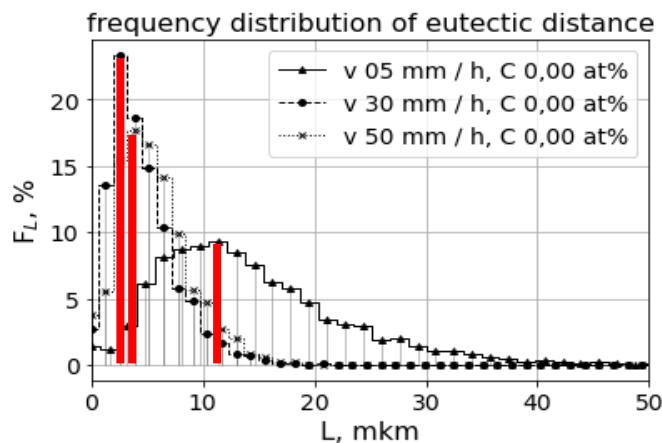
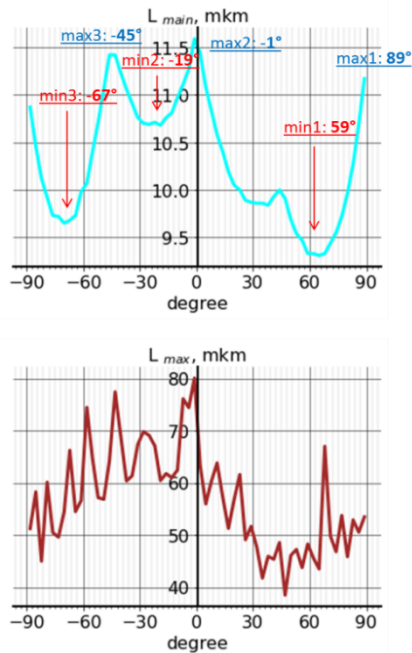


Рисунок Б.5 — Приклад визначення довжини хорди, що зустрічається найчастіше, для трьох різних зразків

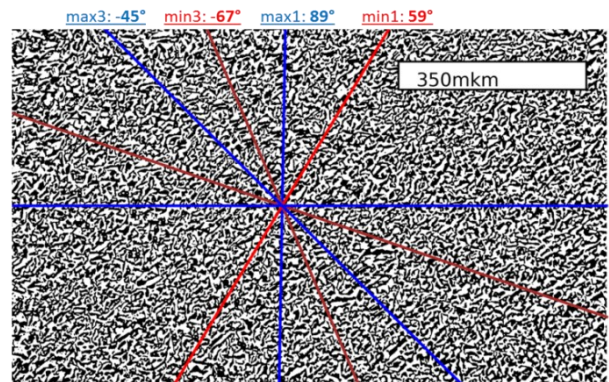
На рисунку Б.6 наведений приклад розрахунку залежності середнього та максимального значення довжини бінарного домена від кута сканування відносно горизонтального напрямку та визначення характерних напрямків. Розглянуто зразок бінарної евтектики без додавання домішки. Проводилося сканування близько 90 % площі знімку серіями паралельних сікучих ліній з

відстанню між ними 2 мкм. Кут нахилу кожної серії ліній змінювався послідовно з кроком 3° .

Як можна бачити, в напрямку біля 0° величини L_{main} та L_{max} набувають максимальних значень, що пов'язано зі співпадінням даного напрямку з видовженістю доменів мікроструктури евтектики в даному напрямку – напрямком текстури



а



б

Рисунок Б.6 — Зразок вивчення просторової анізотропії середнього та максимального евтектичних проміжків у фронтальному перерізі зливку евтектики: а - кутові залежності, б - підготовлений знімок евтектичної структури, що досліджувався, та встановлені характерні напрямки, де середній евтектичний проміжок L_{main} набуває екстремуму

5. Побудова усереднених профілограм

Профілограма - це графік, на якому по осі Y відкладені довжини доменів, що відсікаються сікучою лінією, а по осі X - їх координати (відстань між початком домену та початком сікучої лінії, тобто положення домену на сікучій лінії). Профілограма надає інформацію про розподіл фаз (доменів) на шліфі вздовж сікучої лінії. На рисунку Б.7 наведено приклад побудови профілограми вздовж сікучої лінії, яка зображена на рисунку Б.8.

