На правах рукописи

МУСАХАНОВ ДОСЫМХАН АБИТХАНОВИЧ

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЙ MgF_2:W И YAG:Ce КЕРАМИКИ В ПОЛЕ РАДИАЦИИ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в отделении материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Научный руководитель: **Лисицын Виктор Михайлович**
доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации

Официальные оппоненты:

Непомнящих Александр Иосифович
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Физика монокристаллов» Института геохимии им. А.П. Виноградова (г. Иркутск)

Коваль Николай Николаевич
доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

Защита состоится «24» марта 2021 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55 и на сайте dis.tpu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук, С. А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Люминесцирующие материалы получили широкое распространение. Около 60 % всего света для освещения получается с помощью люминофоров. Оптические активные среды для лазеров, оптоэлектроники, дозиметрии - это широкозонные диэлектрики и полупроводники, материалы в виде кристаллов, стекол, керамики, порошков, композитов, люминесцирующие при внешних воздействиях. Круг таких материалов очень широк и постоянно растёт. Растёт в связи с этим и потребность в совершенствовании, разработке методов их синтеза.

Люминесцирующие материалы обычно работают в условиях больших нагрузок от внешних энергетических воздействий. Поэтому одним из основных требований к ним является высокая термическая и радиационная стойкость. В связи с этим они делаются на основе тугоплавких оксидов, фторидов металлов. А это в свою очередь сказывается на выборе технологии синтеза. Синтез должен проводится при высоких температурах для того, чтобы обеспечить реализацию твердофазных реакций между частицами прекурсоров. Известно, что воздействие жёсткой радиации на материалы приводит к стимулированию в них разного рода преобразований структуры, диффузионных процессов, а значит и твердофазных реакций. Предполагается, что в поле радиации возможно повышение эффективности синтеза тугоплавких люминесцирующих материалов. В связи с этим была поставлена настоящая работа.

Степень разработанности темы. Для исследований были выбраны два материала, синтез которых требует высоких температур, сложен в реализации.

MgF_2, активированный поливалентными ионами может быть эквивалентом сцинтиллятора на основе LiF:W, U, но с более высокой термической и радиационной стойкостью. Введение ионов W, U в LiF возможно только в присутствии кислорода. Иначе образуются летучие соединения со фтором. MgF_2 имеет температуру плавления 1260°C, выше чем LiF (848°C). Поэтому синтез MgF_2 керамики в тепловых полях в окислительной атмосфере затруднен.

YAG:Ce (иттрий алюминиевый гранат, активированный церием) люминофоры, кристаллы, керамика широко используются в световодах, лазерах, дозиметрии. YAG:Ce получается методами твердофазных реакций из прекурсоров с температурами плавления 2060°C (Al_2O_3), 2460°C (Y_2O_3) и т.п. Для синтеза нужны температуры выше, чем для MgF_2. Методы синтеза сложные, трудоемкие, воспроизводимость результатов синтеза низкая.

К настоящему времени оптимальным для синтеза многокомпонентных люминесцирующих материалов является твердотельная реакция. Синтез осуществляется из смеси порошков прекурсоров. Обеспечить повышение эффективности реакций, обмен элементами между микро (нано-) частицами прекурсоров можно путем радиационного воздействия. Нужно создать условия для эффективного радиолиза частиц, получения высокой концентрации продуктов радиолиза. Зависит эффективность радиолиза от состава шихты: элементного, гранулометрического, насыпной плотности, а также вида радиации. Можно лишь ориентировочно назвать нужные условия воздействия радиации для синтеза, затем эти условия подбирать экспериментально.

Для создания высокой плотности возбуждения удобнее всего использовать потоки электронов с энергией ~ 1 МэВ: пробег таких электронов составляет в материалах 2 – 3 мм, наведенная активность невелика. Плотность потока должна иметь величину около 10…100 мА/см^2. При этом плотность созданных в единицу времени электронных возбуждений будет сопоставимой с числом атомов (ионов).

Целью диссертационной работы является установление возможности синтеза MgF_2:W и YAG:Ce керамики, люминофоров в поле радиации, изучение свойств синтезированной в поле радиации люминесцирующей керамики.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Выяснить возможность синтеза керамики из тугоплавких материалов при воздействии мощных потоков радиации.

2. Выбрать перспективные составы для синтеза люминесцирующей керамики, люминофоров.

3. Выполнить серию экспериментальных работ по установлению оптимальных режимов синтеза в поле радиации.

4. Провести цикл исследований структуры и люминесцентных свойств синтезированной керамики.

5. Провести анализ полученных результатов исследований.

Научная новизна исследования:

1. Впервые синтезирована люминесцирующая керамика на основе активированного вольфрамом MgF_2 посредством использования мощных потоков (P = 13 – 25 кВт/см^2) высокоэнергетических электронов (E_e = 1,4 МэВ). Исследованы структурные, спектрально-кинетические свойства фото- и катодолюминесценции синтезированной в поле радиации керамики MgF_2:W.

2. Впервые реализован синтез керамики на основе YAG:Ce в поле мощных потоков (P = 13 – 27 кВт/см^2) высокоэнергетических электронов (E_e = 1,4 МэВ). Исследованы структурные и спектрально-кинетические характеристики фото- и катодолюминесценции синтезированной YAG:Ce керамики, результаты исследований сопоставлены с имеющимися сведениями о люминесценции YAG:Ce керамики и люминофоров, полученных методами твердофазных реакций.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Найдены режимы облучения шихты потоками высокоэнергетических электронов, при которых из шихты формируется керамика на основе MgF_2:W и YAG:Ce только за счет энергии радиации.

2. Исследованы основные люминесцентные свойства синтезированной в поле потока электронов керамики на основе MgF_2:W. Показано, что эти свойства подобны известным для сцинтилляционных кристаллов на основе LiF:W.

3. Показано, что синтезированная в поле потока высокоэнергетических электронов керамика на основе YAG:Ce имеет спектрально-кинетические характеристики люминесценции при фото- и катодовозбуждении такие же, как и YAG:Ce люминофоры и керамика, приготовленные традиционно используемыми методами.

4. Разработана методика экспресс оценки относительной эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию с использованием яркометра. Создан экспериментальный стенд для экспресс оценки.

5. Скорость синтеза керамики в поле радиации в использованных условиях (P = 19 – 25 кВт/см^2, E_e = 1,4 МэВ) составляет 0,5 г/с для MgF_2:W и для YAG:Ce.

6. Предложена модель процессов при синтезе в поле мощных потоков радиации, предполагающая, что определяющим фактором при синтезе является высокая степень ионизации.

Методология и методы исследований

Для достижения поставленной цели необходим выбор источника жесткой радиации, мощности которого должно быть достаточно для эффективного разрушения связей между ионами компонентов шихты. При энергии решетки, предполагаемой для синтеза кристаллов ~ 30 кДж/см^3 для диссоциации, поглощенная энергия потока должна быть сопоставимой. Наиболее перспективным видом радиации является поток электронов с энергией ~ 1 МэВ, который поглощается полностью на глубине $\sim 0{,}2$ см. Поэтому для диссоциации кристалла нужна плотность потока энергии ≥ 6 кДж/см^2. При таких энергиях электронов и потоках электронов возможно получение объёмных образцов, минимальной является остаточная наведенная активность. Мощность потока электронов с энергией 1,4 МэВ до 50 кВт/см^2 может обеспечить ускоритель ЭЛВ-6 ИЯФ СО РАН.

