

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Лисицын Виктор Михайлович

Томск - 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ПРОБЛЕМЕ.....	11
1.1 Состояние разработки методов синтеза люминофоров	11
1.2 Испарение и распыление материалов при радиационном воздействии.....	16
1.3 Использование электронных пучков для синтеза порошковых материалов	19
1.4 Электронно-лучевое спекание керамики.....	21
1.4.1 Спекание керамики с использованием электронов низких энергий.....	21
1.4.2 Спекание керамики с использованием электронов высоких энергий. ...	23
1.5 Выводы по главе 1	25
2 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА, МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	27
2.1 Обоснование выбора материалов для синтеза и исследования.....	27
2.2 Методика синтеза	29
2.3 Выбор промышленных люминофоров для сопоставления.....	33
2.4 Методы исследования структуры образцов	34
2.5 Исследование спектральных и кинетических характеристик	35
2.6 Исследование эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию	36
3 КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ MgF_2	40
3.1 Синтез образцов MgF_2 керамики	41
3.2 Структура синтезированной MgF_2 керамики	44
3.3 Спектрально-кинетические свойства люминесценции MgF_2 керамики.....	50
3.4 Обсуждение результатов исследований люминесценции	55
3.5 Выводы по главе 3.....	56

4 YAG:Ce КЕРАМИКА	58
4.1 Синтез образцов YAG:Ce керамики.....	58
4.1.1 Подготовка шихты для синтеза YAG (ИАГ) люминофора	59
4.1.2 Толщина слоя шихты для синтеза	63
4.1.3 Выбор режимов облучения	65
4.2 Структура синтезированной YAG:Ce керамики.....	69
4.3 Люминесцентные свойства синтезированной керамики	71
4.4 Кинетика затухания люминесценции.....	79
4.5 Эффективность преобразования энергии возбуждения в люминесценцию .	85
4.6 Выводы по главе 4.....	87
5 АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ В ПОЛЕ ПОТОКА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ.....	90
5.1 Схема передачи энергии радиации образцу	91
5.2 К расчету потерь энергии потока	94
5.3 К определению температуры нагрева шихты при воздействии потока радиации.....	98
5.4 Зависимость толщины образца керамики MgF_2 от плотности мощности потока радиации	99
5.5 Обсуждение.....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Многокомпонентные оксидные материалы, активированные кристаллы фторидов металлов являются перспективными материалами для использования в качестве люминофоров, сцинтилляторов, активных лазерных сред, элементов фотоники. Расширение круга таких материалов для различных применений сдерживается возможностью их синтеза с заданными свойствами доступными методами.

Кристаллы фторидов металлов имеют простую структуру, хорошо изучены. Однако введение активаторов, поливалентных металлов, для получения нужных люминесцентных свойств, в кристаллы фторидов металлов возможно только при наличии кислородной атмосферы. А это при синтезе тугоплавких кристаллов, особенно на основе MgF_2 (температура плавления равна $1260^\circ C$), представляется сложной задачей. Возможным решением проблемы является синтез в условиях, когда эффективность реакций будет стимулироваться дополнительным к тепловому воздействию. Например, эффективность твердотельных реакций может быть увеличена стимулированием радиацией.

Оксидные материалы имеют сложную структуру решетки, допускающую введение в матрицу разнообразных ионов металла, центров люминесценции. Они обеспечивают высокую эффективность преобразования энергии, имеют высокие эксплуатационные характеристики: механическую, термическую, химическую стойкость. Однако, синтез тугоплавких оксидных материалов трудоемкий, сложный. Поэтому в последние годы много внимания уделяется разработке новых и совершенствованию существующих методов их синтеза.

Широкое применение нашли люминофоры на основе оксидов металлов для светодиодной светотехники. Преобразованием излучения эффективных чипов на основе $InGaN$ с помощью таких люминофоров удалось получить светодиоды со световой отдачей, превышающей световую отдачу всех существующих источников света. Поэтому к настоящему времени «белые» светодиоды (СД) уже стали доминирующими среди источников света для освещения.

Наиболее эффективными для использования в качестве люминофоров, в настоящее время, являются порошки из микрокристаллов иттрий-алюминиевого граната, активированного церием: YAG:Ce. Прозрачная YAG:Ce керамика может использоваться в качестве активных лазерных сред, для преобразования излучения чипа в видимое в мощных СД.

Светодиоды с YAG:Ce люминофором уже обеспечивают световую отдачу 160 лм/Вт. Это далеко от предельно достижимой величины, которая в основном определяется люминофором и может иметь значения до 230 – 250 лм/Вт. Недостатком современных СД с YAG:Ce люминофором является трудность в обеспечении хорошей цветопередачи: индекс цветопередачи обычно составляет 70 – 80 %.

Поэтому широким фронтом ведутся работы по повышению эффективности преобразования излучения чипа люминофоров, по изменению спектральных характеристик люминофоров. Эти работы направлены на изучение природы процессов в люминофорах, оптимизации их состава, разработки методов синтеза эффективных люминофоров.

Синтез YAG:Ce керамики, люминофоров сложен. Температуры плавления оксидов металлов, из которых получается люминофор, находятся в пределах 2050°C (Al_2O_3) – 2460°C (Y_2O_3). Из существующих методов синтеза наибольшее распространение получил метод твердофазного синтеза, который считается оптимальным в настоящее время. Разрабатываются новые, совершенствуются существующие методы. Представляется перспективным установление возможности синтеза YAG:Ce керамики в поле жесткой радиации, когда эффективность твердофазных реакций будет стимулироваться радиацией дополнительно к тепловой. Это может позволить формировать керамику при относительно низких температурах, ускорить процесс, улучшить качество получаемого материала.

В рамках настоящей работы предполагается сопоставление процессов при формировании керамики, материалов на основе MgF_2 и оксидов металлов с целью выявления основных процессов при синтезе в поле радиации и их особенностей.

Степень разработанности темы

Известны и широко используются радиационные методы обработки материалов, изделий для модификации, нанесения пленок, распыления, имплантации. Потоками ионов формируются пленки функциональных материалов, изменяется состав и, соответственно, свойства поверхности изделий и т.д. Существуют методы синтеза материалов, в которых потоки радиации, обычно пучки электронов, используются для нагревания тигля с компонентами или прессованными заготовками из диэлектрических материалов. Мощными потоками электронов получают расплавы и смеси металлов с необычными свойствами. Нет работ, направленных на радиационный синтез диэлектрических люминесцирующих материалов из оксидов и фторидов металлов, для формирования которых нужны высокие температуры.

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 ($P = 13 - 25 \text{ кВт/см}^2$) высокоэнергетических электронов ($E_e = 1,4 \text{ МэВ}$).

Исследованы структурные, спектрально-кинетические свойства фото- и катодолюминесценции синтезированной керамики $MgF_2:W$.

2. Впервые реализован синтез керамики на основе $YAG:Ce$ в поле мощных потоков ($P = 13 - 27 \text{ кВт/см}^2$) высокоэнергетических электронов ($E_e = 1,4 \text{ МэВ}$). Исследованы структурные и спектрально-кинетические характеристики фото- и катодолюминесценции синтезированной $YAG:Ce$ керамики, результаты исследований сопоставлены с имеющимися сведениями о $YAG:Ce$ керамике и люминофорах, 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 ($P = 19 - 25 \text{ кВт/см}^2$, $E_e = 1,4 \text{ МэВ}$) составляет $0,5 \text{ г/с}$ для $MgF_2:W$ и $YAG:Ce$.

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/см³ 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 энергии ≥ 6 кДж/см². 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/см² 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 $\text{MgF}_2:\text{W}$, $\text{YAG}:\text{Ce}$ 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 $\text{MgF}_2:\text{W}$ подобны известным для сцинтилляционных кристаллов $\text{LiF}:\text{W}$.

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.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем, профессором В.М. Лисицыным. Расчёты, 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.

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, 2019); 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 Международный молодежный конгресс «Современные материалы и технологии новых поколений» (Томск, 2019); 11-я Международная научная конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент» (Караганда, 2019).

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

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

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

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ПРОБЛЕМЕ

1.1 Состояние разработки методов синтеза люминофоров

Люминофоры для СД представляют собою порошки из многокомпонентных неорганических микрокристаллов. Наиболее перспективными и распространенными являются люминофоры на основе иттрий-алюминиевого активированного церием граната (YAG:Ce) с основным составом: $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Для коррекции спектральных свойств люминофоров в них при синтезе вводятся для модификации дополнительные элементы, часто Gd^{3+} , другие РЗ элементы и т.д.

Сложность технологии синтеза определяется в основном высокой температурой плавления используемых исходных компонентов. В настоящее время синтез YAG:Ce люминофоров производится преимущественно с использованием методов твердофазных [1-3] реакций с использованием порошкообразного реагента в качестве исходного материала в виде оксидов (Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , Gd_2O_3). Температуры плавления исходных материалов находятся в пределах от $2460^\circ C$ до $2075^\circ C$. Синтез проводится при температурах около $1700^\circ C$ в течение 8-10 часов, обычно в жидкой фазе расплава фторидов металлов, в активной среде (например, восстановительной). В результате получается керамика, которая размалывается в порошок, для формирования частиц микрокристаллов производится отжиг в течение 8-10 часов при температурах выше $1500^\circ C$ – $1700^\circ C$. При столь сложной технологии синтеза очень трудно обеспечить высокую степень стехиометрии, кристалличности, однородности состава микрокристаллов люминофора. Поэтому воспроизводимость качества синтезированных люминофоров, даже полученных по одной технологии, низка, разброс элементного состава, дефектности, кристалличности велик. Наиболее трудно контролируемым при синтезе является этап формирования керамики из исходного сырья. В связи с этим разрабатываются новые методы синтеза, которые могут позволить получение

люминофора при существенно меньших температурах, когда проще обеспечить контроль за процессом.

Для синтеза люминофоров разрабатываются новые методы. Основные направления разработки новых методов сводятся к поиску путей синтеза при более низких температурах, повышения эффективности взаимной диффузии элементов компонентов. Поскольку существует множество возможных приложений использования люминесценции в практике, есть потребность в разработке люминофоров, сцинтилляторов с разными характеристиками, свойствами.

Перспективным представляется золь-гель метод синтеза [4-6]. В этом методе образование высокодисперсного материала в виде смеси исходных реагентов достигают путём создания золя – коллоидного раствора исходных реагентов. Как только образуется гель, образец сушится и отжигается при температуре не выше 1500°C . Эти методы приводят к формированию не только нужной фазы YAG перед отжигом, но и переходных фаз перовскита – YAlO_3 (YAP), моноклинной $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM), корунда - Al_2O_3 . Но пока еще качество люминофора синтезируемого этим методом заметно хуже, чем при твердофазном методе.

Гидротермальный метод синтеза заключается в следующем [7-8]. Оксиды растворяют в азотной кислоте при повышенной температуре. Образуется нитрат и вода, воду испаряют подогревом. Получают раствор с элементами, перемешанными на молекулярном уровне. Смесь нитратов разлагают при температуре $T \leq 450^{\circ}\text{C}$. Нитраты разлагаются на оксиды и образуется смесь порошка оксидов на молекулярном уровне. Затем для получения кристаллической решётки осуществляют отжиг при $T = 1100^{\circ}\text{C}$. Метод прост, но соотношение полученных фаз может сильно различаться.

В работе [9] представлен метод синтеза нанопорошка $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, который является наиболее простым и быстрым. Метод основан на синтезе при горении растворов, содержащих топливную смесь – водный раствор мочевины, крахмала или глюкозы, и нитратов металлов. После реакции горения первичный продукт

отжигается при 900°C в течение 2 ч. Получается кристаллический гранатовый нанопорошок с размером зерна менее 100 нм. В работе [10] описаны результаты синтеза в пламени с использованием Y_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 , Al и $NaClO_4$ в качестве сырья. При синтезе в пламени происходит эффект выделения энергии при экзотермическом окислении алюминия, обеспечивающий реализацию самоподдерживающейся реакции.

Метод самораспространяющегося синтеза был применен в работе [11] для получения YAG. Используются различные виды топлива, такие как мочевины, глицин и ацетат аммония. Было замечено, что сочетание мочевины и глицинового топлива приводит к образованию YAG с некоторой примесной фазой. В работе [12] вместо обычного синтеза в пламени при сжигании растворов использована модифицированная процедура, которая привела к образованию желаемых соединений за одну стадию. Предварительно нитраты высушивались при продолжительном, мягком нагревании, затем стехиометрические количества гидратированных нитратов иттрия, алюминия и церия смешивали с мочевиной / глицином с образованием густой пасты. В печь, предварительно нагретую до 500°C, вставляли тигель с пастой. В течение нескольких минут производилось вспенивание пасты, само горение продолжалось несколько секунд. В полученном продукте не обнаружено XRD линий, соответствующих YAP, YAM или YAN. Есть две основные проблемы при использовании этого метода: сложность контроля за процессами (низкая степень воспроизводимости), наличие в составе большого количества промежуточных продуктов.

Возможен синтез YAG методом лазерной абляции [13]. Получаются тонкие пленки $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Ce_x^{3+}$ на подложках с использованием импульсного лазера для распыления твердой мишени YAG:Ce. Осажденные пленки получают аморфными, для кристаллизации требуется отжиг выше 900°C. Стехиометрией состава пленок можно управлять изменением состава распыляемой мишени. Метод может быть использован для узкого круга приложений. Но управлять процессом для получения нужного состава пленки трудно.

Во всех выше названных методах синтеза люминофоров существует проблема степени чистоты исходных материалов шихты, большого количества используемых при синтезе сопутствующих материалов. Соединения иттрия всегда загрязнены присутствием примесей других, в том числе редкоземельных элементов, которые трудно разделить из-за близости химических свойств. Поэтому, получаемые порошки микрокристаллов люминофоров, существующими методами, содержат высокие концентрации собственных и примесных дефектов. Состояние дефектности кристаллов получаемых люминофоров трудно контролируется.

Представленный краткий обзор основных методов синтеза люминофоров позволяет сделать следующее заключение. Получаемые люминофоры имеют высокий уровень дефектов из-за трудности контроля за процессами, использования для синтеза многих основных и промежуточных компонентов, сред. Процесс синтеза всегда многоступенчатый, включает последовательность разных операций. Основные технологические операции выполняются в трудно контролируемых условиях. Поэтому состав люминофоров всегда отличается нестехиометричностью, хотя и в разной степени для разных технологий, сосуществованием разных кристаллических фаз. Следовательно, получаемые порошки микрокристаллов люминофоров существующими методами всегда содержат высокие концентрации собственных и примесных дефектов, кроме намеренно вводимых. Состояние дефектности кристаллов получаемых люминофоров трудно контролируется из-за того, что условия синтеза всегда экстремальные.

Но решать проблему получения качественных люминофоров нужно. Будут совершенствоваться существующие методы, разрабатываться новые.

В этой связи представляется целесообразным использование технологий с применением радиационных воздействий. Томский политехнический институт был и остается в настоящее время одной из ведущих организаций, в которых ведутся исследования и создаются стенды, установки, оборудование для радиационных технологий. Во многом становление этого направления - заслуга

ректора ТПУ Александра Акимовича Воробьева. Воробьев А.А. привлек к исследованиям радиационно-стимулированных процессов Болдырева Владимира Вячеславовича, создал в ТПУ кафедру радиационной химии. Болдырев В.В. затем создал и возглавил институт Химии твердого тела в СО АН СССР, радиационная химия в котором стала основным научным направлением. Болдырев В.В. стал академиком АН СССР [14]. В ТПУ работы в области радиационной химии продолжил Захаров Юрий Александрович, который позже возглавил Кемеровский Госуниверситет, стал членом-корреспондентом РАН [15-19]. Установлено, что в поле радиации стимулируются процессы в полупроводниковых [20-21], диэлектрических [22-29] материалах. Замечено, что есть особенности в протекании реакций в поле мощных потоков радиации [30]. Есть уже учебные пособия, посвященные проблемам исследований процессов в поле радиации [31].

Радиационное воздействие приводит к нагреванию и ионизации среды мишени до высоких уровней, вплоть до расплавления. При радиационном воздействии состав среды, приготовленной для синтеза, никак не изменяется, что существенно отличает это воздействие от других. Возможные нарушения структуры за счет создания радиационных дефектов могут быть устранены путём отжига.

Воздействие потоков радиации в последние годы все шире используется для технологических целей. Потоки радиации используются для испарения, травления, распыления, нанесения покрытий, нагревания до высоких температур, модификации свойств поверхности, упрочнения, синтеза пленок, стимулирования радиационно-термических процессов и т.д. В качестве потоков радиации используются потоки ионов, электронов с энергиями частиц от единиц эВ до ГэВ. Для решения конкретных технологических задач нужны потоки с определенными характеристиками. Многообразие возможных практических приложений потоков радиации в технологиях, возможности реализации конкретных задач различными способами (источники радиации разных видов: стационарные, импульсные) привели к буму разработки методов с использованием радиационных

воздействий. Ниже приведены примеры использования радиационных технологий при решении конкретных задач.

1.2 Испарение и распыление материалов при радиационном воздействии

При радиационном воздействии возможно испарение и распыление материалов, в том числе и тугоплавких. Осаждением распыленных частиц можно получить пленки нужного состава.

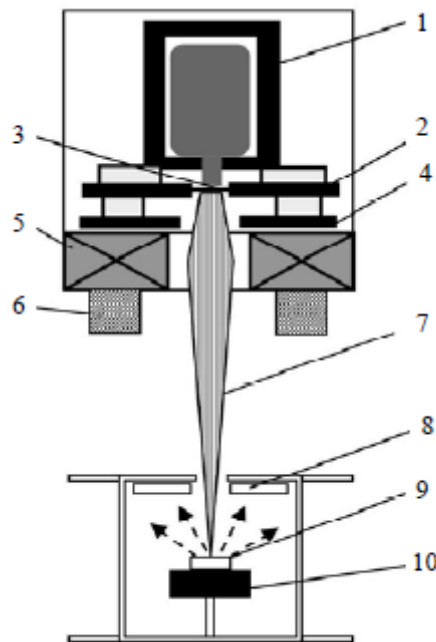


Рисунок 1.1 – Схема эксперимента. 1 – полый катод; 2 – анод; 3 – эмиссионный электрод; 4 – ускоряющий электрод; 5 – фокусирующий соленоид; 6 – магнитная система отклонения; 7 – электронный пучок; 8 – стеклянные подложки; 9 – испаряемый образец; 10 – графитовый держатель

Возможность испарения керамики при воздействии потоков электронов была продемонстрирована в работе [32]. Использовался электронный пучок с энергией электронов 6 – 10 КэВ, мощностью до 1000 Вт/см². Поток электронов направлялся на керамический образец из оксида алюминия марки ВК 94-1. При воздействии потока керамика испарялась и осаждалась на поверхность стекла

(рисунок 1.1). Процесс осуществлялся при низком вакууме $\sim 5 - 10$ Па. При таком давлении образующаяся плазма в газе снимала заряд с поверхности образца. Поэтому зарядки образца не наблюдалось.

Результаты измерений показали, что испарение прямо зависит от энергии электронов и от мощности потока.

В работе [33] описана возможность применения форвакуумного плазменного источника для стерилизации, напыления, фрезеровки. Пучок электронов, проходя через среду с низким вакуумом (1 – 100 Па), попадает на кварцевую мишень. Мишень распыляется, создает плазму с очень высоким уровнем ионизации, как показали прямые измерения зондом Ленгмюра [34]. Это позволяет избежать электризации диэлектрической мишени, получить большие потоки распыляемого вещества с поверхности.

В работе [35] описана схема напыления диэлектрических материалов на поверхность (подложку) обрабатываемого образца. Использовался электронный пучок с током до 250 мА и энергией электронов 1 – 20 кВ. Пучок низкоэнергетических электронов распылял диэлектрическую мишень. В камере создавалась плазма из распыленного материала, которая осаждалась на подложке (рисунок 1.2).

При относительно малом времени напыления (около 1 мин.), толщина покрытия достигала 1,5 мкм, что говорит о высокой скорости осаждения.

Показана возможность нанесения борсодержащих покрытий на металлические поверхности [36]. Борсодержащая поверхность обеспечивает упрочнение. Твердотельный бор испарялся потоками электронов, осаждался на поверхности титановой пластины. После одной минуты напыления на поверхности образовались частично изолированные микрокристаллы, с гладким сплошным поликристаллическим слоем. Амплитуда неровностей на поверхности площадью 1 см² составляла 0,8 мкм. В работе [37] показана возможность упрочнения чистого коммерческого титана.

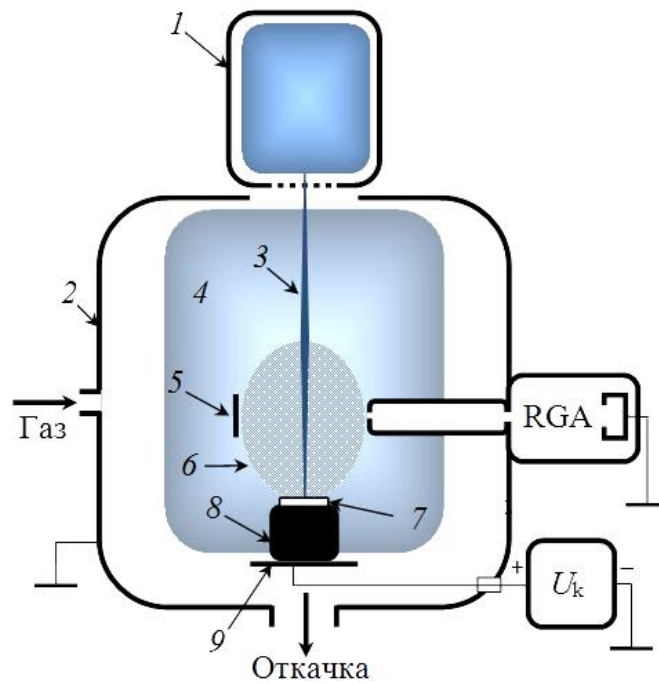


Рисунок 1.2 – Схема экспериментальной установки: 1 – плазменный источник электронов; 2 – вакуумная камера; 3 – пучок электронов; 4 – газовая плазма; 5 – подложка; 6 – плазма и пары материала мишени; 7 – мишень (твердотельный диэлектрик); 8 – тигель из тантала; 9 – коллектор электронного пучка; U_k – источник высокого напряжения

Воздействие мощных электронных пучков (более 100 кВт/см^2) на изделия может быть использовано для электронно-лучевой фрезеровки [38]. Для этого мощный пучок электронов фокусируется до пятна диаметром 1 мм, подается на обрабатываемую поверхность. Пример фрезеровки приведен на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Результат фрезеровки кварцевой пластины электронным лучом

Электронно-лучевые методы обеспечивают создание диэлектрических покрытий с лучшими свойствами, чем такие как плазменно-детонационный

способ [39], золь-гель-метод [40], метод химического осаждения из газовой фазы [41], метод ионного распыления диэлектрической мишени в ВЧ-магнетронном разряде [42], сверхзвуковое термическое напыление [43] и лазерная наплавка [44].

В работе [45] показано, что под действием электронного пучка и рентгеновского излучения стимулируются процессы диффузии и выделения водорода (дейтерия) из насыщенных водородом конденсированных веществ в атомном, молекулярном и ионизированном состояниях.

1.3 Использование электронных пучков для синтеза порошковых материалов

Радиационное воздействие может быть использовано для синтеза материалов, когда другими методами это сделать невозможно. Примером может быть синтез наноразмерного порошка диоксида титана (TiO_2 , $x\text{TiO}_2+y\text{SiO}_2$). Реализовать такой процесс можно путём создания ионизации плазмы в газе, содержащем необходимые компоненты: титан и кислород. В работах [46-47] подобным образом синтезированы композиты $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$, в работе [48] показана возможность синтеза диоксида титана. Для этого реактор заполняется нужными исходными компонентами в стехиометрическом составе. Например, для синтеза TiO_2 использовались смеси из газов тетрахлорида титана, водорода, кислорода. В газовую среду направлялся поток электронов от ускорителя ТЕУ-500 (энергия 500 кВ, ток 200 кА/см², импульс 60 нс). Газовая среда превращалась в плазму. В такой среде реакция между компонентами протекала экзотермически. Результатом реакции являлся порошок TiO_2 (рисунок 1.4). Были определены условия получения нанопорошка. Рентгеновский анализ показал существование в осажденном порошке чистого TiO_2 .

Наноразмерные порошки оксида титана можно получить при использовании в качестве исходной смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{SiCl}_4 + \text{TiCl}_4$ (в молярном соотношении 50:25:17:10). Метод обладает очень высокой производительностью – (1 – 1,1 кг/ч) и низкими энергозатратами (0,1 – 0,15 кВт·ч/кг).

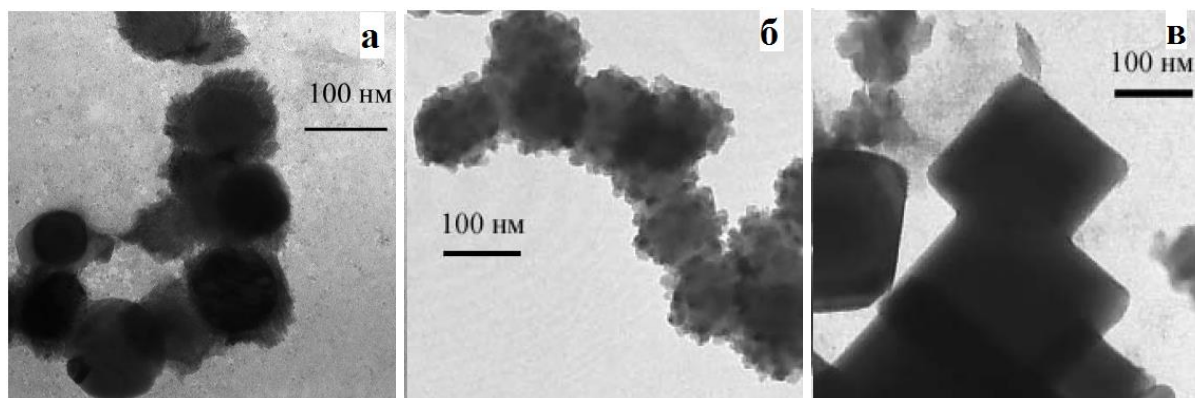


Рисунок 1.4 – Фотографии частиц синтезированного диоксида титана при разной концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси, ммоль: а – 5, б – 10, в – 15

В работе [49] показана возможность восстановления галогенидных соединений в плазме. Готовили смесь: 46 кПа SF_6 + 46 кПа N_2 + 8 кПа Ar. На смесь направляли импульсный пучок с энергией электронного пучка 90 Дж за импульс. В поле радиации происходило образование серы. Преобразование происходит вследствие того, что в плазме после разложения фтор вступает в экзотермическую реакцию с азотом (рисунок 1.5).

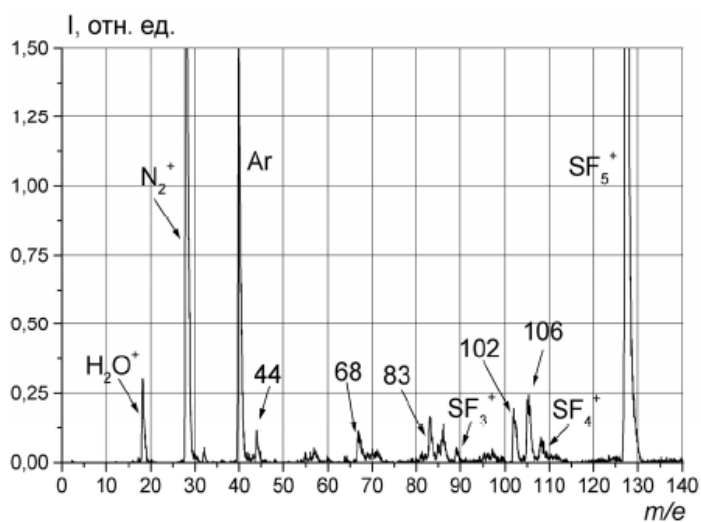


Рисунок 1.5 – Масс-спектрограмма смеси $\text{SF}_6+\text{N}_2+\text{Ar}$ после 200 импульсов электронного потока [50-51]

1.4 Электронно-лучевое спекание керамики

1.4.1 Спекание керамики с использованием электронов низких энергий

Керамические материалы находят широкое применение в различных устройствах электроники, фотоники. Их синтез, особенно из тугоплавких компонентов, сложен. Перспективным представляется использование при синтезе электронных потоков, позволяющих обеспечить быстрый управляемый нагрев шихты или изделий до высокой температуры для завершения формирования керамики.

Готовится заготовка нужной формы, с нужной консистенцией. В состав шихты обычно добавляются материалы, которые позволяют превратить процессы диффузии в твердом теле в жидкофазные. Добавляются также составы, необходимые для формирования заданной формы изделия (связующие материалы). После этого заготовки прессуются, помещаются в тигель, который нагревается электронным пучком.

Режимы отжига: скорости нагревания, охлаждения, температура могут задаваться с высокой точностью. Следовательно, радиационно-термический синтез позволяет реализовать хорошо управляемый процесс формирования керамики, в том числе удаление связующих материалов, удаление жидких фаз, получение однородной структуры, уплотнение до предельных величин, близких к монокристаллу. Преобразование порошкообразных компонентов в керамику называется спеканием.

Пример спекания керамики на основе карбида кремния (SiC), температура плавления которого равна 2730°C , описан в работе [52], где готовилась смесь из порошков карбида кремния, оксидов алюминия и иттрия 10 %. Смесь прессовалась механическим способом для получения нужной формы и до 60 % теоретической плотности. Оксиды алюминия и иттрия имеют температуру плавления 2050°C и 2450°C . В смеси они обеспечивают жидкофазную диффузию для образования кристаллической фазы SiC.

Подготовленный прессованный образец помещался на вращающуюся опору или в тигель на этой опоре. Нагревание осуществлялось мощным пучком низкоэнергетических электронов (энергия электрона 5 - 15 кэВ). Схема облучения приведена на рисунке 1.6. В первом случае пучком нагревался сам образец, во втором – тигель. В камере размещалась ниобиевая фольга для того, чтобы затем провести анализ распыляемого вещества из образца. Облучение производилось при давлении 3 Па в течение 40-45 минут.

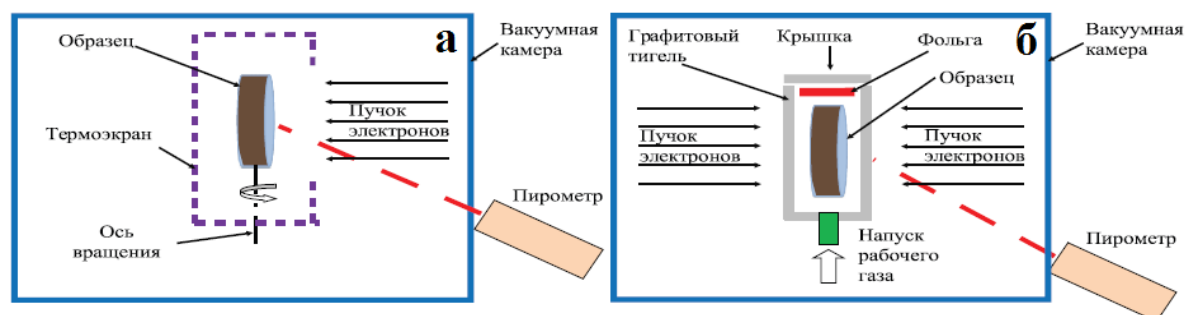


Рисунок 1.6 – Схема спекания: а – спекание одним пучком, б – спекание в графитовом тигле двумя пучками

Различие в способах облучения было в следующем. В первом случае пучок электронов поглощался непосредственно образцом, во втором тиглем. В первом случае энергия поглощалась тонким слоем образца глубиной менее 1 мкм. В образце слабая ионизация происходила только за счет рентгеновского излучения. Почти та же ситуация была и во втором случае, за исключением процессов в приповерхностном слое.

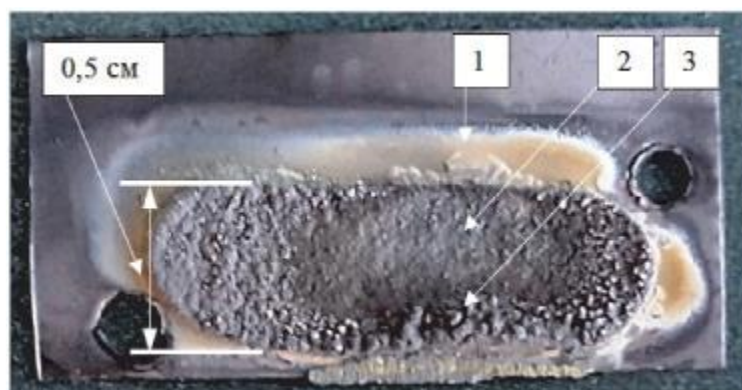


Рисунок 1.7 – Фотография ниобиевой фольги с конденсатом после ЭЛС SiC

Был проведен анализ конденсата на ниобиевой фольге. Оказалось, что в конденсате содержался оксид алюминия, но не было оксида иттрия (рисунок 1.7). Это позволило авторам сделать вывод о том, что температура образца при облучении была в пределах от 1700°C до 2400°C. В работе [53] была сделана попытка оценки температуры образца при отжиге по соотношению фаз керамики, пирометром и платиново-родиевой термопарой. При достижении максимальной температуры пирометр показывал - 1470°C, термопара - 1800°C. Сделан вывод о том, что оценка температуры образца при нагревании электронным пучком представляет собой сложную задачу.

