

О РАЗМЕРНОМ ЭФФЕКТЕ В РАДИАЦИОННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований по проблеме влияния размера частиц на оптические свойства порошков светоотражающих покрытий и люминофоров. Проблема рассмотрена комплексно на макро-, мезо- и микроскопическом уровнях. Впервые представлены результаты по влиянию размеров частиц на деградацию оптических свойств после облучения электронами с $E = 24\text{--}30$ кэВ. Показано, что относительная стойкость люминофоров коррелирует с изменением спектров диффузного отражения. Экспериментально найдены области максимальной радиационной стойкости порошков светоотражающих покрытий в зависимости от размеров зерен и гранул.

Введение

Преобразование одного вида энергии в другой приобретает все большее значение в различных областях техники и жизни. Так движение электронов в обмотках электродвигателей преобразуется в механическую работу, а в лампах накаливания – тепловое и световое излучение. Облучение светом фоторезисторов изменяет ток, а потоки электронов в трубках кинескопов и люминесцентных ламп вызывают свечение достаточно широкой световой гаммы.

В процессе эксплуатации открытые поверхности приборов и устройств попадают под естественное фоновое электромагнитное излучение и солнечного света. Под действием излучений на поверхности происходят небольшие изменения, связанные с фазовыми превращениями, которые называют старением или деградацией материала.

Ряд устройств лазерной, атомной и космической техники находятся в жестких условиях и подвергаются интенсивному электромагнитному излучению, на которые накладываются потоки электронов, протонов и γ -квантов. Длительность работы таких устройств существенно зависит от состава материалов, защитных свойств, интенсивности, вида и дозы излучения, а также от условий окружающей среды: температуры, давления газов.

Поэтому, если для современной техники основными ориентирами являются качество и надежность, то для радиационного материаловедения на первое место выступают вопросы защиты от излучений и заданный ресурс работы. Основную проблему при этом можно сформулировать следующим образом: разработка и получение материалов и покрытий, обеспечивающих заданный уровень исходных свойств, достаточную степень защиты при случайном дрейфе параметров внешней среды и низкий темп деградации свойств под влиянием того или иного вида излучения.

В данной проблеме можно выделить два подхода. Один связан с изучением проникающего действия излучения и выбора наиболее стойких материалов, способных сопротивляться радиации, назовем его резистивным. Другой получил свое начало в связи с развитием учения о дефектах в полупроводниках, где микропримеси являются либо активаторами, либо промежуточными центрами захвата, либо тушителями электронного воздействия, и, соответственно назначению преобразуют свойства материала. Назовем его конструктивным, а вводимые вещества – модификаторы играют роль преобразователей энергетического воздействия, так как целенаправленно меняют не только свойства, но и характер вторичных электронных потоков.

Что касается покрытий, то в них имеются дополнительные конструктивные элементы – матрица и подложка, поэтому на практике используются не только однородные гомофазные материалы, но и композиционные системы, включающие неорганические и органические компоненты. Так в электронно-лучевой технике люминофоры используют в виде порошков для экранов, к которым предъявляются требования по качеству цветовой отдачи, поэтому технологам приходится подбирать соотношение между концентрацией активатора и тушителя свечения. Так как яркость свечения зависит от толщины и гранулометрического состава покрытия, то имеются определенные требования к качеству порошка. Таким образом, это уже третий – функциональный подход к конструированию радиационностойких материалов и покрытий на этапе сборки.

1. Высокоэнергетическое воздействие на неорганические материалы, пигменты, покрытия

Особенностью высокоэнергетического воздействия на неорганические материалы и покрытия являются следующие явления и процессы [2]:

- существование потоков частиц вблизи поверхности с заданной плотностью и постоянство действия электромагнитного поля;

- наличие вторичных процессов возбуждения на электронном и атомарном уровнях, появление сильновозбужденных состояний атомов и молекул, а также неустойчивых, химически активных ионов и радикалов;

-многоканальный характер распространения возбуждения в твердом теле, сближение и перекрывание энергетических зон примесных атомов и матрицы, и характеристического времени релаксации отдельных стадий физико-химических процессов;

-возникновение большого числа флуктуаций состава, активация движения границ и наличие фазовых превращений, существование неравновесных (в Больмановском смысле) состояний.

В связи с этим можно выделить три этапа диссипации воздействующего на твердое тело излучения: энергетический, кинетический и эволюционный (рис.1). Энергетический подход рассматривает процессы распространения электронов, ионов, нейтронов и γ -квантов, появление рентгеновского излучения и вторичных δ -электронов в результате возбуждения и ионизации атомов

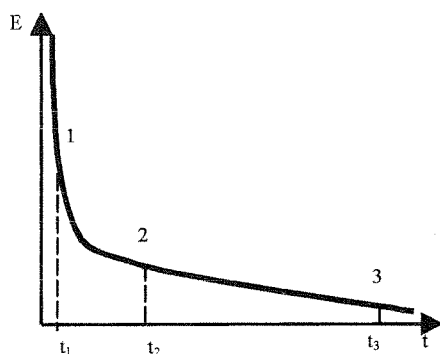


Рис.1. Изменение энергии падающего потока излучения в твердом теле.

[3, 4]. Основными вопросами данного направления являются оценка глубины проникновения и защитные свойства того или иного материала. Длительность энергетического этапа составляет $10^{-15} - 10^{-9}$ с.

На кинетическом этапе идут процессы накопления и быстрой релаксации сильновозбужденных состояний атомов и молекул; появление, миграция и рекомбинация электронно-дырочных пар и связанного с ним вторичного люминесцентного свечения, что занимает промежуток времени равный $10^{-9} - 10^{-3}$ с [5,6]. В дальнейшем происходят более медленные эволюционные процессы перестройки атомарной и молекулярной структуры твердого тела в результате радиационно-стимулированных химических реакций или фазовых превращений [7, 8]. При этом в объеме и на

поверхности твердого тела появляется большое количество устойчивых дефектов типа пар Френкеля или Шоттки, которые, взаимодействуя с электронами, образуют F , F' , R_1 , R_2 , M и другие центры поглощения света, а также — ловушки. Длительность таких процессов составляет $10^{-3} - 10^3$ с.

Возникает вопрос выбора методов влияния на разные этапы диссипации энергии облучения. Для порошковых материалов наиболее хорошо подходит метод поверхностного легирования и модифицирования поверхности. Если на поверхность твердого тела попадает заряженная частица, то глубина ее проникновения (δ) может быть записана в виде степенной зависимости от энергии [4]

$$\delta = \frac{A \cdot E^q}{d}, \quad (1)$$

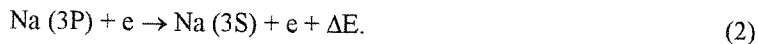
где d — плотность материала,

A , q — коэффициенты, определяемые из эксперимента.

Из (1) следует, что изменением плотности и показателя степени n , можно увеличивать или уменьшать действие защитного покрытия. Для композиционных материалов основную роль защиты играет пигмент, имеющий более или менее развитую удельную поверхность ($S_{уд}$), которая может нести на себе пространственный заряд. Если нанести на поверхность зерна барьерный слой, задающий электрическое поле, то в зависимости от знака заряда, накапливающегося на границах, можно либо замедлять, либо ускорять потоки электронов внутри покрытия. Такого рода идея была реализована в работе [9], где показано, что создание барьерного слоя с шириной запрещенной зоны барьера (E_g^δ) на люминесцирующих зернах ZnS с E_g^n при условии $E_g^\delta > E_g^n$ понижает показатель степени q в (1) и создает просветляющий, а при $E_g^\delta < E_g^n$ — тормозящий барьеры.

Влияние примесей отдельных атомов на состояние поверхности — хорошо известный экспериментальный факт, с которым связано развитие оптических преобразователей и оптоэлектроники. Существует несколько механизмов пространственного переноса энергии возбуждения [10]: реасорбционный, резонансный, электронно-дырочный, зависящий от энергетики донорно-акцепторных уровней в запрещенной зоне полупроводников. Авторы [11] предлагают механизм плазменных образований, которые, трансформируясь, либо в экситоны, либо в электронно-дырочные пары передают энергию ионам активатора излучения. В этом случае поверхность будет влиять не только через загиб энергетических зон при изменении зарядового состояния, но главным образом через соотношение между мономолекулярным и бимолекулярным слагаемыми рекомбинационной кинетики [12], что отражается на всем кооперативном процессе электронного возбуждения ионов активатора и его интенсивности. Это и обнаруживается в эксперименте [13], когда в зависимости от дисперсности порошка при определенном числе слоев яркость люминесценции может увеличиваться или уменьшаться. Таким образом, поверхность является регулирующим фактором и на второй стадии диссипации высокоэнергетического возбуждения.

Когда энергия электронного возбуждения становится ниже 5 – 10 эВ, наступает третья стадия диссипации энергии: происходят процессы внутри молекулярных и межатомных изменений структуры твердого тела, передача энергии (ΔE) непосредственно решетке твердого тела. Например, для натрия это может быть выражено реакцией [14]



Механизм тушения возбуждений в полупроводниках связан с эффектом Оже [15], состоящим в том, что энергия излучательного перехода передается захваченному ловушкой электрону, который выбрасывается в зону проводимости и при последующей термализации отдает большую часть энергии кристаллической решетке. Эффектом Оже объясняется уменьшение интенсивности люминесценции в присутствии дислокаций, являющихся стоками дефектов и центров свечения.

Об этих процессах имеется обширная литература [2,7,8,16,17]. Хотелось бы обратить внимание на то, что любой дефект или примесь создают возмущающий потенциал на поверхности пигмента. Так кислородные вакансии в оксидах, будучи заряженными, создают электростатический потенциал на ближайших к ним катионах [18]. В результате энергетические уровни катионов понижаются, попадают в запрещенную зону, и образуют состояния, являющиеся дополнительными ловушками для электронов. Тип или характер возмущающего потенциала микропримеси поверхности вследствие искажения структуры влияет не только на начальные дефекты, но и на их генерацию при облучении. Экспериментальными методами показано [19], что в кристаллах флюорита (CaF_2) скорость накопления собственных дефектов при добавлении таких элементов как Y, Ho, Dy, являющихся электронно-донорными примесями, в результате действия ионизирующей радиации возрастает, а при добавлении дырочно-акцепторных примесей (Pr) – падает.

В порошковых материалах вблизи поверхности зерен и гранул, как правило, имеются биографические точечные, линейные и объемные дефекты, которые при облучении взаимодействуют как с энергетическими сильновозбужденными состояниями атомов и молекул, так и с релаксирующими структурными дефектами. Это приводит к тому, что $S_{\text{уд}}$ и средний размер частиц ($\bar{r}$) могут влиять на радиационную стойкость и, в частности, на изменение спектров диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$) на третьей стадии.

При возрастании $S_{\text{уд}}$ вблизи поверхности зерна повышается концентрация вакансий и атомов с ослабленными связями, что может привести к увеличению концентрации центров окраски, образованных на биографических дефектах и, соответственно - к увеличению $\Delta\rho_\lambda$. С другой стороны, так как $S_{\text{уд}} \sim 1/\bar{r}$, то для частиц малого размера уменьшается время релаксации высокоэнергетических возбуждений за счет большей вероятности аннигиляции их на поверхности. Это приводит к тому, что часть объемных дефектов выходят на поверхность и $\Delta\rho$ уменьшается. Следовательно, удельная поверхность может влиять двумя путями на изменение оптических свойств при облучении, и суммарное значение $\Delta\rho$ пигментов будет определяться тем, какой процесс или стадия являются преобладающими, и следует ожидать различия в темпах деградации порошков крупной и мелкой зернистости. Данное положение экспериментально подтверждено на порошках пигмента ZrO_2 [20,21].