Для установления структуры полученных образцов необходимы исследования методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Поскольку работа направлена на синтез люминесцирующих материалов, необходимо проведение комплексных исследований люминесцентных свойств полученных образцов: спектров люминесценции и возбуждения, кинетики затухания люминесценции, зависимости от типа возбуждения: фото- и катодо-. Подробное описание использованных стендов, оборудования, установок приведено в соответствующих разделах диссертации.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Показано, что при воздействии мощного потока высокоэнергетических электронов с энергией 1,4 МэВ возможен синтез люминесцирующей керамики на основе тугоплавких материалов из MgF_2:W, YAG:Ce из смеси порошков фторидов или оксидов металлов стехиометрического состава. Метод позволяет реализовать синтез материалов непосредственно из смеси исходных порошков без предварительной обработки и использования дополнительных и вспомогательных материалов.

2. Положения полос в спектрах люминесценции и возбуждения, характеристические времена затухания люминесценции синтезированной керамики на основе MgF_2:W количественно равны известным для сцинтилляционных кристаллов LiF:W.

3. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции синтезированной керамики на основе YAG:Ce подобны известным, измеренным в YAG:Ce керамике, люминофорах, полученных традиционно используемыми методами.

4. Показано, что высокая эффективность синтеза керамики на основе MgF_2:W, YAG:Ce в поле мощного потока высокоэнергетических электронов определяется не только тепловыми процессами, но и высокой степенью ионизации, приводящей к стимулированию реакций между элементами состава вещества.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты исследования были доложены устно и обсуждены на следующих конференциях: Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (ВТСНТ) (Томск, 2017, 2018); International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-19) (France, 2017), (REI-20) (Nur-Sultan); Международный форум молодых ученых «BURABAY FORUM: приграничное сотрудничество Казахстана» (г. Астана, Щучинско-Боровская курортная зона, 2018); International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE) (Tomsk,

2018, 2020); XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh-2018), посвященная 100-летию Иркутского государственного университета (Республика Бурятия, с. Аршан, 2018); Юбилейная международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 50-летию первой летней школы по люминесценции в Иркутске (LLPh-2019) (Иркутск, 2019); II Международного молодежного конгресса «Современные материалы и технологии новых поколений» (Томск, 2019); 11-я Международная научная конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» (Караганда, 2019).

Основные материалы исследований, изложенные в диссертации, опубликованы в 8 статьях в журналах из списка, рекомендованных ВАК (+2 переводные) и в зарубежных, индексируемых базами Scopus, WOS, и 1 статья, в журнале рекомендованном ККСОН МОН РК.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем - профессором В.М. Лисицыным. Синтез материалов, измерения, экспериментальные работы были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ. Обработка, анализ результатов экспериментальных исследований рентгеноструктурных анализов, люминесцентных характеристик и спектрально-кинетических, энергетических характеристик люминесценции исследуемых люминофоров были выполнены лично автором.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 126 наименований. Работа содержит 127 страницы машинописного текста, 56 рисунков и 11 таблиц.

Исследование выполнялось в рамках проектов: 1) грант РНФ № 17-13-01233 «Разработка люминесцентных наноструктурированных керамик на основе алюмомагниевой шпинели и кубического диоксида циркония с регулируемыми оптическими характеристиками» (2017-2019 гг).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены защищаемые положения, выносимые на защиту, отображена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе «Литературный обзор по проблеме» приведен краткий обзор существующих методов синтеза тугоплавких оксидных материалов. Показано, что использование радиационного воздействия позволяет обеспечить обработку и синтез материалов с существенно более высоким качеством и производительностью. Достигается это посредством двух основных эффектов.

1. Поле радиации приводит к ускорению твердофазных и межчастичных реакций, что позволяет снизить критические температуры для реализации процессов.

2. Синтез в поле электронного пучка может производиться в хорошо контролируемых и управляемых условиях.

Делается заключение о целесообразности установления возможности использования радиации для синтеза диэлектрических люминесцирующих тугоплавких материалов. Особый интерес представляет установление возможности синтеза при высоких уровнях возбуждения, выявлению зависимости эффективности процессов синтеза от мощности возбуждения.

Во второй главе приведено обоснование выбора материалов для синтеза, методов исследований. Выбраны для установления возможности синтеза в поле радиации два материала: перспективные для использования в качестве люминофоров, сцинтилляторов: фторид магния (MgF_2) и иттрий алюминиевый гранат (YAG). Синтез этих материалов должен проводиться при высоких температурах от 1200 до 2400°С, в атмосфере кислорода.

Описана процедура синтеза материалов в поле потока высокоэнергетических электронов, включая подготовку шихты, облучение. Приведено описание использованных в работе методов исследования. Для определения элементного состава и морфологии исследуемых образцов

использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, Quanta3D 200i, FEI Company, США) с системой энергодисперсионного элементного анализа. Фазовый состав, степень кристалличности исследуемых люминофоров были изучены методами рентгеноструктурного анализа (XRD) с помощью прибора рентгеновской дифракции (XRD) Rigaku серии SmartLab. Люминесцентные характеристики синтезированных образцов керамики измерялись с использованием спектрометров Cary Eclipse с ксеноновой лампой для возбуждения и Ekspla NT 342/3UV с перестраиваемыми лазерами и детектором «CCD camera Andor iSTAR DH734-18F-A3». Совокупность этих приборов позволяла измерять спектры люминесценции, возбуждения и кинетику затухания люминесценции.

Описана оригинальная методика экспресс – оценки эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию. Для оценки эффективности преобразования излучения чипа в люминесценцию предложено выполнять измерения яркости синтезированных люминофоров, керамики в сравнении с известными промышленными люминофорами. Отношение потоков излучения Φ_{e1} и Φ_{e2} двух люминофоров с подобными спектрами излучения: $\varphi_{1(\lambda)} = \varphi_{2(\lambda)}$, ламбертовским распределением яркости, равно отношению их световых потоков и яркостей:

$$\frac{\Phi_{e1}}{\Phi_{e2}} = \frac{\Phi_{v1}\int_0^\infty \varphi_1(\lambda)d\lambda \int_0^\infty \varphi_1(\lambda)v(\lambda)d\lambda}{\Phi_{v2}\int_0^\infty \varphi_2(\lambda)\,d\lambda \int_0^\infty \varphi_2(\lambda)v(\lambda)d\lambda} = \frac{\Phi_{v1}}{\Phi_{v2}} = \frac{L_1}{L_2}$$

Поэтому отношение яркостей люминесценции измеряемого люминофора и принятого за опорный равно отношению потоков и, при неизменной схеме, эффективностей их люминесценции. Следовательно, отношение яркостей может быть использовано для оценки относительной эффективности преобразования излучения чипа в люминесценцию. Приведено описание измерительного стенда с яркометром CS-200 chroma meter.

В третьей главе приведено описание синтеза, результатов исследования структуры и люминесцентных свойств керамики на основе MgF_2:W. В первой серии было приведено большое количество экспериментов по синтезу керамики с

разными составами исходных компонентов MgF_2 (1-x-y) + WO_3 (x) + LiOH (y) при вариации концентраций активатора x – от 0 до 0,3 мол %, соактиватора y – от 0 до 3 мол %. Набор вариантов был большой, так как не было известно, войдет ли W в решетку, получится ли люминесцирующая керамика. В последней серии экспериментов получены уже большие образцы керамики с размерами (8x3x0,5) $см^3$. Вид образцов синтезированной в поле радиации керамики показан на рисунке 1. Режимы облучения – 19 $кВт/см^2$.