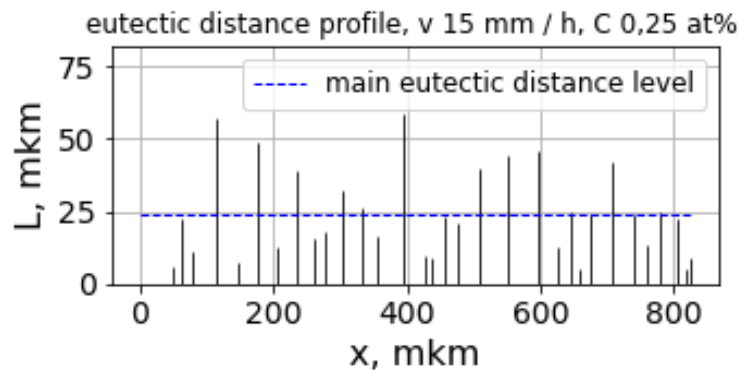


Рисунок Б.7 — Приклад побудови профілограми

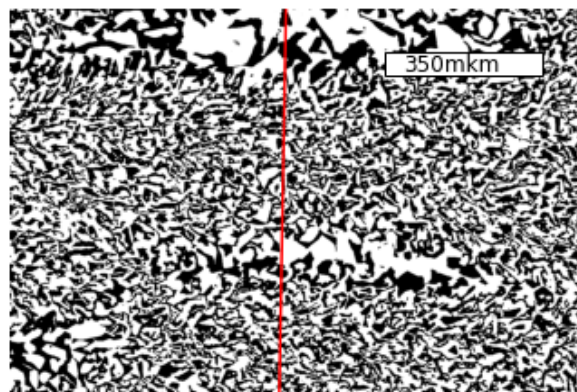


Рисунок Б.8 — Приклади автоматичного сканування знімку однією січною лінією

Профілограма дозволяє бачити розмір кожного домену та його положення. Недоліком такого відображення є те, що сікуча лінія перетинає двомірні майданчики у випадкових місцях, утворюючи певну кількість перетинів, наближених до країв цих майданчиків (крайові ефекти). Це явище ускладнює спостереження за локальними укрупненням або подрібненням евтектичного мотиву (груба та тонка структура). Вирішити цю проблему можливо за рахунок застосування наступного підходу:

а) побудувати трансляційну серію сікучих ліній. Лінії розташовані паралельно одна до одної з однаковою відстанню між ними. Довжини усіх ліній повинні бути однаковими;

б) крок побудови ліній повинен бути достатньо маленьким (до 3 мкм), що забезпечить послідовне сканування двомірних майданчиків евтектичного мотиву;

в) кожна сікуча лінія розбивається на інтервали (канали) таким чином, що кожен канал має співпадати з аналогічними каналами інших ліній трансляційної серії;

г) замість координати домену на сікучій лінії розглядається координата каналу, в діапазон якого попадає дана координата;

д) необхідно просумувати значення довжин доменів в усіх каналах трансляційної серії та отримати усереднене значення довжини домену по формулі:

$$\Lambda_i(M) \equiv \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M L_i^{(m)}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2)$$

де L — довжина домену що вивчається (чорний, білий або бінарний);

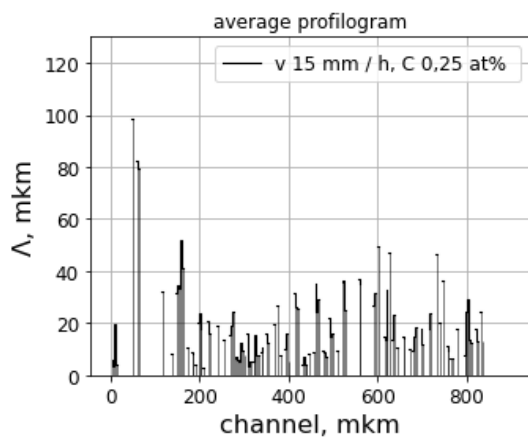
Λ — величина L , усереднена по усім профілям трансляційної серії в межах одного каналу шириною δl ;

M — кількість профілограм;

N — кількість каналів.