Таким образом, поверхностным легированием, нагревом или вариацией размеров частиц порошков можно создавать поверхностный слой, влияющий на все три этапа диссипации энергии и направленно изменять их оптические и радиационные свойства.

Целью данной работы является изучение влияния поверхности, структуры и размеров зерен и гранул на начальные оптические свойства и радиационную стойкость люминофоров и пигментов светоотражающих покрытий. Для исследования выбраны порошки ZrO_2 , ZnO , TiO_2 марки ОСЧ для светоотражающих покрытий и порошки люминофоров ZnS:Ag,Cl , пигментированные частицами CoAl_2O_4 (синий), $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (красный) и $(\text{Zn,Cd})\text{S:Cu,Al}$ (зеленый).

2. Структурные свойства порошков пигментов

2.1 Морфологическое строение

Реальные порошки пигментов помимо кубической и сферической могут иметь форму игл и пластинок. Форма и размер частиц влияют на плотность упаковки, и на прочностные свойства спрессованных порошков. Так, частицы игольчатой формы могут армировать матрицу и даже упрочнять ее. Но важным для оптических свойств является наличие определенного числа рассеивающих центров на поверхности агрегированных частиц, представляющих из себя сростки отдельных зерен. Поэтому важно произвести оценку количества таких центров для реальных порошков оксидов металлов.

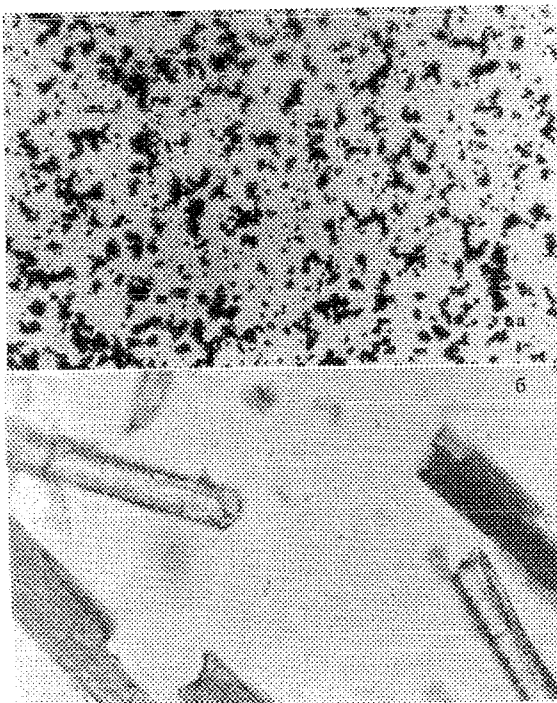


Рис.2. Структура порошков пигмента ZnO ОСЧ ($\times 1000$): а – сферолиты, б – иглы

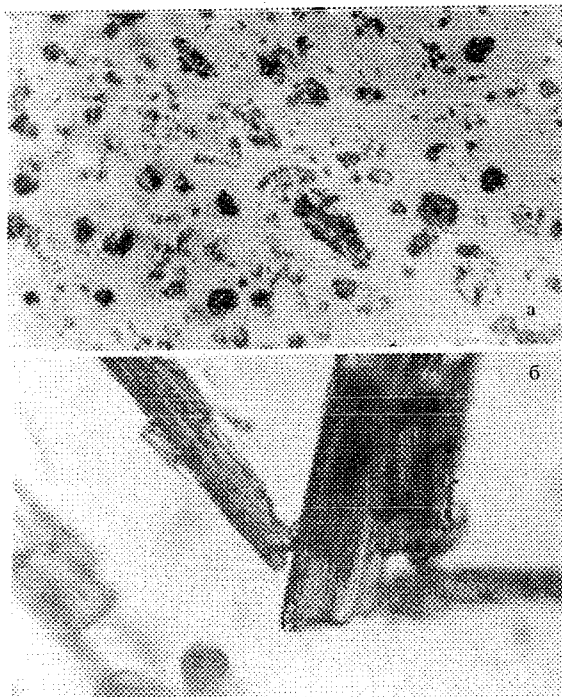


Рис.3. Структура порошков пигмента ZrO_2 ($\times 1000$): а – сферолиты (ОСЧ 9.2), б – иглы (ОСЧ 7.4)

На рис.2 представлены фотографии порошков ZnO сферической (а) и игольчатой (б) формы. Сферическая модификация помимо отдельных кристалликов размером $0,3 - 0,5$ мкм включает агрегаты, содержащие от 5 до 20 частичек мелких зерен, причем форма агрегатов линейная и плоская, но преимущественно линейная. Игольчатая модификация представляет собой отдельные кристаллы гексагональной формы с поперечным сечением $6 - 10$ мкм и длиной $20 - 60$ мкм. Кристаллики имеют достаточно ровную поверхность граней и прозрачны для видимого света. Следовательно, из фотографий зеренной структуры можно сделать важный вывод о том, что сферическая модификация, по сравнению с игольчатой, имеет гораздо больше центров рассеяния на агломератах частиц.

На рис.3 представлены фотографии порошков ZrO_2 сферической (а) и игольчатой (б) формы. Сферическая модификация имеет округлую и овальную форму, иногда с небольшими сrostками. Наименьший размер частиц составляет около $1,0$ мкм. Агрегаты в основном овальной формы с оплавленной поверхностью размером до 10 мкм. Игольчатая модификация представляет собой отдельные кристаллики со сколотыми поверхностями, имеющими уступы. Поперечное сечение кристалликов составляет $6 - 10$ мкм, длина – $20 - 60$ мкм, поверхность имеет микроребристое строение. Среди частиц встречаются сrostки в виде друз из микрокристалликов. Ребра могут быть рассеивающими центрами у кристалликов игольчатой формы. Рассеивающая способность

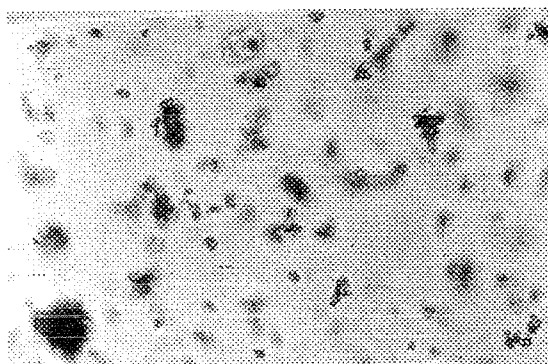


Рис.4. Структура порошков пигмента TiO_2 PO2 ($\times 1000$)

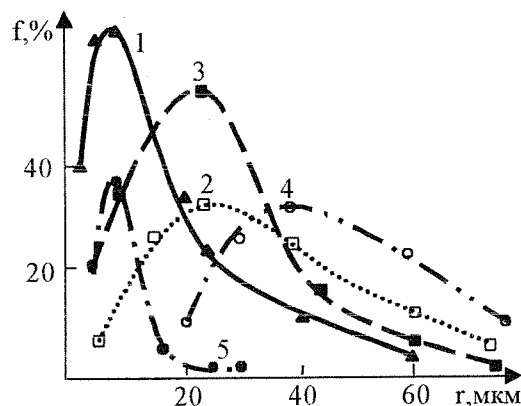


Рис.5. Функции распределения зерен порошков пигментов: 1- ZnO сферолиты, 2 - ZnO иглы, 3 - ZrO_2 сферолиты, 4 - ZrO_2 иглы, 5 - TiO_2 - сферолиты.

сферической модификации гораздо выше, чем игольчатой.

На рис.4 представлена фотография порошка TiO_2 (рутил), имеющего более неоднородное по структуре агрегатов строение по сравнению с порошками ZrO_2 и ZnO . Здесь встречаются кристаллики размером от 0,5 мкм овальной формы, линейные агрегаты с разветвлениями длиной до 5 мкм, прозрачные кристаллики до 7 мкм и агломераты различной формы объемного строения с большой рассеивающей способностью (они темного цвета).

На рис.5 показаны функции распределения размеров частиц порошков ZrO_2 , ZnO и TiO_2 . Они имеют асимметричную форму, вытянутую в сторону частиц больших размеров. В табл.1 приведены минимальные размеры частиц ($r_{\min}$), наиболее вероятное значение размеров частиц порошков (r_B) и рассчитано количество рассеивающих центров N для одного агрегата.

Для конгломератов оценка сделана в предположении кристаллика кубической формы с равномерным распределением рассеивающих центров по поверхности. Для порошка ZrO_2 оценка несколько завышена, так как оплавленные края кристалликов значительно уменьшают количество рассеивающих центров. Для ZnO и TiO_2 она более корректна.

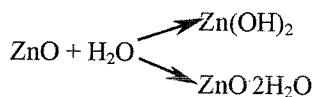
Таблица 1

Количество рассеивающих центров порошков ZnO , TiO_2 , ZrO_2 в зависимости от формы и размеров агрегатов

Свойство		Пигмент		
		ZnO	TiO ₂	ZrO ₂
$r_{\min}$, мкм		0,5	0,5	1,0
r_B , мкм		7	9	25
N	линейный агрегат	14	18	25
	конгломерат	170	290	520

2.2 Функции распределения частиц по размерам

Реальные порошки состоят из зерен, гранул и агломератов, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса, но и физико-химического взаимодействия. Если на поверхности оксида находятся полярные молекулы, например H_2O , то они могут вступать с ним в реакцию, образуя аква- или гидроксокомплексы. Для порошка ZnO такое взаимодействие можно записать в виде



Данный процесс может приводить к флокуляции частиц за счет смачивания порошка водой и формированию мезоструктуры с широкой вариацией размеров и форм. Частицы сферической формы достаточно хорошо описываются диаметром, а для других форм частиц (кубической, игольчатой, чешуйчатой и т.д.) существуют различные способы измерения их размеров [22]. При этом следует отметить способ Сичела по измерению числа частиц в каждом диапазоне размеров, метод секущей по измерению размеров отдельных частиц вдоль выбранного направления и метод седиментации, дающие функции распределения.

Функция распределения строится в координатах частоты появления частиц данного размера (f) в выбранном интервале размеров (Δr). Она может быть симметричной, когда вероятный размер частиц (r_n) совпадает со средним размером ($\bar{r}$) и асимметричной в других случаях. Симметричная функция распределения обычно описывается кривой Гаусса [23]

$$f(r) = \frac{\sum n}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(r-\bar{r})^2}{2s^2}\right], \quad (3)$$

где n – общее число наблюдаемых зерен,

r – аргумент распределения радиуса или размера частиц,

$$s = \left[\frac{\sum n(r-\bar{r})^2}{\sum n} \right]^{1/2} - \text{среднеквадратичное отклонение от } \bar{r}.$$

Асимметричные функции описываются гамма-распределением [24]

$$f(r) = \frac{\beta^{\mu+1}}{\Gamma(\mu+1)} r^{\mu} \exp(-\beta r), \quad (4)$$

где μ и β - параметры формы и масштаба.
или логнормальным распределением [25]

$$f(r) = \frac{1}{s_1 \sqrt{2\pi} r_m \exp\left(\frac{s_1^2}{2}\right)} \exp\left[-\frac{\ln r/r_m}{2s_1^2}\right], \quad (5)$$

где r_m - модальный радиус,

s_1 - среднеквадратичное отклонение логарифма среднего радиуса.

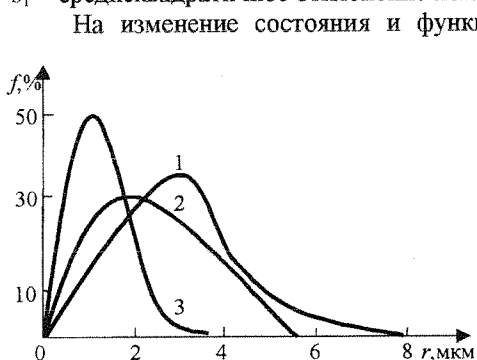


Рис.6. Функции распределения порошка ZrO_2 при различном времени перетирания, мин: 1-0, 2-5, 3-60.