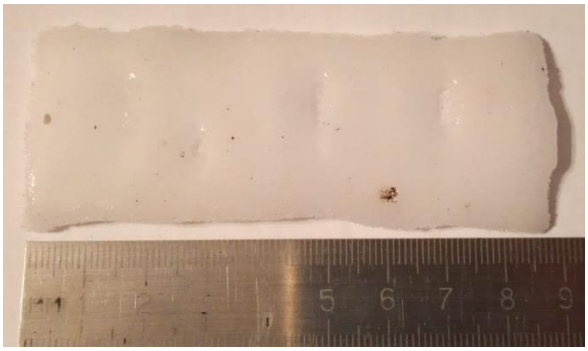


Рисунок − 1 Фотографии образца синтезированной керамики MgF_2

Образцы имели вид застывшего расплава жемчужного цвета. Внешняя поверхность образцов плотная, внутри мелкопористая. Выполненный с использованием энергодисперсионной приставки «Bruker XFlash MIN SVE» MgF_2:W к РЭМ элементный анализ показал, что вольфрам входит в керамику в пропорциональном соотношении с имеющимся в шихте. Добавление гидрида лития в шихту способствует вхождению вольфрама. Исследования распределения элементного состава по поверхности микрообразцов, полученные с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030», показали, что ионы W и O в матрице распределены независимо друг от друга. Следовательно, в процессе синтеза происходит диссоциация оксида вольфрама, вольфрам входит в решетку MgF_2.

Исследования структуры полученной керамики были выполнены с применением рентгеновского дифрактометра «Rigaku Miniflex 600». XRD спектры керамики соответствуют эталонам ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB)-00-006-0290 для кристаллов MgF_2 (рисунок 2). При синтезе формируются кристаллиты MgF_2 с размерами от 208 до 1240 A°. Показано, что размеры кристаллитов в образцах синтезированных из шихты с гидридом лития крупнее. Причина влияния OH на формирование кристаллитов непонятна.

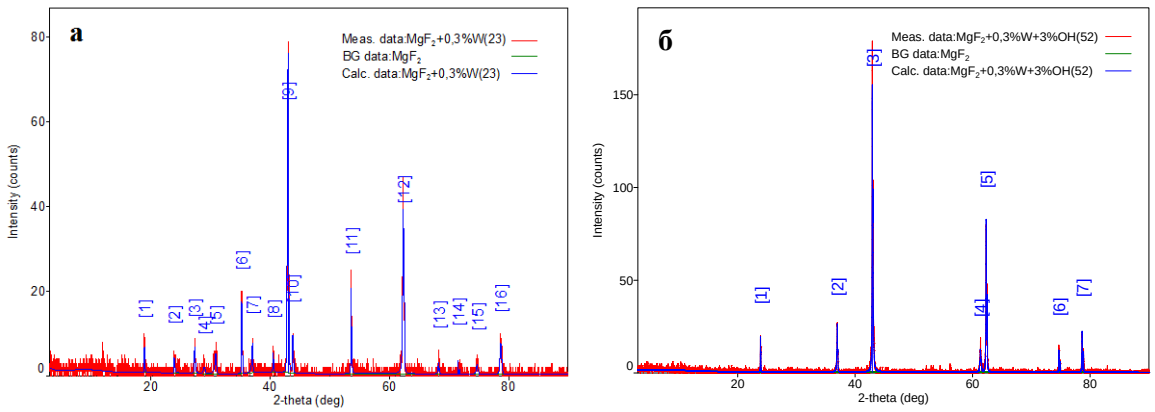


Рисунок − 2 Дифрактограммы образцов керамики MgF_2:W

Исследования люминесцентных свойств активированной керамики MgF_2 показали следующее (рисунок 3). При оптическом возбуждении керамики в области 200 – 300 нм ФЛ наблюдается только в образцах с добавками вольфрама в качестве активатора. В спектрах ФЛ в образцах синтезированной керамики наблюдаются полосы в области 480 нм. Положение максимума полосы ФЛ и значения ее полуширины зависит от присутствия соактиватора LiOH в шихте. Люминесценция возбуждается излучением с длиной волны $\lambda_{воз}$, меньшей 300 нм. Эффективность возбуждения нарастает до 270 нм. При уменьшении $\lambda_{воз} < 230$ нм наблюдается резкий рост эффективности возбуждения.

Номера на рисунке означают порядковый номер образца, полученного в одном эксперименте по синтезу.

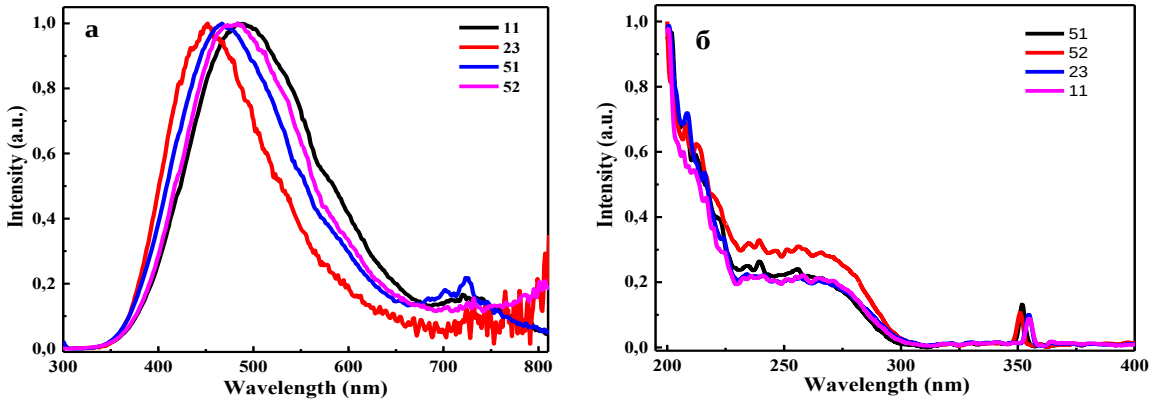


Рисунок − 3 Спектры люминесценции и возбуждения синтезированной керамики MgF_2:W

Люминесценция MgF_2:W керамики затухает после возбуждения оптическим излучением, высокоэнергетическими электронами. В образцах до отжига кинетика может быть описана суммой двух экспонент со значениями характеристического времени 4 − 6 и 18 − 21 мкс при 300 К. Отжиг образцов

приводит к изменению вида кинетики затухания: уменьшается вклад короткого компонента, увеличивается длительность долгоживущего компонента затухания до 25 − 30 мкс (рисунок 4).

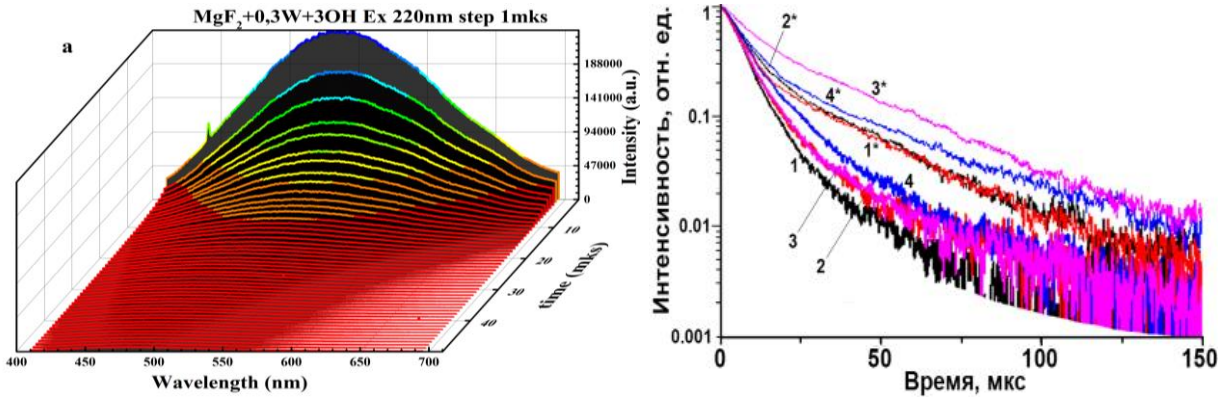


Рисунок − 4 Кинетика затухания люминесценции MgF_2:W керамики

Сопоставление результатов исследований спектрально-кинетических характеристик люминесценции MgF_2:W керамики и кристаллов LiF:W позволяет сделать следующее заключение. Люминесценция синтезированной в поле радиации MgF_2:W керамики возбуждается оптическим излучением в диапазоне 300 – 200 нм, высокоэнергетическими электронами в той же области спектра, что и в LiF:W. Спектры люминесценции MgF_2:W и LiF:W подобны. Кинетика затухания люминесценции образцов синтезированной керамики подобна известной для кристаллов LiF:W. Времена затухания люминесценции в MgF_2:W и LiF:W равны ~ 25 мкс. Следовательно, MgF_2:W керамика имеет люминесцентные свойства, подобные свойствам сцинтиллятора на основе LiF:W и может быть использована для тех же целей.