1.4.2 Спекание керамики с использованием электронов высоких энергий

В работе [54] исследовалась зависимость эффективности спекания циркониевой керамики от способа отжига: термического и радиационно-термического. Процессы спекания циркониевой керамики проводятся при высоких температурах. Но для сохранения малого размера зерен необходимо производить спекание при возможно более низкой температуре и минимально уменьшить длительность процесса.

Исследования проводились на ускорителе ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН г. Новосибирск), энергия ускоренных пучков составляла 1,4 МэВ. Спекание производилось при температурах от 1200°C до 1400°C. Показано, что способ нагрева не влиял на фазовый состав. По результатам сравнительного анализа характеристик образцов керамики, полученных при термическом и радиационно-термическом отжиге установлено, что при радиационно-термическом отжиге максимальное значение относительной плотности керамики достигается при температуре 1200°C, а при термическом спекании такое же значение плотности достигается при более высоких температурах. Также в работе указано, что при радиационном воздействии размер зерен укрупняется. При радиационно-

термическом методе достигаются такие значения размера зерен и микротвердости при $T = 1400^{\circ}\text{C}$, которые в термическом методе достигаются только при $T = 1600^{\circ}\text{C}$. Результаты измерений показали существенное снижение температуры при радиационно-термическом спекании, по сравнению с традиционным методом.

В работе [55] описан синтез литий-цинковой ферритовой керамики радиационно-термическим методом. Производство ферритовых материалов проводится в несколько этапов: синтез, спекание. Но в основном эти процессы долговременные, сложные и не качественные. Одним из эффективных способов производства ферритов является радиационно-термический нагрев с помощью высокоэнергетических электронных пучков [56-59].

Радиационно-термический нагрев существенно увеличивает реакционную активность твердофазной системы, что даёт возможность существенно снизить температуру синтеза и спекания, повысить гомогенность конечного продукта. В работе промышленные порошки предварительно смешивались и механически активировались на планетарной мельнице АГО-2С в течение 60 мин при комнатной температуре. Затем образцы компактировались односторонним холодным прессованием. Давление прессования составляло 200 МПа.

Образцы были синтезированы двумя методами. Образцы из первой партии были получены путём термического синтеза с дальнейшим спеканием РТ нагревом. После синтеза образцы размалывались вручную в корундовой ступе, затем к ним добавлялся 12 % водный раствор поливинилового спирта и проводилось повторное компактирование в виде таблеток для дальнейшего радиационно-термического спекания.

Образцы из второй партии были получены путём одноэтапного радиационно-термического нагрева, без предварительного синтеза. Радиационно-термический нагрев образцов был выполнен на ускорителе ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск), обеспечивающем непрерывный пучок ускоренных электронов с энергией 1,4 МэВ [60-61]. Спекание образцов проводилось при температуре 1050°C в течение 140 мин в специальной теплоизолирующей ячейке с внутренними стенками и крышкой из шамота. Стальной корпус ячейки имел

полуую конструкцию для охлаждения проточной водой с целью исключения расплавления элементов ячейки при высоких температурах.

Установлено, что для образцов, полученных без предварительного синтеза, характерно образование более плотной и менее пористой керамики по сравнению с образцами, полученными двухэтапным способом.

1.5 Выводы по главе 1

Приведённый краткий обзор демонстрирует на примере синтеза тугоплавких оксидных материалов большие трудности из-за необходимости использования высоких температур, многоэтапных процедур при формировании нужных структур. 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. Нагревание электронным пучком производится в хорошо контролируемых и управляемых условиях.

В связи с чем представляется целесообразным установление возможности использования радиации для синтеза диэлектрических люминесцирующих тугоплавких материалов. Выбраны два типа материалов для синтеза: фторид магния и иттрий–алюминиевый гранат. Эти материалы перспективны для практического использования, значительно различаются температурами плавления. Сравнение процессов синтеза этих материалов позволит выявить роль радиации. Отметим, что в приведённом выше обзоре не приведена информация о синтезе сцинтилляционных материалов на основе активированного поливалентными ионами MgF_2 . Такой информации нет.

Особый интерес представляет установление возможности синтеза при высоких уровнях возбуждения, выявлению зависимости эффективности процессов синтеза от мощности возбуждения.

Для достижения поставленной цели необходим выбор источника жесткой радиации, мощности которого должно быть достаточно для разрушения связей между ионами компонентов шихты. При энергии решётки предполагаемых для синтеза кристаллов ~ 30 кДж/см³ 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 энергии ≥ 6 кДж/см². При таких энергиях электронов и потоков электронов возможно получение объёмных образцов, минимальной является остаточная наведенная активность. Но нужна и высокая плотность мощности потока, очевидно ≥ 6 кВт/см², для того, чтобы заметить влияние плотности возбуждения, когда становятся возможными реакции в твердой фазе возбужденных состояний, радикалов. Такие условия может обеспечить ускоритель ЭЛВ-6 ИЯФ СО РАН. Ускоритель генерирует поток электронов с энергией 1,4 МэВ с мощностью до 50 кВт/см².

2 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИНТЕЗА, МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мощные потоки высокоэнергетических электронов использовались для [62-64] нанесения металлических покрытий на крупноразмерные изделия. Поскольку для таких целей нужно было работать с выведенным в воздух пучком, то возникла проблема защиты поверхности металла от окисления. Для этого на поверхность металла поверх слоя порошка металлического покрытия наносился слой фтористого магния. Этот слой плавился под воздействием пучка и обеспечивал надежную защиту металла от окисления кислородом из воздуха. Мы решили использовать этот эффект для синтеза люминесцирующей керамики на основе MgF_2 , а затем и на основе YAG.

2.1 Обоснование выбора материалов для синтеза и исследования

Для установления возможности синтеза керамики в поле потока высокоэнергетических электронов нами были выбраны два материала, перспективные для использования в качестве люминофоров, сцинтилляторов: фторид магния (MgF_2) и иттрий алюминиевый гранат (YAG).

Фторид магния по своим свойствам близок к фториду лития. Кристаллы MgF_2 могут быть выращены высокой степени чистоты и совершенства. Кристаллы имеют ширину запрещённой зоны 12,3 эВ [65-66] обладают пропусканием в широкой УФ области спектра вплоть до 11,5 эВ, уступая по этой характеристике только кристаллу LiF. Поэтому кристаллы MgF_2 так же как кристаллы LiF являются редкими материалами при изготовлении оптики для работы в УФ области спектра. Кристаллы MgF_2 имеют тетрагональную решётку, являются менее хрупкими, чем LiF, поэтому они более перспективны для использования в качестве материалов для УФ оптики.

Фторид лития, активированный вольфрамом, ураном, титаном и т.п., является хорошим и перспективным сцинтилляционным материалом [67-71].

Сцинтилляционные кристаллы на основе LiF выращиваются в воздушной атмосфере. Воздушная атмосфера при выращивании необходима для участия в процессе синтеза кислорода, который способствует введению активатора и участвует в образовании центров свечения. Температура плавления LiF 848°C.

Фторид магния, предполагается, должен иметь лучшие характеристики по сравнению со фторидом лития, по крайней мере термические. Однако существует большая трудность в синтезе активированных кристаллов и керамики на основе MgF₂. Дело в том, что MgF₂ имеет температуру плавления 1260°C. Поэтому плавление MgF₂ возможно только в вакуумных печах. Однако введение активаторов, таких как вольфрам или уран, при этом становится невозможным. Вольфрам, уран образуют со фтором летучие соединения и не входят в кристалл или керамику. Для введения активаторов нужна воздушная (кислородная) среда. Поэтому нужно создать при синтезе такие условия, чтобы образующиеся с активатором фторидные соединения не успевали покинуть расплавляемую среду. Этого можно достигнуть путём синтеза в поле радиации, который может протекать быстро, формирование среды завершается в течение очень короткого времени. В связи со сказанным, в качестве материала для синтеза в поле радиации был выбран фторид магния с вольфрамом в качестве активатора.

Другим перспективным материалом для установления возможности синтеза в поле радиации является активированный церием иттрий алюминиевый гранат (YAG:Ce). Этот материал в виде порошка используется в качестве люминофора в светодиодах. Его предельные возможности по эффективности преобразования излучения чипа в люминесценцию еще далеко не достигнуты [72-73]. Синтез YAG:Ce люминофоров сложен, поскольку компоненты, из которых осуществляется синтез, имеют высокие температуры плавления: оксид иттрия плавится при температуре 2460°C, оксид алюминия при 2040°C, оксид церия при 2400°C. Такие же высокие температуры плавления имеют и другие оксиды, которые используются в качестве модификаторов и активаторов YAG:Ce для коррекции люминесцентных свойств. Синтез при столь высоких температурах сложен. Существует множество видов синтеза. Считаются перспективными по

крайней мере 10 методов. Оптимальным в настоящее время является твердофазный метод синтеза. В этом методе порошки оксидов смешиваются в стехиометрическом соотношении. Затем из этой смеси при температурах около 1200 – 1500°C спекается керамика. Керамика размельчается до нужной консистенции. Полученный порошок отжигается длительное время при температурах 1500 – 1750°C. Очевидно весь такой сложный технологический процесс контролировать трудно. Поэтому недостаточно хорошей получается воспроизводимость качества продукта. Существенно различаются результаты синтеза у разных производителей.

Возможен ли синтез керамики в поле радиации, при возбуждении на шихту только потока радиации? Какими процессами определяется результат синтеза? Можно ли управлять процессами синтеза в поле радиации? Ответов на эти вопросы нет. Но представляется целесообразным показать возможность синтеза YAG:Ce керамики, изучить свойства такой керамики. Поэтому YAG:Ce материал был выбран для исследований в настоящей работе.

2.2 Методика синтеза

Для получения керамики нами была разработана следующая методика. В качестве источника мощного потока радиации [74] был использован ускоритель ЭЛВ-6 ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск), общий вид которого представлен на рисунке 2.1. Ускоритель ЭЛВ-6 генерирует поток электронов с энергией 1,4 МэВ, мощностью до 100 кВт (ток пучка 100 мА). Ускоренный пучок электронов выводится из высокого вакуума в среду с атмосферным давлением через систему дифференциальной вакуумной откачки, состоящей из трех ступеней. В каждой ступени вакуум понижается примерно на два порядка. Диаметр отверстия нижней выпускной диафрагмы около 2 мм.

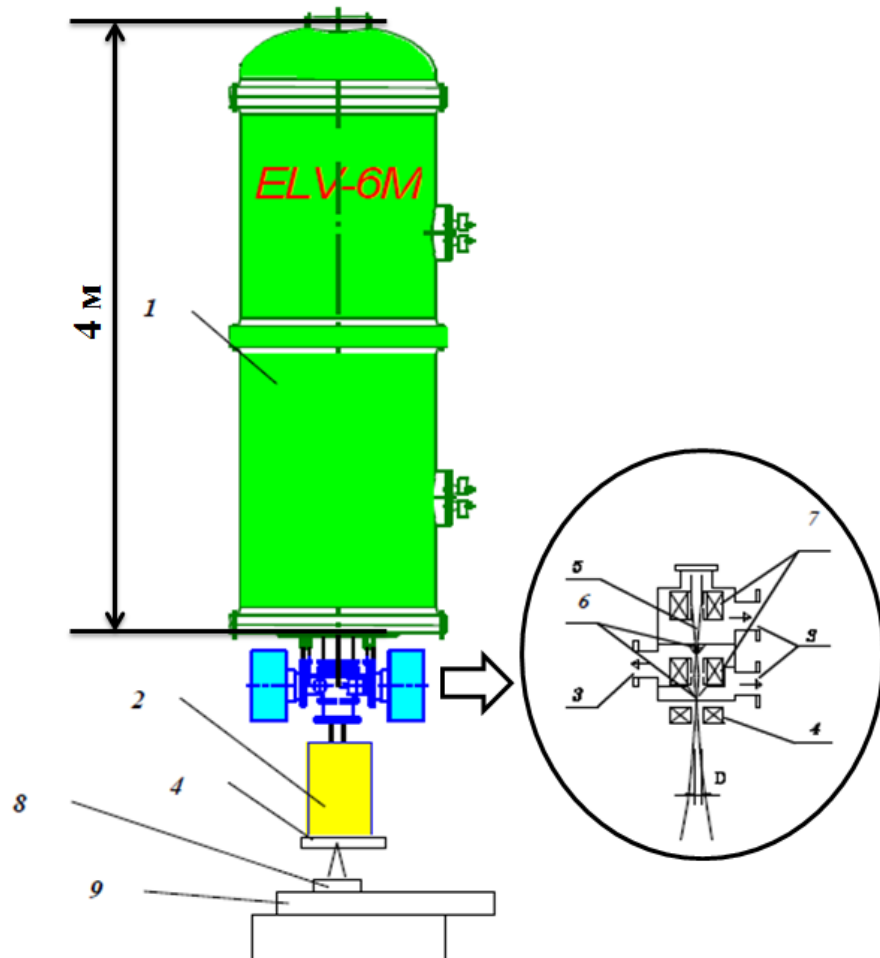


Рисунок 2.1 – Оборудование для генерации концентрированного электронного пучка: 1 – ускоритель электронов, 2 – выпускное устройство, 3 – 7 – элементы конструкции выпускного устройства, 8 – обрабатываемое изделие, 9 – перемещающийся стол-манипулятор. Отдельно показана схема выпускного устройства: 3 – линии вакуумной откачки, 4 – электромагнитное сканирующее устройство, 5 – огибающая линия пучка, 6 – диафрагмы, отделяющие камеры откачки с разными уровнями вакуума, 7 – магнитные линзы

Для экспериментов, где требуются максимально высокие плотности мощности, используется система сканирования с помощью электромагнитов в двух перпендикулярных направлениях. Пучок при сканировании отклоняется непосредственно в воздухе. Система сканирования также позволяет обеспечивать необходимую конфигурацию поля распределения потока электронов (рисунок 2.2) в соответствии с требованиями технологии.

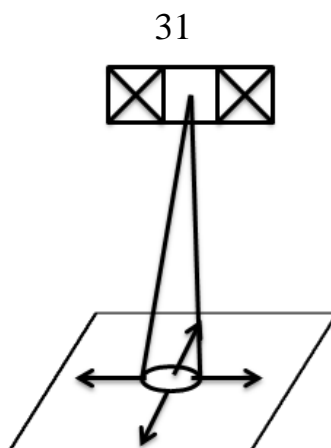


Рисунок 2.2 – Схема сканирования

Для синтеза были изготовлены специальные тигли, вид одного из них представлен на рисунке 2.3. Тигли имели размеры 50x32x120 мм. В верхней части тигля сделано углубление глубиной 5 мм с буртиком по краю или, дополнительно, с поперечником в середине. Тигли были изготовлены из меди из следующих соображений. Пучок электронов воздействовал на шихту короткое время, в каждой точке не более 1 с., общее время сканирования по всей площади тигля с шихтой составляло 36 с. Медный массивный тигель за это время обеспечивал хороший теплоотвод от шихты.

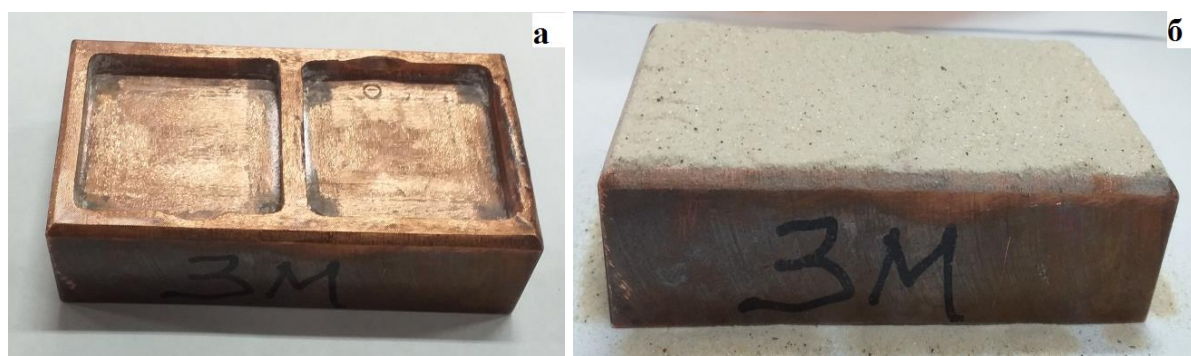


Рисунок 2.3 Фото тигля: а – без шихты и б – с шихтой

Для синтеза тигель размещался на металлической плите в месте вывода пучка, проводилась юстировка размещения тигля по трем координатам. Затем включался ускоритель, сканирование пучка по тиглю наблюдалось на мониторе. После завершения облучения, через 10 минут тигель с приготовленным образцом керамики заменялся на новый. Тигель с образцом затем охлаждался на холодной

металлической плите, образец вынимался из тигля. Режим облучения, мощность потока, подбирались экспериментально для решения нужных задач.

В тигель загружалась шихта с заданным составом. При подготовке шихта тщательно перемешивалась. Для того чтобы обеспечить равномерное смешивание порошков компонентов при приготовлении шихты, был изготовлен смеситель, объединяющий достоинства барабанного и лопастного (шнекового) типов смесителей (рисунок 2.4).

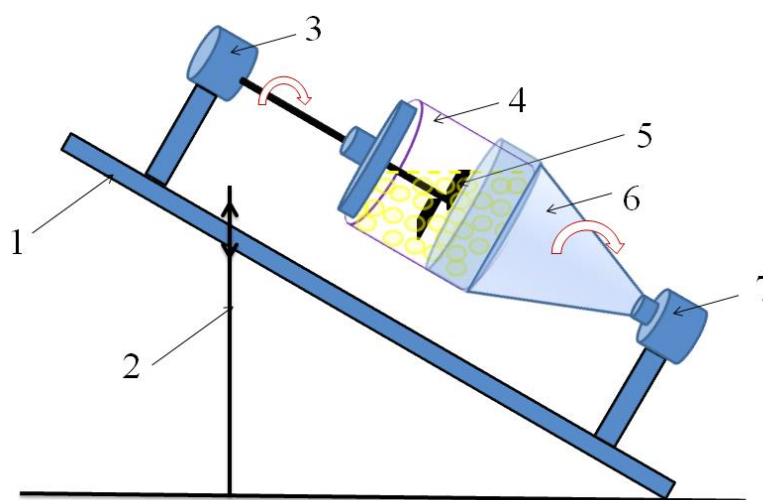


Рисунок 2.4 – Схема смесителя: 1 – рельс, 2 – держатель для регулировки угла наклона сосуда, 3 – двигатель для вращения лопасти, 4 – стеклянный сосуд, 5 – лопасть, 6 – держатель сосуда, 7 – двигатель для вращения сосуда

Двигатель 7 вращает сосуд медленно (34 об/мин) для того, чтобы порошок успевал осыпаться со стенок сосуда. Лопасть 5 с помощью двигателя 3 вращается с высокой скоростью и обеспечивает перемешивание внутри сосуда. Время перемешивания составляло 1 час 30 минут. Изготовленная шихта YAG:Ce имела насыпную плотность 1,15 г/см³.

Для синтеза шихта насыпалась в тигель ровным слоем и слегка прижималась металлической пластиной для выравнивания поверхности.

Описание конкретных процедур синтеза керамики приведено в главах 3 и 4 для MgF₂ и YAG:Ce, соответственно.

2.3 Выбор промышленных люминофоров для сопоставления

Для оценки качества синтезируемых материалов: их структуры, люминесцентных свойств, необходимо было иметь опорные образцы с известными свойствами. Сопоставление позволяет оценить количественные и качественные характеристики синтезированных нами и уже хорошо известных других материалов в одинаковых условиях измерений и возбуждения.

К сожалению, сопоставить люминесцентные свойства полученной нами активированной вольфрамом керамики на основе MgF_2 с существующими невозможно. Таких материалов нет. Поэтому было проведено сопоставление люминесцентных свойств синтезированной керамики с активированным вольфрамом кристаллом LiF .

Для сопоставления свойств $YAG:Ce$ люминофоров нами были выбраны две серии промышленных люминофоров, которые выпускаются НПО «Платан» РФ: SDL (СДЛ) 3500, SDL (СДЛ) 4000 и «Fultor Enterprises Co. Ltd» КНР: YAG 01, YAG 02. Обозначения люминофоров соответствуют принятым в организации-изготовителе. Выбранные люминофоры содержат церий в качестве активатора. Люминофоры SDL 3500 и YAG 01 содержат в качестве модификатора ионы гадолиния. Названные люминофоры исследовались в наших лабораториях и достаточно подробно описаны в работах [75-78].

Элементный состав использованных для сопоставления промышленных люминофоров приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Элементный состав промышленных люминофоров

Люминофоры	Y	Al	O	Gd	Ce
SDL 3500	13.8	26.0	57.3	2.5	0.4
SDL 4000	13.8	27.0	58.8	–	0.4
YAG-01	12.5	29.4	54.0	2.7	1.4
YAG-02	12.9	28.0	58.2	–	0.9

Сопоставление спектральных, кинетических характеристик синтезированных нами люминофоров, эффективностей преобразования энергии возбуждения в люминесценцию приведено в соответствующих главах настоящей работы.

2.4 Методы исследования структуры образцов

Морфология люминофоров и активированного поливалентными ионами фторида магния изучалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta3D 200i (FEI Company, США). СЭМ предназначен для анализа структуры и текстуры материалов. В системе используется поток электронов с ускоряющим напряжением от 200 V до 30 kV. Пространственное разрешение в режиме высокого вакуума может достигать 2,5 нм. Скорость сканирования 100 нс – 10 мс (1024*860). Диаметр пучка 0,4 нм.

Микроскоп Quanta 3D 200i снабжен встроенной системой энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа (EDAX). Диапазон определяемых элементов – $V \div U$. Разрешение по энергии – 132 эВ (Mn K_{α}). Порошок люминофора размещался на держателе в рабочей области вакуумной камеры электронного микроскопа. Фокусированный поток электронов инициировал фотоэмиссию электронов всех элементов, имеющих в люминофоре. Измерялся спектр фотоэмиссии, положение пиков в спектре является характеристикой вида элемента, интенсивность пика пропорциональна атомной концентрации элементов в образце.

Измерение элементного состава описанным методом имеет ряд недостатков. Метод позволяет хорошо определять состав основных элементов, но имеет низкую точность измерения состава элементов, вводимых для модификации, активации. Дело в том, что фотоэмиссия электронов элементов состава происходит только с малых глубин кристаллов. Поэтому определяется состав только с близкого к поверхности объёма. Еще сложнее ситуация с определением состава в порошках люминофора.

Измерения структуры люминофоров и активированного поливалентными ионами фторида магния проводились в лаборатории КазНУ им. аль-Фараби, на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7, Буревестник.

Независимое управление 2θ и θ поворотами позволяет использовать прибор в исследованиях кристаллов. Диапазоны углов сканирования 2θ от -100 до 165 град., θ – от -180 до 180 град. По системе регистрации: скорость счета до $500\,000$ имп/с. Режимы сканирования: пошаговый, непрерывный. Скорость сканирования от $0,1$ до 50 град/мин. Высоковольтный источник обеспечивает стабилизированное питание: напряжение $0 - 60$ кВ, ток $0 - 80$ мА, мощность 3 кВт.

2.5 Исследование спектральных и кинетических характеристик

Спектры люминесценции и возбуждения измерялись с использованием различного оборудования. Большая часть спектральных исследований была выполнена с помощью спектрофотометра Cary Eclipse фирмы «Agilent» в лаборатории ННЛОТ при КазНУ им. аль-Фараби. Cary Eclipse – эффективный точный универсальный прибор для измерения спектров люминесценции и возбуждения. В качестве источника возбуждения в приборе используется ксеноновая лампа. Часть исследований была выполнена с использованием спектрофотометра Ekspla NT 342/3UV. В этом спектрофотометре в качестве источников возбуждения использовались перестраиваемые лазеры. Перестраиваемые лазеры возбуждались Nd:YAG Q-лазером со второй и третьей гармониками.

Поскольку для исследований было необходимо проведение множества спектральных измерений, оперативные измерения проводились с использованием спектрометров типа AvaSpec-2048L. В этом случае для возбуждения люминесценции применялись чипы с длинами волн излучения 265 , 365 , 460 нм и азотный лазер NL-100 с излучением на 337 нм. С использованием спектрометров типа Авантес измерялись также спектры люминесценции при возбуждении

потоками электронов с энергией 250 КэВ. Ускоритель электронов обеспечивал генерацию импульсов потока электронов длительностью 5 нс, при плотности потока до 100 А/см².

Для измерений кинетических характеристик затухания фотолюминесценции образцов керамики был использован стенд с двумя скрещенными монохроматорами МДР-204. Источником возбуждения служил светодиод (чип) с $\lambda_{\text{возб}} = 452$ нм и азотный лазер NL 100 с $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм. Длительность импульса излучения чипа при импульсном питании составляла 70 нс, азотного лазера 5 нс. Через монохроматор МДР-204 с ФЭУ-м «Hamamatsu h10720-20» осциллографом Tektronix DPO-3033 осуществлялась регистрация люминесценции. Таким же образом измерялась кинетика затухания катодолюминесценции после возбуждения импульсом потока электронов, регистрация катодолюминесценции осуществлялась ФЭУ-86.

Кинетика затухания люминесценции исследуемых образцов описывалась функцией:

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + \dots + A_i \exp(-t/\tau_i) \quad (2.1)$$

где A_1, A_2, A_i - обозначают начальные интенсивности компонентов;

τ_1, τ_2, τ_i - характеристические времена затухания люминесценции.

2.6 Исследование эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию

При выполнении работы появилась потребность в быстрой оценке эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию синтезируемых образцов керамики и люминофоров. Для этих целей была разработана методика оценки с использованием яркометра. Суть методики заключается в следующем.

Яркость светящегося тела $L(\omega)$ прямо связана со светимостью M и потоком света в полусфере Φ_v соотношениями:

$$M = \int_0^{2\pi} L(\omega) d\omega \quad (2.2)$$

$$\Phi_v = MS \quad (2.3)$$

где S – площадь светящейся поверхности.

Световой поток в свою очередь связан с потоком излучения соотношениями:

$$\Phi_e = \int_0^{\infty} \varphi_{\lambda} d\lambda = \varphi_{\lambda m} \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) d\lambda \quad (2.4)$$

$$\Phi_v = \int_0^{\infty} \varphi_{\lambda} \nu_{\lambda} d\lambda = 683 \varphi_{\lambda m} \int_0^{\infty} \nu(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

Из соотношений 2.2 – 2.5 видно, что поток излучения связан прямо с яркостью. Однако решение этой системы уравнения невозможно без некоторых допущений.

Примем, что поверхность люминофора при возбуждении является равнойркой. Это допущение для такой среды как порошок люминофора и при условии размещения источника возбуждения на достаточно большом расстоянии от люминофора $l \gg d$, где d – диаметр площади поверхности люминофора вполне выполнимо. Диаметр площади поверхности люминофора, яркость которой измеряется, задается телескопической системой яркометра. Поэтому можно записать:

$$M = 2\pi L \quad (2.6)$$

В том случае, если исследуются однотипные люминофоры, например, на основе YAG:Ce, то можно считать, что спектры их излучения $\varphi(\lambda)$ подобны. Из выражений 2.4 и 2.5 следует связь между Φ_e и Φ_v :

$$\Phi_e = \Phi_v \frac{1}{683} \frac{\int_0^\infty \varphi(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty v(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda} \quad (2.7)$$

Отношение потоков излучения Φ_{e1} и Φ_{e2} двух источников с подобными спектрами излучения: $\varphi_1(\lambda) = \varphi_2(\lambda)$, ламбертовским распределением яркости и равными площадями светящейся поверхности, равно:

$$\frac{\Phi_{e1}}{\Phi_{e2}} = \frac{\Phi_{v1} \int_0^\infty \varphi_1(\lambda) d\lambda \int_0^\infty \varphi_1(\lambda) v(\lambda) d\lambda}{\Phi_{v2} \int_0^\infty \varphi_2(\lambda) d\lambda \int_0^\infty \varphi_2(\lambda) v(\lambda) d\lambda} = \frac{\Phi_{v1}}{\Phi_{v2}} = \frac{L_1}{L_2} \quad (2.8)$$

Таким образом, для конкретной системы люминофоров, имеющих одинаковый спектр излучения $\varphi_1(\lambda) = \varphi_2(\lambda)$ поток излучения прямо пропорционален яркости люминесценции.

Этот прием очень удобно использовать для сравнительной оценки эффективности преобразования возбуждающего излучения в люминесценцию при серийных испытаниях вместо измерений с использованием интегрирующих сфер. Для измерения яркости существуют разнообразные приборы, обеспечивающие возможность получения прямых численных значений яркости за $t \sim 1$ с.

В качестве опорных образцов, относительно которых измерялась яркость и, соответственно, эффективность люминофора, использовались люминофоры SDL 3500, SDL 4000, YAG 01 и YAG 02. Измерения выполнялись с помощью яркометра CS-200 (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Яркометр CS-200 chroma meter

Диаметр площади поверхности люминофора, яркость которой измеряется, задается телескопической системой яркометра. В работе этот диаметр устанавливался всегда одинаковым и был равен 0,7 от внутреннего диаметра шайбы с порошком, люминофором. Шайбы были жестко закреплены на подложке.

Схема измерений приведена на рисунке 2.6.

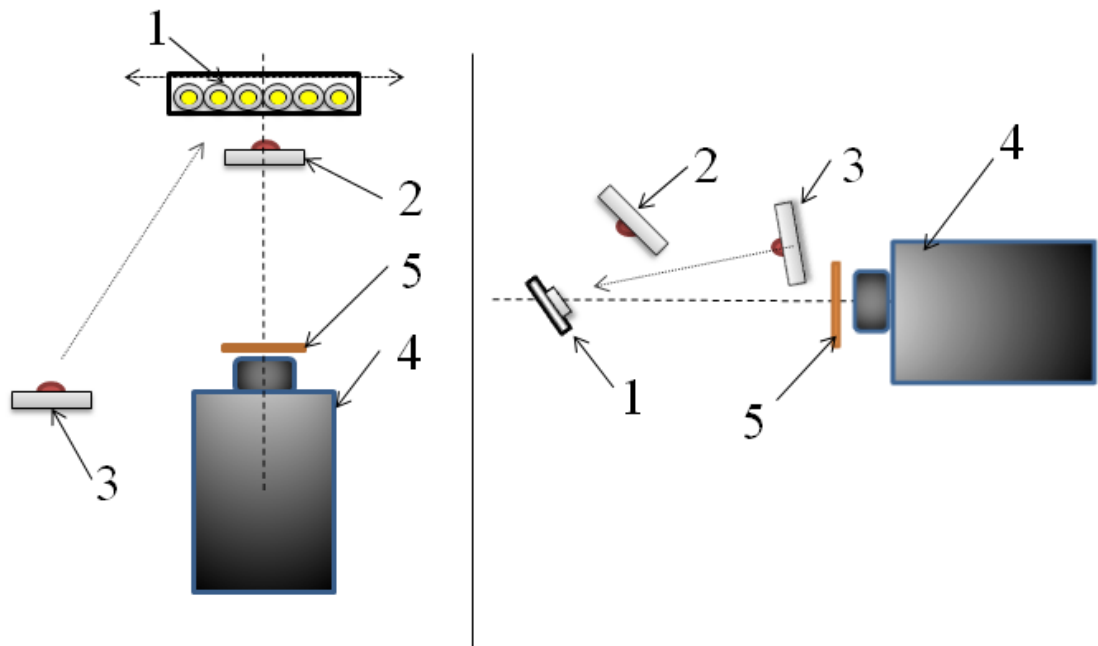


Рисунок 2.6 – Схема измерения яркости. 1 – подложка с шайбами, 2 – чип, излучающий на 365 нм, 3 – чип, излучающий на 450 нм, 4 – яркометр, 5 – светофильтр ЖС-17

Светофильтр использовался для того, чтобы в яркометр не попадало излучение чипа. Отметим, что измерения яркости современными яркометрами выполняются с погрешностью не более $\pm 2\%$. Измерения эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценции выполняются с погрешностью не менее 10%. Поэтому сравнительная оценка эффективности преобразования излучения люминофором посредством измерений яркости является более точной, быстрой и удобной, чем обычно используемые методы с интегрирующим шаром.

3 КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ MgF_2 [79-81]

Кристаллы MgF_2 могут быть выращены с высокой степенью чистоты и совершенства. Кристаллы имеют ширину запрещённой зоны 12,3 эВ [65, 66] обладают пропусканием в широкой УФ области спектра вплоть до 11,5 эВ, уступая по этой характеристике только кристаллу LiF. Кристаллы MgF_2 имеют тетрагональную решётку (являются менее хрупкими), чем LiF, имеют лучшие термические характеристики (термическая стойкость центров окраски, свечения) поэтому они более перспективны для практического использования.

Положение и форма края границы пропускания кристаллов MgF_2 и LiF в сильной степени зависят от их дефектности. Особенно чувствительно положение границы пропускания к наличию в кристалле кислорода. Поэтому синтез прозрачных в УФ области спектра кристаллов MgF_2 и LiF проводится только в условиях высокого вакуума, из солей высокой чистоты, при отсутствии в шихте кислородосодержащих добавок.

В кристаллы LiF могут быть введены активаторы, модификаторы в больших количествах. Однако, введение их возможно только при выращивании кристаллов на воздухе, добавлении в шихту добавок в виде окислов металла-активатора, лучше при наличии в шихте гидроокиси лития. Например, в кристалл LiF таким образом вводятся поливалентные ионы металлов: Mg, Ti, Fe, W, U. Активированные ионами поливалентных металлов кристаллы LiF имеют границу прозрачности в области 340 или 440 нм. Такие кристаллы обеспечивают высокую эффективность преобразования энергии жесткой радиации в излучение в видимом диапазоне и используются в дозиметрии, в качестве сцинтилляторов [126]. Можно ожидать, что активированные поливалентными ионами металлов кислородсодержащие кристаллы MgF_2 или керамика, на основе активированного MgF_2 , могут обладать свойствами нужными для дозиметрии, создания активных лазерных сред [82].