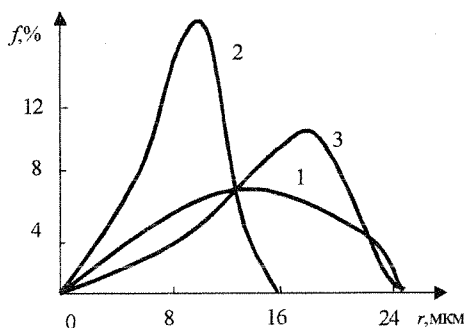


Рис.7. Функции распределения порошка люминофора $ZnS:Ag, Cl$: 1 - исходный; 2, 3 - фракции, извлеченные по методу Стокса.

На изменение состояния и функцию распределения частиц порошка можно влиять двумя традиционными способами: размолотом, отбором пробы или подмешиванием иной фракции. При размоле обычно происходит смещение максимума функции $f(r)$ относительно наивероятного размера r_v . На рис.6 виден переход от гамма-распределения (1) к почти нормальному (2) и далее к логнормальному (3) распределению частиц ZrO_2 с увеличением времени перетирания. Для менее твердых и прочных частиц ZnO подобное же перетирание (табл.2) приводит к неизменному положению максимума (r_n) в области 0,5-1,0 мкм.

Для изменения среднего размера частиц порошка люминофора $ZnS:Ag, Cl$ использовали метод соосаждения частиц в жидкости [26], основанный на законе Стокса

$$U = \frac{r^2(d-d_1)g}{18\eta} = \frac{h}{t}, \quad (6)$$

где d и d_1 - плотность порошка и жидкости соответственно,

η - вязкость жидкости,

g - ускорение свободного падения.

В предположении, что скорость оседания порошка (U) неизменна, можно оценить время осаждения (t) частиц заданного размера (r) на глубину (h), и по истечении расчетного времени свободным сливом или при помощи пипетки производить отбор пробы. Из рис.7 следует, что выделение крупной и мелкой фракций привело к появлению гамма-распределения для $f(r)$.

Таблица 2

Гранулометрический состав порошка оксида цинка в зависимости от времени перетирания

δ_i / δ_{i+1} , мкм	$r_{ср}$, мкм	Время перетирания t , мин			
		Исход.	20	40	120
< 0,5	0,25	18,7	22,9	24,8	25,2
0,5 - 1,0	0,75	35,8	35,0	34,2	45,0
1,0 - 1,5	1,25	28,9	30,0	31,8	26,0
1,5 - 2,0	1,75	9,1	6,3	4,9	1,6
2,0 - 3,0	2,50	7,2	5,5	4,1	1,4
3,0 - 4,0	3,5	0,2	0,1	0,2	-
4,0 - 5,0	4,5	0,1	0,1	-	-

Реальные порошки не всегда имеют «правильные» функции распределения. Так для порошка ZrO_2 (ОСЧ 7-4) начальная функция распределения имеет два максимума в области 16 и 80 мкм (табл.3). Такое распределение, по мнению авторов [27], связано с так называемым эффектом плотной упаковки, согласно которому мелкие частицы в момент разрушения слоя заполняют пустоты между плотноупакованными крупными частицами. В процессе измельчения мелкие частицы подстраиваются под крупные, поэтому энергетическое и ударное воздействие со стороны мелющих тел слабо влияет

на них. В таком случае логично изменять энергетику воздействия или соотношение массы пигмента ($M_{\text{п}}$) к массе мелющих тел ($M_{\text{ш}}$) – уралитовых шаров

$$v = \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{ш}}} \quad (7)$$

В результате при одном и том же времени размола при $v = 2$ максимум в области 20 мкм несколько сглаживается, а при $v = 1$ он становится более выраженным при слабом воздействии (табл.3). При более сильном энергетическом воздействии $v = 1/2$, получается более однородная функция с одним максимумом.

Таблица 3

Влияние соотношения массы пигмента к массе шаров на гранулометрический состав ZrO_2

δ_i / δ_{i+1} , мкм	ZrO_2 , Исх	$v = 2$	$v = 1$	$v = 1/2$
1	1,2	2,2	2,2	4,5
1/3	0,5	1,6	2,3	9,0
3/5	2,9	0,6	1,9	9,0
5/7	2,4	1,3	1,6	10,0
7/10	4,8	2,3	2,3	14,2
10/14	8,2	3,4	2,9	19,0
14/20	15,6	3,9	5,3	17,0
20/28	8,2	4,4	6,1	10,5
28/40	3,4	3,1	4,2	6,0
40/63	3,6	2,5	0,6	0,8
63/125	24,3	66,1	68,3	-
125/250	11,5	6,8	2,2	-
250	13,4	1,8	0,1	-
Σ	100	100	100	100

Таким образом, не только время, но и интенсивность энергетического воздействия может существенно влиять на функцию распределения, и можно при определенных условиях подобрать соотношение массы шаров и пигмента так, чтобы получить более однородное распределение частиц порошка по размерам.

3. Влияние адсорбированных газов на оптические свойства пигментов

Пигменты светоотражающих покрытий имеют большую удельную поверхность ($S_{\text{уд}} = 1 - 20 \text{ м}^2/\text{г}$), на которой могут происходить процессы физической и химической адсорбции газов, содержащихся в атмосфере. Толщина сорбированного слоя составляет 1 – 2 атомных монослоя. На поверхности могут осаждаться органические микропримеси и пары жидкостей. Скорость конденсации паров воды (dl/dt) связана с размерами пор порошка (Δr) уравнением Вашбурна [28]

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\Delta r \cdot \gamma_{\text{жп}} \cdot \cos \theta}{4\eta} \quad (8)$$

где $\gamma_{\text{жп}}$ – удельная энергия жидкость-пар,

θ – угол смачивания жидкости на поверхности порошка,

η – вязкость.

Из (8) следует, что чем больше размеры пор и меньше вязкость, тем выше скорость конденсации. Для зерен сферолитов по данным табл.1 можно оценить размеры пор по выражению

$$\Delta r = r_k (\sqrt{3} - 1) = 0,73r_k,$$

Объем пор по отношению к объему агломератов

$$\frac{\Delta V}{V_{\text{аг}}} = \left(\frac{\Delta r}{r_k} \right)^3 = \text{const} \quad (9)$$

величина постоянная при данном размере сферолитов. Поэтому количество пор на поверхности агломератов для кристаллов меньшего размера будет больше, что приведет не только к увеличению сорбционных свойств таких порошков, но и к изменению их оптических свойств, так как число рассеивающих центров также увеличится.

При заполнении поверхности физически адсорбированными газами может происходить перестройка электронного состояния и изменение химического потенциала поверхностных атомов [29], что вызовет изменение термодинамического равновесия на поверхности частиц порошка. В зависимости от давления газов может изменяться концентрация носителей заряда на поверхности, концентрация вакансий и центров окраски, влияющие на показатель поглощения (κ).

Согласно теории Гуревича-Кубелки-Мунка коэффициент отражения R является функцией κ и коэффициента рассеяния σ [30]

$$R = \frac{\kappa}{\sigma} - \sqrt{\left(\frac{\kappa}{\sigma}\right)^2 - 2\frac{\kappa}{\sigma}} \quad (10)$$

Поэтому можно ожидать изменение спектров диффузного отражения порошков в зависимости от количества адсорбированных газов на поверхности.

3.1. Функция состояния системы твердое тело-газ

Рассмотрим влияние изменения давления на устойчивость состояний кристаллической решетки в оксидных системах. При понижении давления в окружающей среде в оксидах может происходить сублимация слабосвязанного кислорода с поверхности, которую можно записать уравнением



где $\text{MeO}_{2(\text{T})}$ - твердая фаза постоянного состава,

$\text{MeO}_{(\text{T})}$ - твердая фаза переменного состава,

$\text{O}_{2(\text{Г})}$ - газообразная фаза.

Все три фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия, определяемом энтальпией H (P , S), зависящей от внешнего давления (P) и энтропии (S). Число степеней свободы системы (f) согласно правилу фаз Гиббса равно единице ($k = 2$, $n = 3$). Поэтому только один параметр (в нашем случае P) является независимой переменной, и можно определить уравнение состояния системы (11).

Для этого воспользуемся известным условием термодинамического равновесия между твердым телом и газообразной средой

$$\Delta H_{\text{T}} - \Delta H_{\text{Г}} = 0 \quad (12)$$

Энтальпия газообразного вещества запишется в виде [31]

$$H_{\text{Г}}(S, P, n_{\text{м}}) = n_{\text{м}} c_p \exp\left(\frac{S_{\text{Г}}}{nc_p}\right) P^{\frac{R}{c_p}} + H_{\text{ог}}, \quad (13)$$

где $n_{\text{м}}$ - число молей,

c_p - теплоемкость при постоянном давлении,

$S_{\text{Г}}$ - энтропия газа,

R - газовая постоянная.

Данное приближение справедливо при низких давлениях и малой плотности частиц. Энтальпия твердого состояния в S -представлении запишется в виде [32]

$$H_{\text{T}}(S, P) = T_0 \left[\frac{1}{\alpha\lambda} \exp(\alpha\lambda S_{\text{T}}) - S_{\text{T}} \right] + H_{\text{ог}} \quad (14)$$

где T_0 , α , λ - коэффициенты, слабо зависящие от давления;

S_{T} - энтропия твердого тела;

$H_{\text{ог}}$, $H_{\text{от}}$ - энтальпия газообразного и твердого состояния, при нормальных условиях соответственно.

Из условия (12) и уравнений (13), (14) следует уравнение состояния для системы (11)

$$P^{\frac{R}{c_p}} = \frac{T_0 \left[\frac{1}{\alpha\lambda} \exp(\alpha\lambda S_{\text{T}}) - S_{\text{T}} \right]}{n_{\text{м}} c_p \exp\left(\frac{S_{\text{Г}}}{n_{\text{м}} c_p}\right)}, \quad (15)$$

которое показывает, что при изменении давления в системе происходит изменение энтропии вблизи поверхности твердого тела в результате структурной перестройки, связанной в нашем случае с удалением хемосорбированных молекул с поверхности порошка. Данный процесс идет за счет небольших гетерофазных флуктуаций состава, вероятность которых (W) может быть представлена известным выражением.

$$W = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (16)$$

где A – коэффициент пропорциональности,

ΔH – увеличение энтальпии в результате структурной перестройки на поверхности.

Из (14) следует такая возможность, так как при структурной перестройке при значительном уменьшении S величина $\Delta H < 0$, и в этом случае образуется неустойчивое состояние со значительной гетерофазной флуктуацией. Процесс идет необратимо, что может повлиять на оптические свойства порошка.

3.2. Влияние вакуума и удельной поверхности на оптические свойства порошков ZrO_2

Нами выполнены исследования изменений спектров диффузного отражения порошков ZrO_2 в зависимости от давления окружающих газов. Особенностью данных исследований является то, что при регистрации спектров диффузного отражения в вакууме эталонными образцами были не порошки ZrO_2 или другие «белые пигменты» с близкими оптическими свойствами (MgO , $BaSO_4$ и др.), а специально обработанная поверхность интегрирующей сферы, изготовленная из алюминия. Такая необходимость обусловлена тем, что в зависимости от давления окружающих газов может изменяться отражательная способность не только исследуемых порошков, но и эталонов за счет сорбционных-десорбционных процессов на поверхности.

Исследования проводили на порошках ZrO_2 квалификации ОСЧ производства ИРЕА с различным средним размером зерен ($\bar{r}$). Средний размер зерен определяли методом секущих под биномолекулярным микроскопом. В таблице для трех образцов приведены значения $\bar{r}$.