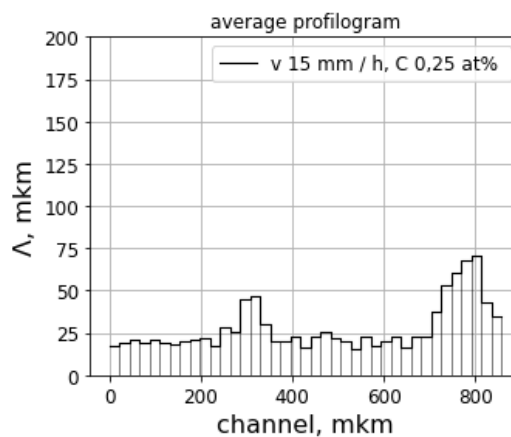
Отримані таким чином усереднені профілограми дозволяють вивчати просторовий розподіл структурних елементів евтектики у вигляді ділянок шліфу з різним фазовим складом в межах області сканування трансляційної серії сікучих ліній. На рисунку 9 наведені приклади побудови усереднених профілограм сканованої частини знімку (рисунк 6, б). У першому випадку (рисунк 9, а) маємо велику кількість каналів (300 каналів при ~ 40 доменів на одну сікучу лінію). У цьому випадку сумування та усереднення не відбувається, ми маємо просте накладання усіх профілограм паралельно одна на одну, усі домени на усіх профілографах бачимо окремо, у тому числі й найдрібніші з них. У другому випадку (рисунк 9, б) виконано розбиття на 30 каналів. В результаті усереднення, що відбулося, є можливість бачити піки, що співпадають з геометричними особливостями евтектичного мотиву. Значення кількості каналів

треба підбирати окремо для кожного випадку, таким чином, щоб отримати максимальний ефект відображення рельєфу евтектичного мотиву.



item	value	comment
l, mkm	861	length of secant line
δl, mkm	2	channel width
M	12	number of profilograms
N	300	number of channels
Nm	44	average number of domains per secant

а



item	value	comment
l, mkm	861	length of secant line
δl, mkm	28	channel width
M	13	number of profilograms
N	30	number of channels
Nm	42	average number of domains per secant

б

Рисунок 9 — Побудова усереднених профілограм: а - кількість розбиття сікучої лінії на 300 частин; б - кількість розбиття сікучої лінії на 30 частин

ДОДАТОК В. ОПИС ПРОГРАМНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗОБРАЖЕНЬ ШЛІФІВ ДВОФАЗНИХ ІРРЕГУЛЯРНИХ ЕВТЕКТИК З МІКРОСТРУКТУРОЮ ТИПУ «КИТАЙСЬКЕ ПИСЬМО» МЕТОДОМ СІЧНИХ ЛІНІЙ.

Об'єктом дослідження були шліфи злитків евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}$. Досліджувалися цифрові фотографії поля зору електронного або оптичного мікроскопа. Обробка та дослідження знімків проводилися за допомогою засобів програмування. Була використана мова програмування Python версії 3.10.9. Основні Python - бібліотеки, використані при написанні програми:

sys, os — робота з параметрами та функціями операційної системи комп'ютера

pandas — бібліотека для програмної обробки та аналізу даних, що структурує дані при роботі з числовими таблицями та часовими рядами.

Matplotlib — бібліотека для побудови графіків

NumPy — бібліотека, яка додає підтримку великих багатовимірних масивів і матриць разом із великою колекцією математичних функцій високого рівня для роботи з цими масивами.