Однако синтез MgF_2 керамики в атмосфере воздуха затруднен тем, что температура плавления MgF_2 равна 1263°C. Поэтому сложно выполнить синтез с

использованием печей без вакуума. Более того, синтез в вакууме кристаллов, керамики на основе MgF_2 с наиболее эффективными активаторами W, U невозможен. W, U в среде фторидов образуют при синтезе летучие соединения и не входят в матрицу. Но эти ионы входят хорошо в присутствии кислорода или вместе с кислородсодержащими соактиваторами. Нужен новый подход к синтезу этого материала в воздушной среде. Нами предложено выполнить синтез в поле мощного потока электронов. Это может позволить осуществить синтез в воздухе. В настоящей работе выполнен цикл исследований, направленный на установление возможности синтеза керамики на основе активированного ионами вольфрама MgF_2 в поле мощного потока электронов.

3.1 Синтез образцов MgF_2 керамики

Синтез керамики на основе активированного ионами вольфрама MgF_2 осуществлялся следующим образом. Для синтеза MgF_2 керамики готовилась шихта из порошка фторида магния марки ЧДА. В шихту из порошка MgF_2 добавлялся для активации оксид вольфрама (WO_3). Известно, что введение поливалентных ионов примеси делает фторид лития хорошим сцинтилляционным материалом. Но поливалентные ионы плохо входят в решётку фторидов лития. Однако очень хорошо они входят совместно с гидроокисью лития. Поэтому для экспериментов по синтезу керамики на основе MgF_2 готовилась смесь (шихта) с разным соотношением WO_3 и LiOH. Концентрации WO_3 и LiOH по шихте варьировались в пределах от 0,05 до 0,3 % и от 0,05 до 3 %, соответственно. Такой большой диапазон концентраций использовался потому, что не было известно о вероятности их вхождения и получения керамики в условиях синтеза в поле радиации. Шихта тщательно перемешивалась.

Для синтеза подготовленная шихта помещалась в конические лунки диаметром 1 см на изготовленном из меди массивном тигле. На рисунке 3.1 приведено фото тигля с коническими лунками. Использование такого тигля позволяло выполнить одновременно синтез 18 образцов разного состава. Это

было необходимо для оценки возможности получения люминесцирующей керамики на основе фторида магния. В таблице 3.1 показаны обозначения и составы образцов синтезированной керамики и схема расположения их в тигле.

Таблица 3.1 – Составы и обозначения синтезированной MgF_2 керамики

составы	Обозначения	
$MgF_2 + 0,05\% WO_3$	11, 21, 31	
$MgF_2 + 0,1\% WO_3$	12, 22, 32	
$MgF_2 + 0,3\% WO_3$	13, 23, 33	
$MgF_2 + 0,05\% WO_3 + 3\% LiOH$	41, 51, 61	
$MgF_2 + 0,3\% WO_3 + 3\% LiOH$	42, 52, 62	



Рисунок 3.1 – Медный тигель

На тигель с шихтой направлялся поток электронов, выведенный из вакуума в среду с атмосферным давлением через систему дифференциальной вакуумной откачки. Средняя глубина проникновения электронов с энергией 1,4 МэВ в MgF_2 составляет 0,2 см. Плотность кристаллов MgF_2 равна $3,2 \text{ г/см}^3$. Насыпная плотность без предварительного прессования составляла $1,8 \sim 1,9 \text{ г/см}^3$.

Режимы облучения подбирались экспериментально из следующих соображений. Толщина слоя порошка в тигле должна быть такой, чтобы электроны полностью поглощались в порошке. Ток в пучке должен быть минимальным для получения керамики с преимущественной MgF_2 структурой.

Была проведена серия экспериментов по изучению зависимости формирования керамики от плотности мощности потока в диапазоне от 13 до 25 кВт/см². Все основные эксперименты по синтезу были проведены при плотности потока 18 - 19 кВт/см². Мощности потока было достаточно для того, чтобы за 1 с. сформировать керамику в тигле. Таким образом, скорость синтеза составляла 0,5 г/с. Образец охлаждался, образуя керамику.

Фотографии полученных образцов приведены на рисунке 3.2.

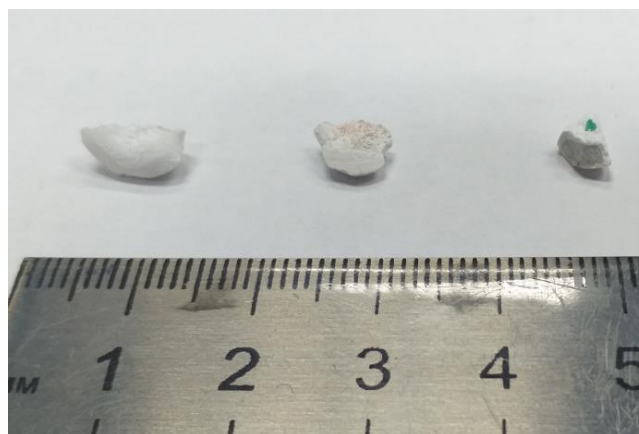


Рисунок 3.2 – Фотографии первых полученных образцов MgF₂. Слева направо MgF₂ + 0,05 W, MgF₂ + 0,3 W, MgF₂ + 0,3 W + 3 LiOH

Образцы представляли собой шары диаметром 3 – 5 мм обычно перламутрового цвета. Как показали исследования впервые полученной керамики MgF₂ активаторы – ионы W – вошли в решетку. Образцы интенсивно люминесцировали при возбуждении потоком высокоэнергетических электронов. После первой удачной попытки синтезировать люминесцирующую керамику на основе MgF₂ был выполнен синтез крупных образцов для проведения исследований структуры и люминесценции. Синтез керамики в дальнейшем проводился в соответствии с процедурой, описанной в главе 2.

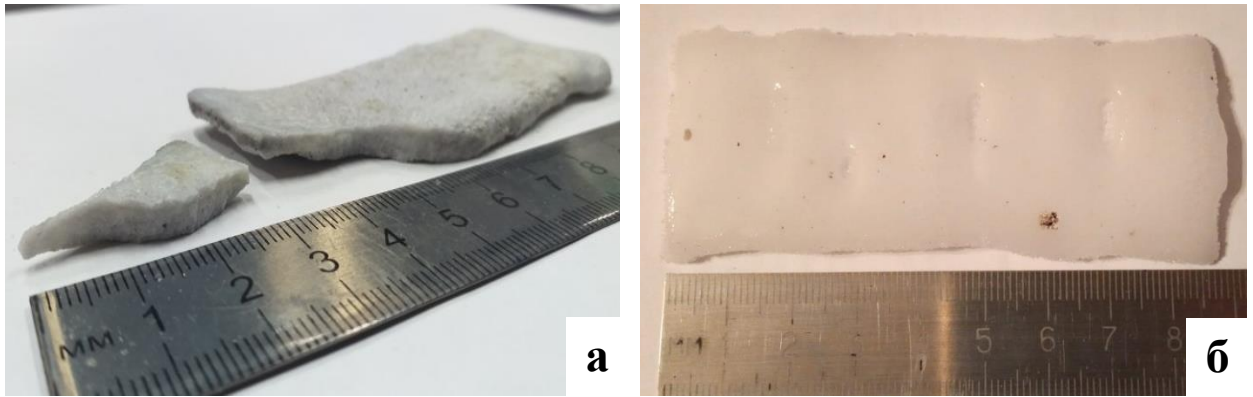
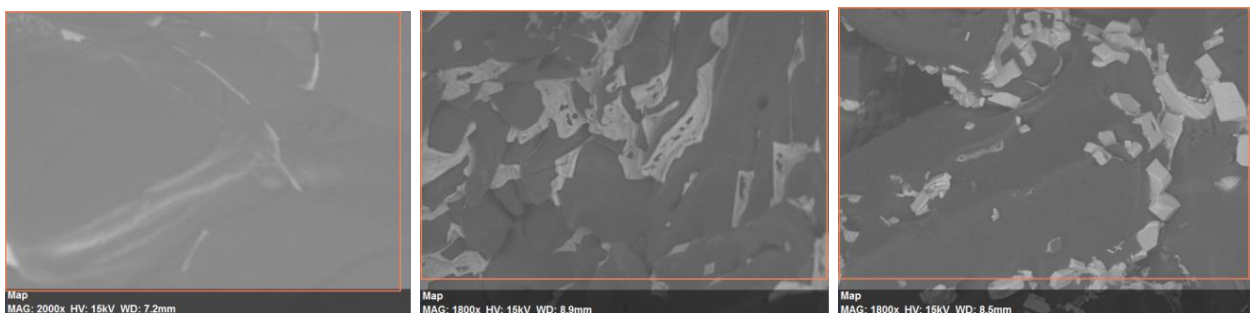


Рисунок 3.3 – Фотографии образцов синтезированной керамики MgF_2 в 2019 (а) и 2020 (б) г

Максимальные размеры образцов керамики, синтезированной в поле потока электронов, составили $8 \times 3 \times 0,5$ см³ (рисунок 3.3). На этом же рисунке приведена фотография скола образца. Образец имел серый цвет с перламутровым оттенком.

3.2 Структура синтезированной MgF_2 керамики

С использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой энергодисперсионного анализа (ЭДА) Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ изучались состояние поверхности и элементный состав полученных образцов. Прибор позволял наблюдать объёмные образцы с теневым и объёмным контрастом с разрешением до 30 нм.



$MgF_2 + 0,1 WO_3$

$MgF_2 + 0,3 WO_3$

$MgF_2 + 0,05 WO_3$

Рисунок 3.4 – РЭМ изображения поверхности образцов керамики MgF_2 с разным составом активатора

Примеры РЭМ снимков с увеличением 2000х приведены на рисунке 3.4. Поверхность образца имеет сложную форму, характерную для застывшего расплава. Нет очевидной связи изменения морфологии с разницей в степени легирования. Различие морфологии поверхности синтезированных образцов может быть объяснено изменением структурного и фазового состава от образца к образцу. Синтез керамики (нагрев, охлаждение) происходит в плохо контролируемых условиях. Очевидно различие в режимах синтеза в разных лунках тигля. На некоторых образцах ($\text{MgF}_2 + 0,05 \text{WO}_3$) видны сформированные с хорошей огранкой микрокристаллы с размерами около 500 нм. На других ($\text{MgF}_2 + 0,3 \text{WO}_3$) – расплавы другой фазы размерами от 500 нм до 3 мкм.

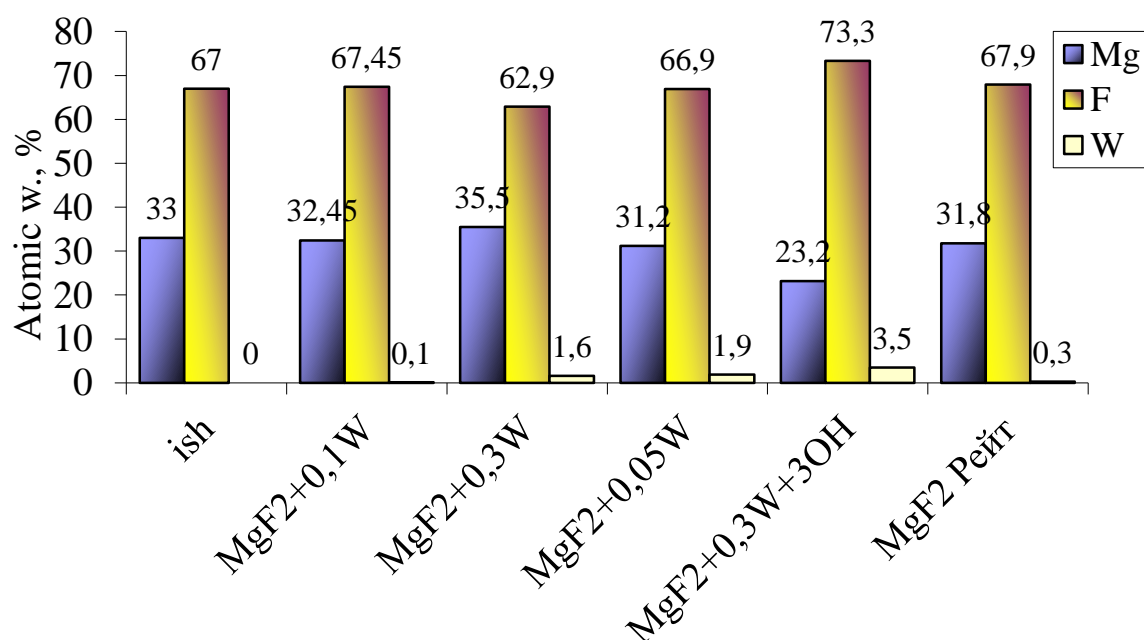


Рисунок 3.5 – Диаграмма элементного состава образцов MgF_2

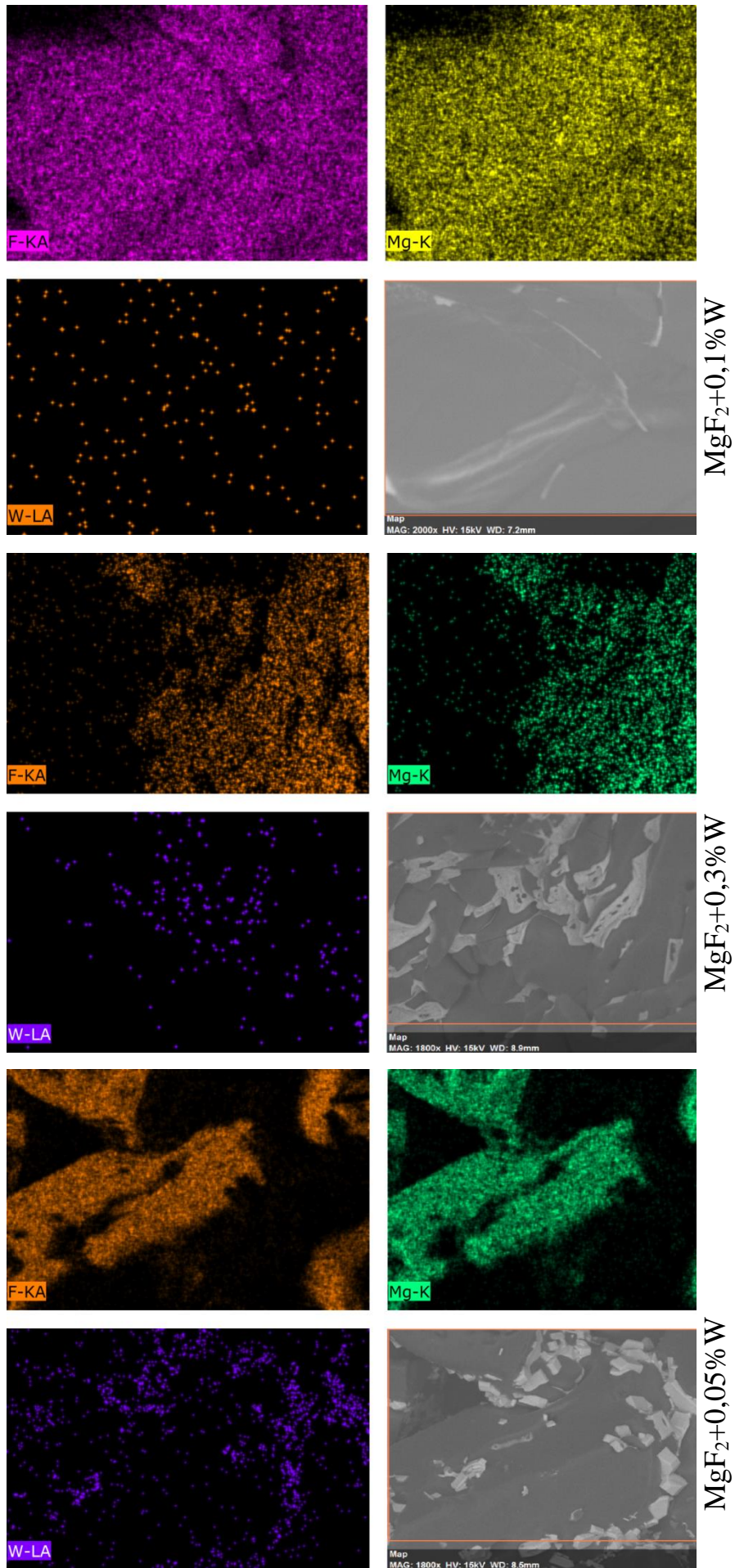


Рисунок 3.6 – Результаты картирования распределения элементного состава

На рисунке 3.5 представлена диаграмма элементного состава исследованных образцов. Здесь же представлены результаты измерений элементного состава исходного порошка MgF_2 (ish) и раздробленного чистого кристалла (MgF_2 Рейт). Во всех образцах, синтезированных из шихты с оксидом вольфрама, обнаруживается наличие вольфрама, но концентрация вольфрама в образцах отличается от его концентрации в шихте. Как следует из представленных результатов, элементный состав близок к стехиометрическому. Обращает на себя внимание следующий факт: введение в качестве соактиватора OH способствует вхождению вольфрама.

На рисунке 3.6 представлены результаты картирования образцов $MgF_2 + 0,1 WO_3$, $MgF_2 + 0,3 WO_3$, $MgF_2 + 0,05 WO_3$. Вводимые примеси: вольфрам, кислород распределены по поверхности неоднородно. Сопоставление распределения основных элементов, синтезированных образцов показало следующее. Соотношение количества ионов кислорода и вольфрама значительно изменяются при сканировании по поверхности: на 32 и 81 %, соответственно. В то же время соотношение количеств ионов магния и фтора изменяется не более, чем на 7 %. Следовательно, в процессе синтеза происходит диссоциация оксида металла и вхождение ионов вольфрама и кислорода в матрицу независимо друг от друга.

Структура синтезированной керамики MgF_2 изучалась с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600, сопоставлялась с эталонами ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB)-00-006-0290 и ICDD (PDF-2 Release 2016 RDB)-00-054-1272.

Результаты измерений XRD MgF_2 представлены на рисунке 3.7.

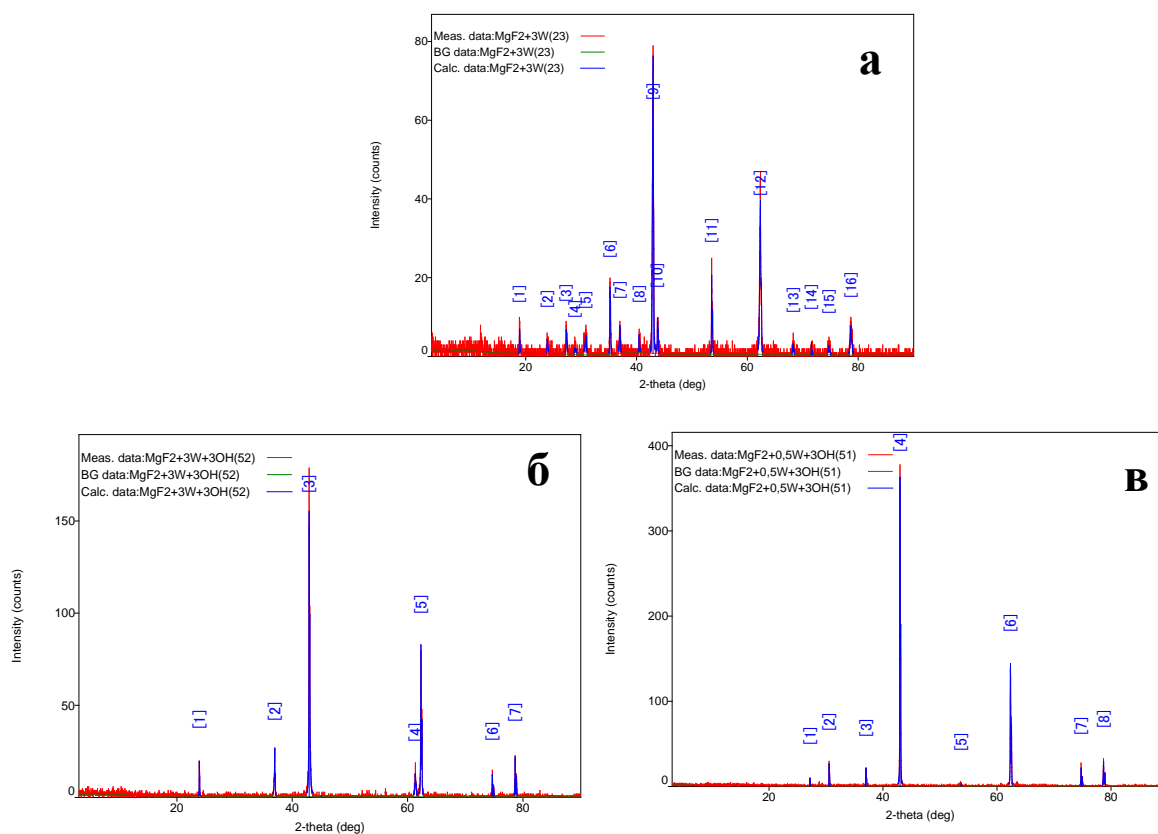


Рисунок 3.7 – XRD спектры керамических образцов разных составов:

а - MgF_2 0,3 моль % W, б - MgF_2 0,05 моль % W + 3 моль % OH,

в - MgF_2 0,3 моль % W + 3 моль % OH

Представленные на рисунке 3.7 дифрактограммы полностью соответствуют известным для MgF_2 кристаллов с соактиватором OH и без него по положению и соотношению пиков. Все образцы имеют пространственную группу симметрии $P42/mnm$. Параметры решётки образцов MgF_2 0,05 моль % WO_3 и MgF_2 0,3 моль % WO_3 + 3,0 моль % OH приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры решётки (Å) образцов MgF_2 0,05 моль% WO_3 и MgF_2 0,3 моль % WO_3 + 3,0 моль % OH

Образцы	а	б	с
MgF_2 0,05 моль % WO_3	4.636483	4.636483	3.000029
MgF_2 0,3 моль % WO_3 + 3,0 моль % OH	4.631769	4.631769	3.066424

Размеры кристаллитов в разных образцах составляют от 208 до 1240 Å.

Таким образом, воздействие мощных потоков радиации на шихту, состоящую из фторида магния и оксида активатора может привести к формированию керамики с характерными для MgF_2 кристаллографическими свойствами [122].

Синтез осуществлялся за время 1 с. Затем образец быстро охлаждался. При этом структура керамики получалась неравновесной. Поэтому нами было выполнено исследование влияния последующего отжига на свойства керамики.

Нами были проведены исследования влияния высокотемпературного отжига полученной керамики. После синтеза и исследований образцы отжигались в печи фирмы NABERTHERM на воздухе в течение 7 часов при температуре $1000^\circ C$.

Снимки образцов, синтезированных из шихты ($MgF_2 + 0,3\% WO_3 + 3\% LiOH$), до и после отжига приведены на рисунке 3.8.

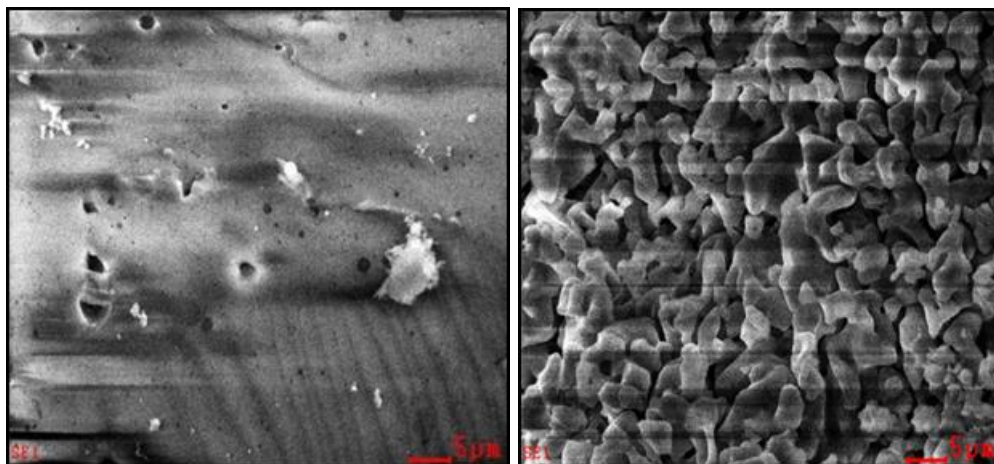


Рисунок 3.8 – СЭМ снимки образцов керамики, синтезированной из шихты ($MgF_2 + 0,3\% WO_3 + 0,3\% LiOH$), до (слева) и после термической обработки при $1000^\circ C$ (справа)

Поверхность синтезированного образца имеет вид застывшего расплава с вкраплениями частиц не расплавившейся шихты. Отжиг образцов изменяет цвет с серого до ярко белого. Из СЭМ снимков видно, что после отжига поверхность образцов имеет вид слипшихся частиц продолговатой овальной формы длиной 5 – 7 мкм и диаметром 2 – 3 мкм.

В составе синтезированных образцов доминируют Mg, F и W в весовых %: 44,23, 54,64 и 1,13, соответственно. В составе отожженных синтезированных образцов доминируют O, Mg и W в весовых %: 33,41, 64,78 и 1,81, соответственно. Следовательно, при отжиге существенно изменяется состав. Вблизи поверхности происходит окисление образца, доминирующей оказывается фаза оксида магния. Существенные изменения в составе объясняются тем, что использованный эмиссионный метод элементного анализа при возбуждении электронами с энергией 15 кэВ в СЭМ позволяет определять состав только в приповерхностной области глубиной около 10 нм. Элементный состав образца после очистки от оксидной пленки точно повторяет состав образца до отжига.

3.3 Спектрально-кинетические свойства люминесценции MgF_2 керамики

Спектры люминесценции и возбуждения измерялись спектрометром Cary Eclipse. Источником возбуждения в спектрометре является ксеноновая лампа. Люминесценция всех образцов керамики измерялась в диапазоне спектра возбуждения от 200 до 300 нм, при размерах щели Excitation 5 nm, Emission 2,5 nm.

Керамика, синтезированная из специально очищенного сырья фторида магния при оптическом возбуждении в области 200–300 нм, не люминесцирует при 300 К. В образцах, синтезированных из шихты MgF_2 с добавками активатора WO_3 ФЛ наблюдается. Спектры ФЛ в образцах синтезированной керамики имеют полосу в области 480 нм. Положение максимума полосы ФЛ и значения ее полуширины зависит от присутствия соактиватора LiOH в шихте (рисунок 3.9).

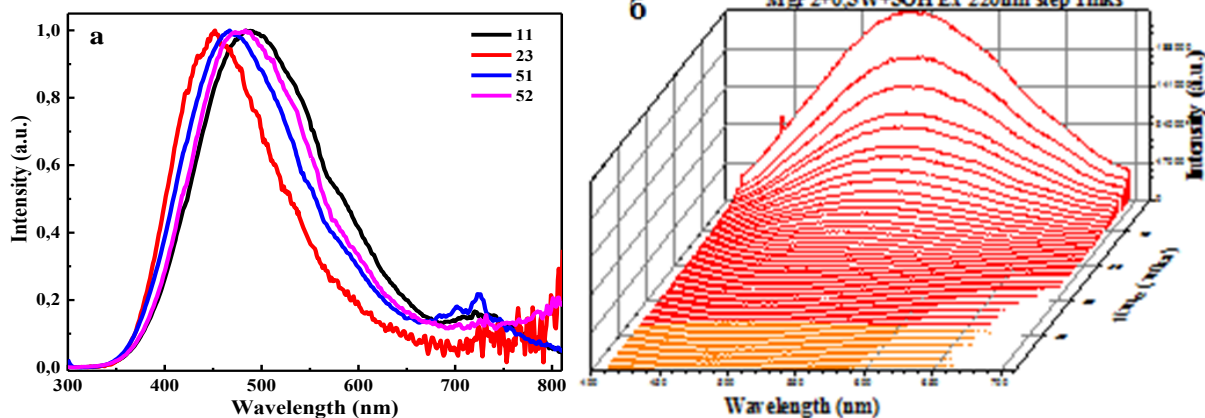


Рисунок 3.9 – Спектры ФЛ в образцах синтезированной керамики MgF_2 при возбуждении в области 250 нм (а), изменение спектра ИФЛ со временем с шагом 1 мкс при возбуждении на 220 нм (б)

На рисунке 3.9б приведены результаты исследований измерения спектров люминесценции со временем (с шагом 1 мкс) после возбуждения излучением импульсного лазера с $\lambda = 220$ нм и длительностью импульса – 2 нс. Измерения были выполнены с помощью спектрометра Ekspla NT 342/3UV с перестраиваемыми лазерами с накачкой от Nd:YAG Q-лазера с тремя гармониками и Spectrometer - Andor Technology SR-303i-B (детектор CCD camera Andor iSTAR DH734-18F-A3).

Из представленных результатов видно, что после возбуждения имеет место затухание люминесценции. Вид спектров люминесценции со временем не изменяется. Люминесценция затухает со временем около 6 мкс.

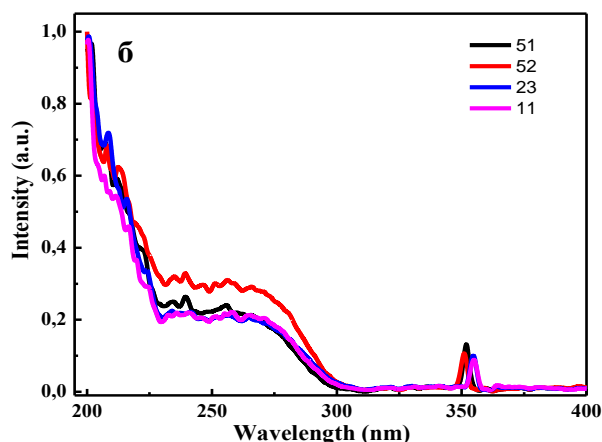


Рисунок 3.10 – Спектры возбуждения люминесценции в максимумах полос в области 500 нм

Спектры возбуждения люминесценции в максимумах полос приведены на рисунке 3.10. Люминесценция возбуждается излучением с длиной волны $\lambda_{\text{воз}}$, меньшей 300 нм. Эффективность возбуждения нарастает до 270 нм, затем в спектре наблюдается плато. При уменьшении $\lambda_{\text{воз}} < 230$ нм наблюдается резкий рост эффективности возбуждения.

Как следует из представленных результатов положения полос находятся в пределах от 488 до 451 нм (таблица 3.3). Есть некоторая корреляция с составом: с ростом концентрации WO_3 полоса смещается в длинноволновую область, но при наличии OH – эффект обратный.

Таблица 3.3 – Спектральные характеристики люминесценции керамики при возбуждении 200 и 250 нм

Образцы	Длина волны возбуждения λ_{ex} , нм	Максимум λ_{max} , нм	Ширина на полувысоте, эВ
MgF_2 0,3 моль% WO_3	200	452	0,72
MgF_2 0,05 моль% WO_3 + 3,0 моль% LiOH	200	460	0,85
MgF_2 0,3 моль% WO_3 + 3,0 моль% LiOH	200	474	0,84
MgF_2 0,05 моль% WO_3	250	488	0,80
MgF_2 0,3 моль% WO_3	250	451	0,76
MgF_2 0,05 моль% WO_3 + 3,0 моль% LiOH	250	467	0,80
MgF_2 0,3 моль% WO_3 + 3,0 моль% LiOH	250	477	0,77

При возбуждении в диапазоне от 300 до 240 нм отжиг образцов не приводит к изменению вида спектров люминесценции. Однако, существенно изменяется вид спектра люминесценции при возбуждении в области 240 - 200 нм.

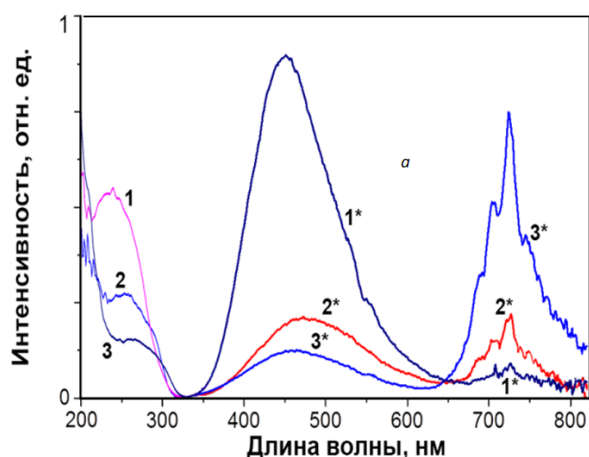


Рисунок 3.11 – Спектры ФЛ при $\lambda_{\text{воз}}=200$ нм (1* - (0.03+0); 2* - (0.05+0.3); 3* - (0.03+0.3)) и спектры возбуждения ФЛ в области 480 нм (1,2,3) в отожженных образцах с соответствующим содержанием добавок (WO_3+LiOH) в шихте в весовых %

Результаты исследования ФЛ отожженных образцов керамики приведены на рисунке 3.11. Установлено, что спектры ФЛ (при $\lambda_{\text{воз}} = 200$ нм) всех отожженных образцов подобны: в спектрах есть две полосы с положением максимумов в области 500 и 720 нм. Спектр возбуждения ФЛ в области 720 нм представлен на рисунке 3.12. С уменьшением длины волны возбуждения в области 300 – 200 нм во всех образцах увеличивается интенсивность люминесценции.