В четвертой главе приведено описание синтеза, результатов исследования структуры и люминесцентных свойств керамики на основе YAG:Ce Для синтеза керамики YAG:Ce готовилась шихта с составом, соответствующим стехиометрическому, из оксидов иттрия, алюминия с добавлением оксида церия в качестве активатора. В некоторых экспериментах в состав шихты добавлялся оксид гадолиния в качестве модификатора. После нескольких вариаций составов для исследований были выбраны следующие: Al_2O_3 (43%) + Y_2O_3 (55%) + Ce_2O_3 (2%) и Al_2O_3 (40%) + Y_2O_3 (52%) + Ce_2O_3 (2%) + Gd_2O_3 (6%). Из такой шихты получались образцы керамики, люминесцентные свойства которых

представляются оптимальными в настоящее время для исследований и сопоставления.

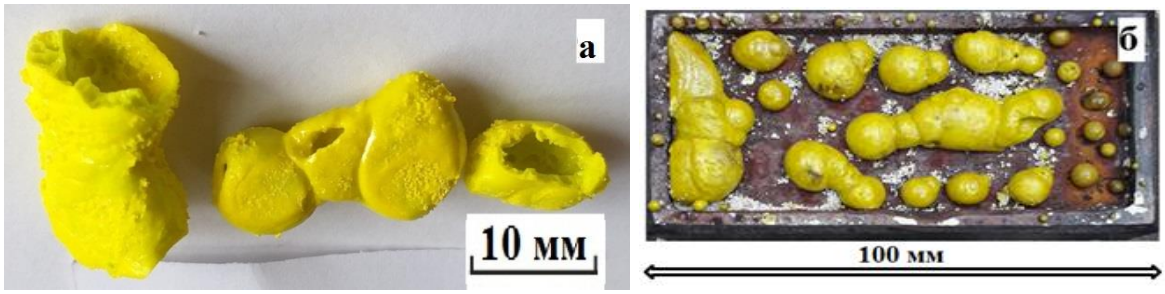


Рисунок − 5 Фотографии образцов керамики YAG:Ce

Синтезированные в последних экспериментах образцы YAG:Ce представляли собою либо пластины диаметром до 3 см и толщиной около 3 мм, либо шароподобные полости диаметром до 1,5 см с толщиной стенок до 1,5 мм. Внутри полость заполнена пористой керамикой. Цвет образцов YAG:Ce керамики более желтый, YAGG:Ce (иттрий алюминиевый гранат, активированный церием и модифицированный гадолинием) керамики – более темный. В тигле формировались до 10 – 15 образцов (рисунок 5).

Морфология образцов изучалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta3D 200i (FEI Company, США). На СЭМ снимках сколов видно, что образцы керамики представляют собой спаянные друг с другом частицы с размерами ~ 10…50 мкм. Встречаются частицы с хорошо выраженной огранкой, что свидетельствует о формировании микрокристаллов (рисунок 6).

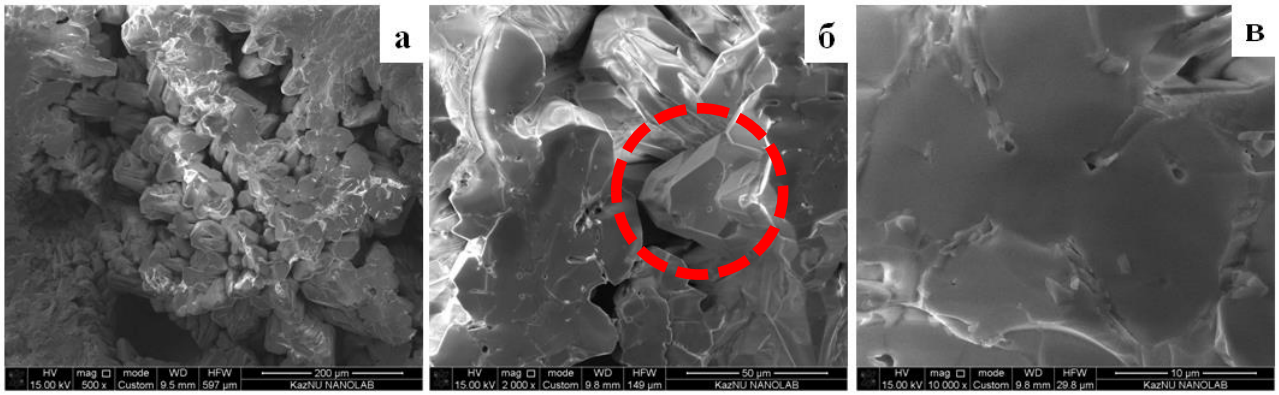


Рисунок − 6 СЭМ снимки в месте раскола образца 21 (YAGG:Ce) (а – 200 мкм, б – 50 мкм, в – 10 мкм)

Структура решетки синтезированной керамики YAG:Ce и YAGG:Ce изучалась с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600, сопоставлялась с эталонами ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB) 01-075-6655 (YAG:Ce), ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB) 00-063-0291 (YAGG:Ce). Основной фазой в керамике является YAG:Ce (рисунок 7).

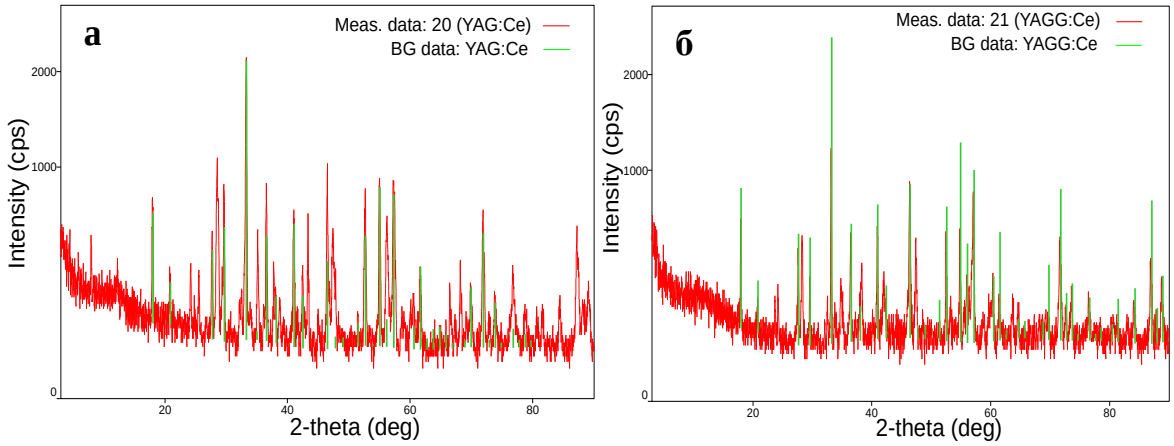


Рисунок − 7 Дифрактограммы образцов керамики YAG:Ce и YAGG:Ce

Введение гадолиния с концентрацией оксида в шихте 6 % приводит к формированию дополнительной фазы $GdY_2Al_5O_{12}$. Широкая фоновая полоса в спектре XRD свидетельствует о том, что в образцах существует аморфная фаза. С введением ионов Gd^{3+} путем замещения ионов Y^{3+} имеет место увеличение параметра решетки на 0,031 A°. Керамика состоит из кристаллитов со средними размерами 472 A° в YAG:Ce и 813 A° в YAGG:Ce. В YAGG:Ce формирование кристаллической структуры происходит с большей эффективностью: больше размеры кристаллитов, лучше видна огранка формирующихся кристаллов. Причина таких проявлений непонятна. Таким образом, при воздействии мощных потоков высокоэнергетических электронов на шихту из смеси оксидов Y, Al, Gd, Ce формируется керамика со структурой иттрий алюминиевого граната с частично сформированными микрокристаллами с кристаллитами 47 – 81 нм.