SciPy — бібліотека, для наукових і технічних обчислень.

На рисунку 1,а наведено приклад знімку поля зору оптичного мікроскопу. На цьому знімку можна спостерігати евтектичний мотив як чергування темних та світлих областей вздовж обраного напрямку. Так само можна бачити загальний градієнт яскравості (знімок посередині світліший, по краях темніший), який є інструментальним фактором. Для коректного аналізу бінарної структури необхідно, щоб однієї з фаз відповідав один певний рівень яскравості, інший фазі - інший рівень, тобто інструментальний фактор повинен бути виключений. Це завдання вирішується за допомогою програми `png_align.py`. Текст програми `png_align.py` доступний за посиланням:

https://github.com/sirik-baranov-isc/sirik-baranov-isc/blob/main/png_align.py

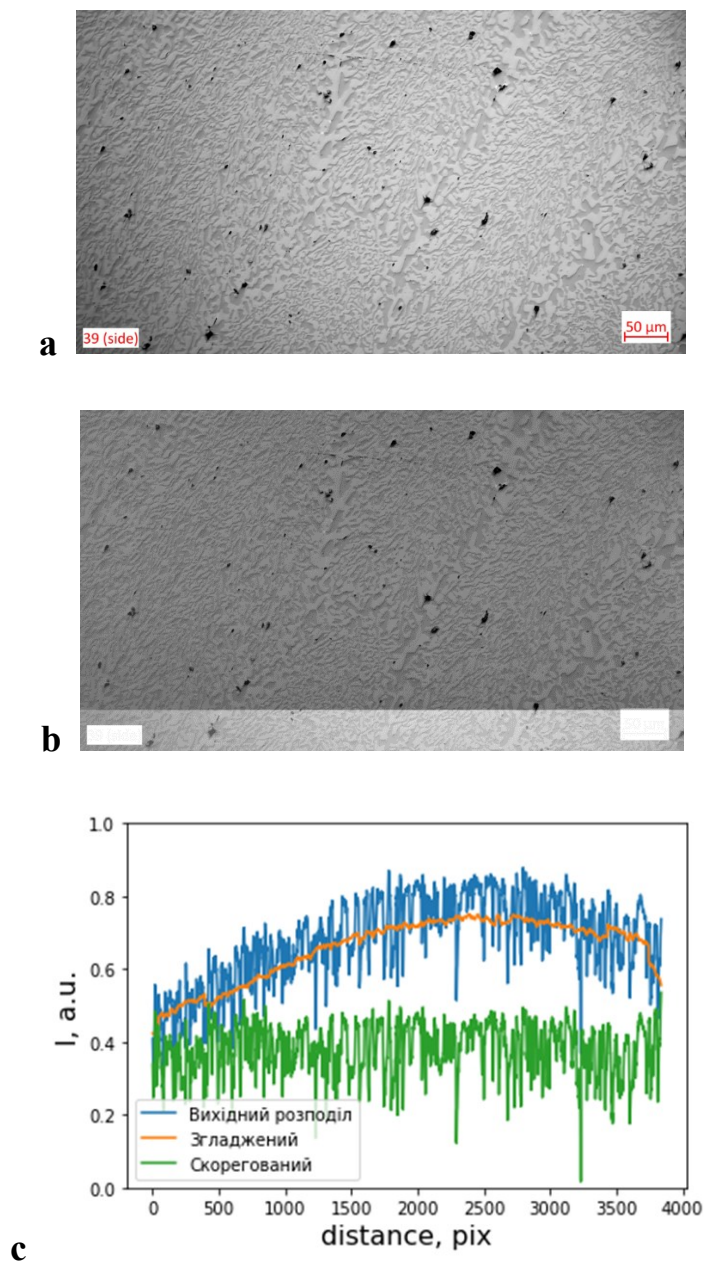


Рисунок В.1 — а) Фото мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ отримане з оптичного мікроскопа, б) скореговане зображення мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$, в) застосування функції *gauss* до всіх строк початкового зображення