Таблица 4

Значения $\bar{r}$ различных образцов ZrO_2

Свойства	Номер порошка пигмента		
	1	2	3
$\bar{r}$, мкм	38	12	3

Порошки, запрессованные в чашечки из сплава АМГ-6 под давлением 30 кПа, устанавливали на предметный столик установки «Спектр-1» со встроенным вакуумным спектрофотометром [33]. Спектры ρ_λ регистрировали в области 300-2100 нм в атмосфере ($\rho_{\lambda o}$), затем установку откачивали и регистрировали спектры в форвакууме при $P = 1$ Па ($\rho_{\lambda ф.в.}$) и высоком вакууме при $P = 10^{-4}$ ($\rho_{\lambda в.в.}$). Через 34 часа после выключения насосов регистрировали спектры в остаточном вакууме ($\rho_{\lambda о.в.}$) и затем после напуска атмосферы через 3 и 23 часа – в атмосфере ($\rho_{\lambda атм.}$). Разностные спектры диффузного отражения определяли вычитанием из $\rho_{\lambda o}$ перечисленных спектров: $\Delta\rho_{\lambda ф.в.} = \rho_{\lambda o} - \rho_{\lambda ф.в.}$; $\Delta\rho_{\lambda в.в.} = \rho_{\lambda o} - \rho_{\lambda в.в.}$; $\Delta\rho_{\lambda о.в.} = \rho_{\lambda o} - \rho_{\lambda о.в.}$; $\rho_{\lambda атм.} = \rho_{\lambda o} - \rho_{\lambda атм.}$.

Эти спектры приравнивали к спектрам наведенного поглощения по отношению к образцам в исходном состоянии.

На рис.8 показаны спектры $\Delta\rho_{\lambda ф.в.}$ порошков ZrO_2 с различным $\bar{r}$, полученные после откачки в течение 8 ч форвакуумным насосом при $P = 1$ Па. Для всех трех образцов в спектрах видна полоса поглощения с максимумом в области 290 – 340 нм и с отдельными пиками на длинноволновом крыле. Эта полоса обусловлена F^- и F^{+} -центрами. В длинноволновой области наблюдаются бесструктурные пики. Интенсивность полосы увеличивается с ростом среднего размера зерен.

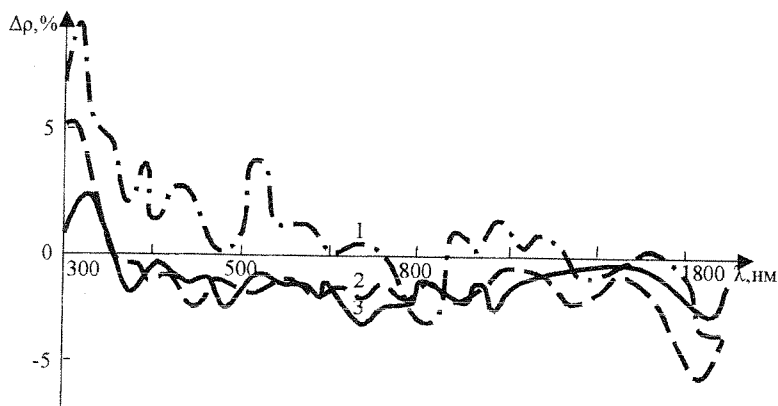


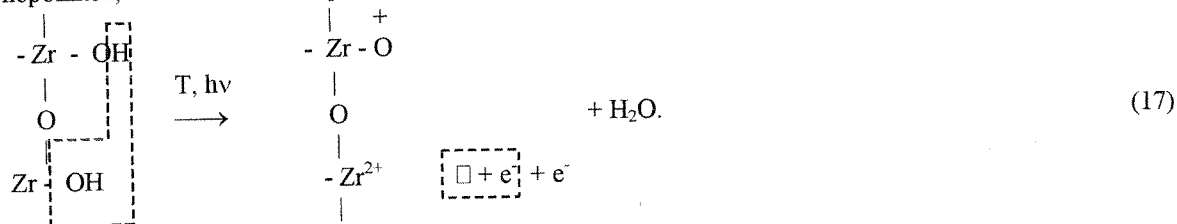
Рис.8. Изменение спектров диффузного отражения порошков ZrO_2 различной зернистости в вакууме $P = 10^{-1}$ Па: 1-38, 2-12, 3-3 мкм.

При увеличении степени вакуума до $4 \cdot 10^{-4}$ Па и выдержке в течение 3-х часов интенсивность этой полосы

возрастает (рис.9). Для крупнозернистого порошка она изменяется от 10 % до 15 %, для среднего порошка - от 5 % до 7 %, для мелкого - от 2 % до 5 %. В длинноволновой области, как и в форвакууме, регистрируется бесструктурное поглощение. Для мелкого и среднего порошков заметно «просветление» на уровне 2-3 процентов, для крупного порошка значения $\Delta\rho$ близки к нулевым. Выдержка в остаточном вакууме 2 Па в течение 33 часов приводит к неодинаковым изменениям спектров (рис.10). По сравнению с высоким вакуумом поглощение крупнозернистого порошка не изменилось, для порошка со средним размером зерен оно возросло, а для мелкого порошка оно уменьшилось во всей области от 0,3 до 2,1 мкм.

Известно [34], что на поверхности порошков присутствуют различного рода «загрязнения» (H_2O , CO , CO_2 , органические примеси и др.) При вакуумировании происходит очистка поверхности с выделением указанных компонентов. Для крупнозернистого порошка и порошка средней фракции как в высоком, так и в остаточном вакууме в течение указанного времени выдержки происходит десорбция слабосвязанных газов, перестройка между молекулами и десорбция химически сорбированных газов.

Обычно для образования F -центров нужна энергетическая активация УФ-светом или нагревом порошков, что может быть представлено схемой [35]



где $\square$ - кислородная вакансия,

$\square + e^-$ - F -центр.

Такого же рода процессы атермической активации вероятно происходят и в данном случае. Действительно, при откачке воздуха существует неравновесное состояние в системе, которое может быть охарактеризовано отклонением давления (ΔP) от равновесного

$$\Delta P = P^* - P, \quad (18)$$

где P^* , P - равновесное и действующее давление в системе соответственно.

При этом неравновесная энергия, способствующая возмущениям (E_n) и активации структурной перестройки, будет равна

$$E_n = V \Delta P. \quad (19)$$

Соответствующая этим условиям флуктуация энтальпии (13) при $P \rightarrow 0$ $H \rightarrow \infty$, может быть значительной и достаточной для преодоления энергетического барьера десорбции молекул воды с поверхности согласно реакции (17).

При дальнейшем понижении давления до $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Па, по-видимому, большую роль могут играть гетерогенные флуктуации состава, так как процессы физической десорбции заканчиваются. Действительно, при понижении ΔH_T согласно (14) при уменьшении энтропии, идет процесс

упорядочения на поверхности, связанный с удалением адсорбированных молекул. При некотором значении S_T образуется неустойчивое состояние оксида Ме-О переменного состава, что выражается условием

$$\frac{1}{\alpha\lambda} \exp(\alpha\lambda S) - S_T < 0. \quad (20)$$

При этом должен образовываться центр роста энтропии, или центр разупорядочения, который приводит к тому, что «энтропийное» равновесие восстанавливается благодаря приращению ΔS_T

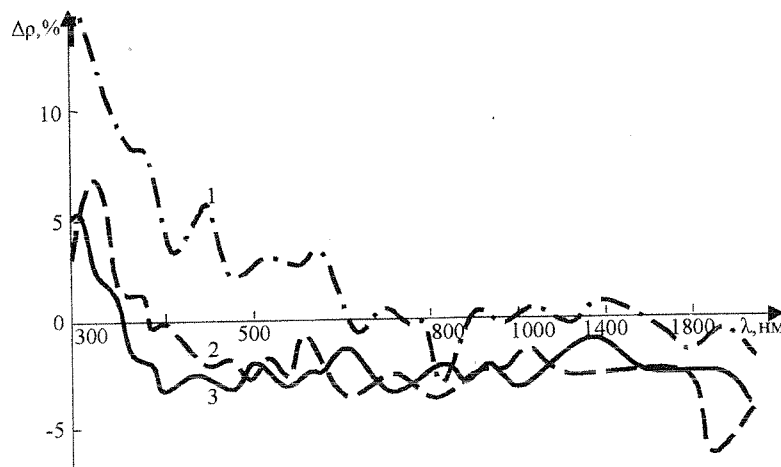


Рис.9. Изменение спектров диффузного отражения ZrO_2 различной зернистости в вакууме $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Па: 1-38, 2-12, 3-3 мкм.

$$\frac{1}{\alpha\lambda} \exp(\alpha\lambda S) - S_T + \Delta S_T > 0. \quad (21)$$

Возможное сомнение о том, что гипотеза о нетермической флуктуации является следствием процессов (14) и соответственно (18) опровергается экспериментами [36], которые показали, что в минимуме кривой $n = f(P_{O_2})$ меняется даже тип проводимости ZrO_2 (дырочная проводимость переходит в электронную). Это происходит при очень низком парциальном давлении кислорода ($P_{O_2} \sim 10^{-8}$ Па). Следовательно, в таком случае более активными становятся электроны, которые могут скапливаться вблизи поверхности и приводить к неустойчивым концентрационным состояниям или гетерогенным флуктуациям.

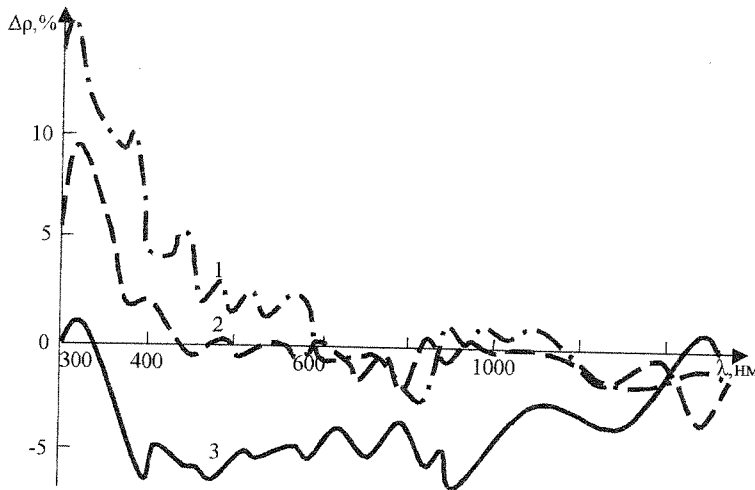
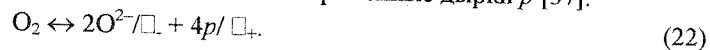


Рис.10. Изменение спектров диффузного отражения ZrO_2 различной зернистости в остаточном вакууме $P = 2$ Па: 1-38, 2-12, 3-3 мкм.

В нашем случае при парциальном давлении кислорода $\sim 10^{-4}$ Па активация возможна, она приводит по-видимому к структурной перестройке и выделению химически связанной кристаллогидратной воды. Данный процесс проявляется в том, что в мелкодисперсных порошках уменьшается количество электронных

центров (рис.9 кривая 3), что видно по полосе поглощения вблизи 290 нм.

В остаточном вакууме идет обратный процесс адсорбции воды и кислорода. Кислород на поверхности может образовывать анионные узлы и положительно заряженные дырки p [37].



Появление отрицательно заряженных анионных узлов эквивалентно добавлению в систему F -центров, что приводит к увеличению полос поглощения для порошков крупной и средней фракции (рис.10 кривые 2-3).

Порошки мелкой фракции, по-видимому, из-за значительного разрыхления кристаллической структуры способны в большей степени адсорбировать молекулы воды с образованием аквакомплексов $ZrO_2(H_2O)_2$, $ZrO_2(H_2O)_3$, $ZrO_2(H_2O)_4$. Поэтому в остаточном вакууме регистрируется широкая полоса просветления и уменьшение числа F -центров (рис.10, кривая 3).