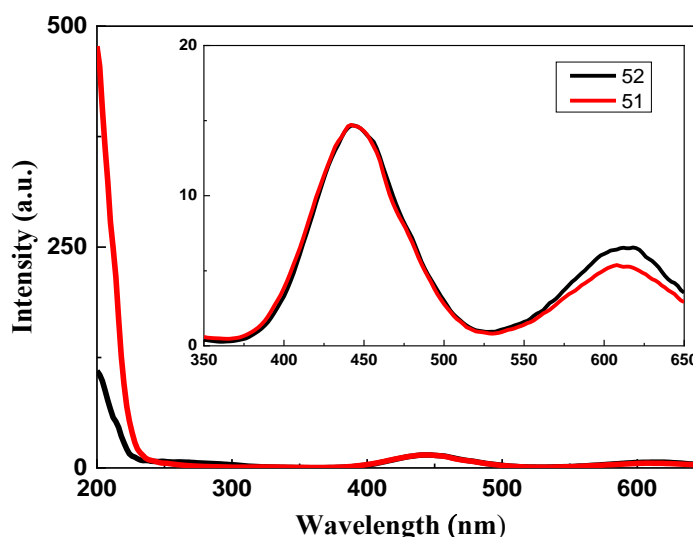


Рисунок 3.12 – Спектры возбуждения люминесценции в области 720 нм

Спектры возбуждения полосы в области 500 и 720 нм различны: эмиссия в области 720 нм возбуждается в области 200 – 240 нм (рисунок 3.12), тогда как

полоса в области 500 нм возбуждается во всем интервале 200 – 300 нм. Возбуждается люминесценция на 720 нм и излучением в области 400 – 650 нм. В образцах с высоким содержанием LiOH эмиссия на 720 нм интенсивна, тогда как полоса в области 500 нм является доминирующей в спектрах образцов с высоким содержанием вольфрама.

В работе исследовалась катодолюминесценция (КЛ) при 300 К в керамических образцах с различным весовым соотношением активатора WO_3 и соактиватора LiOH в шихте в спектральном диапазоне 250 – 1000 нм. КЛ возбуждалась импульсом потока электронов с длительностью импульса 10 нс и средней энергией электронов 250 кэВ. Спектрометрами AvaSpec–3648 и AvaSpec–2048 измерялись спектры КЛ. С временным разрешением 1 мкс измерялись кинетические кривые затухания КЛ.

Результаты исследований спектров КЛ образцов керамики приведены на рисунке 3.13 в виде нормированных по интенсивности в максимуме полосы на 500 нм в образцах до отжига и в максимуме полосы 720 нм – в отожженных. Наблюдается полоса люминесценции в области 500 нм с полушириной 0,7 эВ в спектрах КЛ всех образцов керамики до отжига (рисунок 3.13а). Дополнительная полоса в области 720 нм с полушириной 0,15 эВ присутствует в тех же образцах после отжига в спектре КЛ (рисунок 3.13б).

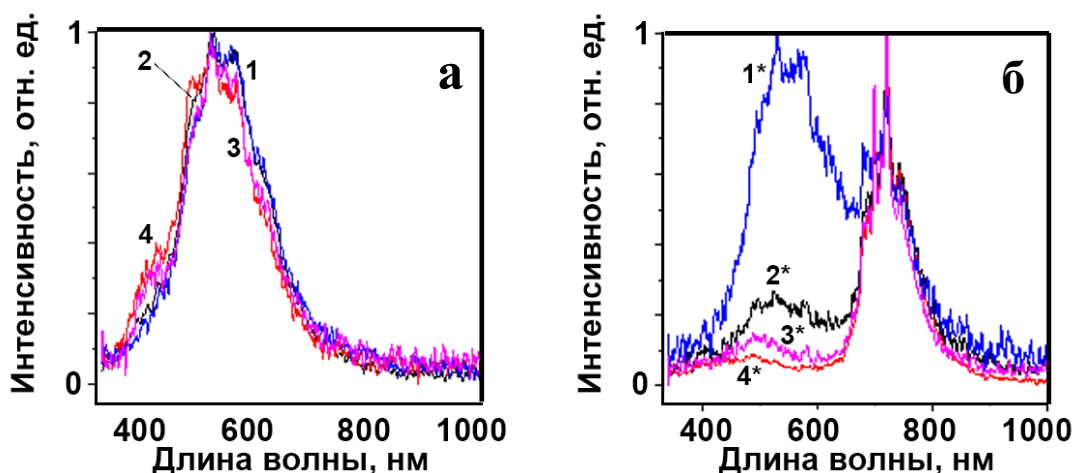


Рисунок 3.13 – Спектры КЛ синтезированных образцов керамики на основе MgF_2 до (а) и после отжига при $1000^{\circ}C$ (б), содержащих добавки (WO_3+LiOH в весовых%) в шихте:

1 – (0.3+0.0), 2 – (0.05+0.0), 3 – (0.3 + 3.0), 4 – (0.05 + 3.0)

На рисунке 3.14 представлены кинетические кривые затухания КЛ в полосе на 480 нм в образцах до и после отжига. В образцах до отжига кинетика может быть описана суммой двух экспонент со значениями характеристического времени 4 - 6 и 18 – 21 мкс при 300 К. После отжига образцов изменяется вид кинетики затухания: уменьшается вклад короткой компоненты, увеличивается длительность долгоживущей компоненты затухания до 25 – 30 мкс. На характер затухания свечения влияет соотношение примесных компонентов в составе шихты.

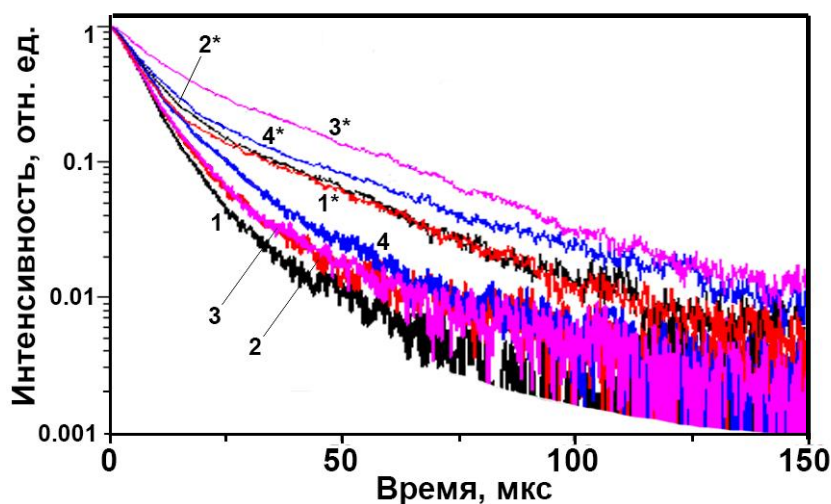


Рисунок 3.14 – Кинетика затухания КЛ керамики на основе MgF_2 в полосе 500 нм в образцах с добавками (WO_3+LiOH) в % весовых соотношениях в шихте: 1 - (0.3+0.0); 2 - (0.05+3.0); 3 - (0.3+3.0); 4 - (0.05+0.0) до (1–4) и после отжига образцов (1*–4*)

3.4 Обсуждение результатов исследований люминесценции

Доминирующей в спектре люминесценции является полоса на 480 нм, которая возбуждается в образцах как оптически в области 200 – 350 нм, так и под действием ионизирующей радиации (поток электронов с энергией 250 кэВ).

По своим спектрально-кинетическим характеристикам эмиссия в области 500 нм близка к известным эмиссионным характеристикам в кислородсодержащих кристаллических люминофорах, таких как $LiF-WO_3$, $ZnWO_4$ и $MgWO_4$ [82-88]. В таблице 3.4 приведены результаты исследования основных характеристик названных сцинтилляционных материалов.

Таблица 3.4 – Спектрально-кинетические характеристики люминесценции сцинтилляционных вольфрам содержащих материалов

Материалы	Спектральное положение, нм	Характеристическое время затухания при 300 К, мкс	Полуширина полосы, эВ	Ссылки
Керамика MgF_2-WO_3	450–480	20–30	0.7	Настоящая работа
Монокристалл $LiF-WO_3$	470	25	0.6	[82,86, 89]
Монокристалл $ZnWO_4$	477	25	0.6	[82-87]
Монокристалл $MgWO_4$	477	30	0.7	[84]

Из приведённых в таблице 3.4 результатов следует что, спектрально-кинетические характеристики люминесценции керамики в области 500 нм: положение полосы, полуширина, длительность затухания эмиссии при 300 К близки к значениям таких параметров в монокристаллах LiF , активированных окисью вольфрама, и в так называемых самоактивированных кристаллах $ZnWO_4$ и $MgWO_4$.

Предполагается, что в керамике MgF_2-WO_3 , в процессе синтеза формируются центры свечения, основой структуры которых являются ионы W^{6+} , O^{2-} и, возможно, вакансий.

В процессе длительного высокотемпературного отжига керамических образцов на воздухе образуются новые центры свечения с излучательным переходом на 720 нм, который можно возбудить оптическим излучением в области 200 – 250 нм, либо действием потока электронов с энергией 250 кэВ. Очевидно, появление этой люминесценции связано с формированием новой, оксидной фазы при отжиге.

3.5 Выводы по главе 3

Впервые синтезирована керамика на основе MgF_2 , активированная окисью вольфрама. Проведены исследования люминесцентных характеристик

полученной керамики. Полученные образцы люминесцируют при возбуждении. Таким образом, в поле мощного потока электронов возможен синтез образцов керамики на основе MgF_2 , активированных поливалентными ионами. Плотности мощности потока электронов $15 - 19 \text{ кВт/см}^2$ достаточно для формирования керамики за 1 с.

Полученная керамика имеет характерные свойства для сцинтилляционных кристаллов активированных поливалентными ионами фторида лития.

1. Спектры люминесценции в видимой области спектра имеют вид полосы с максимумом в области $450 - 490 \text{ нм}$ с полушириной $0,7 - 0,85 \text{ эВ}$ в зависимости от исходного состава.

2. Люминесценция возбуждается оптическим излучением в диапазоне $300 - 200 \text{ нм}$ в той же области спектра, что и в $LiF:W$.

3. Кинетика затухания люминесценции образцов синтезированной керамики подобна известной для кристаллов $LiF:W$. Времена затухания в $MgF_2:W$ и $LiF:W$ равны $\sim 25 \text{ мкс}$.

Таким образом, синтезом в поле радиации возможно получение люминесцирующей MgF_2-WO_3 керамики со свойствами, подобными известным для сцинтилляционных кристаллов LiF .

Подчеркнем следующий важный на наш взгляд обнаруженный эффект при исследовании картирования элементного состава образцов с использованием растрового электронного микроскопа. Показано, что распределения ионов Mg и F по поверхности скола точно повторяют друг друга. Распределения ионов W и O в матрице керамики существенно различаются. В разных областях поверхности соотношение количеств ионов W и O отличаются на $30 - 80 \%$. Следовательно, в процессе синтеза происходит диссоциация оксида вольфрама, вольфрам и кислород входят в решётку MgF_2 независимо друг от друга.

4 YAG:Ce КЕРАМИКА [90-94]

После успешных экспериментов по синтезу MgF_2 керамики были выполнены попытки синтезировать керамику на основе YAG:Ce. Интерес к этой работе обусловлен двумя причинами. Во - первых, YAG:Ce керамика, люминофоры перспективны для использования в качестве преобразователей энергии жёсткой радиации в видимое излучение при возбуждении в СД, сцинтилляторах. Во - вторых, керамика готовится из шихты, представляющей смесь тугоплавких оксидов металлов, температуры, плавления которых в 2 раза выше, чем MgF_2 . Возможен ли синтез в поле радиации такой керамики? Насколько должны различаться условия синтеза таких материалов? Поиску ответа на эти вопросы посвящены исследования, представленные в настоящей главе.

4.1 Синтез образцов YAG:Ce керамики

Для синтеза керамики YAG:Ce готовилась шихта с составом, соответствующим стехиометрическому, из оксидов иттрия, алюминия. В состав шихты добавлялся оксид гадолиния в качестве модификатора и оксида церия в качестве активатора. Концентрация гадолиния в шихте изменялась в пределах от 0 до 12 %, церия 0 до 4.8 %. Такой большой диапазон концентраций использовался потому, что неизвестно о вероятности их вхождения в матрицу при получении керамики. При каждом последующем эксперименте концентрации вводимых примесей корректировались для оптимизации люминесцентных характеристик. Для синтеза использовались порошки оксидов алюминия, иттрия, церия и гадолиния.

С целью установления зависимости качества керамики от исходного сырья были выполнены исследования люминесцентных свойств синтезированной керамики, изготовленной с использованием оксида алюминия разной предыстории: полученных из ТОО «ЛаборФарма» (Казахстан) квалификация ЧДА ТУ 6-09-426-75, завод химреактивов (Россия) квалификация ЧДА ТУ 6-09-426-75

и компании Hefei Zhonghang Nanotechnology Development Co., Ltd. (Китай) ZH-Al₂O₃-01.

После нескольких вариаций составов для исследований были выбраны следующие: Al₂O₃ (43%) + Y₂O₃(55%) + Ce₂O₃(2%) и Al₂O₃ (40%) + Y₂O₃(52%) + Ce₂O₃(2%)+ Gd₂O₃(6%).

4.1.1 Подготовка шихты для синтеза YAG (ИАГ) люминофора

YAG:Ce люминофор представляет собой микрокристаллический порошок активированного церием иттрий алюминиевого граната. Для синтеза YAG люминофора проводится предварительная подготовка шихты со стехиометрическим составом, соответствующим YAG кристаллу с формулой Y₃Al₅O₁₂. Весовые соотношения должны соответствовать формуле 4.1:



В соответствии с реакцией 4.1 для обеспечения стехиометрии синтезируемого состава керамики необходимо, чтобы на каждые 3 молекулы Y₂O₃ приходилось 5 молекул Al₂O₃. Тогда соотношение масс оксидов иттрия ($M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) и алюминия ($M_{\text{Y}_2\text{O}_3}$) в шихте должно быть равно:

$$\frac{M_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{n_{\text{Y}_2\text{O}_3} \cdot m_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{3m_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{5m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{m_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (4.2)$$

где, $n_{\text{Y}_2\text{O}_3}$, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - число молекул оксидов иттрия, алюминия;

$m_{\text{Y}_2\text{O}_3}$, $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – массы молекул оксидов иттрия и алюминия.

В грамм моле вещества имеется $N_a=6.022 \cdot 10^{23}$ молекул. Отсюда:

$$\frac{M_{\text{Y}_2\text{O}_3(M)}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3(M)}} = \frac{N_a \cdot m_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{N_a \cdot m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{m_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (4.3)$$

где $M_{\text{Y}_2\text{O}_3(M)}$, $M_{\text{Al}_2\text{O}_3(M)}$ – грамм моли оксидов иттрия и алюминия,

$$M_{Y_2O_3(M)} = 225,81 \text{ г/моль}; \rho = 4,84 \text{ г/см}^3,$$

$$M_{Al_2O_3(M)} = 101,96 \text{ г/моль}; \rho = 3,99 \text{ г/см}^3.$$

Из 4.2 и 4.3 следует:

$$\frac{M_{Y_2O_3}}{M_{Al_2O_3}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{m_{Y_2O_3}}{m_{Al_2O_3}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{225,51}{101,96} = 1,327$$

Таким образом, стехиометрический состав смеси порошков оксидов иттрия и алюминия должен быть равным:

$$M_{Y_2O_3} = 1,327 \cdot M_{Al_2O_3} \quad (4.4)$$

Масса смеси порошков M_c равна:

$$M_c = M_{Y_2O_3} + M_{Al_2O_3} = 2,327M_{Al_2O_3} \quad (4.5)$$

Тогда массовая доля оксида алюминия в смеси $D_{Al_2O_3}$ равна:

$$D_{Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3}}{M_c} = \frac{1}{2,327} = 0,43 \quad (4.6)$$

Массовая доля оксида иттрия в смеси $D_{Y_2O_3}$:

$$D_{Y_2O_3} = \frac{1,327}{2,327} = 0,57 \quad (4.7)$$

Таким образом, для приготовления смеси из Y_2O_3 и Al_2O_3 стехиометрического состава YAG необходимо смешать 43 % оксида алюминия с 57 % оксида иттрия.

Для достижения высоких значений эффективности люминесценции люминофоров керамики, кристаллов на основе YAG в матрицу при синтезе

вводится активатор. Чаще всего в качестве активаторов вводится церий в виде ионов Ce^{3+} . Для смещения спектра люминесценции или его коррекции вводятся разные ионы модификаторы, обычно ионы редких земель, которые входят в YAG матрицу замещением ионов иттрия. Вводятся ионы активаторов в концентрациях до 5 %, модификатора до 40 % [95]. Введение ионов активатора, модификатора приводит к изменению элементного состава матрицы. Поэтому необходимо учитывать возможность влияния их введения на изменение стехиометрии. Учесть это влияние можно следующим образом.

В нашей работе к настоящему времени получены лучшие результаты с весовой концентрацией Ce_2O_3 в шихте 2 % и 6 % оксида гадолиния. Отметим, что оптимизация излучательных характеристик по этим примесям не проводилась. Были выполнены только установочные серии экспериментов.

Предполагается, что ионы Ce^{3+} и Gd^{3+} входят в матрицу замещением ионов Y^{3+} . Поэтому относительный состав Al_2O_3 в решётке при введении активаторов и модификаторов не меняется. Для обеспечения стехиометрии относительные содержания ионов алюминия остаются равными 43%. Оксид церия имеет молярную массу 328,24 г/моль, оксид гадолиния 362,5 г/моль.

Расчет стехиометрического состава при введении в шихту оксидов церия и гадолиния может быть произведен по описанному выше алгоритму. Проведенные оценки показали, что введение активатора, ионов церия в указанных выше количествах приводит к получению соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ce}_2\text{O} = 43\%/55\%/2\%$ с точностью не хуже 2 %. Введение ионов гадолиния при соблюдении стехиометрии при соотношениях $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O} = 43\%/51\%/6\%$ - с точностью не хуже 4 %. Введение в этот состав еще 2 % церия на результат практически не влияет.

Отметим, что в процессе синтеза соотношение между компонентами в составе изменяется из-за того, что синтез, его конечный этап, отжиг, проводится при температуре 1600 – 1750°C. Поскольку температура плавления Al_2O_3 (2040°C) существенно отличается от температуры плавления Y_2O_3 (2460°C), соотношение

составов меняется при отжиге за счет испарения легкоплавкого компонента. Поэтому более точные расчеты стехиометрии состава по шихте не имеют смысла.

В работе мы использовали оксиды металлов, полученные из разных источников. Для проверки влияния предыстории, нами были проведены эксперименты с использованием оксида алюминия от разных поставщиков: из РФ, РК и КНР. Соответственно готовились 3 серии люминофоров.

Предварительные исследования были направлены на доказательство возможности синтеза YAG:Ce керамики. Введение ионов церия и гадолиния (Ce и Gd) было необходимо лишь для подтверждения их вхождения в решётку. Последующие эксперименты были направлены на получение образцов достаточно больших размеров, нужных для проведения цикла разносторонних исследований. Последний эксперимент по синтезу был проведен с исходным составом, приведённом в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Составы образцов последней (четвертой) серии

№ образца	Состав шихты	Происхождение Al ₂ O ₃
27	Al ₂ O ₃ (43%) + Y ₂ O ₃ (55%) + Ce ₂ O ₃ (2%)	Казахстан
28	Al ₂ O ₃ (43%) + Y ₂ O ₃ (55%) + Ce ₂ O ₃ (2%)	Россия
29	Al ₂ O ₃ (43%) + Y ₂ O ₃ (55%) + Ce ₂ O ₃ (2%)	Китай
30	Al ₂ O ₃ (40%) + Y ₂ O ₃ (52%) + Ce ₂ O ₃ (2%) + Gd ₂ O ₃ (6%)	Россия
31	Al ₂ O ₃ (40%) + Y ₂ O ₃ (52%) + Ce ₂ O ₃ (2%) + Gd ₂ O ₃ (6%)	Казахстан
32	Al ₂ O ₃ (40%) + Y ₂ O ₃ (52%) + Ce ₂ O ₃ (2%) + Gd ₂ O ₃ (6%)	Китай
33	Al ₂ O ₃ (43%) + Y ₂ O ₃ (55%) + Ce ₂ O ₃ (2%)	Китай
34	Al ₂ O ₃ (42%) + Y ₂ O ₃ (54%) + Ce ₂ O ₃ (4%)	Россия

Номер образца означает порядковый номер изготовленных образцов YAG:Ce керамики. Эта нумерация образцов использована при обозначении на приведённых в настоящей главе рисунках и в тексте. В этой главе показаны результаты исследований не только последних серий синтеза, но выборочно и из других, а также промышленных образцов, которые использовались в качестве

опорных. Краткая информация о них представлена в таблице 4.2. Отожжённые образцы далее обозначаются отметкой «О».

Таблица 4.2 – Составы промышленных и синтезированных в поле радиации люминофоров, использованных для анализов

№ образца	Состав шихты образцов 2 серии (синтез 11.07.2018)
20	Al_2O_3 (59,5%) + Y_2O_3 (35,7%) + Ce_2O_3 (4,8%)
21	Al_2O_3 (62%) + Y_2O_3 (25%) + Gd_2O_3 (13%)+ Ce_2O_3 (1%)
Промышленные люминофоры	
SDL3500	синтезированный в 2018
SDL4000	синтезированный в 2018

4.1.2 Толщина слоя шихты для синтеза

Для синтеза керамики готовилась шихта, смесь прекурсоров - оксидов иттрия, алюминия, гадолиния, церия. Смесь насыпалась в тигель. Толщина смеси в тигле должна быть такой, чтобы электроны потока радиации с энергией 1,4 МэВ полностью поглощались в шихте. Поток электронов не должен достигать тигля. Иначе тигель будет нагреваться прошедшим пучком электронов. Может начаться плавление меди или окисление. Глубина пробега электронов определяется расчетным путём или экспериментально. Глубина пробега определяется только составом материала. Толщина слоя шихты должна превышать глубину пробега электронов в шихте $l_{\text{шп}}$:

$$l_{\text{ш}} > l_{\text{шп}} \quad (4.8)$$

где $l_{\text{ш}}$ – толщина слоя шихты.

Шихта представляет собой смесь оксидов со стехиометрическим составом, соответствующим формуле $\text{YAG}:\text{Ce}$ (или $\text{YAGG}:\text{Ce}$). То есть на пути пробега электронов расположены ионы с соотношением, соответствующим формуле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ или $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$.

Поскольку концентрации элементов активатора и модификатора малы по сравнению с элементами основного состава (до 6 % Gd и 2 % Ce), а поглощательные способности близки, то можно рассчитывать пробег только в YAG:Ce. Более того, условие (4.8) нетрудно выполнить, делая слой с некоторым запасом по толщине. Это легко выполнить и проверить. После завершения синтеза дно тигля не должно быть нарушенным.

Таким образом, слой шихты должен определяться только количеством атомов на пути пробега электронов. Это количество одинаково для кристалла и слоя порошка. В слое порошка много пустот в межчастичном пространстве. Объём этих пустот зависит от многих факторов: размеров частиц, сжатия или компактирования шихты до синтеза. Поэтому для расчета толщины шихты используется понятие «насыпная плотность». Под насыпной плотностью $\rho_{\text{ш}}$ понимается масса слоя подготовленной для синтеза шихты в единице объёма.

В соответствии со сказанным минимальная толщина $l_{\text{шп}}$ шихты для синтеза должна быть такой, чтобы масса $m_{\text{ш}}$ единичной площади шихты была равна массе единичной площади YAG:Ce кристалла $m_{\text{к}}$, с толщиной, равной глубине пробега электронов в кристалле $l_{\text{кр}}$ с удельным весом $\rho_{\text{кр}}$:

$$m_{\text{ш}} = m_{\text{к}} \quad (4.9)$$

Масса вещества равна произведению насыпной плотности или удельного веса вещества на его объём. Тогда при единичной площади шихты и кристалла, толщинах $l_{\text{шп}}$, $l_{\text{кр}}$ выполняется соотношение:

$$\rho_{\text{ш}} l_{\text{шп}} = \rho_{\text{кр}} l_{\text{кр}} = L \quad (4.10)$$

Из 4.10 следует, что величина L не зависит от состояния материала, одинакова для кристалла и любой степени дисперсности раздробленного кристалла, порошка или керамики из этого материала. Поэтому параметр L является характеристикой поглощательной способности радиации конкретного

материала вне зависимости от его морфологии. Параметр L называется массовой длиной пробега электронов в веществе.

В соответствии со сказанным толщина слоя шихты определялась следующим образом. Удельный вес YAG кристалла равен: $4,56 \text{ г/см}^3$. Глубина пробега электронов в YAG, как показано ниже, равна 1,5 мм. Массовая длина пробега электронов $L = 0,68 \text{ г/см}^2$. При насыпной плотности шихты, использованной для синтеза в настоящей работе: $\rho_{\text{ш}} = 1,15 \text{ г/см}^3$ глубина пробега электронов $l_{\text{шп}}$ равна 5,9 мм. В соответствии с (4.8) мы приняли толщину слоя шихты в тигле равной 6 мм.

4.1.3 Выбор режимов облучения

Режимы облучения подбирались экспериментально из следующих соображений. Толщина слоя порошка в тигле должна быть такой, чтобы электроны полностью поглощались в порошке. Ток в пучке должен быть достаточным для получения керамики с преимущественной YAG структурой.

Была проведена серия экспериментов по изучению зависимости формирования керамики от плотности мощности потока в диапазоне от 13 до 27 кВт/см^2 . Все основные эксперименты по синтезу были проведены при плотности потока 23 кВт/см^2 .

Тигель заполнялся подготовленным составом с толщиной слоя 6 мм. После этого порошок придавливался плоской металлической пластиной для получения ровной поверхности. Затем тигель устанавливался на стол для облучения. На открытую поверхность шихты в тигле направлялся пучок электронов с заданной плотностью мощности. Пучок сканировал по поверхности со скоростью 1 см/с. По окончании радиационной обработки всей поверхности тигля со смесью, которая длилась 36 с., тигель снимался со стола, охлаждался на металлическом столе 5-10 мин. Из тигля вынимались образцы керамики.

На рисунке 4.1 и 4.2 приведены фотографии образцов YAG:Ce керамики, синтезированных в первом (Апрель, 2017 г) и последнем эксперименте (Апрель, 2019 г).

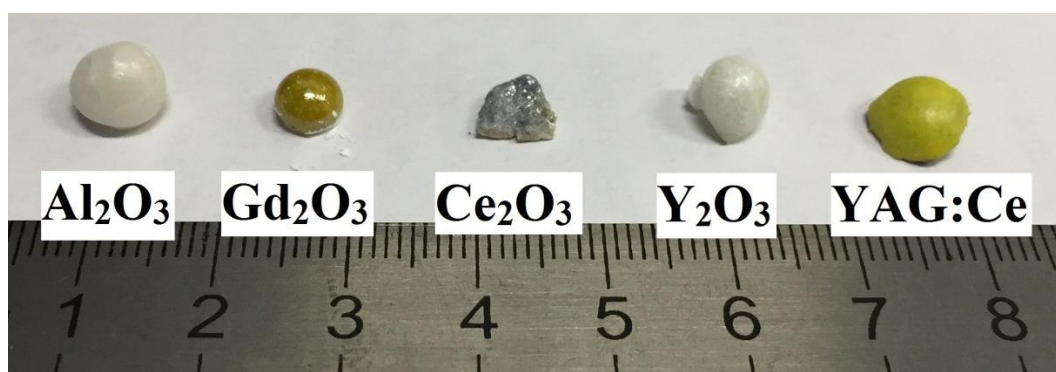


Рисунок 4.1 – Фотографии первых полученных образцов керамики YAG:Ce и прекурсоров

Образцы YAG:Ce керамики имели вид неправильных шаров, диаметром около 5 мм. Внешняя оболочка сплошная, твердая. Внутри шары заполнены пористой керамикой. Образцы имели желтый цвет разной насыщенности в зависимости от состава. Цвет образцов YAG:Ce керамики более желтый, YAGG:Ce керамики – более темный.

Синтезированные в последних экспериментах образцы представляли собой либо пластины диаметром до 3 см и толщиной около 3 мм, либо шароподобные полости диаметром до 1,5 см с толщиной стенок около 1,5 мм. Внутри полость заполнена пористой керамикой (рисунок 4.3).

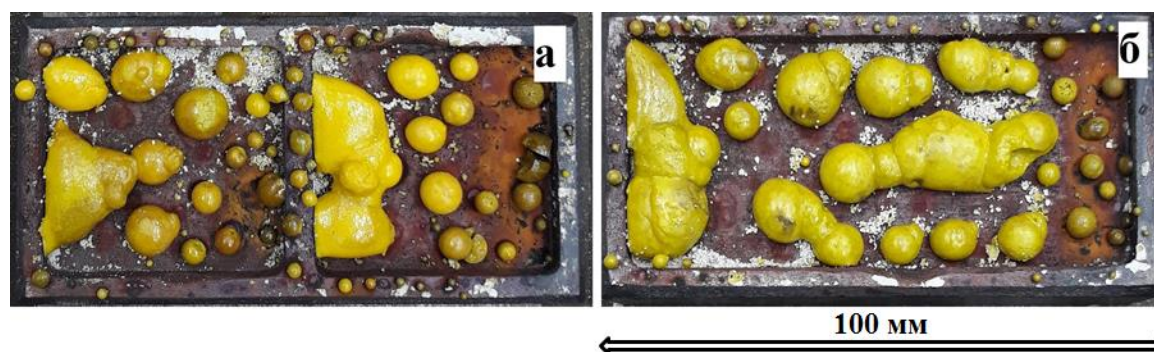


Рисунок 4.2 – Фотографии тиглей с образцами а - YAG:Ce, б - YAGG:Ce. синтезированных в 2019 г

Полученные при синтезе образцы имели цвета от жёлто-зелёного до желтого в зависимости от предыстории порошков оксида алюминия. Образцы керамики были хрупкими, раскалывались при ударе, имели высокую твердость, сопоставимую с твердостью корунда.



Рисунок 4.3 – Фотографии образцов: а - YAGG:Ce, б -: YAG Ce

Синтез в поле радиации происходит в экстремальных условиях. Время синтеза составляет 1 с., остывание проводится в условиях естественного охлаждения образца в медном тигле с хорошим теплоотводом. Образец вынимается из тигля через 5 – 10 минут. Очевидно, что при таких условиях синтеза структура образца должна быть напряженной. Поэтому были проведены исследования зависимости структурных и люминесцентных свойств, полученной керамики от отжига. Отжиг проводился при 1650°C в течение 8 часов в вакуумной печи с последующим медленным, в течение 10 часов, охлаждением.

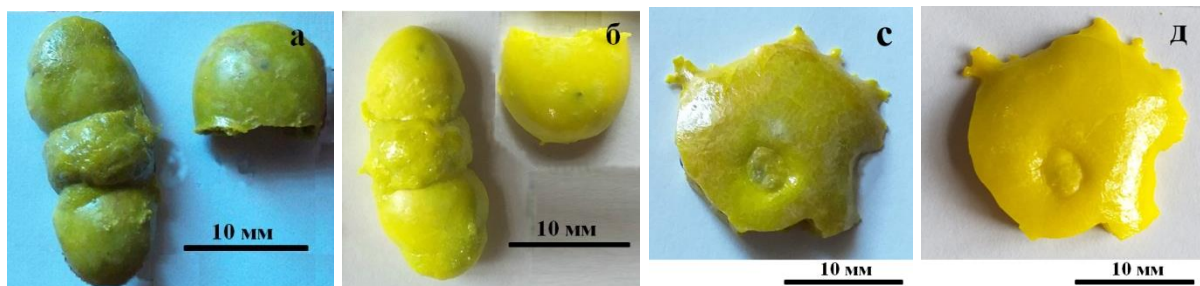


Рисунок 4.4 – Фотографии образцов керамики до (а, с) и после (б, д) высокотемпературного отжига

На рисунке 4.4 приведены фотографии образцов до и после высокотемпературного отжига. Термообработка приводит к изменению их цвета. Образцы после отжига стали ярко-желтыми, некоторые с зеленоватым оттенком.

Для исследований люминесценции, структуры образцы керамики были раздроблены механически до частиц с размерами менее 1 мм. Полученные с использованием микроскопа с цифровой камерой MD 300, фотографии размельченных образцов 29 и 31 для примера приведены на рисунке 4.5 при подсветке излучением чипов с $\lambda = 365$ нм, 450 нм и лампой накаливания.