Спектрально-кинетические характеристики люминесценции YAG:Ce керамики были измерены с использованием названного выше оборудования. Спектры люминесценции при возбуждении на 340 и 450 нм подобны и имеют типичный для такой керамики (или люминофора) вид (рисунок 8). Полоса люминесценции обусловлена переходами $5D^0 \rightarrow 4F^{5/2}$, $4F^{7/2}$ в ионе церия и состоит

по крайней мере из двух с максимумами в области 520 и 580 нм. Положение полос зависит от наличия в кристаллической решетке примесей, модификаторов и любых других дефектов. Поэтому положение полос для каждой серии образцов может различаться в пределах до 10 нм.

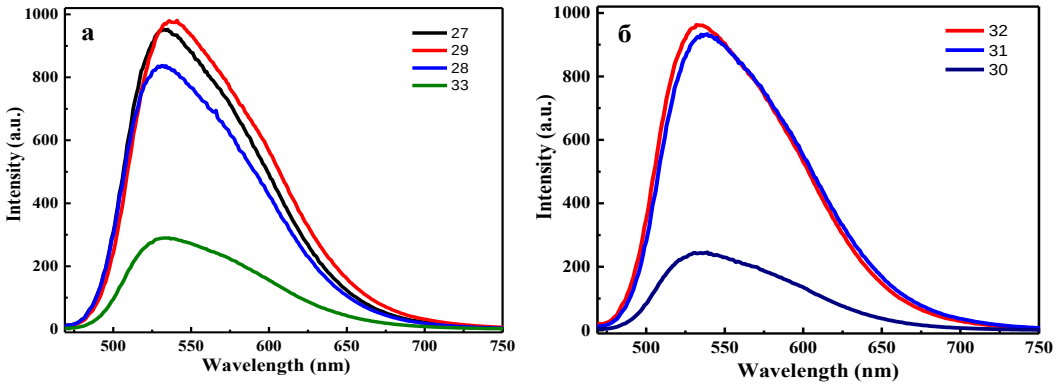


Рисунок 8 – Спектры люминесценции а – YAG:Ce и б – YAGG:Ce керамики при возбуждении на 460 нм

Вид спектров люминесценции в области 500 – 750 нм при возбуждении на 340 нм подобен полученному при возбуждении на 460 нм.

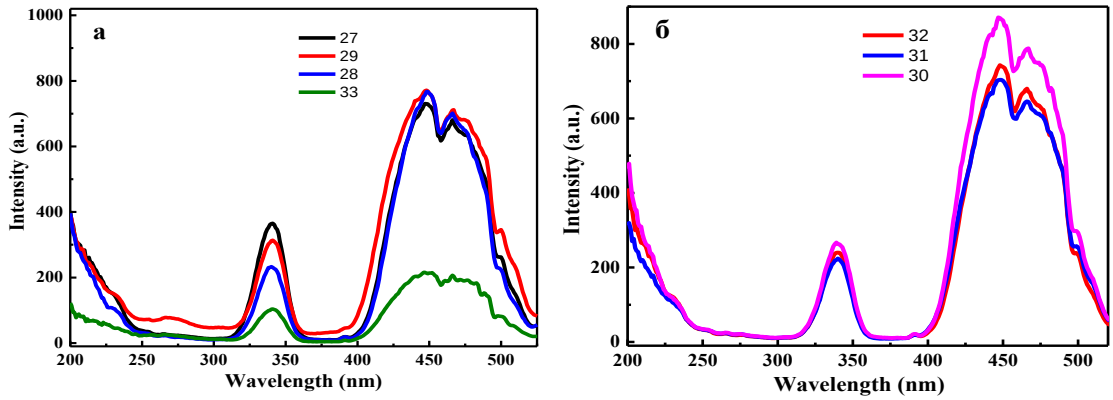


Рисунок 9 – Спектры возбуждения люминесценции а – YAG:Ce и б – YAGG:Ce керамики на λ = 540 нм

На рисунке 9 приведены результаты исследования спектров возбуждения люминесценции в видимой области спектра в максимумах полос на ~ 540 нм. Обусловленная церием люминесценция возбуждается с высокой эффективностью в полосе с максимумом на 460 нм, с меньшей эффективностью – в полосе на 340 нм. Это свойство YAG:Ce и YAGG:Ce образцов также характерно для образцов люминофоров, керамики, синтезированных другими методами. Это свидетельствует о том, что используемый синтез в поле радиации формирует керамику с YAG:Ce структурой.

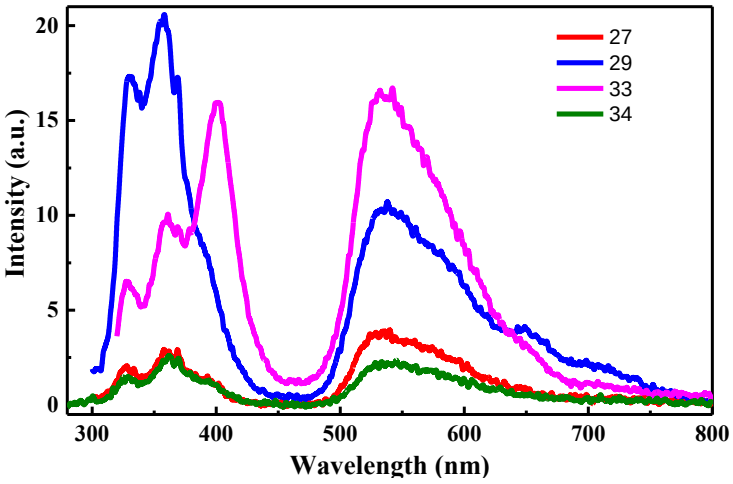


Рисунок 10 – Спектры люминесценции YAG:Ce керамики при возбуждении на 270 нм

В YAG:Ce керамике люминесценция на 540 нм возбуждается излучением в области с $\lambda < 300$ нм. Наблюдается рост интенсивности с уменьшением длины волны менее 250 нм. В YAGG:Ce керамике УФ излучением люминесценция на 540 нм возбуждается в области с $\lambda < 250$ нм.

В спектре люминесценции кроме характерной в области 540 нм наблюдаются полосы в УФ области спектра на 320 и 380 нм (рисунок 10). Подобные спектры наблюдаются и в спектрах промышленных люминофоров.

Измерения кинетических характеристик фотолюминесценции были выполнены с использованием стенда на основе двух скрещенных монохроматоров МДР-204. В качестве источника возбуждения использовался чип с $\lambda_{возб} = 450$ нм. Длительность импульса излучения чипа при импульсном питании составляла 70 нс. Кинетические характеристики катодолюминесценции при возбуждении импульсами потока электронов с энергией 250 КэВ, длительностью 7 нс, измерялись через монохроматор МДР-204, ФЭУ «Hamamatsu h10720-20» осциллографом Tetronix DPO-3033. Ряд измерений был выполнен с использованием спектрометра Ekspla NT 342/3UV с перестраиваемыми лазерами с накачкой от Nd:YAG Q-лазера с тремя гармониками.