4. Размерный фактор и коэффициент диффузного отражения

слабопоглощающей среды

Отражательная способность порошков в отличие от моно- и поликристаллических твердых тел характеризуется коэффициентом диффузного отражения (ρ), который зависит от показателей поглощения (κ) и рассеяния (σ), от длины волны (λ), а также от размеров частиц.

Согласно теории Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ) эти величины связаны выражением [38-40]

$$\rho(z) = R \cdot \frac{1 - e^{-2zL}}{1 - R^2 e^{-2zL}}, \quad (23)$$

где $L = \sqrt{\kappa^2 + \kappa\sigma}$ - объемный показатель ослабления,

R - коэффициент отражения кристаллографической плоскости отдельной частицы,

z - глубина слоя.

Формула (23) применима для среды с частицами произвольной формы, находящихся на различных расстояниях друг от друга. Из-за отсутствия данных по κ и σ для многих материалов $\rho(z)$ определяют экспериментально с использованием метода интегрирующей сферы [41]. В ряде случаев проще решать обратную задачу - оценку изменения κ и σ по $\rho(z)$. Но представляет интерес еще зависимость ρ от размеров частиц. Теоретически такого рода оценки имеются в рамках теории Ми [42, 43], но они относятся в основном к средам с малой плотностью центров поглощения.

Воспользуемся явлением существования прямого и обратного световых потоков в среде, где имеются рассеивающие центры, в качестве которых могут выступать частицы пигмента. При этом падающий свет может быть поглощен как собственно средой, так и рассеивающими центрами в ней. Пусть коэффициенты зеркального отражения для границы среды будут R_1 , а для рассеивающего центра – R_2 . В этом случае интенсивность светового потока, прошедшего через границу (I_{np}) можно записать в виде

$$I_{np} = I_0 \downarrow (1 - R_1), \quad (24)$$

а поглощенный поток с использованием закона Бюгера в случае слабопоглощающей среды и малой оптической длины ($\kappa x < 1$)

$$I_n = I_0 \downarrow (1 - e^{-\kappa x}) \approx I_0 \downarrow \kappa x. \quad (25)$$

Отраженный от частиц поток

$$I_{от} = I_0 \uparrow R_2, \quad (26)$$

частично поглощается рассеивающими центрами и рассеивается, что увеличивает общий фон

$$I_n = I_0 \uparrow (1 - R_2)(1 - e^{-\sigma x}) \approx I_0 \downarrow (1 - R_2) \sigma x \quad (27)$$

в приближении $\sigma x \ll 1$.

Если процессы на границе и в объеме для прямого и обратного потоков подобны, то можно записать инвариант, воспользовавшись формулами (24-27)

$$\frac{I_{np}}{I_n} = \frac{I_{от}}{I_n} = A = \text{invar}, \quad (28)$$

и получаем

$$\frac{1 - R_1}{\kappa x} = \frac{R_2}{(1 - R_2) \sigma x} = A, \quad (29)$$

или

$$\frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{R_2} = \frac{\kappa}{\sigma} \cdot \frac{x}{y}. \quad (30)$$

В частном случае при $R_1 = R_2$ для достаточно толстого слоя, сквозь который проходит световой поток ($R_1 = R_\infty$) из (30) получается известная формула [40]

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{R_\infty} = \frac{\kappa}{\sigma}, \quad (31)$$

вытекающая из теории ГKM.

Из формулы (23) при $z \rightarrow \infty$ (толстый образец) следует, что $\rho = R_\infty$.

Поэтому для достаточно толстых образцов, используя (30) или (31) можно оценивать показатели поглощения (κ) и рассеяния (σ).

На рис.11 представлены спектры диффузного отражения порошков ZnO в ИК области, из которых видно, что с увеличением удельной поверхности отражательная способность претерпевает значительные изменения, причиной которых является изменение удельной поверхности и количества центров рассеяния и поглощения. Для выяснения характера этого изменения по формуле (31), в приближении (9) нами построены зависимости оптической плотности ($D = \kappa x$) рассеяния и поглощения для ZnO (рис.12). Видно, что с увеличением размера зерна количество рассеивающих центров растет, а поглощающих падает. Вид зависимостей – степенной, поэтому в общем случае $\sigma x = \alpha_s r^p$, а $\kappa x \sim \alpha_k r^{-q}$ и их отношение

$$\beta = \frac{\kappa}{\sigma} = c r^{-(p+q)}, \quad (32)$$

$$\text{где } c = \frac{\alpha_k}{\alpha_s}.$$

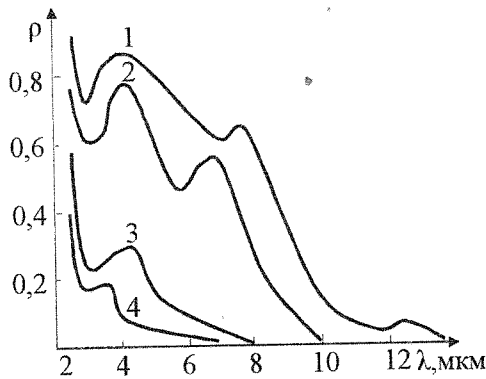


Рис.11. Спектры диффузного отражения пигмента ZnO с различной удельной поверхностью $S_{уд}$ [$\text{м}^2/\text{г}$]: 1 – 6,3; 2 – 12,1; 3 – 21,8; 4 – 22.

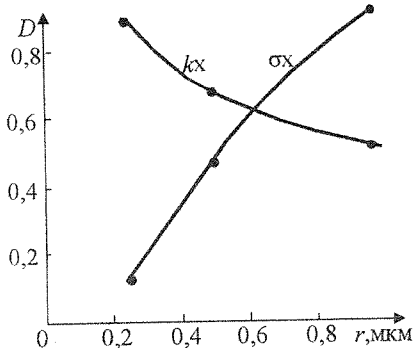


Рис.12. Зависимость оптической плотности по показателям поглощения (κx) и рассеяния (σx) пигмента ZnO от размеров зерен.

Подставляя (32) в выражение (23), получаем зависимость коэффициента диффузного отражения от размера зерна

$$\rho(Z) = R \frac{1 - \exp\left(-2kZ\sqrt{1 + cr^{p+q}}\right)}{1 - R^2 \exp\left(-2kZ\sqrt{1 + cr^{p+q}}\right)}. \quad (23')$$

При $r \rightarrow \infty$ $\rho(Z) \rightarrow R$, т.е. получаем отражение порошка как для монокристалла. При $r \rightarrow 0$ получаем формулу Бюгера, но с поправочным коэффициентом

$$\rho(Z) = R \frac{1 - e^{-2kZ}}{1 - R^2 e^{-2kZ}}.$$

В работе [44] зависимость коэффициента β представлена полуэмпирической формулой

$$\beta = \frac{k}{\sigma} = c_\lambda r^{-4}, \quad (32'')$$

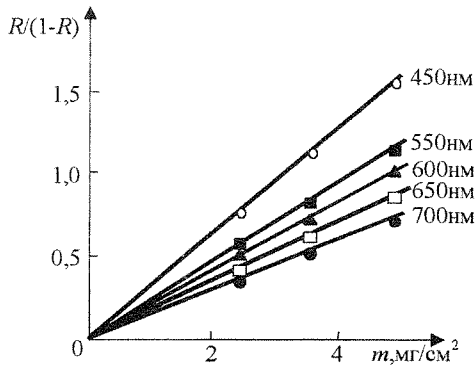


Рис.13. Зависимость оптической плотности по показателю рассеяния (σ_λ) от поверхностной плотности пленки m [мг/см²] порошка ZnO в льняном масле для различных длин волн [7].

где c_λ - коэффициент, сложным образом зависящий от длины волны λ .

Это связано, по-видимому, с наличием дисперсии показателя преломления и изменением удельного количества центров рассеяния на поверхности. Если оно не меняется, то должна быть линейная зависимость оптической плотности от толщины покрытия. Для ZnO такая зависимость показана на рис.13. Однако на длинах волн $\lambda < 450$ нм линейный характер, по замечаниям авторов [22], не сохраняется из-за влияния светопоглощения, т.е. в этом случае центры рассеяния – кристаллики ZnO являются и центрами поглощения и дают дополнительный вклад в оптическую плотность, что влияет на β , а в последующем и на коэффициент диффузного отражения, согласно (23). В зависимости от характера этого влияния ρ_λ может немонотонно изменяться для пигментов при вариации, как формы, так и размеров частиц. Сложность изучения такого влияния обуславливается несколькими факторами: существованием определенного распределения частиц по размерам, процессами агрегации и агломерации частиц, что приводит к неоднородности рассеяния по объему.

5. Оптические свойства твердых частиц с поверхностным слоем, содержащим дефекты

Поток света, преломившийся в защитном покрытии, частично рассеивается, частично поглощается. Свет, отраженный пигментом, может подвергнуться вторичному отражению на границе раздела матрица-воздух, поэтому коэффициент зеркального отражения покрытия (R_n) определяется выражением [45]

$$R_n = R_E + \frac{(1 - R_E)(1 - R_1)}{1 - R_1 R_p} R_p, \quad (33)$$

где R_E и R_1 – коэффициент наружного и внутреннего отражения от поверхности раздела воздуха и матрицы соответственно,

R_p – коэффициент отражения от поверхности пигмента.

Из формулы (33) следует, что с увеличением R_p растет суммарный коэффициент отражения покрытия. При выводе (33) сделано неявное предположение о параллельности поверхности покрытия и частиц пигмента, что в реальности для порошковых материалов выполняется довольно редко, поэтому R_n гораздо легче измерить экспериментально, чем проводить всевозможные усреднения по углам и граням.

В качестве характеристики ослабления света объемом поглощающей среды обычно пользуются коэффициентом экстинкции (μ), определяемый соотношением

$$\mu = k + \sigma, \quad (34)$$

Величина μ в законе Бюгера-Ламберта-Бэра

$$J = J_0 e^{-\mu z}, \quad (35)$$

означает толщину покрытия (z), при которой интенсивность излучения (J) уменьшается в e раз.

Показатели поглощения и рассеяния света зависят от химического состава, формы и размеров частиц пигмента, от его концентрации в матрице. Их определяют экспериментально по коэффициентам диффузного рассеяния и пропускания [42] или вычисляют теоретически, что сделано для щелочно-галогидных кристаллов с использованием теории Ми [43].

$$k = \frac{6\pi NV}{\lambda} \left| \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right|, \quad (36)$$

$$\sigma_p = \frac{24\pi NV}{\lambda^4} \left| \frac{n^2 - n_0^2}{2n^2 + n_0^2} \right|, \quad (37)$$

где N – плотность образующихся при облучении дисперсных частиц,

V – объем одной частицы,

n и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и среды соответственно,

λ – длина волны.

Формулы (36, 37) справедливы при условии $r > \lambda$, что в области 280 – 2000 нм (основная область солнечного спектра) соответствует условию $r < 0,5 \div 1,0$ мкм. При этом частицы малых размеров сильнее поглощают, а еще больше рассеивают свет ($\sigma \sim 1/\lambda^4$) в области малых длин волн. Размер частиц оказывает значительное влияние на показатель рассеяния σ . Так экспериментальное измерение σ на поверхности силиконовой вафли при вариации размеров 0,1 – 1 мкм дает значения, отличающиеся на 4 порядка: $\sigma (r = 0,1) \approx 10^{-4}$, $\sigma (r = 1,0) \approx 1$ для $\lambda = 633$ нм [46].

Для частиц больших размеров $r \gg 1$ мкм на первое место выступают законы поверхностного рассеяния, а интенсивность поверхностного поглощения (J_n) имеет иную степень в зависимости от длины волны ($J_n \sim 1/\lambda^2$) [47], поэтому рассмотрим рассеяние света отдельными монокристалликами пигментов.