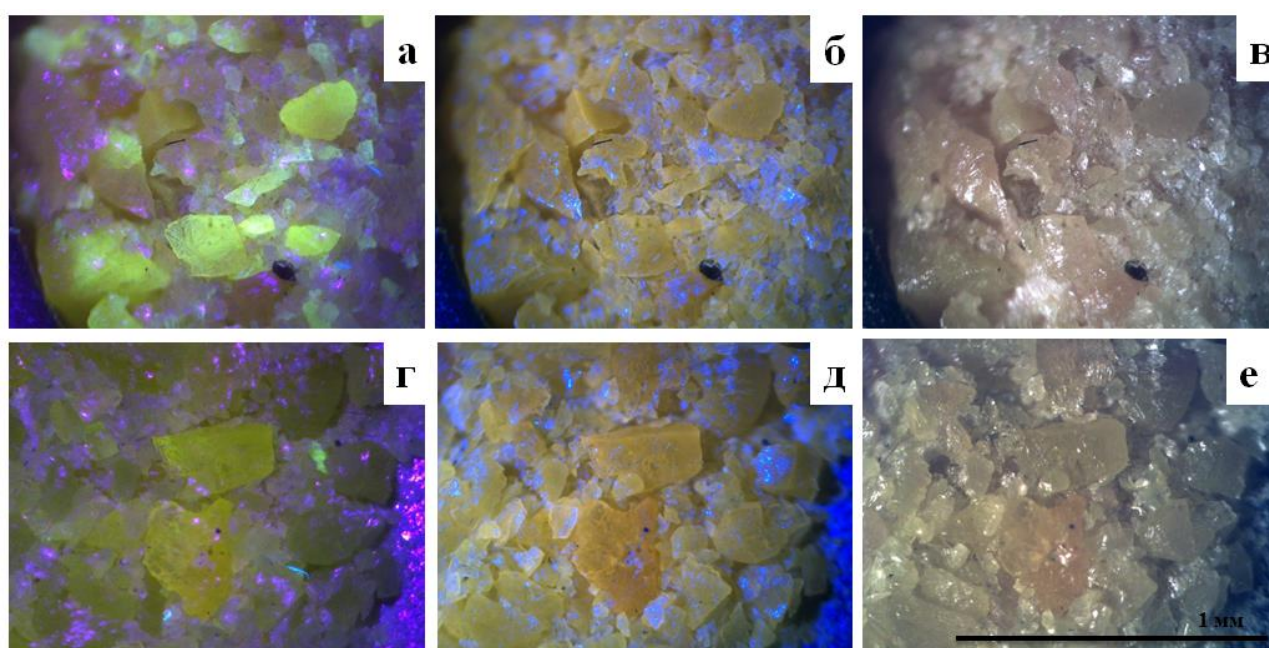


Рисунок 4.5 – Фотографии порошков из раздробленных образцов 29 (а, б, в) и 31 (г, д, е) при подсветке излучением чипа с $\lambda = 365$ нм, 450 нм и лампой накаливания слева направо, соответственно

При воздействии излучения чипа наблюдалась интенсивная люминесценция в желтой области, часть излучения чипа рассеивалась на сколах. Из представленных на рисунке 4.5 фотографий синтезированной YAG:Ce керамики хорошо видно, что некоторые частицы имели плоские границы сколов, что свидетельствует о тенденции формирования при синтезе кристаллической структуры.

4.2 Структура синтезированной YAG:Ce керамики

С использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta3D 200i (FEI Company, США) изучалась морфология образцов. Примеры СЭМ снимков в месте скола YAGG:Ce (образец 21) представлены на рисунке 4.6.

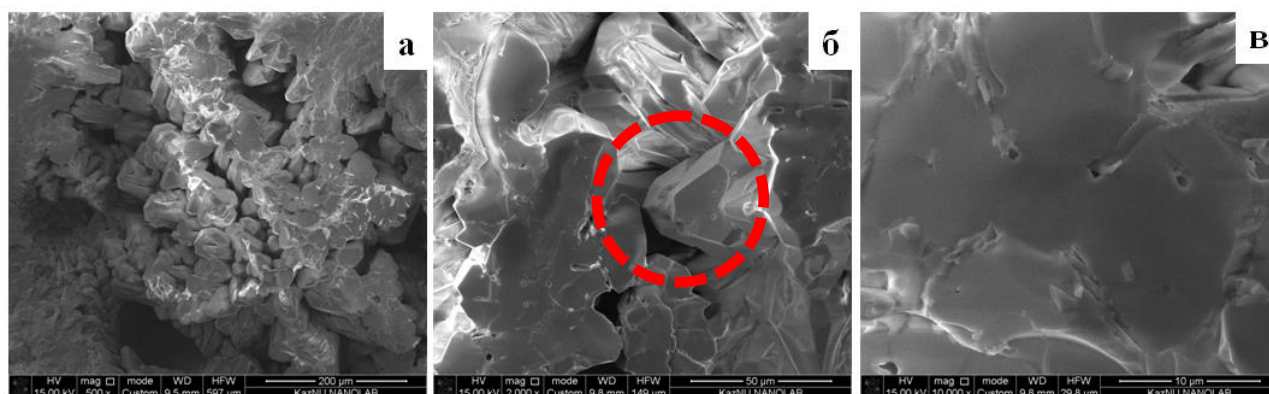


Рисунок 4.6 – СЭМ снимки в месте раскола образца 21 (YAGG:Ce) при разных увеличениях (а – 200 мкм, б – 50 мкм, в – 10 мкм)

В СЭМ снимках сколов видно, что образцы керамики представляют собой спаянные друг с другом частицы с размерами $\sim 10...50$ мкм. Большая часть частиц имеет вид расплава. Встречаются частицы с хорошо выраженной огранкой, что свидетельствует о формировании микрокристаллов.

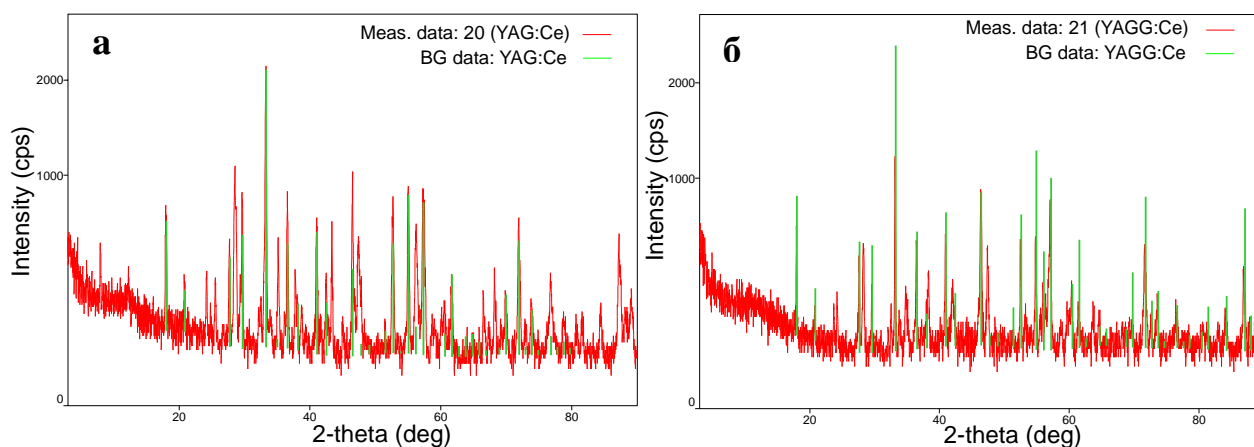


Рисунок 4.7 – Спектры XRD а - YAG:Ce (образец 20) и б - YAGG:Ce (образец 21) порошков керамики

Структура решётки 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. Из приведённых спектров видно, что 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. Дополнительные сведения о структуре образцов керамики представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Параметры кристаллической решётки и кристаллитов YAG:Ce и YAGG:Ce образцов

Образцы	Состав	Параметры решётки (a,b,c), Å	Размеры кристаллитов (Å)
YAG:Ce	Al_2O_3 (43%) + Y_2O_3 (55%) + Ce_2O_3 (2%)	a=12,0234 b=12,0234 c=12,0234	472
YAGG:Ce	Al_2O_3 (40%) + Y_2O_3 (52%) + Ce_2O_3 (2%) + Gd_2O_3 (6%).	a=12,0546 b=12,0546 c=12,0546	813

Представленные на рисунке 4.7 дифрактограммы полностью соответствуют известным для YAG:Ce кристаллов по положению и соотношению пиков. Все образцы имеют пространственную группу симметрии Ia-3d. Из представленных в таблице 4.2 результатов следует, что с введением ионов Gd^{3+} путём замещения ионов Y^{3+} имеет место увеличение параметра решётки на 0,031 Å. Увеличение средней величины параметра решётки с введением Gd^{3+} используется для смещения полосы люминесценции, обусловленной ионами Ce^{3+} , в красную область спектра [96]. Отжиг при 1650°C не приводит к изменению спектров XRD.

Керамика состоит из кристаллитов со средними размерами 472 Å в YAG:Ce и 813 Å в YAGG:Ce. Как следует из представленных результатов кристаллическая

структура при синтезе в поле радиации формируется за время меньше 1 с. при описанных выше условиях. Дополнительный высокотемпературный отжиг не приводит к изменению структуры. Интересным представляется следующий факт. В YAGG:Ce формирование кристаллической структуры происходит с большей эффективностью: больше размеры кристаллитов, лучше видна огранка формирующихся кристаллов. Причина таких проявлений непонятна.

4.3 Люминесцентные свойства синтезированной керамики

При помощи флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse фирмы «Аджилент» производились измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов люминофоров. Для исследований образцы керамики дробились механически. Полученный порошок насыпался в шайбы и слегка прессовался для того, чтобы поверхность была ровной, порошок при перемещении не рассыпался. При дроблении получался порошок из частиц с разными размерами – от 1 мм до субмикронных. Для измерения люминесцентных характеристик размеры частиц не имели значения. Более того дробление позволяло получить усредненные значения люминесцентных характеристик образца, поскольку при синтезе распределение яркости по сечению могло быть неоднородным. Неоднородность распределения яркости была обнаружена в первых синтезированных образцах. Однородность в каждом образце нами не контролировалась. Можно лишь отметить, что в каждом новом эксперименте по синтезу керамики достигалось более равномерное распределение яркости по сечению из-за совершенствования технологии синтеза.

На рисунке 4.8 приведены результаты исследований спектров люминесценции синтезированных не отожженных образцов YAG:Ce и YAGG:Ce керамики при возбуждении в области 460 нм.

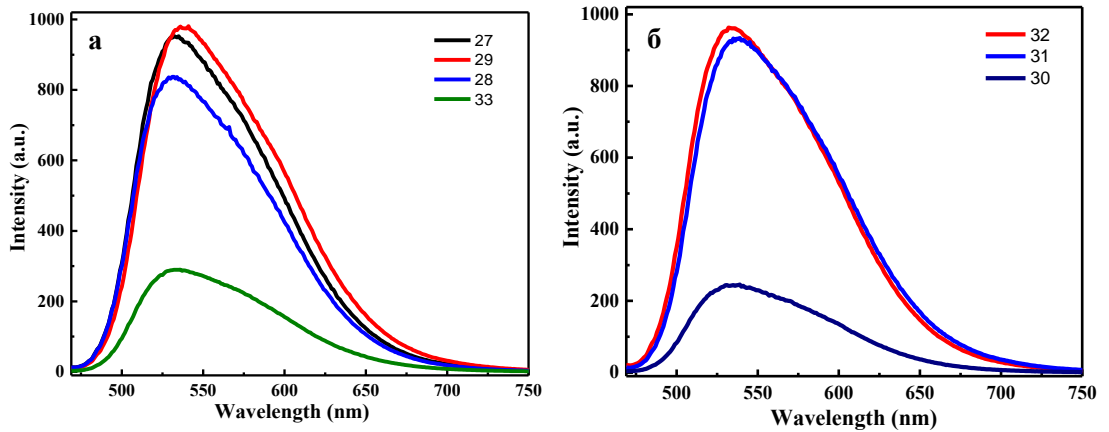


Рисунок 4.8 – Спектры люминесценции а – YAG:Ce и б – YAGG:Ce керамики при возбуждении на 460 нм

Спектры люминесценции имеют типичный для такой керамики (или люминофора) вид. Полоса люминесценции, как известно [97], обусловлена переходами $5D^0 \rightarrow 4F^{5/2}$, $4F^{7/2}$ в ионе церия. Полосы являются сложными, состоящими из, по крайней мере, двух с максимумами в области 520 и 580 нм. Положение полос зависит от наличия в кристаллической решётке примесей, модификаторов и любых других дефектов. Поэтому положение полос для каждой серии образцов может различаться в пределах до 10 нм.

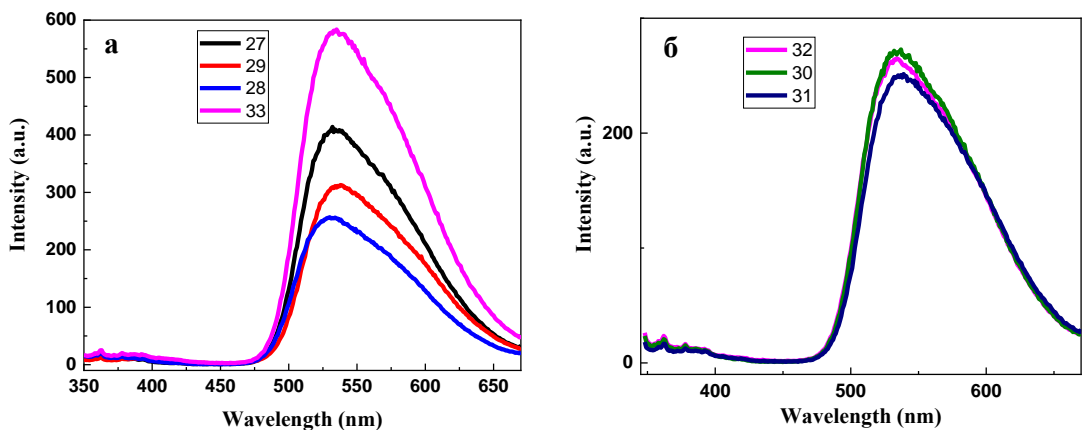


Рисунок 4.9 – Спектры люминесценции а – YAG:Ce и б – YAGG:Ce керамики при возбуждении на 340 нм

На рисунке 4.9 приведены результаты исследований спектров люминесценции тех же образцов при возбуждении на 340 нм. Вид спектров

люминесценции в области 500 – 750 нм подобен приведённым на рисунке 4.8. Кроме того наблюдается люминесценция в УФ области спектра в диапазоне 350 – 450 нм с плохо разрешенными полосами. Но можно выделить полосы в области 370, 435 нм. Отметим, что такая закономерность, подобие спектров люминесценции является характерной для образцов YAG:Ce керамики и люминофоров, синтезированных другими методами, в том числе и в промышленных люминофорах.

На рисунке 4.10 приведены результаты исследования спектров возбуждения люминесценции в видимой области спектра в максимумах полос на ~ 540 нм.

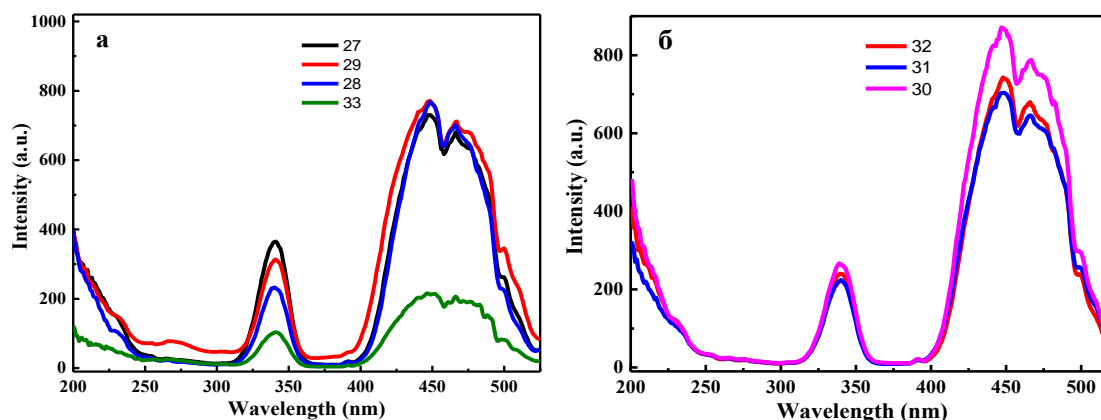


Рисунок 4.10 – Спектры возбуждения люминесценции а – YAG:Ce и б – YAGG:Ce керамики на $\lambda = 540$ нм

Люминесценция, обусловленная церием, 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 показывает то, что используемый синтез в поле радиации формирует керамику с YAG:Ce структурой.

В YAG:Ce керамике интенсивная люминесценция на 540 нм возбуждается излучением в области с $\lambda < 300$ нм. В YAGG:Ce керамике УФ излучением люминесценция на 540 нм возбуждается в области с $\lambda < 250$ нм (рисунок 4.10)

На рисунке 4.11 приведены результаты измерений спектров, исследованных образцов керамики, различающихся наличием модификатора, гадолиния, и предысторией одного из компонентов шихты - оксида алюминия. Спектры приведены в нормированном виде и только их верхняя часть. Это позволяет продемонстрировать существование зависимости положения полос от предыстории используемых для синтеза компонентов. Особенно заметно влияние на положение полосы наличие в решётке модификатора, гадолиния. Наличие гадолиния приводит к смещению полосы в красную область, что объясняется изменением параметра решётки [95].

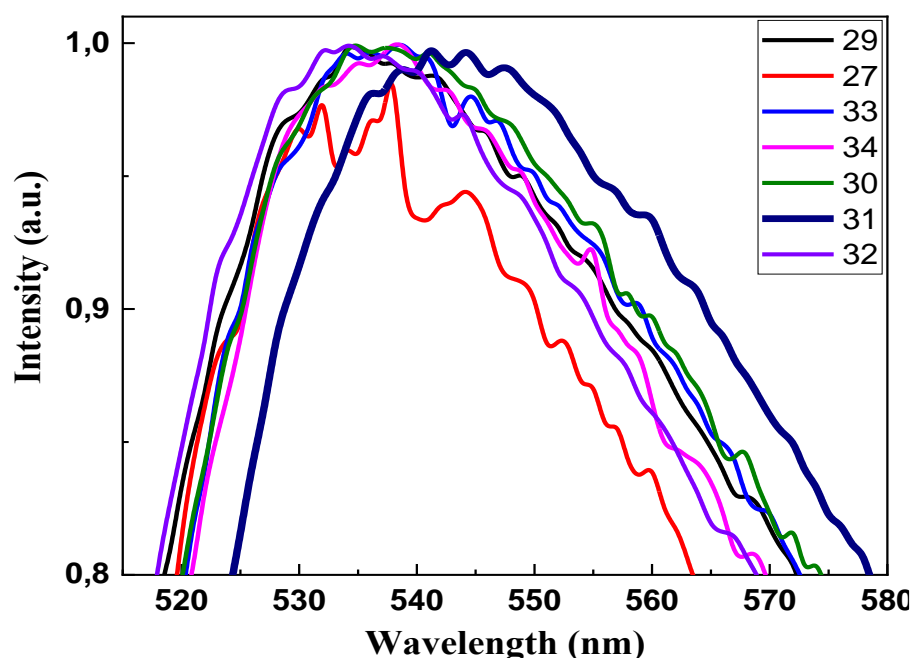


Рисунок 4.11 – Положение полос люминесценции образцов керамики разной предыстории при возбуждении на 450 нм

В синтезированных в поле радиации образцах YAG:Ce керамики возбуждается люминесценция с излучением в УФ области спектра. Примеры результатов исследований возбуждения люминесценции показаны на рисунке 4.12.

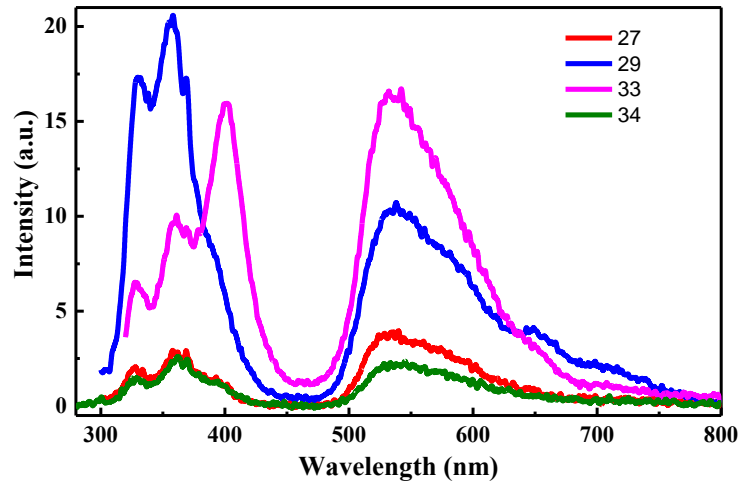


Рисунок 4.12 – Спектры люминесценции YAG:Ce керамики при возбуждении на 270 нм

В спектре люминесценции кроме характерной в области 540 нм наблюдаются полосы в УФ области спектра на 320 и 380 нм. Подобные спектры наблюдаются и в YAGG:Ce образцах. Отличие заключается в том, что интенсивная УФ люминесценция лучше проявляется при возбуждении излучением в более коротковолновой области, на 230 – 250 нм. (рисунок 4.13). Отметим, что наличие УФ люминесценции в этих спектральных областях наблюдается и при возбуждении промышленных люминофоров.

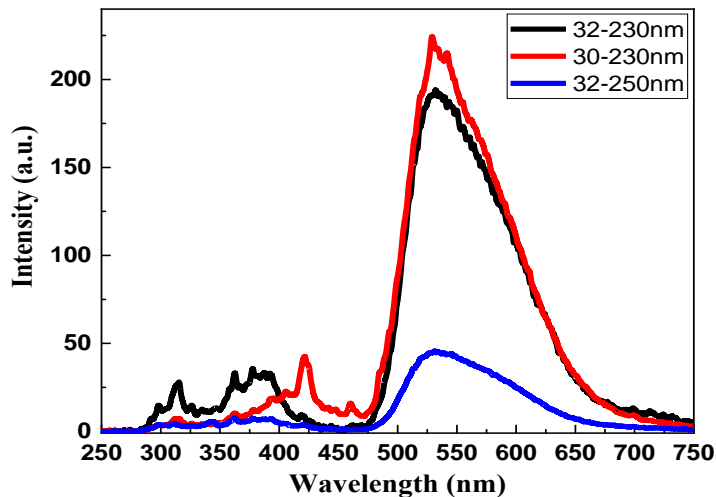


Рисунок 4.13 – Спектры люминесценции YAGG:Ce керамики при возбуждении на 230 и 250 нм

На рисунке 4.14 приведены измеренные спектрофотометром AvaSpec-2048 спектры люминесценции раздробленных образцов синтезированной керамики при возбуждении излучением чипа на 460 нм. В верхней части рисунка приведены

результаты измерений спектров YAG:Ce керамики, в нижней - YAGG:Ce. В левой части рисунка приведены результаты исследований спектров люминесценции образцов до, в правой – после отжига при 1650°C. Положения полос люминесценции YAG:Ce керамики приходятся на диапазон от 535 до 555 нм, YAGG:Ce керамики – на 550 – 575 нм. Полуширины полос люминесценции образцов до и после отжига не изменялись [92].

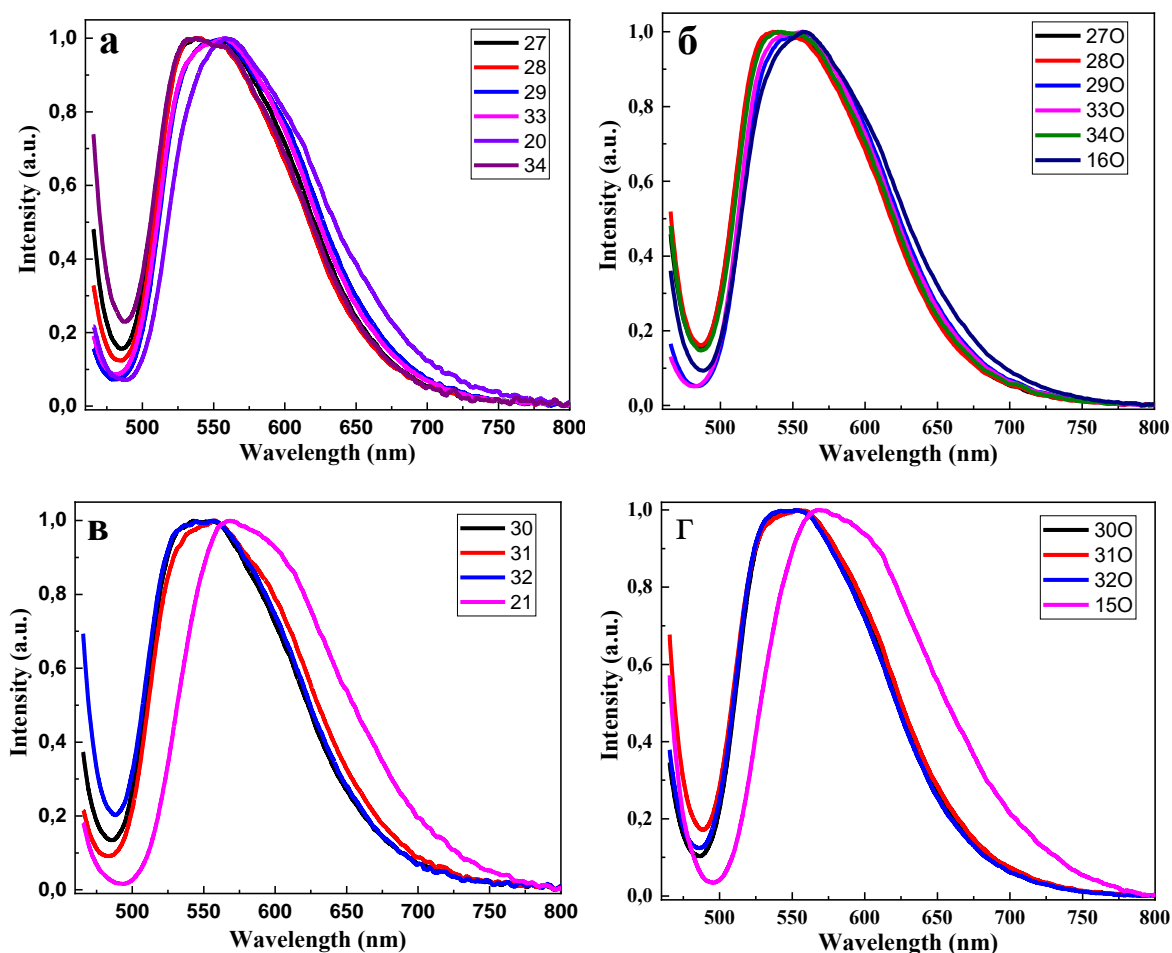


Рисунок 4.14 – Спектры люминесценции керамики а, б – YAG:Ce, в, г – YAGG:Ce до и после высокотемпературного отжига при возбуждении излучением чипа на 460 нм

На рисунке 4.15 приведены результаты измерений спектров возбуждения люминесценции на 540 нм синтезированных образцов до и после отжига при 1650°C. Спектры возбуждения имеют характерный вид для YAG:Ce люминофоров, керамики, изготовленных с использованием традиционных технологий.

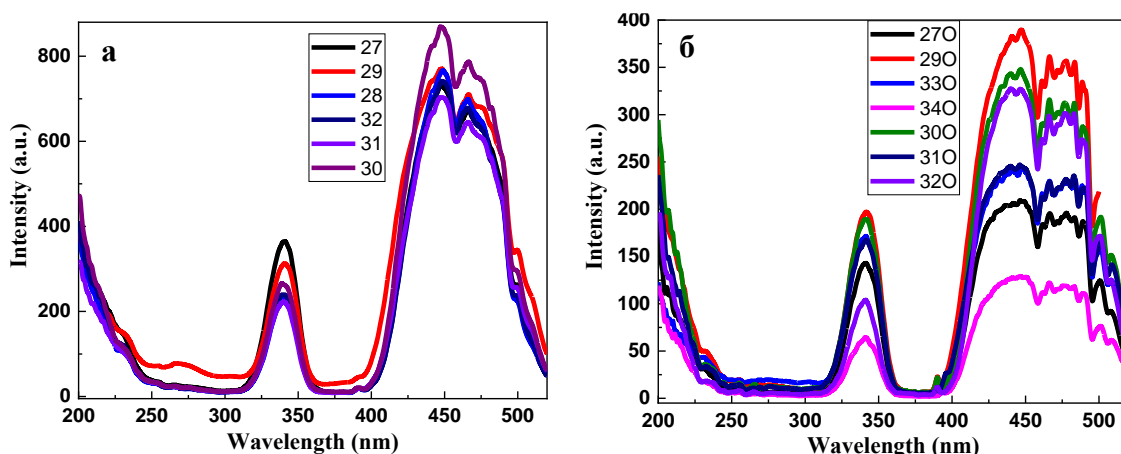


Рисунок 4.15 Спектры возбуждения люминесценции в области 540 нм синтезированных образцов, измеренных до (а) и после (б) высокотемпературного отжига

Наблюдается постоянный рост люминесценции в области 550 нм с уменьшением длины волны излучения возбуждения. Имеет место небольшое различие в спектрах возбуждения люминофоров в области 250 – 300 нм в образцах до и после отжига. Отжиг приводит к уменьшению эффективности возбуждения люминесценции в этой области.

На рисунке 4.16 приведены результаты исследований спектров люминесценции отожженных при 1650°C образцов керамики при возбуждении в области 450, 340 и 270 нм. Вид спектров не зависит от длины волны возбуждения (а и б), от способа возбуждения: ксеноновой лампой в спектрофотометре, излучениями чипов на 365 и 450 нм, лазера с $\lambda = 337$ нм. Две полосы возбуждения Ce^{3+} на 460 и 340 нм обусловлены $4F^{5/2} \rightarrow 5D^0, 5D^1$ переходами, широкая полоса люминесценции на 520 и 580 нм обусловлена $5D^0 \rightarrow 4F^{5/2}, 4F^{7/2}$ переходами соответственно [97]. Спектры люминесценции и возбуждения синтезированной нами керамики подобны известным для YAG:Ce керамики, синтезированной другими методами [98-99] и люминофоров на основе YAG:Ce [100-101].

Возбуждение образцов излучением на 270 нм приводит в УФ области спектра с полосами на $\sim 320, 370$ и 415 нм к появлению дополнительной люминесценции, которые наблюдаются и в промышленных люминофорах [102] при таком же возбуждении. УФ полосы люминесценции имеют высокую

эффективность, соотношение интенсивностей УФ полос в исследованных образцах различается.

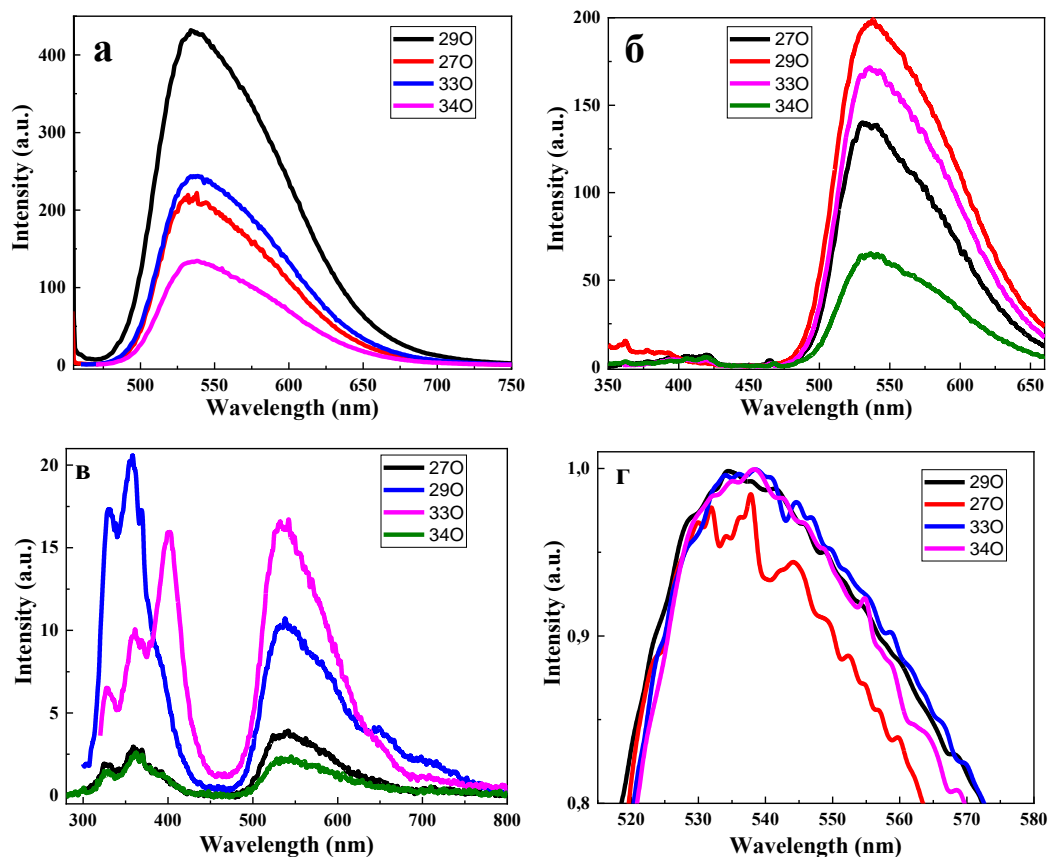


Рисунок 4.16 Спектры люминесценции синтезированных YAG:Ce (а–г) люминофоров при возбуждении на: а- 450 нм, б – 340 нм, в – 270 нм, г – 450 нм

На рисунке 4.16 (г) показаны положения максимумов полос люминесценции исследованных образцов при возбуждении в области 450 нм до и после отжига. Видно, что вид спектров люминесценции люминофоров не зависит от высокотемпературного отжига.