На рисунке 11 приведены результаты измерений кинетики затухания люминесценции синтезированных в поле радиации образцов керамики без введенного в качестве модификатора гадолиния (а), с введенным с концентрацией 6 вес % (б). На рисунках приведено по нескольку кинетических кривых затухания, отличающихся только тем, что они были взяты из разных образцов, полученных в одинаковых условиях синтеза. Приведенные кинетические кривые различаются незначительно.

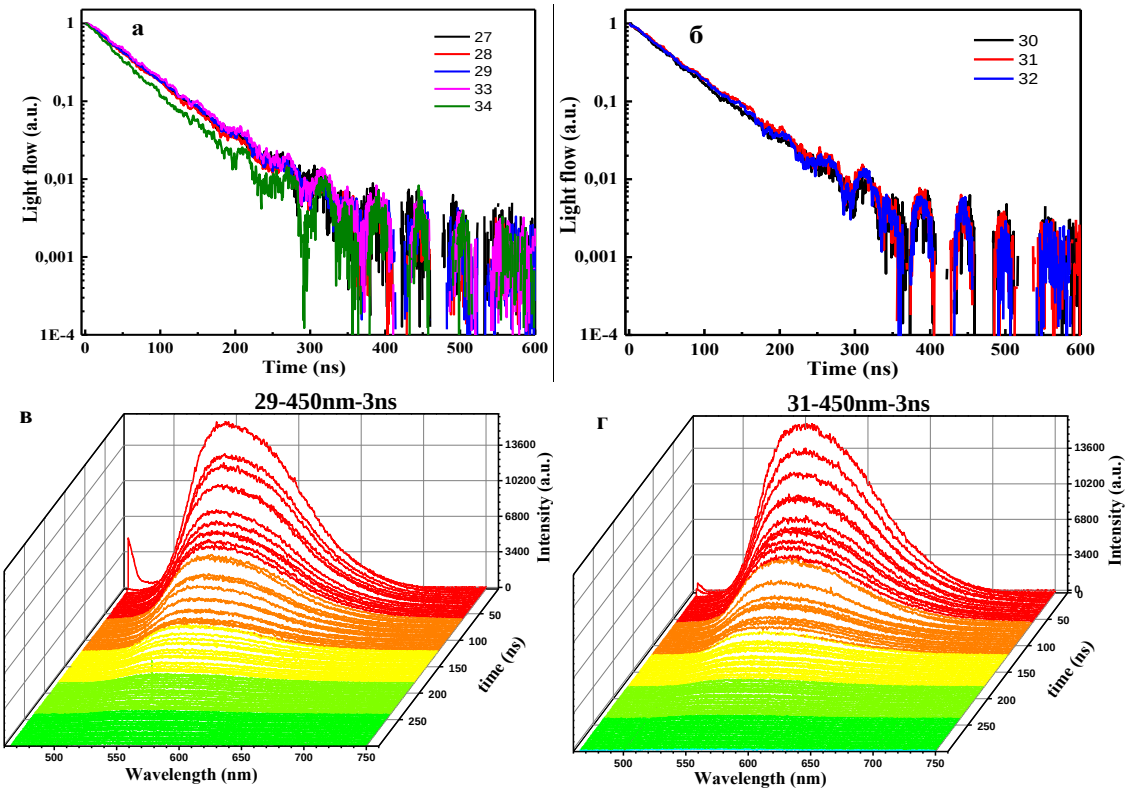


Рисунок − 11 Кинетика затухания люминесценции образцов YAG:Ce и YAGG:Ce при возбуждении 450 нм

Возбуждение излучением лазера на 300 нм приводит к появлению УФ люминесценции, как было показано выше. На рисунке 12 приведены результаты измерений затухания люминесценции на 540 нм и в УФ области. Из представленных результатов видно, что УФ люминесценция затухает быстрее, чем в области 540 нм. Время затухания УФ люминесценции равно 25 нс. Это свойство УФ люминесценции характерно и для промышленных люминофоров.

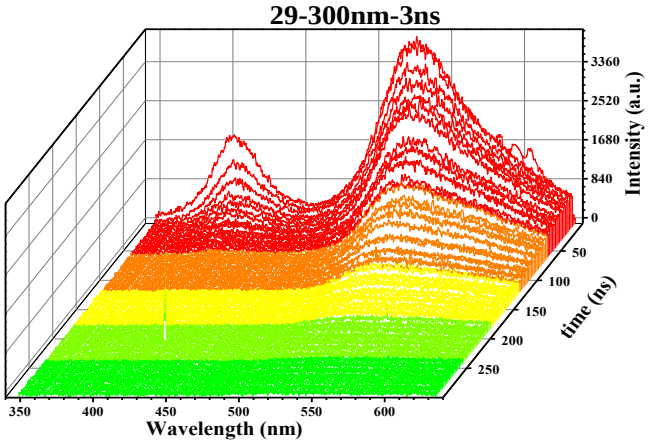


Рисунок − 12 Спектр люминесценции керамики при возбуждении на 300 нм

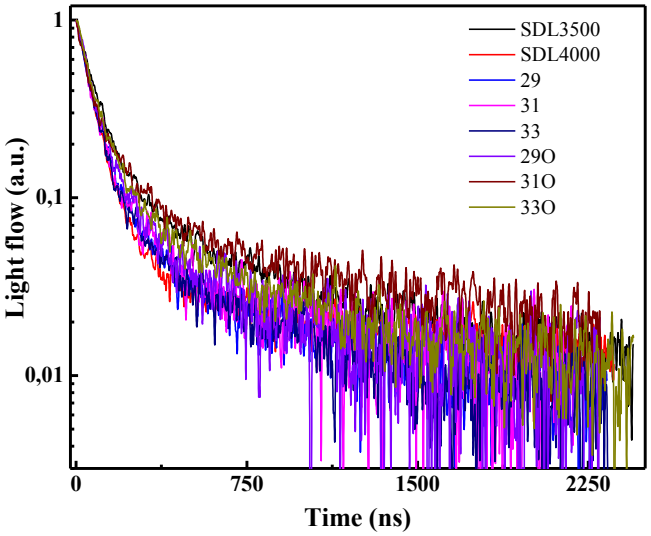


Рисунок − 13 Кинетические кривые затухания люминесценции промышленных и синтезированных в поле радиации (КЛ)

Были проведены исследования кинетических кривых затухания катодолюминесценции (КЛ) синтезированных в поле радиации образцов YAG:Ce и YAGG:Ce керамики. Результаты исследований сопоставлены с полученными при исследовании при тех же условиях промышленных люминофоров. Исследования кинетики проводились в широких временных интервалах 0 – 2500 нс, 0 – 250 мкс.

На рисунке 13 приведены результаты измерения кинетики затухания люминесценции образцов разного состава. В кинетике затухания наблюдается кратковременный компонент, который затем замещается долговременным. Значения характеристических времен затухания, а также амплитудные значения компонентов КЛ во всех исследованных образцах приведены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристические времена затухания и амплитудные значения компонентов КЛ.