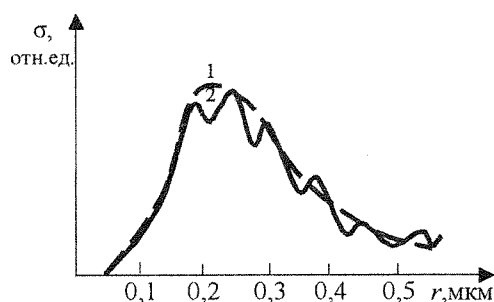


Рис.14. Зависимость показателя рассеяния от размеров частиц для TiO_2 : 1-теоретическая, 2-экспериментальная.

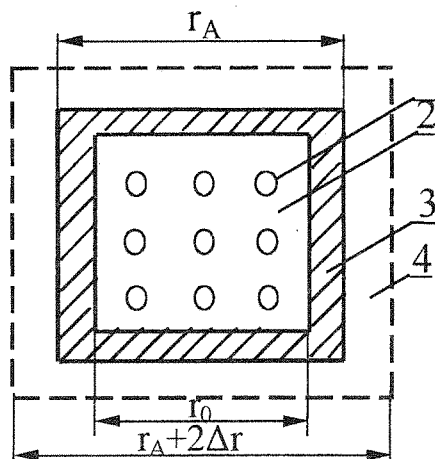


Рис.15. Модель кубического кристаллита, рассеивающего и поглощающего свет: 1 – центр рассеяния, 2 – область объемного поглощения идеальной решетки, 3 – область поверхностного поглощения слоя с дефектами, 4 – область рассеяния боковыми гранями.

5.1. Модель рассеяния света слоем порошка

Наиболее простой подход, предложенный в [13], рассматривает частицы порошка в виде сферы, что дает формулу для коэффициента экстинкции μ_q

$$\mu_q = k_q + \sigma_q = m \frac{\pi r_q^2}{2}, \quad (38)$$

где k_q и σ_q – показатели поглощения и рассеяния света для одной частицы соответственно,

m – коэффициент пропорциональности.

Если плотность частиц в среде постоянна, то расчет по теории Ми для порошков TiO_2 рис.14 [26] показывает, что формула (38) описывает начальный участок – квадратичную зависимость σ от размера частиц. Так как эта зависимость качественно согласуется с экспериментальными данными, необходимо другое по сравнению (38) описание функции светорассеяния.

Исходим из предположения о том, что на поверхности отдельной частицы могут находиться центры рассеяния, которые представляют собой межкристаллитные углубления, трещины или поры. Если реальная частица представляет собой агломерат зерен объемом V_a , а объем отдельного зерна-частицы V_q , то количество рассеивающих центров на поверхности приближенно может быть оценено по формуле $m = (V_a/V_q)^{3/2}$ или определено экспериментально путем подсчета стыков зерен в агломерате.

Второе предположение связано с влиянием на σ концентрации пигментов в матрице покрытия. При высоких концентрациях пигмента рассеяние большей частью происходит на гранях между частицами, чем на фронтальной поверхности отдельных частиц. Об этом говорит следующий экспериментальный факт [48]. Для частиц TiO_2 увеличение объемной концентрации пигмента более чем на 30 % не увеличивает кроющую способность, так как прирост величины светорассеяния от числа частиц меньше, чем уменьшение σ от более плотной упаковки их в покрытие.

Для простоты рассмотрим частицу кубической формы (рис.15), на которой расположено m^2 рассеивающих центров. Пусть коэффициент рассеяния на одном центре имеет постоянное значение $\sigma_{\text{ц}}$, а на грани - $\sigma_{\text{Г}}$. В таком случае коэффициент рассеяния отдельной частицы $\sigma_{\text{ч}}$ может быть записан в виде суммы

$$\sigma_{\text{ч}} = W_{\text{Г}}\sigma_{\text{Г}} + W_{\text{Ц}}\sigma_{\text{Ц}}, \quad (39)$$

или в развернутом виде

$$\sigma_{\text{ч}} = 4 \frac{\Delta r(r_{\text{А}} + \Delta r)}{(r_{\text{А}} + 2\Delta r)^2} \sigma_{\text{Г}} + \frac{r_{\text{ц}}^2}{r_{\text{А}}^2} \frac{r_{\text{А}}^2}{(r_{\text{А}} + 2\Delta r)^2} m^2 \sigma_{\text{Ц}}. \quad (40)$$

где $W_{\text{Г}}$, $W_{\text{Ц}}$ - вероятности попадания светового потока на грани и на центры рассеяния соответственно.

Площадь $\Delta r(r_{\text{А}} + \Delta r)$ учитывает тот факт, что кристаллики могут находиться под разными углами. Попадая в межграничное пространство, лучи света рассеиваются гранями в любом случае, если не в первом слое, то во втором и т.д. и могут распространяться вплоть до подложки.

Если принять квадратичную зависимость $\sigma_{\text{ч}}$ от размера частиц, как в формуле (38), то из (40) следует два участка: с линейной возрастающей зависимостью от $r_{\text{А}}$ и обратно пропорциональной квадратичной зависимостью от размера агломерата. При сближении частиц ($\Delta r \rightarrow 0$) остается только первая часть формулы (40), и $\sigma_{\text{ч}}$ зависит от числа рассеивающих центров на поверхности кристаллика так, что качественно мы получаем вид зависимости $\sigma_{\text{ч}}$ от размера кристалла с максимумом подобную рис.14.

Для частиц сферической формы вероятностная модель дает следующую зависимость для $\sigma_{\text{ч}}$

$$\sigma_{\text{ч}} = \left[1 - \frac{\pi r_{\text{А}}^2}{2(r_{\text{А}} + \Delta r)^2} \right] \sigma_{\text{С}} + \frac{r_{\text{ц}}^2}{r_{\text{А}}^2} \frac{r_{\text{А}}^2}{(r_{\text{А}} + \Delta r)^2} m^2 \sigma_{\text{Ц}}. \quad (41)$$

$$\sigma_{\text{ч}} = \sigma_{\text{С}} - \frac{r_{\text{А}}^2}{(r_{\text{А}} + \Delta r)^2} \left(\frac{\pi \sigma_{\text{Ц}}}{2} - \frac{r_{\text{ц}}^2}{r_{\text{А}}^2} m^2 \sigma_{\text{Ц}} \right), \quad (41')$$

где $\sigma_{\text{С}}$ -показатель рассеяния поверхности сферической частицы,
 $\sigma_{\text{Ц}}$ -показатель рассеяния рассеивающего центра.

Из (41) следует условие максимума светорассеяния

$$\sigma_{\text{ч max}} = \sigma_{\text{С}}, \quad (42)$$

что выполняется в случае

$$\frac{\pi \sigma_{\text{Ц}}}{2} - \frac{r_{\text{ц}}^2}{r_{\text{А}}^2} m^2 \sigma_{\text{Ц}} = 0. \quad (43)$$

Условие (43) позволяет, зная соотношение размеров зерна и сферолита, определить рассеивающую способность отдельного центра

$$\sigma_{\text{Ц}} = \frac{1}{2} \frac{\pi}{m^2} \cdot \frac{r_{\text{А}}^2}{r_{\text{ц}}^2} \sigma_{\text{ч max}}. \quad (44)$$

Для монодисперсной системы, имеющей N одинаковых по размеру частиц в единице объема, показатель рассеяния σ равен

$$\sigma = \sigma_{\text{Ц}} \cdot N^{2/3} = N^{2/3} \sigma_{\text{С}} - \frac{r^2}{(r_{\text{А}} + \Delta r)^2} \left(\frac{\pi \sigma_{\text{С}}}{2} - \frac{r_{\text{ц}}^2}{r_{\text{А}}^2} m^2 \sigma_{\text{Ц}} \right) N^{2/3} \quad (45)$$

Для полидисперсной системы частиц с поверхностной функцией распределения $f(r)$ величина σ с учетом (41) запишется в виде

$$\sigma = N \sigma_{\text{С}} - \int \frac{r^2 f(r)}{(r + \Delta r)^2} dr \left[\frac{\pi \sigma_{\text{С}}}{2} - r_{\text{ц}}^2 m^2 \sigma_{\text{Ц}} \int \frac{f(r)}{r^2} dr \right] \quad (46)$$

Из теории Розенберга [49] для бесконечно толстого слоя известна формула для коэффициента отражения R

$$R = e^{-\frac{k}{\sigma}} \quad (47)$$

Так как величина σ из (46) имеет максимум, то согласно (47) при $k = \text{const}$ получается максимальное отражение, что может выступать определяющим фактором зависимости коэффициента диффузного отражения пигмента от размера частиц.

5.2. Модель поглощения света слоем порошка

В процессе получения порошков или в ходе механического, химического или радиационного воздействия на их поверхности образуется достаточно большое количество точечных, линейных, поверхностных и объемных дефектов, которые через центры поглощения влияют на оптические свойства [50]. При этом показатель поглощения поверхностных значительно деформированных слоев (k_s) может на несколько порядков превышать показатель объемного поглощения (k_v), что доказано экспериментально на полупроводниковых соединениях [51]. Хорошо известен экспериментальный факт о том, что скорость поверхностной диффузии в твердых телах на порядок больше, чем объемной [52]. Вблизи поверхности для многих неорганических кристаллов, в том числе оксидов, имеются отклонения по составу от стехиометрии идеальной кристаллической решетки [53]. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о существовании вблизи поверхности идеального кристалла тонкого слоя толщиной $x \ll r$ с другими оптическими свойствами (рис.15). Однако экспериментальное определение толщины такого слоя, в котором не образуются новые фазы, является нерешенной задачей. Для того, чтобы сделать оценку относительного вклада k_s и k_v в общий показатель поглощения (k), предположим, что

$$k = W_s \cdot k_{s4} + W_v \cdot k_{v4} \quad (48)$$

где W_s , W_v - вероятности попадания света на поверхностный слой и в объем соответственно.

Из рис.15 получаем формулы для вероятностей

$$W_v = \left(\frac{r_0}{r_A} \right)^3, \quad (49)$$

$$W_s = 1 - \left(\frac{r_0}{r_A} \right)^3. \quad (50)$$

Коэффициент объемного поглощения кристаллика с идеальной поверхностью определяется по известной формуле физической оптики

$$k_v = \frac{4\pi\chi}{\lambda}, \quad (51)$$

где χ - комплексная часть показателя преломления,

Коэффициент поглощения (k_s) поверхностного слоя с учетом неоднородностей может быть

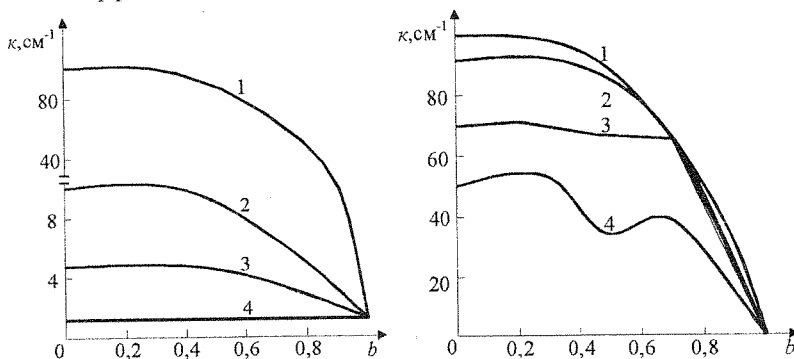


Рис.16. Суммарное значение показателя поглощения k в зависимости от относительной доли идеального кристалла ($b = r/r_0$) и соотношения $k_s : k_v$ (1 - 100:1, 2 - 10 : 1, 3 - 5:1, 4 - 1:1).

Рис.17. Влияние относительной площади рассеивающих центров на суммарное значение показателя поглощения k в зависимости от относительной доли идеального кристалла ($b = r/r_A$) в частице кубической формы и соотношения $k_s : k_v = 100 : 1$ (1 - 0 %, 2 - 10 %, 3 - 30 %, 4 - 50 %).