Допоміжні алгоритми (функції), що входять до складу програми:

gauss – створення згладженого розподілу яскравості від однієї строки пікселів

do – основний алгоритм програми. Корегування усіх строк зображення із застосуванням функції *gauss* (рис. В.1,с), та отримання скорегованого зображення (рис. В.1,b).

drow - за допомогою цієї функції можлива побудова графіків вихідного, згладженого та скоригованого розподілів яскравості пікселів у рядку зображення

Етапи роботи з програмою:

- 1) Встановити на комп'ютер безкоштовний дистрибутив мови програмування Python Anaconda, завантаживши його з інтернету.
- 2) Відкрити додаток Spyder, наукове середовище розробки Python, яке входить до складу Anaconda.
- 3) Створити на комп'ютері робочу папку та обрати її у провіднику Spyder, вказавши як робочу.
- 4) У робочій папці створити дві папки з назвами 'sci_pic_input' та 'sci_pic_rez_bin'.
- 5) До папки 'sci_pic_input' помістити файли зображень у форматі png, які потрібно корегувати.
- 6) У додатку Spyder відкрити файл png_align.py, запустити його та дочекатися закінчення роботи програми.
- 7) Отримати оброблені файли у папці 'sci_pic_rez_bin'

На рисунку В.2,а наведений невеличкій фрагмент скорегованого зображення евтектичної структури. На ньому можна бачити особливості, пов'язані такими інструментальними факторами як шум цифрової камери та алмазний фон, який утворився при обробці зразку. Для коректного дослідження, області що належать кожній фазі повинні бути однорідно забарвлені, та не містити зайвих елементів. Задачу реконструювання двофазної структури було вирішено за допомогою програми png_cutnoise.py. Текст програми png_cutnoise.py доступний за посиланням:

https://github.com/sirik-baranov-isc/sirik-baranov-isc/blob/main/png_cutnoise.py

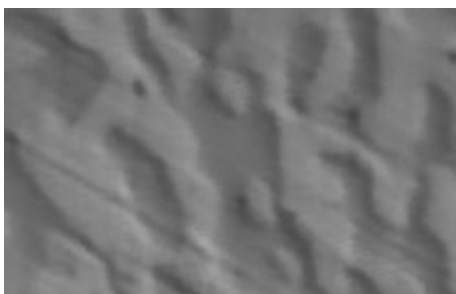
Допоміжні алгоритми (функції), що входять до складу програми:

cutnoise1, cutnoise2, cutnoise3, cutnoise4, cutnoise5, cutnoise6 – ці функції забезпечують видалення дрібних елементів розміром від 1 до 6 пікселів у стрічці або стовпчику зображення.

do – основний алгоритм програми, бінаризація, видалення шуму, створення реконструйованого зображення, що складається з білих та чорних областей (рис. В.2,b).

Етапи роботи з програмою:

- 1) Переконавшись, що в папці 'sci_pic_rez_bin' присутні файли зображень після обробки програмою png_align.py .
- 2) В робочій папці створити папку 'sci_pic_rez'.
- 3) Для кожного зображення з папки 'sci_pic_rez_bin' розрахувати масштабний коефіцієнт К. Для цього треба відкрити зображення у фото редакторі, у нижній частині знайти масштабну лінійку, виміряти її довжину у пікселях зображення, розрахувати співвідношення її довжини мікрометрах та довжини у пікселях.
- 4) У додатку Spyder відкрити файл png_cutnoise.py, запустити його та дочекатися закінчення роботи програми.
- 5) Отримати оброблені файли у папці 'sci_pic_rez'
- 6)



a



b

Рисунок В.2 — Частина скорегованого зображення мікроструктури евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG:Ce}$ (a) та реконструювання двофазної структури на її основі виконане за допомогою png_cutnoise.py