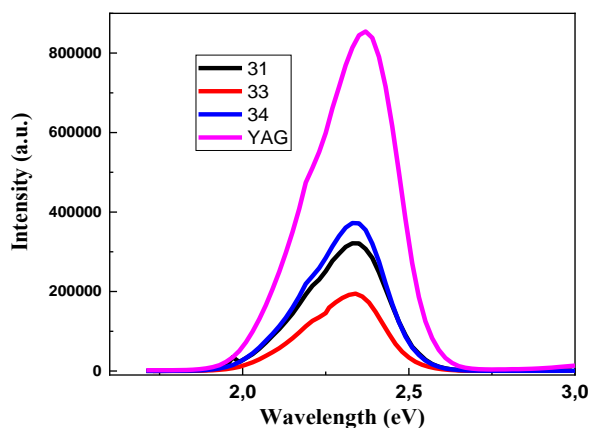


Рисунок 4.17 Спектры КЛ, измеренные в стационарных условиях

На рисунке 4.17 представлены результаты измерений спектров люминесценции при стационарном возбуждении потоками высокоэнергетических электронов с энергией 10 кэВ. Спектры люминесценции образцов, синтезированных нами и промышленных люминофоров совершенно одинаковы.

4.4 Кинетика затухания люминесценции

Кинетика затухания является одной из основных характеристик люминесценции. Для практического применения нужны люминесцирующие материалы с малым временем затухания, например, для сцинтилляторов, с большим – для светодиодов. Время затухания определяется не только собственными свойствами центров свечения, но и процессами передачи энергии возбуждения. Поэтому наряду с энергетическими (эффективностью преобразования излучения), спектральными, всегда проводятся исследования кинетических характеристик. В этой связи в настоящей работе был выполнен цикл исследований кинетических характеристик, синтезированных в поле радиации образцов керамики. В первую очередь необходимо было выполнить такие измерения для того, чтобы показать соответствие характеристик люминесценции образцов синтезированной нами керамики и полученных другими методами. Поскольку кинетика затухания люминесценции является характеристикой, чувствительной к предыстории материалов, интерес представляет и установление ее зависимости от условий синтеза, прежде всего от исходного состава. Характеристическое время затухания зависит и от способа возбуждения люминесценции. Поэтому интерес представляют и исследования зависимости кинетики затухания от способов возбуждения.

Поскольку нужно было проводить исследования зависимости кинетики от условий возбуждения, измерения выполнялись в разных условиях, разными методами.

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

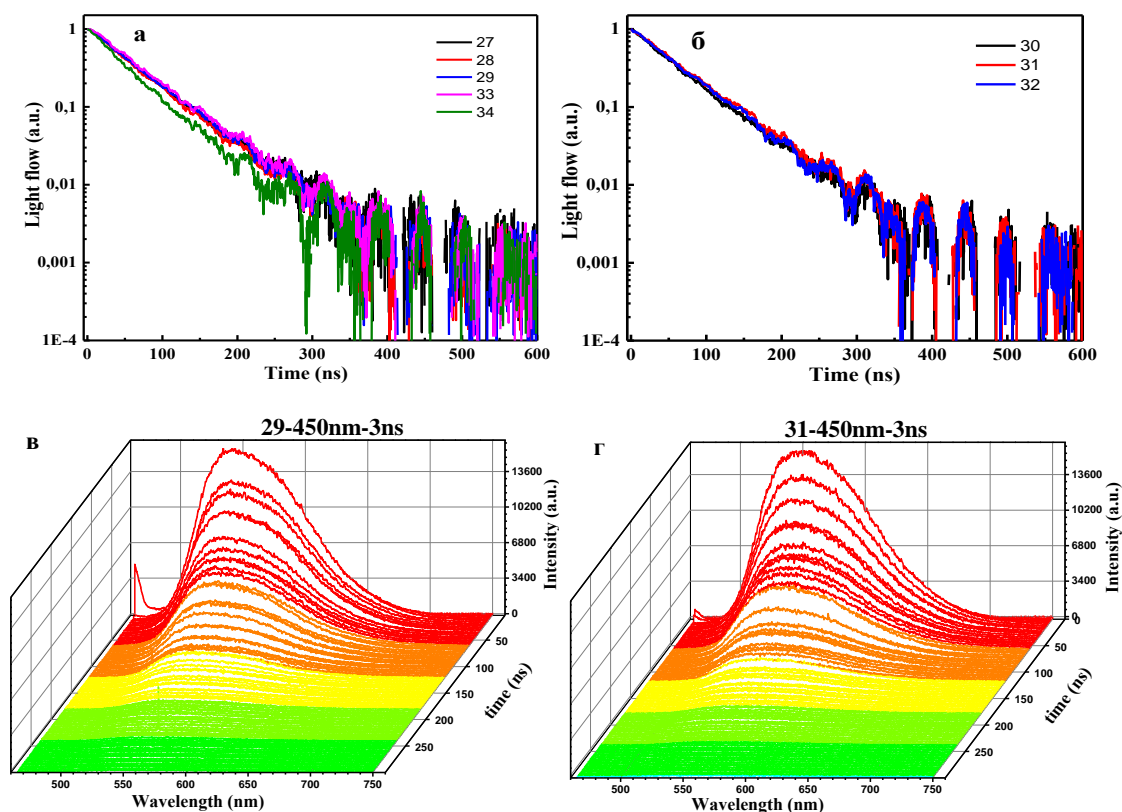


Рисунок 4.18 Кинетика затухания люминесценции образцов YAG:Ce (а, в) и YAGG:Ce (б, г) при возбуждении 450 нм

На рисунке 4.18 приведены результаты измерений кинетики затухания люминесценции, синтезированных в поле радиации образцов керамики без введённого в качестве модификатора гадолиния (а), введённым с концентрацией

6 вес % (б). На рисунках приведено несколько кинетических кривых затухания, отличающихся только тем, что они были взяты из разных образцов, полученных в одном эксперименте. Приведённые кинетические кривые различаются незначительно.

Как следует из представленных результатов, после воздействия импульса возбуждения имеет место затухание, которое хорошо описывается экспоненциальной функцией с характеристическим временем затухания 58 - 59 нс во всех образцах. На время затухания слабо влияет наличие в составе гадолиния. Интенсивность люминесценции к 250 нс после воздействия импульса возбуждения уменьшается более, чем в сто раз. Следовательно, время затухания определяется вероятностью излучательного перехода в самом центре свечения. Характер окружения центра свечения не влияет на этот процесс.

Возбуждение излучением лазера на 300 нм приводит к появлению УФ люминесценции, как было показано выше. На рисунке 4.19 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.

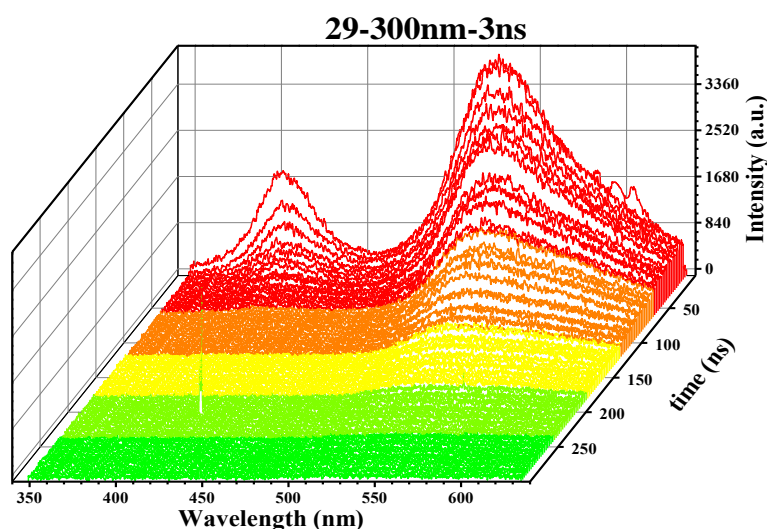


Рисунок 4.19 Спектр люминесценции керамики при возбуждении на 300 нм

На рисунке 4.20 приведены результаты измерений кинетики затухания люминесценции, синтезированных в поле радиации и затем подвергнутых термическому отжигу при 1650°C образцов керамики, без введённого в качестве модификатора гадолия (а), введённым с концентрацией 6 вес % (б). Так же, как и на рисунке 4.18, на каждом рисунке приведено по несколько кинетических кривых затухания, отличающихся только тем, что они были взяты из разных образцов, полученных в одном эксперименте. Характеристические времена затухания люминесценции не отличаются от измеренных в образцах до отжига и имеют величину 58 – 59 нс во всех образцах.

Следовательно, структура YAG:Ce микрокристаллов полностью формируется за время синтеза в поле радиации.

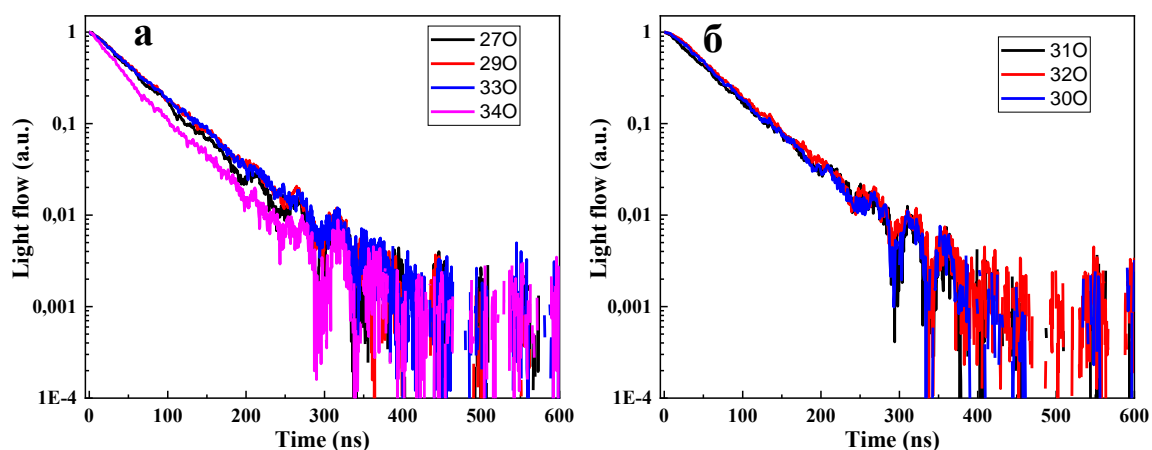


Рисунок 4.20 Кинетика затухания отожженного образцов YAG:Ce (а) и YAGG:Ce (б)

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

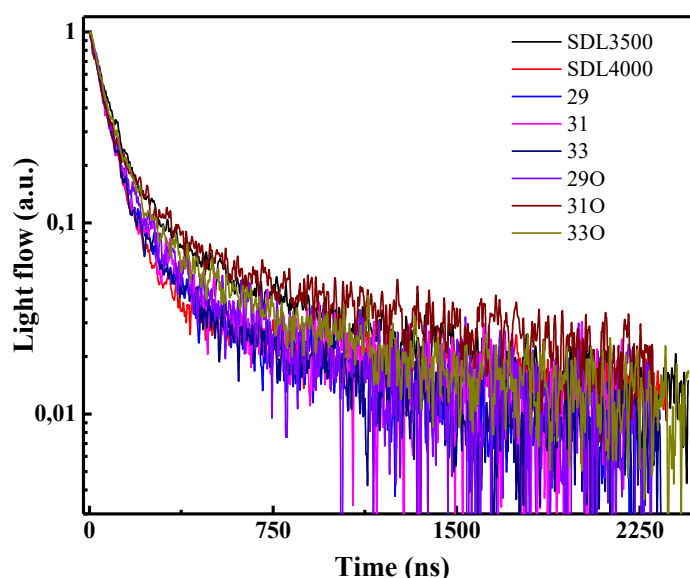


Рисунок 4.21 Кинетические кривые затухания люминесценции промышленных и синтезированных в поле радиации (КЛ)

Результаты измерения кинетики затухания люминесценции образцов разного состава в обобщенном виде приведены на рисунке 4.21.

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 4.4.

Таблица 4.4 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
290	65	372	0,89	0,12
	70	416	0,95	0,09
310	59	386	0,77	0,17
330	63	367	0,90	0,15

Характеристические времена затухания КЛ исследованных образцов кратковременного компонента близки по величине измеренным при фотовозбуждении. В кинетике КЛ, в исследованном диапазоне, наблюдается также долговременный компонент с характеристическим временем в диапазоне 370 – 550 нс. Вклад этого компонента в интегральное значение люминесценции:

$$I = \sum A_i \tau_i$$

сопоставим с кратковременным. В этом есть отличие от кинетики при фотовозбуждении, где вклад кратковременного компонента является доминирующим.

Результаты измерения кинетики затухания люминесценции образцов разного состава в обобщенном виде тех же образцов, но в диапазоне времен от 0 до 250 мкс приведены на рисунке 4.22. В этом временном диапазоне наблюдаются еще, по крайней мере, два компонента затухания дополнительно к уже описанным. В таблице 4.5 приведены значения характеристических времён затухания долговременного компонента.

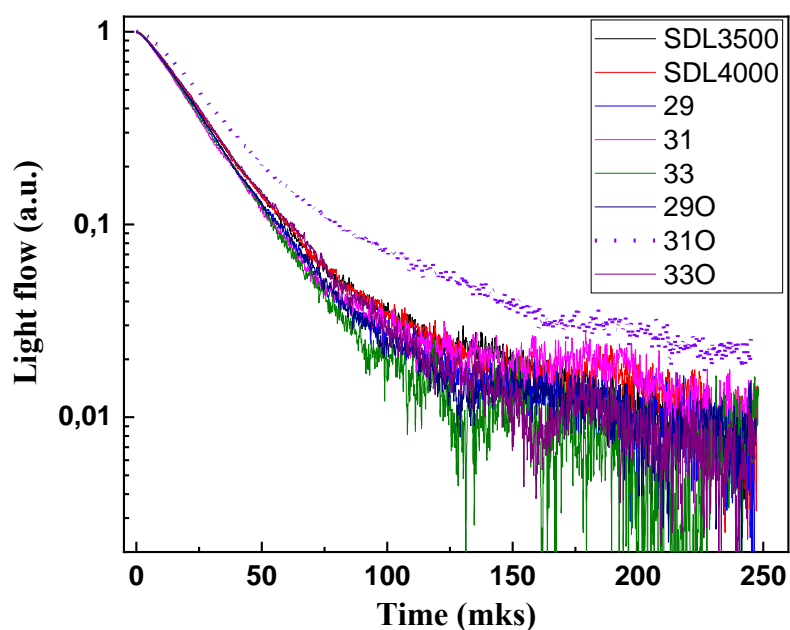


Рисунок 4.22 Кинетические кривые затухания КЛ промышленных и синтезированных в поле радиации YAG люминофоров

Таблица 4.5 - Характеристические времена затухания КЛ

Образцы	Микросекундный компонент
	τ_3
SDL3500	23,9
SDL400	23
29	23
31	21,6
33	22,5
29O	23
31O	26,9
33O	24,5

Как следует из представленных результатов исследований кинетики затухания, КЛ интенсивность люминесценции уменьшается, по крайней мере, в 25 раз за первые 75 мкс. Можно видеть, что компонент с характеристическим временем в диапазоне 21 – 27 мкс является характерным для КЛ, всех исследованных образцов разной предыстории. Отличие кинетики затухания КЛ от ФЛ (появление многостадийного характера) является известным общим свойством и для люминофоров, керамики, полученных традиционными методами.

4.5 Эффективность преобразования энергии возбуждения в люминесценцию

Эффективность преобразования энергии является главным критерием качества синтезированных люминесцентных материалов.

Нами были выполнены несколько циклов исследований яркости YAG:Ce и YAGG:Ce люминофоров, синтезированных в разных условиях в потоке радиации, с целью оценки эффективности преобразования излучения возбуждения в люминесценцию. Обоснование методики описано во 2-ой главе.

В качестве опорных образцов, относительно которых измерялась яркость и, соответственно, эффективность люминофора, использовались люминофоры

SDL 3500, SDL 4000, YAG 01 и YAG 02. Спектры люминесценции и возбуждения синтезированной керамики подобны известным для YAG:Ce керамики, синтезированной другими методами, и люминофоров на основе YAG:Ce. Поэтому исследования эффективности преобразования описанным методом являются корректными.

Яркость измерялась с помощью яркометра CS-200. Измерения проводились в режиме fast (примерно 1 секунда), источниками возбуждения были чипы на 450 нм и 365 нм. Перед яркометром ставился светофильтр ЖС 17, для того чтобы отрезать рассеянное излучение чипа. В измерениях яркости угол зрения составлял 1 или 0,2 градуса. В первом случае при измерении охватывалась область люминофора примерно равная 80 процентам поверхности в шайбе, во втором – около 10 процентов. До измерений яркости определялась яркость фона рассеянного света. Обычно яркость фона не превышала 1 % от яркости люминофора при измерениях с углом 1 градус.

Результаты измерений приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 - Яркость люминесценции измеренных образцов до и после отжига при возбуждении на 365 и 450 нм.

Номер образца	До отжига			После отжига		
	Фон	365 нм	450 нм	Фон	365 нм	450 нм
	Кд/м ²	Кд/м ²	Кд/м ²	Кд/м ²	Кд/м ²	Кд/м ²
28	0,25	28	201	0,10	24	193
27	0,18	22	143	0,12	30	179
29	0,14	76	201	0,11	76	235
30	0,16	21	188	0,08	22	200
31	0,16	28	205	0,04	12	176
32	0,10	16	160	0,05	20	188
34	0,04	20	101	0,07	21	143
33	0,19	96	235	0,10	54	230
SDL 3500	—	—	—	0,18	—	369
SDL 4000	—	—	—	0,25	—	360
YAG - 01	—	—	—	0,23	—	409
YAG - 02	—	—	—	0,28	—	422

В таблице 4.6 представлены также результаты измерений яркости промышленных люминофоров SDL 3500 и 4000, YAG 01 и 02 для сопоставления. Как следует из представленных результатов яркость синтезированных нами порошков керамики примерно в 2 раза ниже яркости промышленных люминофоров. Причиной такого различия может быть разница в дисперсности порошков. У промышленных люминофоров частицы люминофора имеют небольшой разброс в размерах. Раздробленные порошки керамики имели размеры от 1 мм до меньших 1 мкм.

Имеет место различие в эффективности преобразования излучения исследованными люминофорами. Не выявлено определенной закономерности влияния на яркость высокотемпературного отжига керамики. Вероятно, в образцах изготовленной нами керамики имеет место неоднородное распределение активатора. Возможно влияние предыстории оксида алюминия, использованного при синтезе.

Отметим, что разница в измеренных яркостях при возбуждении с $\lambda_{ex} = 365$ и 450 нм обусловлена тем, что при замене источника возбуждения изменяется взаимное расположение элементов стенда. Поэтому абсолютные значения яркостей отличаются, но тенденции в их соотношении в люминофорах сохраняются. Подобная закономерность наблюдается и при возбуждении люминесценции излучением лазера на 337 нм.

4.6 Выводы по главе 4

Впервые реализован синтез YAG:Ce и YAGG:Ce керамики путём воздействия на шихту из смеси оксидов иттрия, алюминия, гадолиния, церия в стехиометрическом соотношении мощного потока высокоэнергетических электронов с энергией 1,4 МэВ и плотностью мощности потока $15 - 25 \text{ кВт/см}^2$. В результате воздействия потока радиации была синтезирована керамика со структурой YAG:Ce или YAGG:Ce в зависимости от введения гадолиния. Керамика состоит из кристаллитов с размерами от 44 до 81 нм.

Полученная керамика имеет характерные свойства для люминофоров, керамики на основе YAG:Ce, YAGG:Ce, полученных другими методами.

1. Спектры люминесценции в видимой области спектра имеют вид сложной монополосы с максимумом в области 530 - 570 нм в зависимости от предыстории образца.

2. Положение максимума полосы зависит от наличия модификатора, гадолиния в структуре керамики.

3. Спектры возбуждения люминесценции полученной керамики имеют характерный вид для YAG:Ce люминофоров, керамики, монокристалла с максимумами в области 340 и 450 нм.

4. Возбуждение образцов керамики в области 200 – 300 нм приводит к появлению дополнительных полос люминесценции в области 300 – 450 нм.

5. Кинетика затухания люминесценции образцов синтезированной керамики подобна известной для YAG:Ce материалов. При фотовозбуждении кинетика имеет доминирующий кратковременной компонент затухания с характеристическим временем затухания ~ 60 нс. Катодовозбуждение стимулирует люминесценцию с теми же спектральными характеристиками, но имеет, по крайней мере, три компонента затухания.

6. Эффективность преобразования излучения чипа в люминесценцию синтезированных нами порошков керамики люминофоров примерно в 2 раза ниже яркости промышленных люминофоров. Одной из причин такого различия может быть разница в дисперсности порошков.

Исследования морфологии и структуры, синтезированных образцов керамики в поле радиации, позволяет полагать, что формирование керамической структуры завершается за время воздействия потока радиации. При использованных режимах облучения это время составляет 1 с. Заключение о завершении формирования керамики со структурой YAG:Ce, YAGG:Ce подтверждается исследованиями зависимости люминесцентных и структурных свойств керамики от отжига при 1650°C. Структура и люминесцентные свойства керамики (спектры люминесценции, возбуждения, кинетические характеристики)

не зависят от длительного 8 часового отжига при высокой температуре, при которой производится формирование YAG фазы при использовании для синтеза методов твердофазных реакций.

Известно, что УФ люминесценция обусловлена существованием в матрице собственных дефектов решётки. В синтезированных в поле радиации кристаллитах формируются дефекты решётки, подобные создаваемым при синтезе другими методами и проявляющимися в виде полос в области 320 и 380 нм.

Кинетика затухания люминесценции в синтезированных образцах YAG:Ce керамики при возбуждении высокоэнергетическими электронами имеет многоэкспоненциальный характер в отличие от кинетики при фотовозбуждении. Следовательно, энергия центрам свечения при катодовозбуждении передаётся не непосредственно, а через возбуждение матрицы. Такой же эффект является характерным и для люминофоров, керамики, изготовленных по другим технологиям.

Эффективность преобразования излучения чипа в люминесценцию примерно в 2 раза ниже яркости промышленных люминофоров. Это очень хороший результат для впервые синтезированных новым методом образцов. Необходима оптимизация условий синтеза, учитывающих выбор и подготовку исходных материалов, возможность предварительного компактирования, условий при облучении, охлаждении и т.д. Полученный результат позволяет считать перспективным описанный метод синтеза люминесцирующей керамики.

5 АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ В ПОЛЕ ПОТОКА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ

В настоящей работе реализован синтез люминесцирующей керамики из тугоплавких материалов, что сложно сделать другими методами. Керамику на основе MgF_2 , активированную поливалентными ионами W, U, нужно синтезировать при температуре $\sim 1260^\circ C$. Синтезировать нужно в атмосфере кислорода или воздуха. В атмосфере кислорода, поливалентные ионы входят в решётку хорошо. Поэтому использование технологии синтеза в поле радиации позволило получить керамику MgF_2 с большими концентрациями введённого вольфрама.

Синтез керамики, люминофоров, кристаллов на основе YAG:Ce реализуется путём сложной совокупности трудно контролируемых процессов. С использованием мощных потоков радиации на основе тугоплавких оксидов металлов Y_2O_3 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 с температурой плавления до $2460^\circ C$ удалось получить активированную керамику YAG:Ce в результате единственного процесса обработки за время, равное 1 с.

Уже в первых экспериментах было показано, что синтез керамики на основе $MgF_2:W$ и YAG:Ce реализуется в одинаковых диапазонах используемых мощностей потоков радиации [125], хотя температура плавления этих материалов различается почти в 2 раза: $1260^\circ C$ и $2460^\circ C$. Это заставляет полагать, что реализация синтеза обусловлена не только процессами нагревания, но и, возможно, высоким уровнем ионизации.

Радиация широко используется в качестве технологического инструмента при модификации свойств материалов, распыления, напыления, гравировки. Используются потоки радиации и для синтеза тонких пленок, покрытий. Обычно поток радиации используется для обеспечения направленного переноса энергии материалу для его нагревания.

Основные отличия реализованного нами синтеза по сравнению с уже используемыми заключается в следующем:

1. Синтез осуществлялся путём прямого воздействия потока электронов на шихту заданного состава в насыпном виде из комбинации прекурсоров без предварительной обработки и без добавления каких-либо присадок.

2. Синтез люминесцирующей керамики осуществлялся в поле потоков электронов с энергией 1,4 МэВ и плотностью мощности до 27 кВт/см², в объёме около 0,2 см³, которые ранее для этих целей не использовались.

3. Вероятно, процесс синтеза зависит от плотности возбуждения, то есть определяется не только температурой, но и плотностью ионизации.

Такие потоки высокоэнергетических электронов ранее не использовались для синтеза диэлектрических материалов. Как показали самые первые проведенные нами эксперименты, в поле таких мощных потоков радиации следует ожидать отличие от процессов, протекающих в материалах в поле умеренных и слабых потоков радиации.

Поэтому был выполнен первичный анализ процессов в исследуемых материалах в поле радиации и экспериментальные исследования зависимости свойств, получаемых керамикой от плотности мощности возбуждения.

5.1 Схема передачи энергии радиации образцу

При воздействии радиации на диэлектрическое твердое тело примерно половина энергии сразу же передаётся матрице в виде тепла. Около половины энергии расходуется на создание электронно-дырочных пар. Релаксация электронно-дырочных пар завершается созданием радикалов (радиолиз), или передачей энергии решётке (нагрев). Следовательно, более 50 % энергии потока радиации передаётся на нагрев формирующейся новой фазы. При формировании новой фазы большая часть запасенной радикалами энергии также идет на нагрев матрицы. Процессы передачи энергии радиации на нагрев прекурсоров, матрицы завершаются за времена меньше времени жизни радикалов, обычно меньше 1 мкс. Поэтому время нагревания в конкретной точке формирующейся фазы определяется временем прохождения через эту точку пучка электронов. Пучок

имеет гауссовскую форму распределения, поэтому передача энергии на нагревание будет следовать этому закону.

Таким образом, при воздействии потока радиации кроме нагревания формирующегося образца керамики имеет место ионизация элементов порошков прекурсоров и матрицы, радиолит (образование радикалов, короткоживущих компонентов). Поэтому должно иметь место существенное увеличение эффективности твердофазных реакций в смеси. Продукты радиолита, радикалы в межзеренном пространстве должны обеспечивать эффективное перемешивание компонентов смеси. Но как это будет сказываться на совокупности процессов формирования новой фазы, предсказать невозможно. Необходимы комплексные исследования зависимости процессов от условий, при которых происходит синтез.

Рассмотрим подробно схему передачи энергии потока радиации материалу в зоне воздействия в используемых нами условиях. Сканирование пучка электронов по поверхности шихты в тигле осуществляется в соответствии со схемой, приведённой на рисунке 5.1.

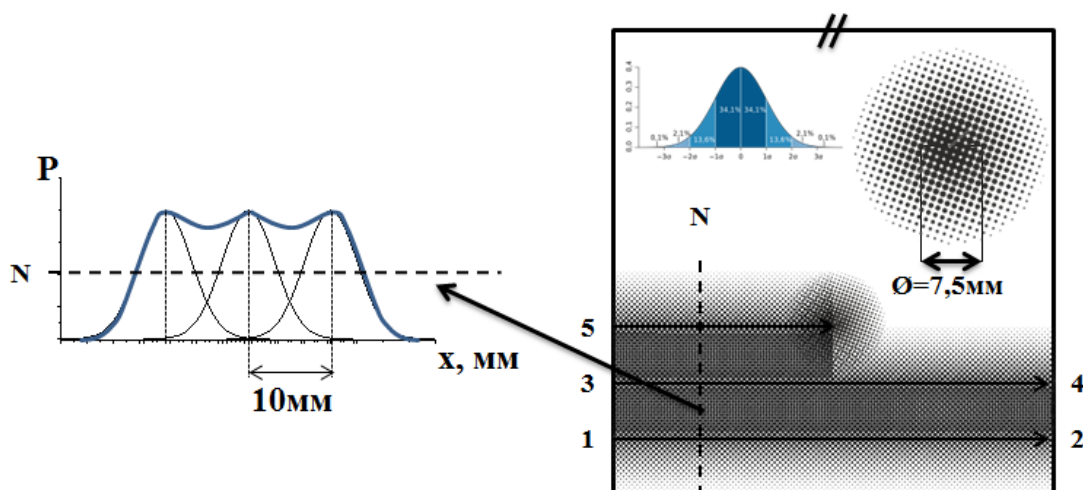


Рисунок 5.1. Схема сканирования пучка электронов по поверхности шихты

При установке тигля его положение юстируется по трем координатам таким образом, чтобы при включении ускорителя поток оказался в положении 1. При включении ускорителя пучок с помощью системы отклоняющих электродов начинает смещаться к положению 2 со скоростью 1 см/с. Пучок имеет гауссовское

распределение по сечению с размерами, приведёнными на вставке к рисунку 5.1. По достижению края тигля (положения 2), пучок перебрасывается в положение 3 и смещается до 4 и т.д. При каждом проходе энергия потока передаётся материалу в основном в полосе шириной 7,5 мм, плюс с меньшей интенсивностью вне этой полосы. Положение 3 находится на расстоянии 10 мм от положения 1. Между соседними полосами воздействия имеется перекрытие. Это обеспечивает равномерность распределения энергии воздействия по поверхности.

На примере смещения пучка в полосе воздействия 5 демонстрируется изменение потока энергии в заданном сечении образца при прохождении пучка через это сечение. В плоскости сечения энергия воздействия появляется в момент приближения пучка, затем плотность энергии возрастает до максимальной в момент времени прохождения центра пучка через это сечение t_2 , уменьшается до нуля после прохождения дальнего края пучка. Схематически форма зависимости воздействия пучка на материал в конкретном сечении со временем определяется пространственной структурой пучка и имеет вид, представленный на рисунке 5.2.

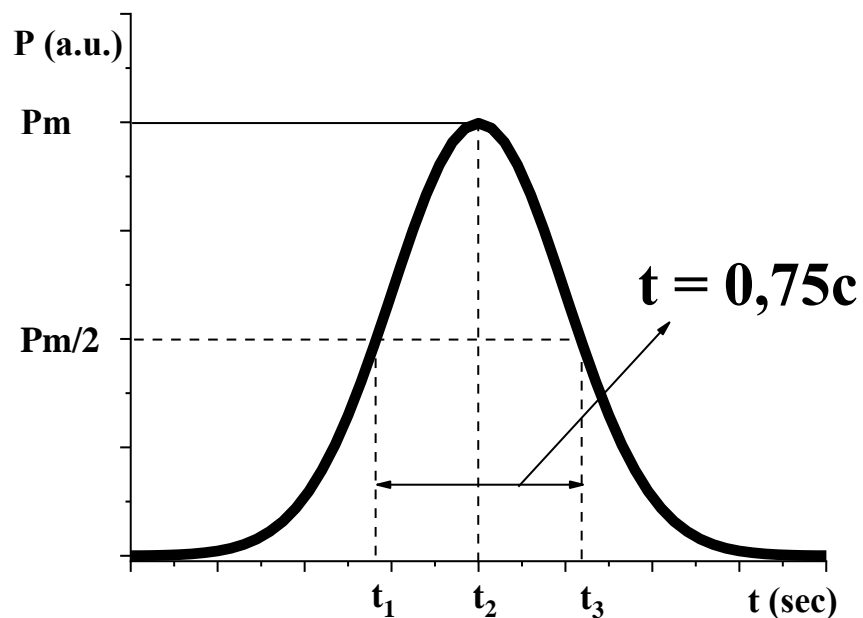


Рисунок - 5.2 Изменение мощности потока при прохождении через сечение N

При скорости смещения пучка 1 см/с, ширине пучка на полувысоте 7,5 мм, время прохождения пучка через сечение N в диапазоне $\Delta t = t_3 - t_1$ с $P > 0,5 P_m$ равно 0,75 с.

Таким образом, при синтезе в используемых нами условиях в каждой точке тигля, воздействие основной доли потока с заданной плотностью мощности материал подвергается 1 с.

5.2 К расчету потерь энергии потока

Процесс синтеза в поле радиации осуществляется в течение короткого времени, около 1 с. Теплопроводность всех материалов, используемых для синтеза и полученных в результате синтеза низка: все материалы – диэлектрики, прекурсоры плохо контактируют друг другом. Теплопроводности Y_2O_3 (27 Вт/мК), Al_2O_3 (40 Вт/мК) [103], YAG (14 Вт/мК) [104], MgF_2 (15 Вт/мК), по крайней мере, в 10 - 20 раз меньше, чем теплопроводности металлов (от 100 до 400 Вт/мК). Теплопроводности шихты из этих окислов еще ниже примерно на один-два порядка (например, теплопроводность порошка оксида алюминия составляет 0,67 Вт/мК при температуре 46°C, оксида магния 0,15 Вт/мК) [105]. Очевидно, следует ожидать существование корреляции результата синтеза керамики, с распределением поглощённой энергии в материале при воздействии потока радиации.

Совокупность процессов в шихте, формирующейся керамике, в поле радиации определяется величиной поглощенной дозы и плотностью мощности потока. Для оценки величины поглощенной дозы необходима информация о глубине пробега электронов в веществе. Распределение поглощённой дозы радиации определяется составом материала, видом и характеристиками потока радиации. Поэтому для каждого конкретного случая: материал-радиация, необходимо проведение конкретных исследований. Распределение может определяться экспериментально или теоретически. В нашем случае экспериментальные исследования неприемлемы, так как в процессе синтеза изменяется фазовое состояние материала, получаемая керамика не прозрачна, внутри имеет пористую структуру. Поэтому мы остановились на теоретических методах исследования распределения поглощенной дозы. Известно, что

расчетные методы обеспечивают очень хорошее соответствие полученным экспериментально данным, по крайней мере, при облучении высокоэнергетическими электронами.