вычислен по формуле (37) или с использованием моделей тонких слоев, соосажденных на подложку [54]. Естественно, это грубое приближение, но оно позволяет моделировать процесс накопления дефектов при облучении и показывает дисперсию оптических свойств вблизи края поглощения света.

Суммарный коэффициент поглощения (k) с учетом (48-50) будет равен

$$k = \frac{r_A}{r} \left[k_S \left(1 - \frac{r_0^3}{r_A^3} \right) + k_V \frac{r_0^3}{r_A^3} \right]. \quad (52)$$

Если на поверхности кристаллика имеются m^2 рассеивающих центров площадью r_n^2 , то формула (52) будет несколько сложнее и запишется в виде

$$k' = k_S \left(1 - \frac{1}{2} b - b^3 \right) \left(1 - \frac{m^2 r_n^2}{K_A^2} \right) + b^2 \left[\frac{1}{2} k_S (1 - b) + k_V b \right], \quad (53)$$

где $b = r_0/r_A$.

На рис.16 показаны функции $\kappa(b)$ в зависимости от относительной доли идеальной части кристалла b при различных соотношениях показателей поглощения κ_S и κ_V . Функция $\kappa(b)$ постоянна для значений $b = 0,5$, что указывает на важную роль поверхностного поглощения для кристалликов с большим количеством дефектов в достаточно толстом слое ($\frac{1}{2} r$). При $b > 0,5$ κ уменьшается за счет большей доли объемного поглощения в кристалле. На рис.17 показана та же функция при соотношении $\kappa_S : \kappa_V = 100 : 1$ с учетом вклада центров рассеяния, которые при достаточно большом количестве (50 % от площади) могут значительно изменять картину поглощения отдельного кристалла: уменьшается величина κ и при значениях $b = 0,5$ появляется небольшой минимум, а при $b = 0,7$ - небольшой максимум. Затем суммарный показатель поглощения уменьшается до величины $\kappa = \kappa_V$, что соответствует практически нулевому значению.

Для кристалликов сферической формы суммарное значение показателя поглощения (κ) записывается в виде

$$\kappa_c = \kappa_V \pi (1 - b^2) b^3 \left[(\kappa_S - \kappa_V) / 2 \kappa_V (1 - b^3) (1 - b) \right] + \kappa_S \pi b^2 \frac{1}{2} (1 - b^3) (1 + 2b). \quad (54)$$

В данном случае получаются области с экстремальным значением для функции вероятности W_S и W_V при $b = 0,8$, а затем поглощение, как и для кубического кристаллика, падает, когда b стремится к 1.

Реальные кристаллики имеют различную форму и толщину дефектного слоя, и вполне определенное распределение частиц по размерам. По-видимому, преимущественная форма частиц, также как и их количественная доля, наиболее вероятного или среднего размера играет ведущую роль в процессах поглощения и рассеяния света.

6. Влияние размера частиц на оптические свойства исходных порошков

Согласно классическим представлениям показатель поглощения (k) в твердом теле зависит от концентрации и типа носителей и в одноволновой области приближается к значению [55]

$$k = \sigma_0 \frac{(\chi)^{1/2}}{\varepsilon_0 c}, \quad (55)$$

где σ_0 - проводимость,

χ , ε_0 - диэлектрическая проницаемость твердого тела и вакуума соответственно,
 c - скорость света.

В формуле (55) не учитывается вклад решетки твердого тела, поэтому авторы [50] предлагают показатель поглощения κ_V представлять в виде суммы трех составляющих

$$\kappa_V = \kappa_n + \kappa_{ak} + \kappa_{cng} \quad (56)$$

где $\kappa_n = -A\lambda^{3,8}$ - поглощение на заряженных частицах,

$\kappa_{ak} = B\lambda^{2,1}$ - поглощение на акустических фононах,

$\kappa_{cng} = C\lambda^{2,8}$ - поглощение на оптических фононах,

λ - длина волны падающего света.

При облучении твердых тел в них образуется достаточно большое количество дефектов решетки и центров поглощения. Кинетику накопления авторы [56] описывают в экспоненциальной форме изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (Δa_S)

$$\Delta a_S = k_1 \left[1 - \exp - (k_2 - k_3) \cdot t \left(\frac{k_2}{k_1 (k_2 + k_3)} - 1 \right) \right], \quad (57)$$

где $k_1 - k_3$ - коэффициенты, определяемые экспериментально.

Формула (57) выведена для пигмента, в котором существуют центры поглощения одного типа. В более сложном случае в предположении аддитивного вклада нескольких типов центров поглощения в [57] предложена модель в виде суммы экспонент

$$\Delta a_s = \sum_{i=1}^n k_{1i} [1 - \exp(-k_{2i} E_s^{k_{3i}} t^{k_{4i}})], \quad (58)$$

где $k_{1i} - k_{4i}$ – коэффициенты, определяемые экспериментально,
 E_s – интенсивность солнечного излучения,
 t – время облучения,
 n – число типов центров поглощения.

Количество центров поглощения, образующихся в пигментах при облучении, меняется в широких пределах. Поэтому рассмотрим экспериментальные данные [21,34,58,59].

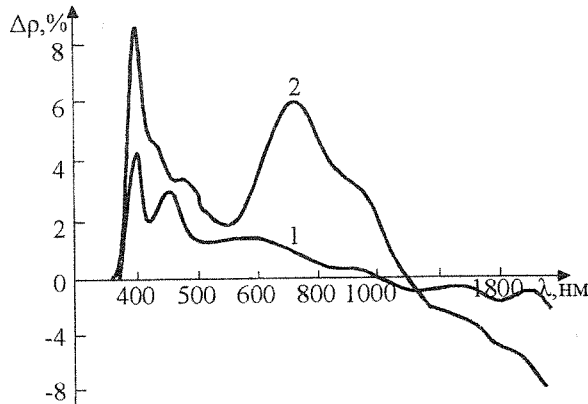


Рис.18. Влияние среднего размера частиц на изменение спектра ρ_λ порошка ZnO при облучении: 1 - $\bar{F} = 0,91$ мкм; 2 - $\bar{F} = 0,80$ мкм.

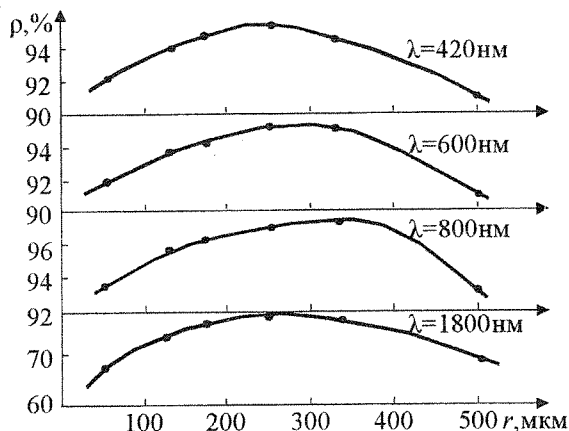


Рис.19. Зависимость диффузного отражения порошка ZnO от размеров гранул для различных длин волн.

6.1 Белые пигменты

Кроме центров поглощения на поверхности порошков образуются нестехиометрические соединения типа Ме-О- с оборванными связями, кластеры, атомы металлического остова, молекулы адсорбированных газов и органических микропримесей. Эти дефекты в той или иной степени дают свой вклад в изменение спектров диффузного отражения. Поэтому, если полосы поглощения имеют вполне определенное энергетическое положение, то все вышеперечисленные факторы приводят к существованию диффузно – размытых областей на отдельных участках ρ_λ , или – к значительному изменению спектра (рис.11). При увеличении $S_{уд}$, равно как и уменьшении $\bar{F}$, для частиц порошка эти изменения не всегда монотонны, а нахождение особенностей в виде просветления широкой части спектра иногда позволяет существенно улучшить оптические свойства порошков. Остановимся на таких особенностях для ряда белых пигментов ZnO, ZrO_2 и TiO_2 .

На рис.18 показано изменение спектра $\Delta\rho_\lambda$ для порошка ZnO в зависимости от размера частиц. Уменьшение $\bar{F}$ от 0,91 мкм до 0,8 мкм после растирания (табл.1) приводит к увеличению полосы поглощения в области 400 нм, соответствующей F-центрам. Полоса в области 450 нм связана с наличием других дефектов. По просветлению полосы в области

1100-2000 нм можно утверждать, что количество свободных электронов в таком порошке падает. Широкая полоса в области 600-1000 нм, по-видимому, связана с повышенной абсорбционной способностью порошка ZnO, что отмечено существованием на масс-спектрах пиков, соответствующих молекулам H_2O ($M = 17, 18$).

На рис.19 представлены зависимости ρ на отдельных длинах волн от среднего размера агломератов, размеры которых на два порядка больше размеров отдельных зерен. Видно наличие максимума отражательной способности при $\bar{F}$ примерно равном 300 мкм, что соответствует наиболее вероятному значению f этого порошка (рис.20).

Наличие максимума на зависимостях $\rho_\lambda(\bar{F})$ связано, по-видимому, с различием поведения показателей поглощения k и рассеяния σ при изменении размеров гранул. Действительно, согласно формулам (30') и (31) при возрастании k коэффициент отражения R_∞ падает. Коэффициент поглощения k , как было отмечено ранее, связан со свойствами поверхности. При уменьшении $\bar{F}$ происходит рост $S_{уд}$ и общей поверхности граней, а, следовательно, и площади дефектного слоя, что должно приводить к уменьшению ρ_λ за счет k_s . Поэтому спадающая влево от максимума ветвь зависимости на рис.19, по-видимому, связана с ростом суммарного числа центров поглощения.

Если аналогичное построение сделать для показателя рассеяния, то увеличение $S_{уд}$ при уменьшении r должно приводить к росту σ , однако это противоречит ходу зависимости оптической длины, представленной на рис.12.

Для выяснения сути противоречия измеряли удельную поверхность этих образцов с различными размерами гранул в диапазоне 100-500 мкм. Измерения проводили в Институте Катализа СО РАН методом низкотемпературной адсорбции аргона (метод БЭТ). Для всех образцов удельная поверхность в пределах ошибки определения оказалась одинаковой ($S_{уд} = 2,6 \pm 0,2 \text{ м}^2/\text{г}$). Так как $S_{уд}$ равна сумме внешней и внутренней поверхностей, внешняя поверхность при уменьшении $\bar{r}$ растет, следовательно, уменьшается внутренняя поверхность, связанная с пористостью. Так как гранулы состоят из зерен размером 1 – 2 мкм, это может свидетельствовать о том, что уменьшается количество стыков зерен на поверхности, которые могут быть как выпуклыми, так и вогнутыми. При помощи

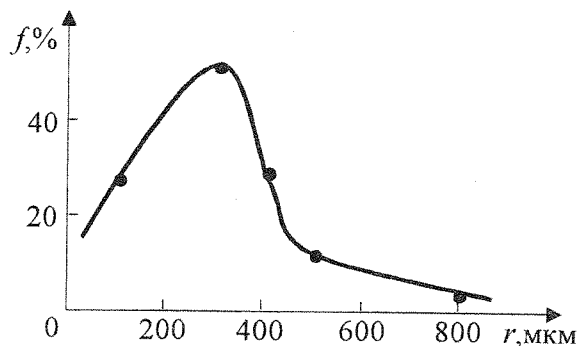


Рис.20. Функция распределения исходного порошка ZnO по гранулам.