Образцы	**Наносекундные компоненты**		**Амплитудные значения компонентов**	
	τ_1	**τ_2**	**A_1**	**A_2**
SDL3500	75	524	0,88	0,12
SDL4000	65	554	0,98	0,04
29	58	280	0,89	0,14
31	60	368	0,91	0,11
	58	368	0,92	0,10
33	63	411	0,90	0,09
29O	65	372	0,89	0,12
	70	416	0,95	0,09
31O	59	386	0,77	0,17
33O	63	367	0,90	0,15

Имеет место различие в кинетических кривых затухания люминесценции при фото – и катодовозбуждении и YAG:Ce керамики. В кинетических кривых

затухания ФЛ доминирующим является кратковременный компонент, В кинетических кривых затухания КЛ кроме того наблюдаются несколько компонентов затухания в микросекундном диапазоне времен. Причем светосумма долговременных компонентов затухания сопоставима и может превышать светосумму короткоживущего компонента. Зависимость характера кинетики затухания люминесценции от способа возбуждения является характерным свойством и для люминофоров, керамики, изготовленных традиционными методами. Высокотемпературный отжиг образцов (обозначены 29О, 31О, 33О) не приводит к существенному изменению кинетических характеристик.

В пятой главе диссертации приведен анализ процессов, протекающих в поле радиации при синтезе. Основные отличия от традиционного с использованием нагревания заключаются в том, что:

1) синтез осуществлялся путем прямого воздействия потока электронов на шихту заданного состава в насыпном виде из комбинации прекурсоров без предварительной обработки и без добавления каких-либо присадок;

2) воздействие радиации приводит не только к нагреванию, но и к ионизации, созданию электронно-дырочных пар, радиолизу. Поэтому должно иметь место существенное увеличение эффективности твердофазных реакций в смеси. Для анализа необходимо знание процессов передачи энергии облучаемому материалу.

С использованием программы Casino v2.51 выполнено численное моделирование потерь энергии электронами при прохождении через MgF_2 и YAG методами Монте-Карло при условиях: энергия электронов – 1,4 МэВ; размеры пучка (диаметр) – 7,5 мм; плотность YAG – 4,56 г/см^3; MgF_2 – 3,18 г/см^3. Показано, что в YAG 0,5 всей энергии поглощается в области диаметрам 3,9 мм в сечении, перпендикулярном направлению падения электронов, и на глубине пробега до 1,1 мм от поверхности. Распределение потерь энергии имеет вид кривой с максимумом. Полная глубина пробега электронов в YAG составляет 1,9 мм (рисунок 14). В MgF_2 полная глубина пробега равна 2,4 мм.

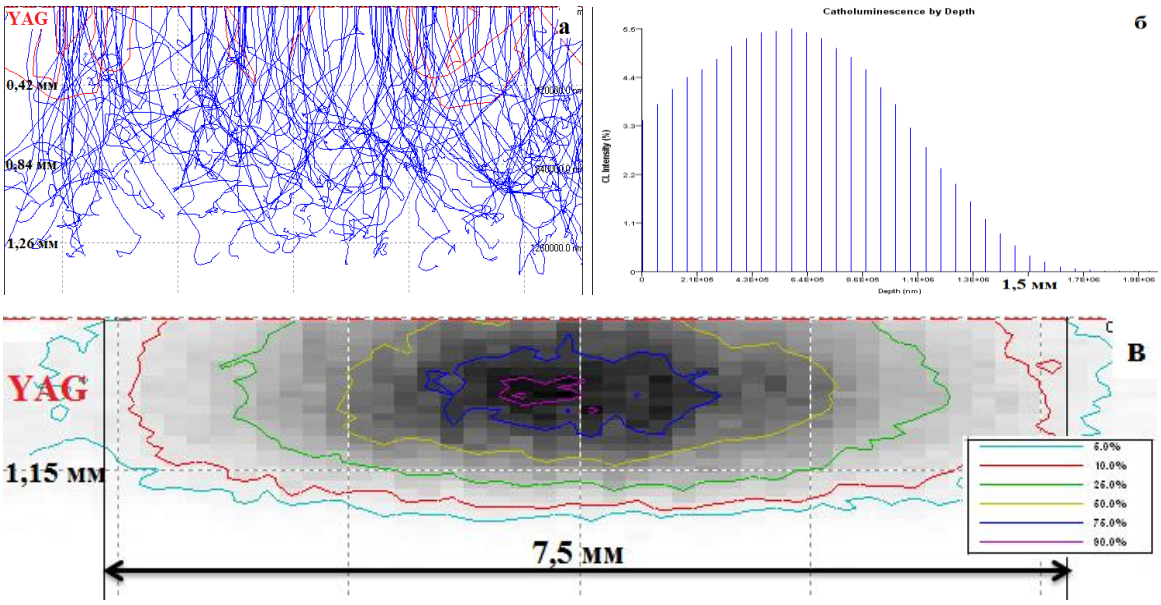


Рисунок – 14. Распределение потерь энергии потока электронов в YAG

Поглощенная энергия потока радиации распределяется по глубине образца неравномерно. Следует ожидать существование связи толщины синтезированных образцов керамики и мощности потока радиация. Проведенными исследованиями показано, что при синтезе MgF_2 керамики в тиглях в одинаковых условиях загрузки шихтой одного состава с насыпной плотностью 1.85 г/см^2 при воздействии потоков электронов с плотностью мощности 13, 15, 17 и 19 кВт/см^2 толщина синтезированных образцов керамики растет от 2,5 до 5 мм. Следовательно, синтез происходит в объеме, в котором происходит выделение энергии радиации. При мощности 11 кВт/см^2 синтез не происходит.

В YAG синтез реализуется в диапазоне мощностей 15 – 25 кВт/см^2. При мощности 13 кВт/см^2 синтез не происходит.

Существует резкий порог плотности мощности, выше которой синтез реализуется. Пороги начала синтеза в MgF_2 (11 кВт/см^2) и YAG (13 кВт/см^2) очень близки, хотя температуры плавления существенно различаются в MgF_2 (1260°C) и YAG (2460°C). Следовательно, ионизационные процессы в шихте являются доминирующими в формировании керамики в поле мощного потока радиации.

Для оценки температуры, до который нагревается образец, использовался следующий прием. В образец, который подвергался облучению, внедряется материал, температура плавления которого известна. Расплавление этого материала в поле радиации означает, что температура образца была выше

температуры плавления материала. Показано, что при использованных условиях облучения Pb, Al, Cu пластинки плавились, Fe – только окислялся, Mo – частично исчезал. Следовательно, температура нагревания шихты при воздействии на неё потоками электронов мощностью 19 и 23 кВт/см^2 не поднималась выше температуры плавления железа: t_{Fe} = 1538°C.

Показано, что в кристалле YAG за время синтеза (1 секунда) фронт температуры смещался на 0,73 мм, в порошке с насыпной плотностью 1,15 г/см^3 – на 0,28 мм. Следовательно, за время синтеза тепло не передавалось на расстояние больше, чем глубина пробега электронов.

Реальное смещение на самом деле может быть и ниже. Таким образом длина распространения температуры за 1 с значительно меньше толщины синтезированного слоя.

Таким образом, нагревание не является основным фактором, определяющим эффективность синтеза YAG:Ce керамики.

Мощные потоки радиации при синтезе создают в облучаемых диэлектрических материалах высокую плотность электронных возбуждений. Проведенный анализ показал, что при потоке электронов при синтезе: $10 \cdot 10^{16}$ электрон/с·см^2 плотность поглощенной энергии в MgF_2 и YAG составляет $5 \cdot 10^{23}$ и $7 \cdot 10^{23}$ эВ/см^3. При такой плотности поглощённой энергии за 1 с в 1 см^3 в кристалле MgF_2 создается ~ $4 \cdot 10^{22}$ электронных возбуждений, в YAG ~ $9 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$. Это означает, что должна иметь место высокая вероятность атомизации, разложения используемых для синтеза частиц. Соответственно, должна быть высокой вероятность существования атомов, (ионов) в газовом состоянии из ионизированных частиц. Это должно приводить к катастрофическому ускорению реакций синтеза.