Расчеты были выполнены с использованием программы Casino v2.51 [106-107]. Численное моделирование по программе заключалось в следующем. На поверхность материала с заданным элементным составом падал электрон с энергией 1,4 МэВ. Проходя через материал, электрон взаимодействует со встречающимися атомами. При взаимодействии электрон передает часть своей энергии атомам, теряя энергию, меняя направление своего движения. Величина потерь энергии и угол отклонения при взаимодействии с атомами (ионами) мишени рассчитывались методом Монте-Карло. Такая процедура повторялась 10000 раз, т.е. на образец падало 10000 электронов. Для получения объемной картины задавалась площадь облучения диаметром 7,5 мм.

Выполненные расчеты позволили получить наглядную картину траекторий движения электронов через материал, плотность распределения потерь энергии при прохождении через мишень.

Были выполнены исследования прохождения электронов и потерь энергии в MgF_2 и YAG.

Для численного моделирования прохождения измерения в YAG были приняты следующие условия:

- энергия электронов – 1,4 МэВ;
- размеры пучка (диаметр) – 7,5 мм;
- плотность материала – 4,56 г/см³;
- количество электронов – 10000.

Результаты численного моделирования представлены на рисунке 5.3. На рисунке 5.3 представлены проекции траекторий электронов на перпендикулярную к плоскости мишени плоскость.

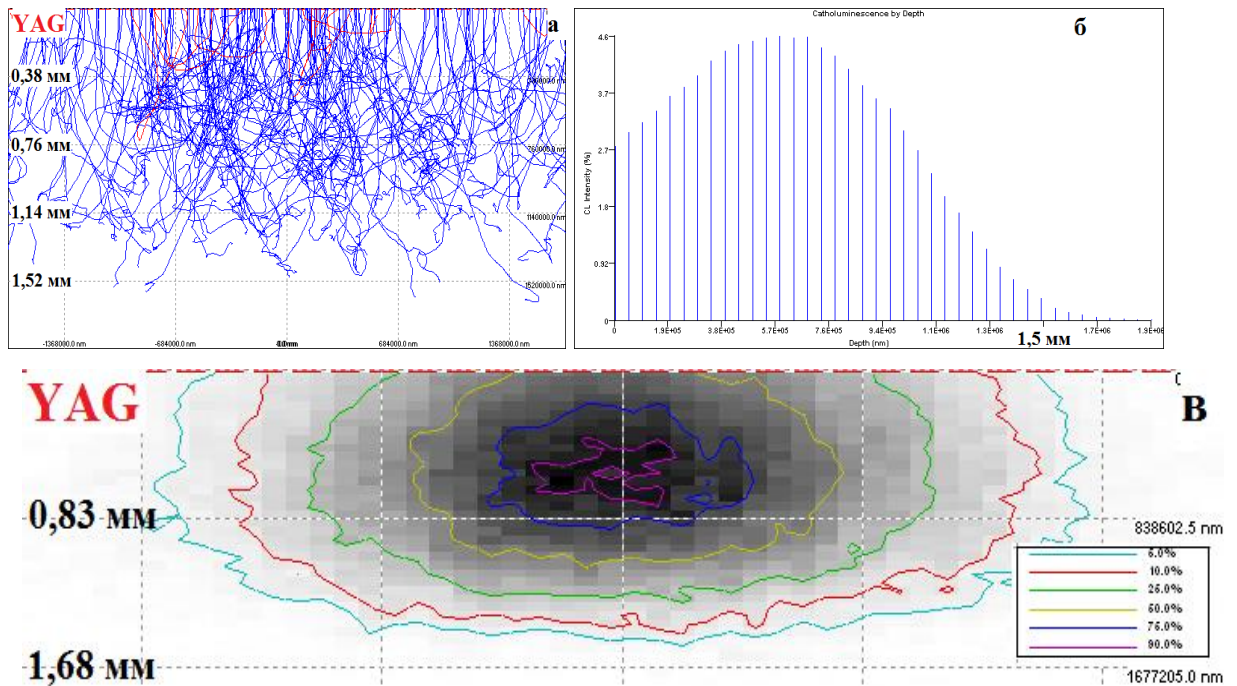


Рисунок – 5.3 Распределение потерь энергии потока электронов в YAG

Траектории движения электронов сложны. С уменьшением энергии электронов при прохождении, траектория все больше отклоняется от направления вхождения в материал. На рисунке 5.3в приведена информация о распределении поглощенной энергии в сечении. Контурами обозначены границы областей, вне которых поглощенная энергия имеет величину, указанную во вставке. 0,5 всей энергии поглощается в области диаметром 2,52 мм в сечении, перпендикулярном направлению падения электронов, и на глубине пробега до 1,1 мм от поверхности. На рисунке 5.3б приведена диаграмма распределения потерь энергии по глубине. Имеет место рост величины потерь энергии от облучаемой поверхности вглубь до 0,7 мм на 35 %, затем спад с ростом глубины. Предельная глубина пробега электронов составляет 1,9 мм, половина максимальной величины потерь энергии приходится на глубину 1,1 мм.

Таким образом, энергия потока электронов выделяется на глубине неоднородно. Максимум энергии потока выделяется на глубине 0,7 мм. Подчеркнем, что распределение поглощенной энергии потока электронов в веществе не зависит от количества падающих электронов. Имеет место аддитивное сложение потерь энергии всех электронов, так как вероятность

попадания двух электронов в одну область за время прохождения электронов в веществе ничтожно мала.

Для численного моделирования прохождения излучения в MgF_2 были приняты следующие условия:

- энергия электронов – 1,4 МэВ
- размеры пучка (диаметр) – 7,5 мм;
- плотность материала – 3,18 г/см³;
- количество электронов – 10000.

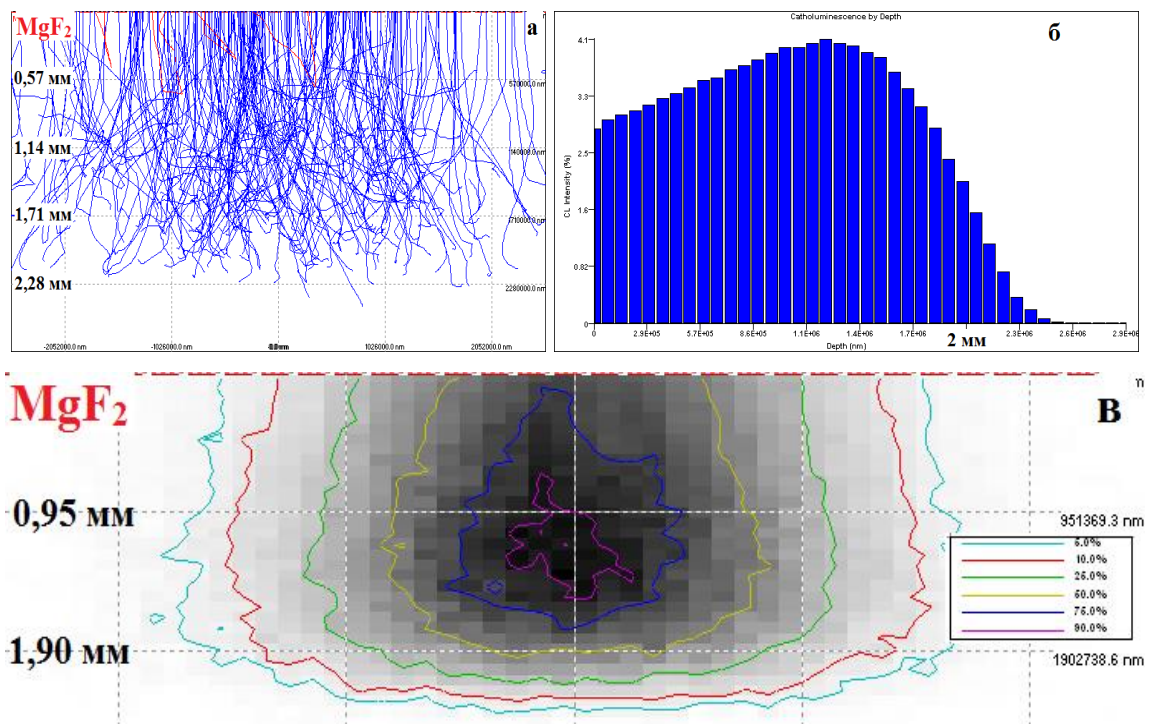


Рисунок 5.4 – Распределение потерь энергии потока электронов в MgF_2

На рисунке 5.4 представлены результаты расчетов поглощенной энергии электронов с энергией 1,4 МэВ в MgF_2 . Плотность кристалла равна 3,18 г/см³. Как следует из представленных на рисунке 5.4б результатов расчетов имеет место рост величины потерь энергии от облучаемой поверхности образца на 27 % до глубины 1,3 мм, затем спад на 27 % на глубине 1,8 мм, полная глубина пробега равна 2,4 мм.

Таким образом, энергия потока электронов выделяется по глубине образца MgF_2 качественно так же, как и в YAG. Есть только количественные различия.

Глубина прохождения электронов и область потерь энергии, соответственно, в MgF_2 выше, чем в YAG.

В заключении отметим, что введение в материалы примесей: активаторов, модификаторов, не влияет на распределение поглощённой энергии в рассмотренных случаях. Концентрации примесей малы.

5.3 К определению температуры нагрева шихты при воздействии потока радиации

Определение температуры шихты, до которой она нагревается при воздействии потока радиации, представляется сложной задачей [108]. Можно термопару разместить вне поля радиации, в объёме образца, который подвергается воздействию. Через длительное время температура образца при некоторых условиях эксперимента может выравниваться. Но время установления одинаковой температуры во всем объёме может составить десятки минут. В нашем случае, когда время воздействия составляет 1 с., такой подход не пригоден.

Применение пирометрических методов для измерения температуры образца во время воздействия потока радиации также сложно. Пирометр должен находиться вне любых полей высокоэнергетической радиации.

Для ориентировочной оценки температуры, до которой нагревается образец, используется следующий прием. В образец, который подвергается облучению, внедряется материал, температура плавления которого известна. Расплавление этого материала в поле радиации означает, что температура образца была выше температуры плавления материала. Если же материал не расплавился - температура образца ниже температуры плавления. Этот метод позволяет сделать оценку температуры материала в поле радиации.

Мы использовали этот метод для оценки температуры образца при воздействии радиации. В шихту закладывались пластинки Pb, Al, Cu, Fe, Mo. В используемых нами условиях синтеза шихта подвергалась радиационному воздействию. Получалась керамика на основе MgF_2 и YAG:Ce с внедренными в

нее названными металлами. Фотография образцов керамики с металлами приведены на рисунке 5.5.

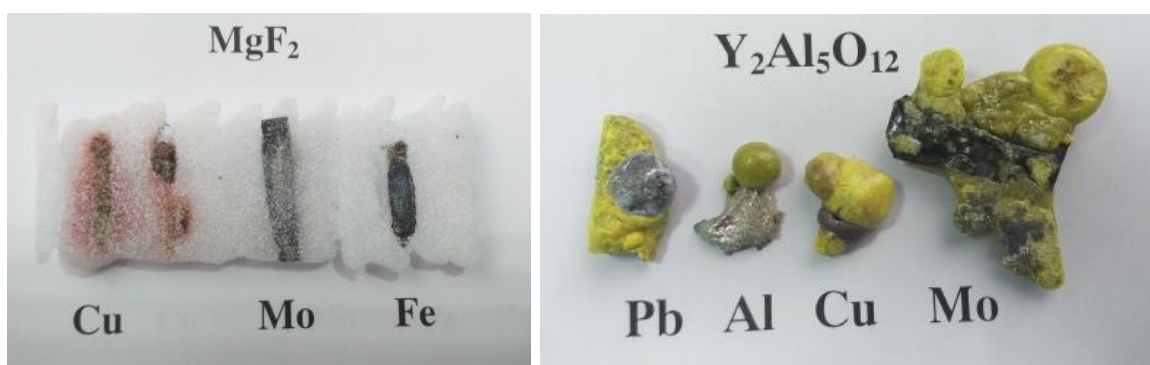


Рисунок 5.5 – Фотографии образцов керамики, полученной при радиационном синтезе из шихты с внедренными пластинами металлов в MgF₂ (слева) и YAG:Ce (справа)

Как видно из представленных результатов, Pb, Al, Cu пластинки плавилась, Fe – только окислялся, Mo – частично исчезал. Окисление Fe и исчезновение Mo свидетельствует о том, что эти материалы не плавилась, только окислялись. Поэтому можно сделать вывод о том, что температура нагревания шихты при воздействии на неё потоками электронов мощностью 19 и 23 кВт/см² не поднималась выше температуры плавления железа: $t_{Fe} = 1538^{\circ}C$.

Отметим, что это очень грубая оценка температуры нагрева, ее можно использовать только в качестве ориентировочной пороговой. Тем не менее можно полагать, что синтез керамики на основе MgF₂ и YAG реализуется при температурах ниже 1500°C (температура плавления Fe). Для MgF₂ этой температуры достаточно для протекания твердофазных реакций, для YAG – нет.

5.4 Зависимость толщины образца керамики MgF₂ от плотности мощности потока радиации

Как было показано выше, поглощенная энергия потока радиации распределяется по глубине образца неравномерно. Нами были проведены исследования зависимости толщины синтезированных образцов керамики от

мощности потока радиации. Исследования были выполнены только для образцов на основе MgF_2 , которые мы могли получить в виде пластин.

По описанной выше методике проводился синтез керамики в тиглях в одинаковых условиях загрузки шихтой одного состава при воздействии потоков электронов с плотностью мощности 11, 13, 15, 17 и 19 kBt/cm^2 . Полученные образцы разрезались поперек, шлифовались. Фотографии торцов образцов приведены на рисунке 5.6.



Рисунок 5.6 – Фотографии поперечных сечений образцов керамики MgF_2 , синтезированных в поле потоков с мощностью: 1 – 13 kBt/cm^2 , 2 – 15 kBt/cm^2 , 3 – 17 kBt/cm^2 , 4 – 19 kBt/cm^2

Ниже 11 kBt/cm^2 керамическая пластинка не образуется. Существует резкий порог в зависимости начала формирования керамики от мощности потока электронов. Порог реализации - $\sim 13 kBt/cm^2$. При 11 kBt/cm^2 синтез не происходит. Порог реализации синтеза в MgF_2 и YAG - $\sim 13 - 15 kBt/cm^2$ почти одинаковый. Из представленных фотографий видно, что толщина синтезированных образцов керамики растет с увеличением плотности мощности потока радиации от 2,5 до 5 мм.

Этот эффект является ожидаемым. Плотность распределения поглощенной энергии в образце по глубине описывается кривой с максимумом. Поэтому в области максимума энергии достаточно для реализации синтеза, но ее недостаточно вне пределов пороговых значений для синтеза.

Были выполнены измерения спектров люминесценции синтезированных образцов MgF_2 керамики при различных плотностях возбуждения. Результаты измерений спектров, нормированных по полосе в области 500 нм, приведены на рисунке 5.7. Спектры, совершенно одинаковы. Подобие спектров свидетельствует о том, что при изменении плотности мощности потока получается керамика с одинаковыми свойствами.

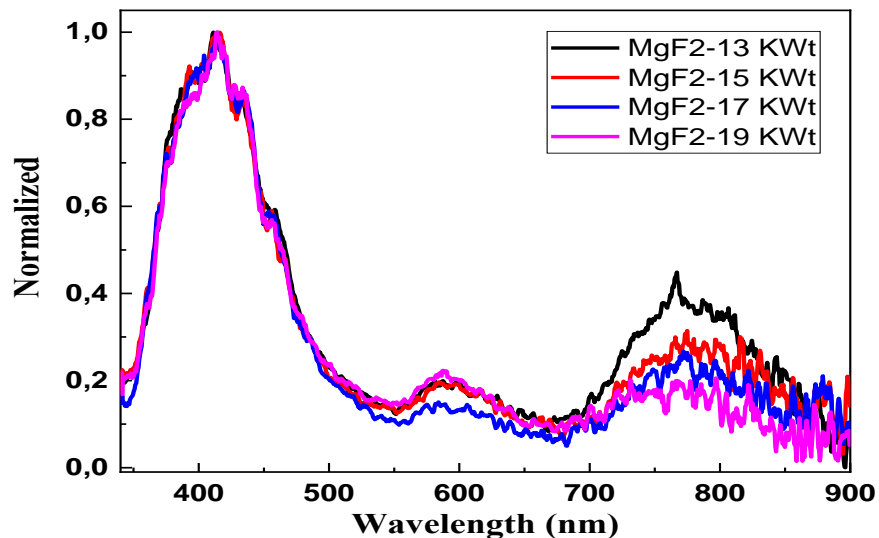


Рисунок 5.7 – Зависимость спектров люминесценции MgF_2 от плотности мощности потока электронов

Хорошее соответствие изменения толщины синтезированных образцов керамики и роста плотности мощности потока свидетельствует о том, что за время воздействия потока радиации нагрев почти не распространяется за пределы области, в которой энергия поглощается. В пользу этого заключения говорит и анализ температуропроводности керамики.

Температуропроводность - это скорость ее распространения в материале при нагревании и охлаждении. Измерения температуропроводности формирующейся керамики при изменении фазового состава материала невозможны, но оценка ее величины нам представляется важной для понимания процессов, протекающих при синтезе. Между температуропроводностью и теплопроводностью существует следующая связь [109]:

$$\frac{\lambda}{\rho c} = a \quad (5.1)$$

где a – температуропроводность;

λ – теплопроводность;

C – теплоемкость;

ρ – плотность материала.

Характерная длина пробега теплового фронта за выбранное время определяется из соотношения:

$$l = \sqrt{a \cdot t} \quad (5.2)$$

где t – время распространения температуры;

l – длина пробега фронта температуры.

Тогда:

$$l = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho c} \cdot t} \quad (5.3)$$

Для керамики YAG $\lambda = 1,4$ Вт/мК, $C = \sim 0,59$ Дж/гК, $\rho = 4,56$ г/см³. За время синтеза, принимаемое равным 1 с, длина пробега температуры $l = 0,72$ мм. Но тепло при синтезе распространяется не по кристаллу, а по шихте. Теплопроводность шихты из порошка Al₂O₃, и Y₂O₃ с насыпной плотностью 0,15 – 0,16 Вт/мК [110] на два порядка меньше. Насыпная плотность порошка в наших экспериментах равна 1,15 г/см³. Рассчитанная по (5.3) длине пробега температуры в шихте за 1 с равна 0,28 мм.

Таким образом, смещение температурного фронта при синтезе значительно меньше глубины пробега электронов, толщины области, в которой выделяется энергия радиации. Реальная величина смещения температурного фронта должна быть еще ниже, поскольку за 1 с. происходит непостоянный нагрев области

облучения: энергия передаётся во времени по гауссовскому закону (рисунок 5.2). Следовательно, перенос энергии тепловым путём на процесс формирования не влияет.

5.5 Обсуждение

Представленные в настоящей главе и диссертации в целом результаты исследований позволяют полагать, что ионизационные процессы в поле радиации являются существенным фактором, определяющим высокую эффективность синтеза керамики на основе MgF_2 и $YAG:Ce$. Основанием для этого вывода являются следующие основные аргументы.

1. Синтез керамики на основе MgF_2 и $YAG:Ce$ с температурами плавления $1260^\circ C$ и $2450^\circ C$ реализуется в одинаковых условиях облучения. Установленные нами режимы облучения при использовании выбранных условий являются оптимальными в диапазоне $13 - 23 \text{ кВт/см}^2$ для MgF_2 и $15 - 25 \text{ кВт/см}^2$ для $YAG:Ce$.

2. Керамика в поле радиации эффективно синтезируется из шихты с насыпной плотностью $1,15 \text{ г/см}^3$ в $YAG:Ce$ (при плотности кристалла $4,6 \text{ г/см}^3$) и $1,85 \text{ г/см}^3$ в MgF_2 (при плотности кристалла $3,18 \text{ г/см}^3$). При столь низкой насыпной плотности твердотельные реакции не могут протекать за времена, равные 1 с. без образования радикалов, ионизации. Известно, что синтез посредством тепловых реакций из предварительно компактированных образцов при температурах около $1700^\circ C$ происходит в течение 8 – 10 часов.

3. Эффективность синтеза керамики по глубине хорошо соответствует распределению поглощённой энергии в веществе. С ростом плотности мощности воздействия увеличивается толщина образцов синтезируемой керамики за счет повышения плотности ионизации выше пороговой в шихте формирующемся слое керамики. Температуропроводность синтезируемых образцов керамики и тем более шихты обеспечивает перенос тепла на расстояния не более $0,3 - 0,7 \text{ мм}$ за 1 с.

Совокупность ионизационных процессов в диэлектрических материалах при воздействии использованных потоков радиации можно описать следующим образом.

В основном поглощенная материалом энергия радиации расходуется на создание электронных возбуждений: электроны переходят из зоны валентной в зону проводимости. Их релаксация – переходы электронов ко дну зоны проводимости, дырок к потолку валентной, сопровождается выделением тепла, образованием электронно-дырочных пар, способных разделяться, захватываться, локализоваться, взаимодействовать друг с другом, создавать экситоны, распадаться на пары структурных дефектов решетки. Принято считать, что расходы энергии радиации на создание одной электронно-дырочной пары составляют $\sim 2-3 E_g$. Этот вывод следует из предположения о том, что при воздействии радиации в среднем осуществляется переход электронов из середины зоны валентной в середину зоны проводимости. В предположении о том, что ширины зон валентной (E_v), запрещенной (E_g), проводимости (E_c) примерно равны, можно записать, что расходы энергии на создание одной электронно-дырочной пары (E_f) равна: $E_f = 0.5 E_v + 0.5 E_c + E_g = \sim 2 - 3 E_g$ [111-113]. По известным характеристикам использованных потоков электронов для синтеза можно рассчитать плотность созданных электронно-дырочных пар при воздействии мощных потоков электронов.

Для расчета плотности созданных электронно-дырочных пар примем следующие исходные значения. Энергия электронов – 1,4 МэВ, поток электронов при синтезе: $10 \cdot 10^{16}$ электрон/с·см². Глубина прохождения электронов: 0,3 и 0,2 см в MgF₂ и YAG. Поток вносит в материал в 1 с энергию $\sim 1.4 \cdot 10^{23}$ эВ/см². Плотность поглощенной энергии составляет $\sim 5 \cdot 10^{23}$ и $7 \cdot 10^{23}$ эВ/см³ в MgF₂ и YAG. Ширина запрещенной зоны в MgF₂ равна 12 эВ, в YAG - 6.5 эВ, в оксидах металлов, используемых для синтеза – YAG (Y₂O₃, Al₂O₃) – около 8 эВ. Этой энергии достаточно для создания $N_{ep} \sim 4 \cdot 10^{22}$ в MgF₂; $\sim 9 \cdot 10^{22}$ в YAG электронно-дырочных пар в 1 с, в 1 см³. Количество создаваемых электронно-дырочных пар сопоставимо с количеством ионов в единице объема решетки. В 1 см³ Y₃Al₅O₁₂

кристалла находится $N_m = 0.47 \cdot 10^{22}$ молекул или $N_i = 9.4 \cdot 10^{22}$ ионов. В $1 \text{ см}^3 \text{ MgF}_2$ кристалла находится $N_m = 2.7 \cdot 10^{22}$ молекул или $N_i = 8 \cdot 10^{22}$ ионов. Это означает, что должна иметь место высокая вероятность атомизации, разложения (радиолиза) 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.

Созданные электронно-дырочные пары существуют короткое время. Они могут быть в связанном и пространственно разделенном виде, захватываться дефектами решетки, распадаться на пары структурных дефектов непосредственно или через стадию образования экситонов. Каждый из этих процессов имеет свое время существования. Для ионных кристаллов эти времена находятся в пределах $\tau_{ep} = 10^{-9} - 10^{-10}$ с. Следовательно, их мгновенная концентрация во время воздействия радиации $\tau_{obl} = 1$ с равна $N_{epc} = N_{ep} \tau_{ep} / \tau_{obl} \sim 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ в кристалле MgF_2 и $9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ в YAG. То есть 1 созданная электронно-дырочная пара приходится на $\sim 2 \cdot 10^9$ ионов в кристалле MgF_2 и на $\sim 10^9$ ионов в YAG. Таким образом, среднее расстояние между свободными электронно-дырочными парами равно ~ 1000 межионных расстояний в кристалле MgF_2 и ~ 500 межионных расстояний в кристалле YAG. При параметре решётки $0,46 \text{ нм}$ в MgF_2 и $1,2 \text{ нм}$ в YAG каждое электронное возбуждение отделено от соседнего на $\sim 460 \text{ нм}$ и 400 нм . Длина свободного пробега электронных возбуждений сопоставима с размерами микро- или нанокристаллов частиц, используемых для синтеза [124]. Это означает, что должна иметь место высокая вероятность атомизации, разложения используемых для синтеза частиц. Соответственно, должна быть высокой вероятностью существования атомов, (ионов) в газовом состоянии из ионизированных частиц. Это также должно приводить к катастрофическому ускорению реакций синтеза.

Время жизни радикалов (короткоживущих продуктов радиолиза) много больше времени жизни электронных возбуждений. В щелочных кристаллах время

жизни F-H пар имеет величину порядка 10^{-6} с [114-116] при комнатных температурах.

Известно, что эффективность распада электронных возбуждений на пары структурных дефектов (радикалов) в ионных щелочно-галогидных кристаллах достигает 0,8 [117-121]. В кристаллах оксидов эта величина, по-видимому, меньше. Примем, что эта величина в оксидах равна 0,1. Это означает, что за время действия потока электронов в единице объёма создается $\sim 4 \cdot 10^{21}$ и $\sim 9 \cdot 10^{21}$ радикалов в MgF_2 и YAG, соответственно.

Если принять эти значения для времен жизни радикалов в исследуемых материалах, то получается, что во время воздействия потока радиации в материалах в среднем существует $\sim 10^{16}$ см⁻³ радикалов. Очевидно, при таких концентрациях будет высокая вероятность их взаимодействия и, соответственно, эффективность формирования новых фаз.

Следует отметить, что плотность возбуждения материалов в процессе воздействия радиации сильно отличается от средней (смотреть рисунок 5.3). Приведённые средние оценочные значения эффективности реакций между радикалами могут быть сильно заниженными.

Приведённый анализ процессов в поле радиации в материалах синтезируемой керамики позволяет полагать, что ионизационные процессы во время воздействия радиации могут оказывать существенное влияние на эффективность формирования керамики на основе тугоплавких диэлектрических материалов. Это заключение соответствует существующим представлениям о радиационно-стимулированных процессах в материалах [14, 21-22, 29, 123].

Важным дополнительным эффектом в изучаемых нами процессах является то, что при синтезе в поле радиации новых фаз из смеси порошков - прекурсоров наблюдается не только ускорение реакций в твердом теле, но и ускорение реакций между различными по составу частицами. Вероятно, при воздействии мощных потоков радиации имеет место частичный радиолиз исходных микро-, наночастиц, перенос ими массы в межзеренном пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленными в настоящей работе основными результатами работы являются:

1. Доказательство возможности синтеза люминесцирующей керамики на основе $\text{MgF}_2:\text{W}$ и $\text{YAG}:\text{Ce}$ посредством воздействия мощных потоков высокоэнергетических электронов непосредственно на шихту из порошков фторидов и оксидов металлов без их предварительной обработки и использования дополнительных и вспомогательных материалов.

Основанием для этого вывода являются следующие основные аргументы:

1.1. Керамика в поле мощного потока электронов с энергией 1,4 МэВ эффективно синтезируется из шихты из $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$ с насыпной плотностью 1,15 г/см³ (плотность кристалла $\text{YAG}:\text{Ce}$ 4,6 г/см³) и MgF_2 с насыпной плотностью 1,85 г/см³ (плотность кристалла 3,18 г/см³). Установлено, что оптимальными для синтеза керамики являются потоки электронов с мощностью 13 – 23 кВт/см² для MgF_2 и 15 – 25 кВт/см² для $\text{YAG}:\text{Ce}$.

1.2. Полученная MgF_2 керамика имеет в основном кристаллическую фазу MgF_2 с пространственной группой симметрии $R42/mnm$ с параметрами решетки 4.636483 и 3.000029 Å. Размеры кристаллитов в разных образцах составляют от 208 до 1240 Å.

1.3. $\text{MgF}_2:\text{W}$ керамика имеет характерные свойства для сцинтилляционных кристаллов фторида лития, активированных поливалентными ионами. В зависимости от исходного состава в видимой области спектры люминесценции имеют вид полосы с максимумом в области 450 – 490 нм с полушириной 0,7 – 0,85 эВ. Люминесценция возбуждается оптическим излучением в диапазоне 300 – 200 нм, в той же области спектра, что и в $\text{LiF}:\text{W}$. Кинетика затухания люминесценции образцов синтезированной керамики подобна известной для кристаллов $\text{LiF}:\text{W}$. Времена затухания в $\text{MgF}_2:\text{W}$ и $\text{LiF}:\text{W}$ равны ~ 25 мкс.

1.4. Основной фазой в $\text{YAG}:\text{Ce}$ керамике является YAG . Дифрактограммы полностью соответствуют известным для $\text{YAG}:\text{Ce}$ кристаллов по положению и

соотношению пиков. Все образцы имеют пространственную группу симметрии $Ia-3d$. С введением ионов Gd^{3+} путем замещения ионов Y^{3+} имеет место увеличение параметра решетки на $0,031 \text{ \AA}$. Керамика состоит из кристаллитов со средними размерами 472 \AA в $YAG:Ce$ и 813 \AA в $YAGG:Ce$.

1.5. Синтезированная $YAG:Ce$ керамика имеет характерные свойства для люминофоров, керамики на основе $YAG:Ce$, $YAGG:Ce$, полученных другими методами. В видимой области спектра, спектры люминесценции имеют вид сложной монополосы с максимумом в области $530 - 570 \text{ нм}$ в зависимости от предыстории образца. Спектры возбуждения люминесценции имеют характерный вид для $YAG:Ce$ люминофора, керамики, монокристалла с максимумами в области 340 и 450 нм . Возбуждение образцов керамики в области $200 - 300 \text{ нм}$ приводит к появлению дополнительных полос люминесценции в области $300 - 450 \text{ нм}$. Кинетика затухания люминесценции образцов синтезированной керамики подобна известной для $YAG:Ce$ материалов. При фотовозбуждении кинетика имеет доминирующий кратковременный компонент затухания с характеристическим временем затухания $\sim 60 \text{ нс}$. Катодовозбуждение стимулирует люминесценцию с теми же спектральными характеристиками и тремя компонентами затухания.

2. Ионизационные процессы являются существенным фактором, определяющим высокую эффективность синтеза керамики на основе MgF_2 и $YAG:Ce$. Основанием для этого вывода являются следующие основные аргументы.

2.1. Синтез реализуется эффективно в MgF_2 и YAG в очень близких диапазонах по мощности: от 13 до 23 кВт/см^2 в MgF_2 и от 15 до 25 кВт/см^2 в YAG , хотя температуры плавления исходных компонентов различаются: 1260°C (MgF_2) и 2460°C (YAG). Небольшое различие связано с разницей в степени ионизации материала.

2.2. Синтез керамики на основе MgF_2 и YAG реализуется при температурах ниже 1500°C (температура плавления Fe). Для MgF_2 этой температуры достаточно для эффективного протекания твердофазных реакций, для YAG – нет.

2.3. Существует резкий порог в зависимости начала формирования керамики от мощности потока электронов. Порог реализации - ~ 13 кВт/см². При 11 кВт/см² синтез не происходит. Порог реализации синтеза в MgF₂ и YAG - $\sim 13 - 15$ кВт/см² почти одинаковый. Разница – из-за разной степени ионизации, эффективности распада электронных возбуждений на пары дефектов, времени жизни нестабильных пар, продуктов радиолиза.

2.4. Температурный фронт в формирующейся YAG керамике за 1 с может смещаться в YAG на $\sim 0,3$ мм. Следовательно, распространение тепла из зоны шихты, в которой выделяется энергия пучка (2 мм), не приводит к синтезу вне зоны воздействия пучка.

2.5. Распределения ионов W и O в матрице MgF₂ керамики существенно различаются. В разных областях поверхности соотношение количества ионов W и O отличаются на 30 – 80 %. Следовательно, в процессе синтеза происходит диссоциация оксида вольфрама..

2.6. Керамика в поле радиации эффективно синтезируется из шихты с низкой насыпной плотностью: 1,15 г/см³ в YAG:Ce и 1,85 г/см³ в MgF₂. При столь низкой насыпной плотности маловероятно протекание твердотельных реакций за времена, равные 1 с, без образования радикалов, ионизации.

Кроме того, в диссертации приведены следующие частные результаты исследований:

1. Выполнен анализ процессов передачи энергии потока высокоэнергетических электронов матрицам на основе MgF₂ и YAG:Ce, проведена оценка значений плотности электронных возбуждений, продуктов радиолиза при использованных мощностях.

2. Выполнены расчеты потерь энергии электронов с энергией 1,4 МэВ в MgF₂ и YAG, пространственного распределения поглощенной энергии радиации.

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

4. Производительность синтеза керамики в использованных условиях облучения составляет 0,5 г/с.

Выполненными исследованиями показано, что возможен синтез керамики из тугоплавких материалов посредством воздействия мощных потоков радиации с высокой производительностью без использования любых других, кроме нужных для соблюдения стехиометрии веществ. Далее необходимы исследования, направленные на оптимизацию синтеза материалов с целью повышения их качества: эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию, нужного спектрального состава, дисперсности, прозрачности. Для этого нужно изучать зависимости структуры и люминесценции от концентрации активаторов, модификаторов, условий синтеза, последующей обработки.