Підготовлені знімки досліджувалися за допомогою метода січних ліній з використанням програми `evt_tools.py`. Текст програми `evt_tools.py` доступний за посиланням:

https://github.com/sirik-baranov-isc/sirik-baranov-isc/blob/main/evt_tools.py

```
680  """
681  @@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
682  @@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
683  @@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
684  @@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
685  @@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
686
687  В І К Н О   К Е Р У В А Н Н Я   П Р О Г Р А М О Ю
688  введення робочих параметрів
689
690  """
691
692  A=89.9 #цей параметр задає кут нахилу січних ліній над віссю абсцис в градусах
693
694  b=-25000
695      # задає висоту першої січної лінії над початком координат в мкм
696
697  a=2      # задає відстань (крок) між паралельними січними лініями під час
698           # заповнення ними знімка, мкм
699
700  signΔ=-1 # задає напрямок заповнення знимку лініями, від першої лінії
701
702  lim=40000 # задає максимальну кількість доменів, відсічених лініями
703           # від цього параметру також залежить кількість січних ліній
704
705  ph = 'd' # визначає, які домени обчислюються
706           # (білі 'w', чорні 'b', або бінарні 'd')
707
708  hyst_edge_min = 0 # завдає лівий край гістограми
709
710  hyst_edge_max = 130 # завдає правий край гістограми
711
712  Nbins=80      # завдає число стовбчиків гістограми
713
714
715
716  N=10          # завдає число каналів профілограми
717
718  limY0, limY = (5,40) # діапазон побудови профілограми по осі y, в мкм
719
720
721  key='##-' # цей параметр звадає режим роботи програми
722  # якщо значення key='#' - програма працює в режимі вибору області сканування
723  # значення key='' - статистична обробка (пбудова гістограм)
724  # значення key='@' - пбудова усереднених профілограм
725
726  # при значеннях key='##-' та key='##+' виконується серія сканувань
727  # з автоматичною послідовною зміною кута нахилу A
728  """
729  @@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
730  @@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
731  @@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@
732  """
```

Рисунок В.3 — Окно керування програми `evt_tools.py`

Основні функції, що входять до складу програми:

Hyst - статистична обробка отриманих довжин доменів.

angle - побудування масиву пікселів вздовж січної лінії с тангенсом кута нахилу k та висотою над початком координат b

Drow - побудування усередненої профілограми.

Drow2 - створення графічної візуалізації системи січних ліній на знімку.

Drow3 - побудування гістограм розподілу доменів по їх довжинам.

do_w - створення масиву білих доменів на січній лінії.

do_b - створення масиву чорних доменів на січній лінії.

do_d - створення масиву бінарних доменів на січній лінії.

getdf1 - утворення спільного масиву даних з масивів окремих січних ліній та його обробка.

У тексті програми знаходиться вікно керування для введення робочих параметрів (рис. В.3)

Для проведення попередньої підготовки к роботі з програмою `evt_tools.py` треба:

- 1) Створити в робочій папці папку з назвою 'sci_pic_in' та помістити до неї підготовлений png-файл, що досліджується.
- 2) В кінці назви цього файлу додати літеру K та цифри масштабного коефіцієнту без коми. Наприклад, якщо ім'я файлу `sample1K050.png`, то масштабний коефіцієнт для нього 0,5.
- 3) В додатку Spyder відкрити файл `evt_tools.py` та знайти в його тексті вікно керування (рис. В.3).

Для запуску програми `evt_tools.py` в режимі вибору області сканування та отримання попередніх результатів треба:

- 1) У вікні керування встановити параметр `key='#'`.
- 2) Підбором параметрів A , b , a , $\lim$, $\text{sign}\Delta$ обрати бажану область сканування та щільність січних ліній (приклад введення на рис 3, результат на рис 4).
- 3) Завдавши параметр ph обрати тип домену (білий, чорний або бінарний), що обчислюється.

- 4) Запустивши програму, отримати графічну візуалізацію заповнення січними лініями (рожева область на рис В.4) , та розрахунок середньої та максимальної міжфазних відстаней у консолі Spyder (рис. В.5).