Основные результаты и выводы по работе:

1. Доказана возможность синтеза люминесцирующей керамики на основе MgF_2:W и YAG:Ce посредством воздействия мощных потоков высокоэнергетических электронов на шихту из порошков фторидов и оксидов металлов без их предварительной обработки и использования дополнительных и

вспомогательных материалов. Керамика YAG:Ce в поле радиации эффективно синтезируется из шихты с насыпной плотностью 1,15 г/см^3, MgF_2 – 1,85 г/см^3. Оптимальными для синтеза керамики являются потоки электронов с мощностью 13 – 23 кВт/см^2 для MgF_2 и 15 – 25 кВт/см^2 для YAG:Ce. Скорость синтеза керамики в существующих условиях составляет 0,5 г/с.

2. Полученная MgF_2:W керамика имеет в основном кристаллическую фазу MgF_2 с пространственной группой симметрии P42/mnm с параметрами решетки 4,636483 и 3,000029 A°, с размерами кристаллитов от 208 до 1240 A°. Основной фазой в YAG:Ce керамике является YAG. Керамика имеет пространственную группу симметрии Ia-3d. С введением ионов Gd^{3+} путем замещения ионов Y^{3+} имеет место увеличение параметра решетки на 0,031 A°. Керамика состоит из кристаллитов со средними размерами 472 A° в YAG:Ce и 813 A° в YAGG:Ce.

3. MgF_2:W керамика имеет характерные свойства для сцинтилляционных кристаллов активированных поливалентными ионами фторида лития: в спектре люминесценции наблюдаются полосы с максимумом в области 450 – 490 нм и полушириной 0,7 – 0,85 эВ. Люминесценция возбуждается оптическим излучением в диапазоне 300 – 200 нм, в той же области спектра, что и в LiF:W. Кинетика затухания люминесценции керамики и кристаллов LiF:W подобны, времена затухания равны ~ 25 мкс.

4. Полученная YAG:Ce керамика имеет характерные свойства для люминофоров, керамики на основе YAG:Ce, YAGG:Ce, полученных другими методами. Спектры люминесценции имеют вид полосы с максимумом в области 530 – 570 нм, возбуждения - с максимумами в области 340 и 450 нм. Возбуждение образцов керамики в области 200 – 300 нм приводит к появлению дополнительных полос люминесценции в области 300 – 450 нм. При фотовозбуждении кинетика затухания люминесценции имеет доминирующий кратковременный компонент затухания с характеристическим временем затухания ~ 60 нс, при катодовозбуждении по крайней мере три компонента затухания.

5. Ионизационные процессы являются существенным фактором, определяющим высокую эффективность синтеза керамики на основе MgF_2 и YAG:Ce. Существует резкий порог в зависимости начала формирования керамики от мощности потока электронов. Порог реализации - ~ 13 и 15 кВт/см^2.

6. Выполнены расчеты потерь энергии электронов с энергией 1,4 МэВ в MgF_2 и YAG, пространственного распределения поглощенной энергии радиации. Температурный фронт в формирующейся керамике за 1 с может смещаться на 0,3 ~ 0,7 мм.

7. Разработана методика экспресс-оценки эффективности преобразования излучения возбуждения в люминесценцию с использованием яркометра.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации

1. **Musakhanov, D.** Luminescence of the tungsten-activated MgF_2 ceramics synthesized under the electron beam / V. Lisitsyn, L. Lisitsyna, A. Dauletbekova, M. Golkovskii, Zh. Karipbayev, D. Musakhanov, A. Akilbekov, M. Zdorovets, A. Kozlovskiy, E. Polisadova // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. – 2018. – №435. – P. 263–267.

2. **Musakhanov, D. A.** YAG based phosphors, synthesized in a field of radiation / V. M. Lisitsyn, M. G. Golkovsky, D. A. Musakhanov, A. T. Tulegenova, Kh. A. Abdullin and M. B. Aitzhanov // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1115. –2018. – P. 052007.

3. **Mussakhanov, D.** Kinetics of cathodoluminescence of LiF crystals doped with uranium / V. Lisitsyn, L. Lisitsyna, Zh. Karipbayev, A. Akilbekov, D. Mussakhanov, A. Dauletbekova, G. Alpyssova, G. Denisov, A. Usseinov, K. Balabekov and B. Suyunov // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1115. – 2018. – P. 052008.

4. **Мусаханов, Д.А.** Люминесцирующая керамика на основе MgF2 / В.М. Лисицын, М.Г. Голковский, Л.А. Лисицына, А.К. Даулетбекова, Д.А. Мусаханов, В. Ваганов, А.Т. Тулегенова, Ж.Т. Карипбаев // Изв. ВУЗов. − 2018. − Т 61, – №10. − С. 144−148.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science

Musakhanov, D.A. MgF_2-based luminescing ceramics / V.M. Lisitsyn, M.G. Golkovskii, L.A. Lisitsyna, A.K. Dauletbekova, D.A. Musakhanov, V.A.Vaganov, A.T. Tulegenova, and Zh.T. Karipbayev // Russian Physics Journal. – 2019. − Vol. 61, – Issue 10. – P. 1908-1913.

5. **Mussakhanov, D.A.** Structural and luminescent characteristics of YAG phosphors synthesized in the radiation field / D.A. Mussakhanov, A.T. Tulegenova, V.M. Lisitsyn, M.G. Golkovsky, L.A. Lisitsyna, K.A. Abdullin, M.B. Aitzhanov, Z. Karipbayev, A. Kozlovsky, Y.I. Michailov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V 510, Issue 1. – P. 012031.

6. **Мусаханов, Д.А.** Структура керамики MgF_2-WO_2 синтезированной в мощном потоке электронов / Д.А. Мусаханов, В.М.Лисицын, Ж.Т. Карипбаев, Г.К. Алпысова, М.Г. Голковский, А.К. Даулетбекова, А. Козловский, М.В.Здоровец // Вестник ЕНУ. Серия Физика. Астрономия – 2019. – №4(129). – С. 51-58.

7. **Мусаханов, Д.А.** Формирование люминесцирующей высокотемпературной керамики в мощном потоке высокоэнергетических электронов / В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына, М.Г. Голковский, Д.А. Мусаханов, А.В. Ермолаев // Изв. ВУЗов. − 2020. − Т 63, №9. − С. 150-156.

8. **Мусаханов, Д.А.** Влияние отжига на люминесценцию ИАГ:Се и ИАГГ:Се керамики, синтезированной в поле радиации / Д.А. Мусаханов, А.Т. Тулегенова, В.М. Лисицын, М.Г. Голковский, Ж.Т. Карипбаев, А.И. Купчишин, С.А. Степанов // Известия РАН. Серия физическая, − 2020, − Т. 84, − № 7, − С. 969-972.

в переводной версии журнала, входящей в SCOPUS

Mussakhanov, D. Effect of Annealing on the Luminescence of YAG:Ce and YAGG:Ce Ceramics Synthesized in a Radiation Field / D.A. Mussakhanov, A.T. Tulegenova, V.M. Lisitsyn, M.G. Golkovski, Zh.T. Karipbayev, A.I. Kupchishin & S.A. Stepanov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. − 2020. − V. 84(7), − P. 799-802.

9. **Mussakhanov, D.** Time-resolved luminescence of YAG:Ce and YAGG:Ce ceramics prepared by electron beam assisted synthesis / Zh.T. Karipbayev, V.M. Lisitsyn, D.A. Mussakhanov, G.K. Alpyssova, A.I. Popov, E.F. Polisadova, E. Elsts, A.T. Akilbekov, A.B. Kukenova, M. Kemere, A. Sarakovskis, A. Lushchik // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. − Volume 479, 15 September − 2020, − Pages 222-228.