Первоочередной задачей в развитии радиационного метода синтеза YAG:Ce керамики является установление связи эффективности синтеза с предысторией прекурсоров: технологией их изготовления (т.е. от разных производителей), их дисперсности, состава, наличия примесей. Результат синтеза может зависеть от степени компактирования шихты при подготовке. Очевидно, синтезированная керамика получается в нестабильном состоянии, нужны исследования влияния отжига на структурные и люминесцентные свойства.

Необходимы исследования физико-химических процессов при синтезе в поле радиации: установление роли промежуточных продуктов радиолиза в процессах переноса массы в микрочастицах и между ними. Поэтому предполагается расширение исследований процессов при синтезе тугоплавких диэлектрических неорганических материалов в поле радиации.

Автор выражает глубокую признательность и огромную благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Лисицыну Виктору Михайловичу за неоценимую помощь при проведении диссертационного исследования и поддержку при подготовке к защите. Также автор очень благодарен заведующему лабораторией Денисову Игорю Петровичу, Степанову Сергею Александровичу, профессорам Ципилеву Владимиру Папиловичу, Олешко Владимиру Ивановичу, Полисадовой Елене Федоровне за

предоставленную возможность использования измерительного оборудования и ценные консультации. Автор признателен коллективу лаборатории разработки промышленных ускорителей ИЯФ СО РАН: заведующему лабораторией Фадееву Сергею Николаевичу, Голковскому Михаилу Гедалиевичу, Бибко Денису Сергеевичу, за предоставленную возможность использования ускорителя ЭЛВ-6 и помощь в проведении экспериментов. Автор благодарен сотрудникам кафедры лазерной и световой техники Степановой Татьяне Васильевне, Вичуговой Татьяне Владимировне и Коржневой Татьяне Геннадьевне за поддержку, PhD Карипбаеву Жакыпу Глеубаевичу и Тулегеновой Аиде Тулегенкызы за поддержку и возможность использования измерительного оборудования. Также диссертант очень благодарен своим коллегам аспирантам Алпысовой Гульнур Кенжебековне, Ваганову Виталию Андреевичу.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

InGaN	Чип на основе Indium gallium nitride
СД	Светодиод (белый светодиод)
YAG (ИАГ)	Иттрий алюминиевый гранат
YAG:Ce	Иттрий алюминиевый гранат, активированный церием
YAGG:Ce	Иттрий алюминиевый гранат, активированный церием и модифицированный гадолинием
LiF:W	Кристалл LiF, активированный вольфрамом
MgF ₂ :W	Керамика MgF ₂ , активированная вольфрамом
SDL (СДЛ) 3500, 4000	Люминофоры фирмы РФ НПО «Платан»
YAG 01, 02	Люминофоры из КНР
ЧДА	Степень чистоты «Чистый для анализа»
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп
РЭМ	Растровый электронный микроскоп
ФЛ	Фотолюминесценция
ИФЛ	Импульсная фотолюминесценция
КЛ	Катодолюминесценция
XRD	Рентгеновская дифрактометрия (рентгенодифракционный анализ)
F-N	Центры окраски

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pan, Y. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor / Y. Pan, M. Wu, Q. Su // *Materials Science and Engineering: B*. – 2004. – V. 106, №3. – P. 251–256.
2. Silveira, L.G.D. Processing and luminescence properties of Ce:Y₃Al₅O₁₂ and Eu:Y₃Al₅O₁₂ ceramics for white-light applications / L.G.D. Silveira, L.F. Cótica, I.A. Santos, M.P. Belançon, J.H. Rohling, M.L. Baesso // *Materials Letters*. – 2012. – V. 89. – P. 86–89.
3. Huang, J. Synthesis and luminescence properties of Ce:Y₃Al₅O₁₂ glass ceramic by spontaneous crystallization / J. Huang, X. Liang, W. Xiang, M. Gong, G. Gu, J. Zhong, D. Chen // *Materials Letters*. – 2015. – V. 151. – P.31–34.
4. Murai, S. Scattering-based hole burning in Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ monoliths with hierarchical porous structures prepared via the sol-gel route / S. Murai, K. Fujita, K. Iwata, K. Tanaka // *J. Phys. Chem: C*. – 2011. – V. 115, № 36. – P. 17676–17681.
5. Jiao, H. Low temperature synthesis of YAG:Ce phosphors by LiF assisted sol-gel combustion method / H. Jiao, Q. Ma, L. He, Z. Liu, Q. Wu // *Powder Technol.* – 2010. – V. 198, № 2. – P. 229–232.
6. Kareiva, A. Aqueous Sol-Gel Synthesis Methods for the Preparation of Garnet Crystal Structure Compounds / A. Kareiva // *Materials science*. – 2011. – V. 17, №4. – P. 428–437.
7. Xu, M. Low temperature synthesis of monodispersed YAG:Eu crystallites by hydrothermal method / M. Xu, Zh. Zhang, J. Zhao, J. Zhang, Zh. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 647. – P. 1075–1080.
8. Kudryashova, Y.S. Solvothermal synthesis of nanodispersed yttrium-aluminum garnet / Y.S. Kudryashova et al. // *Glass. Phys. Chem.* – 2015. – V. 41. – P. 219–223.
9. Huczko, A. Fast combustion synthesis and characterization of YAG:Ce³⁺ garnet nanopowders / A. Huczko et al. // *Phys. Status Solidi B*. – 2013. – V. 250, №12. – P. 2702–2708.

10. Ohyama, J. Combustion synthesis of YAG:Ce phosphors via the thermite reaction of aluminum / J. Ohyama, C. Zhu, G. Saito, M. Haga, T. Nomura, N. Sakaguchi, T. Akiyama // *Journal of Rare Earths*. – 2018. – V.36. – P.248–256.
11. Upasani, M. Combustion synthesis and structural characterization of YAG: Influence of fuel and Si doping / M. Upasani et al. // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2017. – V. 26. – P. 22–32.
12. Yadav, P. One Step Combustion Synthesis of YAG:Ce Phosphor For Solid State Lighting / P. Yadav, K.Vijay Kumar Gupta, Aarti Muley, C.P. Joshi, S.V. Moharil // *AIP Conference Proceedings*. – 2011. – V.1391. – P. 200–202.
13. Choe, J.Y. Luminescence and compositional analysis of Y₃Al₅O₁₂:Ce films fabricated by pulsed-laser deposition / J.Y. Choe // *J. Mat. Res. Innovat.* – 2002. – V.6. – P. 238–241.
14. Болдырев, В.В. Исследования в области радиационной химии твердых веществ в Томском политехническом институте / В.В. Болдырев // *Вестник науки Сибири. Серия Химия*. – 2015. – №15. – С. 19–27.
15. Кригер, В. Г. Единый механизм фото- и радиационно-стимулированного разложения азидов тяжелых металлов / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, Ю. А. Захаров // *Материаловедение*. – 2005. – № 7. – С. 10 – 15.
16. Кригер, В.Г. Механизм твердофазной цепной реакции / В.Г.Кригер, А.В.Каленский, Ю.А.Захаров и др. // *Материаловедение*. - 2006. - №9. -С. 14-21.
17. Захаров, Ю. А. Предвзрывные явления в азидах тяжелых металлов / Ю.А. Захаров, Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер и др. М.: ЦЭИ "Химмаш", 2002. -С 115.
18. Aduiev, B.P. Study of silver azide explosive decomposition by spectroscopic methods with temporal resolution / B. P. Aduiev, E. D. Aluker, V. G. Kriger, Yu. A. Zakharov // *II Solid State Ionics*. – 1997. – P. 33 – 36.
19. Aluker, E.D. Early stages of explosive decomposition of energetic materials / E. D. Aluker, B. P. Aduiev, A. G. Krechetov, A. Yu. Mitrofanov, Yu. A. Zakharov // *II Focus on Combustion Research*. New York: Nova Publishers. – 2006. – P. 55 – 88.

20. Козловский, В.В. Радиационно–стимулированная диффузия примесей в полупроводниках / В.В. Козловский, В.Н. Ломасов // Обзоры по электронной технике. Серия 7, М.: ЦНИИ «Электроника». – 1985. – № 9(1109). – 56 с.
21. Карпов, В.Г. Ионизационный механизм усиления диффузии в полупроводниках / В.Г. Карпов, М.И. Клиндер // Письма в ЖТФ. – 1980.– №6, вып. 23.– С. 1436.
22. Винецкий, В.Л. Диффузия атомов в неметаллах, стимулированная рекомбинацией носителей тока. / Винецкий В.Л., Чайка Г.Е. //ФТТ. – 1982. – Т. 24, в 7. – С. 2170–2176.
23. Анненков Ю.М., Галанов Ю.И., Франгульян Т.С. Радиационно–стимулированная диффузия катионов в кристаллах NaBr / Ю.М. Анненков, Ю.И. Галанов, Т.С. Франгульян– 1975. – 10с.– Деп. в ВИНТИ 15.01.75, №1424–75.
24. Захряпин, С.Б. Диффузия таллия в ГЦГК в поле γ -излучения./ С.Б. Захряпин, Г.Е. Гладышев, Л.А. Громов // ФТТ. – 1983. – т. 25, № 4. – С. 1152–1154.
25. Van Sambeek, A.I. Radiation enhanced diffusion in MgO / A.I. Van Sambeek, R.S. Averbach, C.P. Flynn, M.H. Yang, W. Jäger // J. Appl. Phys. – 1998. – V.83, N. 12. – P.7576–7584.
26. Гришаев, В.В. Радиационно–стимулированная диффузия в оксидах металлов / В.В. Гришаев, А.П. Ерастова, Б.М. Лебедь, Ю.Г. Саксонов, Г.Я. Федорова // Изв. АН СССР Неорган, материалы. – 1988. – № 11. – С. 1857–1860.
27. Гармаш, В.М. Радиационно–стимулированная диффузия кислорода в монокристалле алюмоиттриевого граната АИГ: Nd³⁺ / В.М. Гармаш, Г.А. Ермаков, Ю.П. Константинов и др. // Журнал физ. химии. – 1988. – №2. – С. 564–567.
28. Суржиков, А.П. Радиационно–термическое спекание ферритовой керамики / А.П. Суржиков, А.М. Притулов. – М. :Энергоатомиздат, 1998.– 217с.
29. Гынгазов, С.А. Радиационно-термическая активация диффузионного массопереноса в оксидной керамике: дисс. ... д–ра техн. наук: 01.04.07 / Гынгазов Сергей Анатольевич – Томск, 2011. – 253 с.

30. Болдырев, В.В. Неорганические реакции в мощных пучках ускоренных электронов / В.В. Болдырев, А.П. Воронин, Н.З. Ляхов, Б.К. Канимов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1990. – т.35, №5. – С.540–545.

31. Углов, В.В. Радиационные процессы и явления в твердых телах: учебное пособие / В.В. Углов. – Минск. Высшая школа, 2016. – 188 стр.

32. Климов, А. С. Электронно–лучевое испарение керамики в форвакуумном диапазоне давлений /А. С. Климов, А. А. Зенин, Е. М. Окс, М. В. Шандриков, Ю. Г. Юшков // Прикладная физика. – 2016. – № 3. – С. 40–44.

33. Золотухин, Д.Б. Генерация пучковой плазмы форвакуумным источником электронов в объеме, ограниченном диэлектрическими стенками / Д.Б. Золотухин, В.А. Бур– довицин, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 142–144.

34. Zolotukhin, D.B. Generation of uniform electron beam plasma in a dielectric flask at fore–vacuum pressures /D.B. Zolotukhin, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks // PlasmaSources Sci. Technol. – 2016. – Vol. 25, №1. – P. 015001.

35. Zolotukhin, D.B. Modified quadrupole mass analyzer RGA–100 for beam plasma research in forevacuum pressure range / D.B. Zolotukhin, A.V. Tyunkov, Yu.G. Yushkov, E.M. Oks // Review of scientific instruments. – 2015. –Vol. 86. – P. 123301.

36. Юшков, Ю.Г. Электронно–лучевое испарение бора для ионно–плазменного синтеза покрытий в форвакуумной области давлений / Ю.Г. Юшков, А.В. Тюньков, Д.Б. Золотухин, Е.М. Окс // Прикладная физика. – 2016. –№ 4. – С. 54–57.

37. Koval, N.N. Structure, phase composition, and properties of the titanium surface modified by electron-ion-plasma methods / Koval N.N., Ivanov Yu.F., Akhmadeev Yu.Kh., Lopatin I.V., Petrikova E.A., Krysina O.V. & Shugurov V.V. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – Vol. 10, - P. 1092–1095.

38. Бакеев, И. Ю. О возможности прецизионной электронно–лучевой обработки протяженных диэлектрических изделий плазменным источником

электронов в форвакууме /И. Ю. Бакеев, А. А. Зенин, А. С. Климов, Е. М. Окс // Прикладная физика. – 2017. – № 3. – С. 26–30.

39. Погребняк, А.Д. Физико–механические свойства керамических и металлокерамических покрытий, нанесенных плазменно–детонационным способом / А.Д. Погребняк, М.В. Ильяшенко, С.Н. Братушка и др. // ФИПСЕ. – 2006. – Vol. 4, № 1–2. – P. 48–72.

40. Gutmann, E. Preparation of aluminosilicate crystalline coatings from sol-gel derived alumina films deposited on silicon/silica substrates / E. Gutmann, A.A. Levin, I. Pommrich, D.C. Meyer // Crystal Research and Technology. – 2004. – Vol. 40, № 1–2. – P. 114–124.

41. Basu, S.N. Formation of mullite coating on siliconbased ceramics by chemical vapor deposition / S.N. Basu, Ping Hou V.K. // Sarin International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1998. – Vol. 16, № 4–6. – P. 343–352.

42. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология / А.И.Гусев. Москва: Физматлит, – 2005. – 416 с.

43. Патент 2100474 Российский Федерация, МКИ6 С 23 С 4/00. Устройство для газодинамического нанесения покрытий из порошковых материалов / А.И. Каширин, О. Ф. Ключев, Т.В. Бuzдыгар. – № 96121833/02; заявл. 13.11.1996; опубл. 27.12.97. Бюл. № 36. – 3 с.

44. Морозов, Е.А. Лазерная наплавка на лопатки газотурбинных двигателей / Е.А. Морозов, А.В. Долговечный, А.М. Ханов // Изв. Самар. науч. центра РАН. –2012. – Т. 14, № 1–2. – С. 665–668.

45. Tyurin, Yu.I. Radiation-induced hydrogen transfer in metals / Tyurin Yu.I., Vlasov V.A. and Dolgov A.S. // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 652, - P. 012045.

46. Пономарев, Д.В. Исследование морфологии и фазового состава нанодисперсных оксидов TiO_2 и $xTiO_2+ySiO_2$, полученных методом неравновесного плазмохимического синтеза / Д.В. Пономарев, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. № 1. – С.103–106.

47. Пушкарев, А.И. Использование импульсных электронных пучков в плазмохимии Известия Томского политехнического университета / А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев, Д.В. Пономарев, В.В. Ежов, Д.В. Гончаров // – 2006. – Т. 309. № 2. – С. 103–108.
48. Kholodnaya, G. Pulsed plasma chemical synthesis of SixCyOz composite Nanopowder / G. Kholodnaya, R. Sazonov, D. Ponomarev and G. Remnev // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series.1. – 2017. – № 830. – P. 012035
49. Власов, В.А. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком / В.А. Власов, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев, С.А. Сосновский, В.В. Ежов, Т.И. Гузеева // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 5. – С. 89–93.
50. Пушкарев, А.И. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления / А.И.Пушкарев, М.А.Пушкарев, Л.Л.Жуков, А.И. Суслов // Известия вузов. Физика. – 2001. – № 7. – С. 93–97.
51. Пушкарев, А.И. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе / А.И. Пушкарев, М.А. Пушкарев, Г.Е. Ремнев // Акустический журнал. – 2002. –Т. 48. – № 2. – С. 260–264.
52. Двилис, Э.С. Особенности электронно–лучевого спекания в форвакууме керамических материалов на основе карбида кремния с оксидными добавками / Э.С. Двилис, В.А. Бурдовицин, А.О. Хасанов, Е.М. Окс, А.С. Климов, А.А. Зенин, О.Л. Хасанов // Fundamental research. – 2016. –№ 10. – С. 270–279.
53. Izhevskiy, V.A. Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring / V.A. Izhevskiy // Mater Res. – 2000. – Vol. 3, № 4. – P. 131–138.
54. Васильев, И.П. Радиационно–термическое спекание циркониевой керамики / И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян // XIII Международная

конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск. – 2016. – С. 85–87.

55. Лысенко, Е.Н., Суржиков А.П., Малышев, Власов В.А., Николаев Е.В. Радиационно–термический метод получения литий–цинковой ферритовой керамики / Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков, А.В. Малышев, В.А. Власов, Е.В. Николаев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61. Вып. 6. – С. 69–75.

56. Васендина, Е.А. Применение электронных пучков для повышения эффективности твердофазного синтеза оксидных материалов / Е.А. Васендина, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, А.П. Суржиков, А.Н. Соколовский // Техника и технология силикатов. – 2011. – № 4. – С. 6–11.

57. Surzhikov, A.P. Dependence of lithium–zinc ferros spinel phase composition on the duration of synthesis in an accelerated electron beam. / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.A. Vasendina, A.M. Pritulov // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – V. 110. N 2. – P. 733–738.

58. Суржиков, А.П. Кинетика процесса фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ при радиационно–термическом синтезе / А.П. Суржиков, Е.А.Васендина, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев // Перспективные материалы. – 2013. – № 8. – С. 5–10.

59. Malyshev, A.V. Electromagnetic properties of $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ ferrite sintered by continuous electron beam heating / Malyshev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, S.A. Nikolaeva // Ceram. Int. – 2016. – V. 42. – P. 16180–16183.

60. Kuksanov, N.K. Development of the model range and improve performance accelerators ELV. / N.K. Kuksanov, S.N. Fadeev, Y.I. Golubenko, D.A. Kogut, A.I. Korchagin, A.V. Lavrukhin, P.I. Nemytov // Problems of atomic science and technology. – 2012. – V. 3. – P. 15–18.

61. Kuksanov, N.K. Technical facilities for improving the quality of irradiation of materials by ELV accelerators / N.K. Kuksanov, S.N. Fadeev, R.A. Salimov, Y.I. Golubenko, D.A. Kogut, A.I. Korchagin, A.V. Lavrukhin, P.I. Nemytov, E.V.

Domarov, A.V. Semenov // *Physics of Particles and Nuclei Letters*. – 2014. – V. 11. – P. 610–614.

62. Puletika, I. M. Fabrication of multifunctional chromium-containing coatings by means of method of electron-beam surfacing in ambient air / Puletika, I. M., Krylova, T. A., Ivanov, Y. F., Golkovskiy, M. G., & Perovskaya, M. V. // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologi*. –2009. – № 31(11). –P. 1519-1537.

63. Bataev, I.A. Surface hardening of titanium under non-vacuum electron-beam cladding of an aluminum-containing powder mixture / I.A. Bataev, D.V. Lazurenko, M.G. Golkovskii, A.A. Bataev, O.E. Matts // *Metal Science and Heat Treatment*. –2019. – P. 619-624.

64. Bataev, V.A. Structure and mechanical properties of a two-layered material produced by the E-beam surfacing of Ta and Nb on the titanium base after multiple rolling / V.A. Bataev, M.G. Golkovski, V.V. Samoylenko, A.A. Ruktuev, I.A. Polyakov, N.K. Kuksanov // *Applied Surface Science*. – 2018. – № 437. –P. 181-189.

65. Jouanin, C. Bond structure and optical properties of magnesium fluoride / C. Jouanin, J.P. Albert, C. Gout // *J. Phys.* – 1976. – V.37. – P.595–602.

66. Минакова, Т.С. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства. / Т.С. Минакова, И.А. Екимова // – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 148 с.

67. Лисицына, Л.А. Спектрально–кинетические характеристики люминесценции кристаллов LiF(U)-O / Л.А. Лисицына, В.М. Лисицын, В.И. Олешко // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т 44. №6. – С.754–759.

68. Лисицына, Л.А. Импульсная катодолюминесценция облученных кристаллов LiF-O и LiF(U)-O . / Л.А. Лисицына, В.И. Олешко, В.М. Лисицын // *Оптика и спектроскопия*. –2008. – Т. 105. № 4. – С. 598–604.

69. Lisitsyna, L.A. Influence of Polyvalent Metal Ions on Formation Processes of Radiation Defects in LiF Crystals / L.A. Lisitsyna, R. Kassymkanova, D. Esilbaev, A.K. Dauletbekova // *Solide State Physics*. – 2013. – №5 (55). – P. 1054–1058.

70. Lisitsyna, L.A. Radiation transformation of oxygen–containing impurity in LiF crystals doped by different polyvalent cations / L.A. Lisitsyna, L.N. Trefilova, V.M.

Lisitsyn, V.I. Korepanov, R. Kassymkanova, A.K. Dauletbekova // *Journal Physica Status Solidi (c)*. – 2013. – №2(10). P. 263–267.

71. Lisitsyna, L. Spectroscopic Properties of LiF Crystals doped with W, Ti, and Fe Oxides / L. Lisitsyna, V.Korepanov, V.Lisitsyn, P.Petikar, R. Kassymkanova, D.Esilbaev // *Изв. ВУЗов. Физика*. – 2012. – Т.55 № 11/3. – С.100–104.

72. Ju, Yangyang. White LEDs with limit luminous efficacy / V. M. Lisitsyn, V. S. Lukash, S. A. Stepanov, Ju Yangyang // *AIP Conference Proceedings* – 2016. – V. 1698. – P.06–09.

73. Ju, Yangyang. Losses of energy in phosphor of led at transformation of emission spectrum / Ju Yangyang, V.M. Lisitsyn, V.S. Lukash // *2016 International Symposium on Advances in Materials Science (IAMS 2016), Shanghai MATEC Web of Conferences 110*. – 2017. – P. 05023.

74. Салимов, Р.А. Мощные ускорители электронов для промышленного применения / Р.А. Салимов // *Успехи физических наук*. -2000. - №2. -С.197-201.

75. Lisitsyn, V.M. Luminescence Spectrum of Yttrium Aluminum Garnet Based Phosphors with Initiating by Different Sources of Optical Excitation / V.M. Lisitsyn, S.A. Stepanov, H.A. Abdullin, A.T. Tulegenova, Yangyang Ju, V. Kolomin // *Key Engineering Materials Submitted*. – 2016. – V. 712. – P. 362–366.

76. Лисицын, В.М. Характеристика фотолюминесценции люминофоров разной предыстории на основе иттрий–алюминиевого граната с Ce, Gd / В.М. Лисицын, Н.П. Сошин, Янъян Цзюй, С.А. Степанов, Л.А. Лисицына, А.Т. Тулегенова, Х.А. Абдуллин // *Изв. Вуз. Физика*. – 2017. –Т.60, №5. – С.106–111.

77. Lisitsyn, V.M. Photoluminescence Characteristics of YAG:Ce, Gd Based Phosphors with Different Prehistories / V.M. Lisitsyn, N.P. Soshchin, Yangyang Ju, A.T. Tulegenova K.A. Abdullin // *Russian Physics Journal*. –2017. –V. 60. – С. 1268.

78. Lisitsyn, V.M. Complex study on photoluminescence properties of YAG:Ce,Gd phosphors / V.M. Lisitsyn, Yangyang Ju, S.A. Stepanov, N.M. Soschin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – V. 830. – P. 012160.

79. Лисицын, В.М. Люминесцирующая керамика на основе MgF₂ / В.М. Лисицын, М.Г. Голковский, Л.А. Лисицына, А.К. Даулетбекова, Д.А. Мусаханов,

В.А. Ваганов, А.Т. Тулегенова, Ж.Т. Карипбаев // Известия высших учебных заведений. Серия Физика. – 2018. – № 10 (61). – С.144–148.

80. Lisitsyn, V. 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 Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – V. 435. – P. 263–267.

81. Lisitsyn, V.M. 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, Zh. T. Karipbayev // Russian Physics Journal. – 2019. – V. 61, Issue 10. – P. 1909–1913.

82. Басиев, Т.Т. Фторидная оптическая нанокерамика / Т.Т. Басиев // Изв. Рос. акад. наук. Сер. хим. – 2008. – № 5. – С. 863–872.

83. Mikhailik, V.B. Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations / V.B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller, et al. // J.Appl.Phys. –2005. –V.97. –P.083523–1–083523–8.

84. Mikhailik, V.B. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures / V.B. Mikhailik, H. Kraus // Phys.Stat. Solidi B. –2010. –V.247. –No.7. – P.1583–1599.

85. Nikl, M. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance / M. Nikl, V. Laguta, F. Vedda//Phys.Stat.Sol.(b). – 2008. –V.245. – No.9. – P.1701–1722.

86. Lisitsyna, L.A. Composition nanodefects in doped lithium fluoride crystals / L.A. Lisitsyna, V.M. Lisitsyn //Phys.Solid State. – 2013. – V.55. No.11. – P.2297–2303.

87. Lisitsyna, L.A. Spectral and kinetic characteristics of the luminescence center in LiF-WO_3 and ZnWO_4 crystals / L.A. Lisitsyna, I.A.Tupitsyna, L.N.Trefilova // IOP Conf.Ser.:Mater. Sci.Eng. –2015.–V.81. –P. 012024.

88. Lisitsyn, V.M. Effect of particle size and morphology on the properties of luminescence in ZnWO₄ / V.M. Lisitsyn, D.T. Valiev, I.A. Tupitsyna, E.F. Polissadova, V.I. Oleshko, L.A. Lisitsyna, L.A. Andryuschenko, A.G. Yakubovskaya, O.M. Vovk // J. Luminescence – 2014. –V. 153 – P. 130–135.

89. Nepomnyashchikh, A.I. Impurity centers in LiF:Cu⁺ single crystals / Nepomnyashchikh A.I., Shalaev A.A., Subanakov A.K., Paklin A.S., Bobina N.S., Myasnikova A.S., Shendrik R // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, - 2010. - V. 15. - P. 012043.

90. Lisitsyn, V.M. YAG based phosphors, synthesized in a field of radiation / V.M. Lisitsyn, M.G. Golkovsky, D.A. Musakhanov, A.T. Tulegenova, K.A. Abdullin, M.B. Aitzhanov // Journal of Physics: Conference Series. –2018. – № 1 (1115). –P. 052007.

91. 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, Kh.A. Abdullin, M.B. Aitzhanov, Zh. Karipbayev, A. Kozlovsky and Yu I. Michailov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – №1 (510). – P. 012031

92. 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.

93. Mussakhanov, D.A. 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. 84(7):799-802.

94. Karipbayev, Zh.T. 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. Polissadova, 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.

95. Hongling, Shi. Luminescence properties of YAG:Ce, Gd phosphors synthesized under vacuum condition and their white LED performances / Hongling Shi, Chen Zhu, Jiquan Huang, Jian Chen, Dongchuan Chen, Wenchao Wang, Fangyu Wang, Yongge Cao, and Xuanyi Yuan // Optical materials express. – 2014. –No. 4. – C. 649 – 655.

96. Xinglu, Qian. Thermostability and reliability properties studies of transparent Ce:Gd YAG ceramic by Gd substitution for white LEDs / Qian, Xinglu, Shi, Mingming, Yang, Bobo, Li, Yang, Zou, Jun, Liu, Zizhuan, Zheng, Fei // Optical Materials. – 2019. – №94. – P.172–181.

97. Dorenbos, P. 5d–level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. IV. Aluminates and «simple» oxides / P. Dorenbos // Journal of Luminescence. – 2002. – № 99. C. 283–299.

98. Zorenko, Y. Luminescence properties of Y₃Al₅O₁₂:Ce nanoceramics / Y. Zorenko, T. Voznyak, V. Gorbenko, E. Zych, S. Nizankovski, A. Dan'ko, V. Puzikov, // Journal of Luminescence. –. 2011. – № 131. – C. 17–21.

99. Osipov, V.V. Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG:Ce / V.V. Osipov, A.V. Ishchenko, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, K.E. Lukyashin, V.V. Platonov, A.N. Orlov, S.N. Osipov, V.V. Yagodin, L.V. Viktorov et al. // Optical Materials. – 2017. – № 71. – C. 98–102

100. Munoz–Garcia, A.B. Antisite defects in Ce–doped YAG (Y₃Al₅O₁₂): First–principles study on structures and 4f–5d transitions / A.B. Munoz–Garcia, Z. Barandiaran, L. Seijo // J. Mater. Chem.– 2012. – № 22. – C.19888–19897.

101. He, X. Effects of local structure of Ce³⁺ ions on luminescent properties of Y₃Al₅O₁₂:Ce nanoparticles / X. He, X. Liu, R. Li, B. Yang, K. Yu, M. Zeng, R. Yu // Sci. Rep. – 2016. – № 6. – P. 1–11.

102. Lisitsyn, V. Nanodefects in YAG:Ce–Based Phosphor Microcrystals / V. Lisitsyn, L. Lisitsyna, A. Tulegenova, Ju Yangyang, E. Polisadova, E. Lipatov, V.Vaganov // *Crystals*. – 2019. – №9. С. 1–19.
103. Шелудяк, Ю.Е., Кашпоров Л.Я. и др. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Ю.Е. Шелудяк, Л.Я. Кашпоров. – Москва, 1992. – 184 с.
104. Оптические материалы: учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов / В.А. Зверев, Е.В. Кривоустова, Т.В. Точилина. – Санкт–Петербург, 2013. –248с.
105. Васильев, Л.Л. Теплофизические свойства пористых материалов / Л.Л. Васильев, С.А. Танаева. Минск: «Наука и техника», 1971 – 265 с.
106. Dominique Drouin. CASINO V2.42—A Fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users/ Dominique Drouin, Alexandre Réal Couture, Dany Joly, Xavier Tastet, Vincent Aimez, Raynald Gauvin // *SCANNING*. – 2007. – VOL. 29. – P. 92–101.
107. Hendrix Demers. Three-Dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo Software / Hendrix Demers, Nicolas Poirier-Demers, Alexandre Réal Couture, Dany Joly, Marc Guilmain, Niels de Jonge, and Dominique Drouin // *Scanning*. – 2011. – №33(3). P.135–146.
108. Вейсман, А.Ф. Измерения температур в мощных пучках ускоренных электронов / А.Ф.Вейсман, А.П. Воронин, О.С. Грибков, Б.К. Канимов, В.А. Поляков // Препринт. ИЯФ СО АН СССР. –Новосибирск. –1985. – P. 85-87.
109. Исаченко, В.П. Теплопередача: учебник для вузов, изд. 3–е, перераб. и доп. / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел– М.: «Энергия», 1975. – 488 с.
110. Volchenko, T.S. Calculation of the effective thermal conductivity of powders formed by spherical particles in a gaseous atmosphere/ T.S. Volchenko, A.P.Yalovets // *Technical Physics*. – 2016. – Volume 61, Issue 3. – P. 324-336.
111. Лущик, Ч.Б. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах / Ч. Б. Лущик, И. К. Витол, М. А. Эланго // *Успехи физических наук*. – 1977. – Том 122, вып. 2. – С. 223–251.

112. Клиггер, И. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений / И. Клиггер, Ч.В. Пуцин, Т.В. Машовц, Г.А. Холодарь, М.К. Шейнкман, М.А. Эланго // Успехи физических наук. 1985. – Том 147, вып. 3. – С.523-558.
113. Elango, M.A. Elementary inelastic radiation processes / M.A. Elango. Moscow: Nauka, 1988. – 148 p.
114. Лушик, Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч.Б.Лушик, А.Ч. Лушик. М.: Наука, 1989.- 264 с.
115. Лисицын, В.М. Эволюция дефектности в ионных кристаллах после импульсного радиационного возбуждения / В.М. Лисицын // "Сильноточные имп.электр. пучки в техн.". – Н-ск: Наука, 1983. – С. 61-72.
116. Lisitsyn, V.M. Evolution of Primary Radiati on Defects in Ionic Cristals / V.M. Lisitsyn, V.I. Korepanov, V.Ju. Yakovlev // Russian Physics Jour. – 1997. – №39. – P. 1009-1028.
117. Fuller, R.G. Transient optical absorption by self-trapped exciton in alkali halide crystals / R.G. Fuller, R.T. Williams, M.N. Kabler // Phys. Rev. Lett.- 1970.- V. 25, №7.- P. 446-449.
118. Williams, R.T. Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorite crystals / R.T. Williams, M.N. Kabler, W.Hayes, J.P. Stott // Phys. Rev. -1976.- V.14, №2.- P. 725-740.
119. Лисицын, В.М. Образование и эволюция первичной дефектности и в ионных кристаллах /Лисицын В.М. // Изв. ТПУ. –2000. –т.303.вып.2. -С.7-25.
120. Iwai, S. A study of ultrafast self-trapping processes of electron-hole pairs in RbI by femtosecond pump and probe spectroscopy / S. Iwai, A. Nakamura, K. Tanimura, N. Itoh // Sol. State Commun.- 1995.- V. 96, №10.- P. 803-807.
121. Williams R.T., Liu H., Williams G.P., Jr. Picosecond and subpicosecond optical spectroscopi for the study of F-center formation in KBr and RbBr at 296K // Rev. of Sol. Stat. Science.- 1990.- V. 4, № 2&3.- P. 445-458.
122. Мусаханов, Д.А. Структура керамики MgF₂-WO₂ 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.

123. Степанов, В.А. Радиационно-стимулированная диффузия в твердых телах / В.А. Степанов // Журнал технической физики. – 1998. – том 68, № 8. – С. 67-72.

124. Алукер, Э.Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов / Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов // Рига: Зинатне, 1979. – 252.

125. Лисицын, В.М. 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.

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