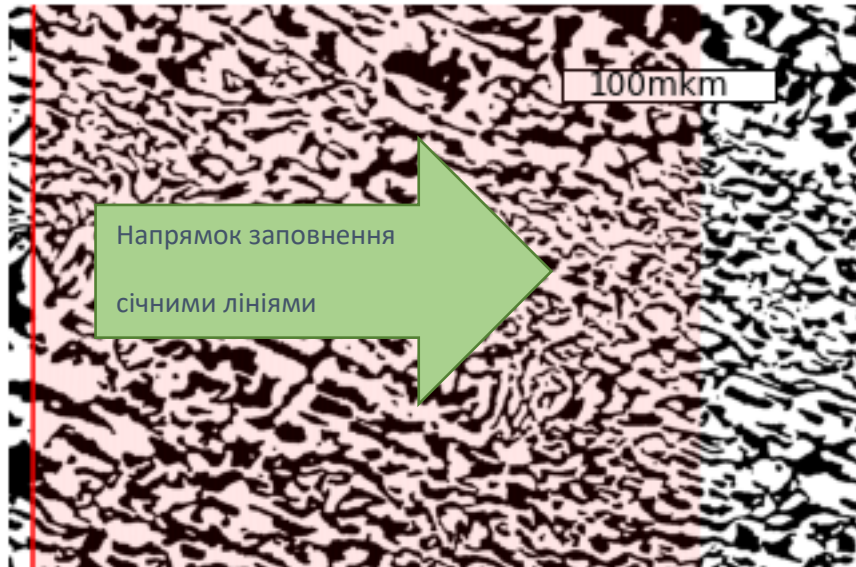


Рисунок В.4 — Графічна візуалізація заповнення січними лініями реконструйованого зображення двофазної структури

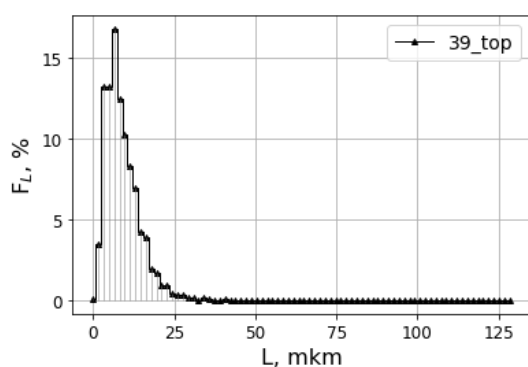
```
середня міжфазна відстань  
L 9.68 mkm  
максимальна міжфазна відстань  
Lmax 47.5 mkm  
  
In [10]:
```

Рисунок В.5 — Вікно результату розрахунку середньої та максимальної міжфазних відстаней у консолі Spyder

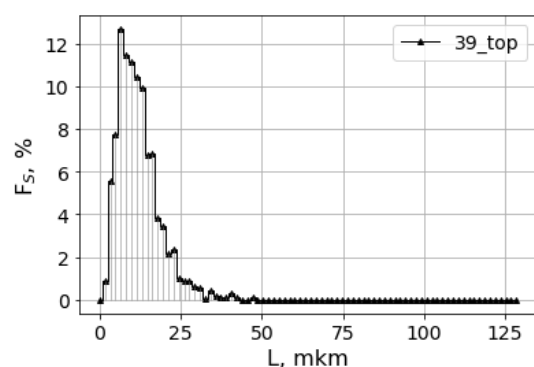
Для запуску програми `evt_tools.py` в режимі статистичних розрахунків треба:

- 1) Виконати вибір області сканування.
- 2) У вікні керування встановити параметр `key=''`.
- 3) У робочій папці створити папки з назвами 'гістограми_в_excel', 'таблиці_в_excel', 'гістограми_в_excel_2', 'таблиці_в_excel_2', 'гіст граф1/', 'гіст граф2/' для отримання результатів.
- 4) Запустити програму `evt_tools.py` та дочекатися її завершення

Приклади гістограм на рисунку В.6. На рисунку В.6, а розподіл доменів по їх довжинам, на рисунку В.6, б розподіл враховує внесок площі доменів.



a



b

Рисунок В.6 — Приклади отриманих за допомогою програми `evt_tools.py` гістограм а) розподіл доменів по їх довжинам, б) розподіл площ доменів

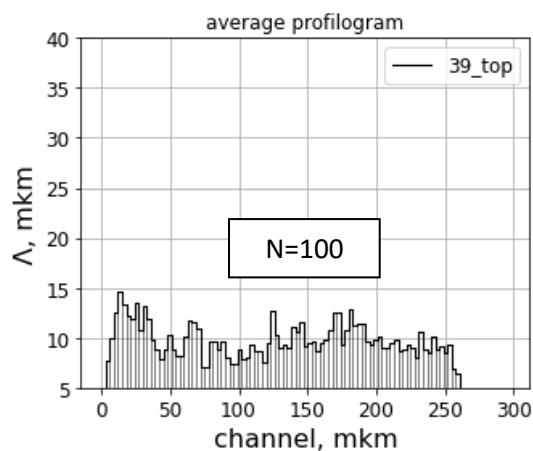
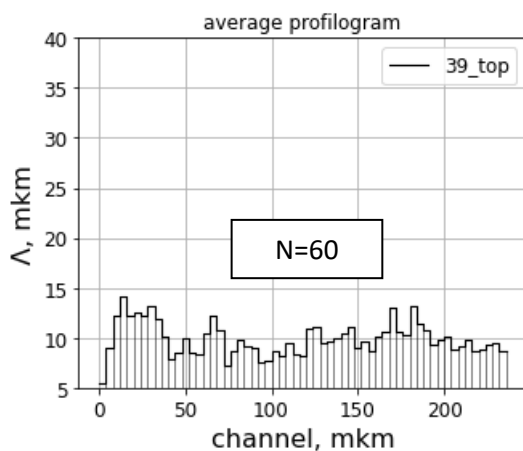
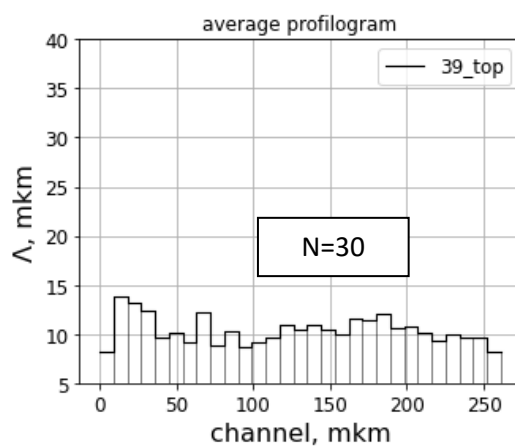
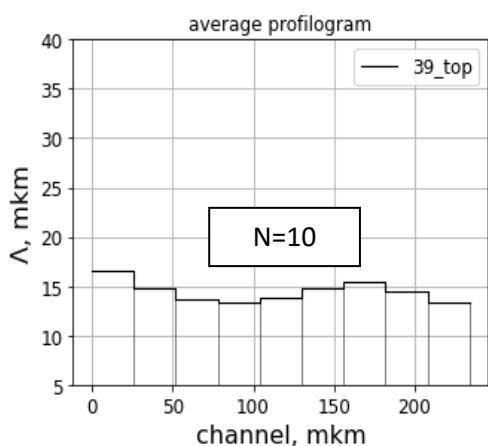


Рисунок В.7 — Профілограми з різною кількістю каналів для області сканування на рисунку В.4.

Для запуску програми `evt_tools.py` в режимі побудування усередненої профілограми треба:

- 1) Виконати вибір області сканування.
- 2) У вікні керування встановити параметр `key='@'`.
- 3) У робочій папці створити папку з назвою 'профили/' для отримання результатів.
- 4) Запустити програму `evt_tools.py` та дочекатися її завершення

Приклади розрахунку профілограми з різною кількістю каналів для області сканування на рисунку В. 4 наведені на рисунку В.7.