метода ртутной порометрии измерена внутренняя пористость гранул. Результаты по измерению пористости свидетельствуют о том, что количество вогнутых стыков зерен, являющихся началом внутренних пор уменьшается для гранул малого размера не только в расчете на одну гранулу, но и при увеличении внешней поверхности. Это дает основание предполагать, что для гранул ZnO стыки зерен являются центрами рассеяния света. В этом случае с увеличением размера гранул показатель σ растет, а с уменьшением $\bar{r}$ — падает. Это приводит к тому, что коэффициент β растет и R падает. А для центров рассеяния на гранях и выходах дислокаций картина обратная — с уменьшением $\bar{r}$ внешняя поверхность растет, β понижается и R растет. Следовательно, правая от максимума ветвь может быть связана с линейными дефектами на поверхности в виде выступов блоков дислокаций или ступеней.

6.2 Фотолюминофоры

Поскольку в электроннолучевых трубках (ЭЛТ) люминофоры всегда используются в виде того или иного типа экранов, возникают требования, связанные с пригодностью люминофоров для изготовления экранов нужного качества. Можно сказать, что для практического использования наибольшее значения имеет не только химический состав самого порошка исходного люминофора, а качество полученного из него покрытия. Именно поэтому существенное значение для качества имеют такие характеристики люминофоров, как их гранулометрический состав, химическая и радиационная стойкость, определяющие разрешающую способность и долговечность экранов.

Измельчение — одна из стадий технологического процесса производства люминофоров [60]. Многочисленными исследованиями установлено, что измельчение кристаллофосфоров приводит к снижению яркости их свечения. Впервые это явление было обнаружено Ленардом и Кляттом на щелочноземельных фосфорах [61]. Авторы работы экспериментально доказали, что при длительном растирании фосфоров достигается полное уничтожение люминесценции.

Механизм явлений, наблюдаемых при измельчении люминофоров, разными исследователями объясняется по-разному. Риль и Ортман [62] снижение яркости при раздроблении кристаллов в основном объясняют изменением дисперсности частиц, а, следовательно, увеличением рассеяния света. Для развития рассеяния безразлично, каким путем получен мелкий порошок — в результате растирания или при приготовлении кристаллофосфоров. Фонда [63] обнаружил уменьшение яркости свечения нераздробленного виллемита при уменьшении размеров зерен ниже 5 мкм. В работе Бодо [64] приводятся данные о значительном падении яркости свечения искусственного апатита с размерами частиц, меньшими 10 мкм. Бодо и Хангош [65] путем громоздких расчетов и экспериментально показали, что искусственный апатит не полностью поглощает УФ излучение. Они рассмотрели случай люминесценции светорассеивающего слоя, состоящего из апатита, активированного сурьмой и марганцем, для двух размеров частиц — 4 мкм и 16,7 мкм и получили, что в случае порошка с меньшим размером яркость свечения уменьшается. Олдхем и Канерт [66], изучая зависимость яркости виллемита от размеров частиц, обнаружили возрастание яркости при уменьшении размеров частиц от 700 до 20 мкм. Таким образом, эффект рассеяния приводит к наличию максимума свечения в области 10-20 мкм и уменьшению яркости при размерах кристаллов, меньших 10 мкм.

Однако и в этих пределах ослабление яркости, по мнению авторов [67], едва ли обусловлено только рассеянием. В самом деле, гипотеза Рили и Ортмана испытывает затруднения при объяснении резкого различия величины тушения люминесценции фосфоров с различными основаниями, зависимости степени трибогашения от длины волны возбуждающего света и т.д. Наблюдающееся на

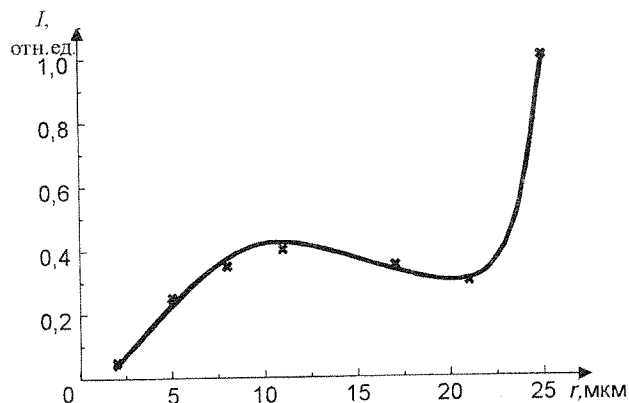


Рис. 21. Зависимость яркости свечения от размеров разрушенных кристаллов: ZnS:Cu ($3 \cdot 10^{-5} \text{ г/г}$), $\lambda_{\text{возб.}} = 405 \text{ нм}$.

опыте падение яркости свечения у многих типов фосфоров значительно больше того, которое можно приписать изменению светорассеянию при увеличении дисперсности частиц.

В ряде работ [68-77] обнаружено существование других эффектов, вызывающих уменьшение яркости свечения кристаллофосфоров при их механическом раздроблении. Согласно Фрею [68] за основную причину трибогашения для сульфидов цинка принимается переход вюрцитной структуры в сфалеритную. Левшин и Вейц [69] на основе установленной ими связи между падением яркости свечения и ушерением линий дебаеграмм пришли к выводу, что главной причиной трибогашения

является наличие деформаций в разрушенных кристаллах, приводящих к появлению сетки дислокаций. Общая излучательная способность ZnS:Cu , ZnS:Mn , ZnS,CdS:Mn изменяется пропорционально объему зерна, то есть с увеличением среднего объема зерна излучательная способность увеличивается. Действительно, остаточные деформации, с одной стороны, могут изменять поле около центров свечения, способствуя развитию внутреннего тушения. С другой стороны, они могут уменьшать расстояние центров свечения от верха валентной зоны, развивая внешнее тушение. Таким образом, в деформированных фосфорах может возрастать как внешнее, так и внутреннее тушение. По мнению авторов [70-72], соотношение между внутренним и внешним тушением изменяется для фосфоров различного состава. На рис. 21 изображена зависимость яркости свечения ZnS:Cu от линейных размеров зерен кристаллов [70]. Сначала при уменьшении размеров зерен имеет место быстрое падение яркости, затем в некотором интервале изменения размеров свечение остается приблизительно постоянным, после чего при более сильных степенях раздробления начинается снова быстрый спад свечения.

Брозер и Рейхарт [73] указывают на возможность образования системы глубоких уровней локализации при нарушении структуры кристаллической решетки фосфора, что является еще одной причиной падения яркости свечения.

Клемент и Гиндина [74] установили, что при механическом размолу ШГК-фосфоров (KCl-Ag,Cl , NaCl-Tl,Cl) происходит распад твердого раствора, основание-активатор, что принято ими за основную причину уменьшения яркости люминесценции.

Леонов [75] эффект трибогашения приписывает выделению частиц не прореагировавшего окрашенного окисла в вольфраматных люминофорах ZnWO_3 и CdWO_3 , которые поглощают возбуждающий свет и люминесценцию.

Имеется высказывание о том, что падение яркости свечения фосфора при размолу связано с разрушением центров свечения, приводящим к увеличению безызлучательных переходов [76], а также к химическим изменениям [77].

В ряде работ [78-81] рассматриваются эффекты трибогашения на люминофорах галофосфата кальция (ГФК). Известно [78], что механический размол галофосфатов кальция при приготовлении суспензии для люминесцентных ламп приводит к большому снижению яркости свечения (до 10%). Батлер и Хомер [79] пришли к выводу, что главным фактором снижения светового потока люминесцентных ламп является наличие "сверхтонких" частиц ГФК от 0 до 3 мкм, которые увеличивают отражение возбуждающего света в разрядный промежуток. Они считают, что количество отраженного излучения резонансной линии ртути 254 нм является функцией распределения размеров частиц люминофора и сильно возрастает с увеличением содержания частиц мелкой фракции в слое. Согласно данным Батлера и Хомера применение ГФК с размерами частиц от 3 до 25 мкм обеспечивает повышение световой отдачи люминесцентных ламп белого света мощностью 40 Вт до 74 Лм/Вт. Согласно [80], интенсивное снижение яркости свечения ГФК до 17% получается в течение первых четырех часов механического размола. За это же время плотность дислокаций возрастает от $5 \cdot 10^8$ до $7,5 \cdot 10^{10} \text{ ед/см}^2$, а размеры блоков мозаики уменьшаются приблизительно в 10 раз от $8,3 \cdot 10^{-5}$ до $0,87 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. При дальнейшем механическом размолу яркость

свечения ГФК снижается медленно, а плотность дислокаций увеличивается слабо. Сравнение результатов работы [80] с данными [69-72] подтверждает точку зрения о том, что одной из причин тушения люминесценции раздробленных кристаллов является увеличение искажений кристаллической решетки ГФК типа дислокаций. Однако, по мнению авторов [80], из этих данных нельзя делать вывода о том, что области дислокаций являются центрами тушения люминесценции. Скорее всего причина изменения яркости свечения кроется в диффузном перераспределении атомов активатора по вновь возникшим при размоле дислокациям. В [81] на основании результатов исследования спектров излучения, яркости свечения и коэффициента отражения резонансной линии ртути 254 нм раздробленных ГФК делается вывод о том, что главной причиной снижения яркости свечения при размоле является наличие фракций мелких частиц от 0 до 4 мкм, увеличивающей коэффициент отражения возбуждающего излучения (резонансной линии ртути 254нм).

Как показано [13] в зависимости от степени дисперсности порошка при определенном числе элементарных слоев с возрастанием коэффициента поглощения яркость люминофора может или увеличиваться, или уменьшаться. Коэффициент отражения для мелких частиц больше, чем для крупных, поэтому больше отраженного света возвращается обратно из объема порошка и интенсивность люминесценции растет при увеличении дисперсности. В то же время при увеличении дисперсности возрастает рассеивающая часть и уменьшается доля возбуждающего света, поглощенного в среде, поэтому излучательная способность экрана падает.

6.3 Электролюминофоры

Гранулометрический состав электролюминофоров, то есть размер составляющих его частиц, оказывает существенное влияние на все основные характеристики электролюминофорных конденсаторов (ЭЛК). Лемани [82] обнаружил, что светоотдача выше у тех ЭЛК, в которых использовались электролюминофоры с малым размером кристаллов, при этом в вольтажной зависимости светоотдачи максимум сдвигается в сторону больших напряжений.

Эти наблюдения подтвердились и в работе [83], авторы которой измеряли светоотдачу ЭЛК двух типов. В первом случае ЭЛК, приготовленные с крупнодисперсной фракцией электролюминофора, имели светоотдачу 5 Лм/Вт, а во втором с мелкодисперсной фракцией-10 Лм/Вт. Увеличение светоотдачи с уменьшением размера частиц электролюминофора обусловлено увеличением доли полезно поглощаемой ЭЛК мощности. Данный вывод подтвердил и Верещагин [84], измеривший энергетический выход ЭЛК, приготовленного с различными фракциями электролюминофоров (7; 10; 18 и 21,5 мкм). Проведенный им теоретический анализ позволил установить максимально возможный энергетический выход отдельно взятого зерна люминофора в зависимости от его размеров при фиксированном напряжении электрического поля. Так при диаметре частиц около 7 мкм энергетический выход оказывался равным 1,5%.

Формула, связывающая энергетический выход (η) с размером зерна (d), имеет вид:

$$\eta = \text{const} \cdot \exp(-h/\nu^{1/2}) / \nu^2 (1 + d\nu^n), \quad (59)$$

где h и n – постоянные, ν – напряжение электрического поля.

Физический смысл постоянных, входящих в эту формулу разъяснен Чуковой [85]. Расчитанные по формуле значения энергетического выхода хорошо совпадают с экспериментальными значениями Леманна [86].

Гольдберг [87] объясняет повышение яркости с повышением напряжения возрастает более резко у мелкозернистых электролюминофоров, чем у ЭЛК с крупнозернистыми люминофорами тем, что на каждую частицу электролюминофора, независимо от ее размера, приходится одно и то же количество барьеров. Так как падение напряжения на частице пропорционально ее диаметру, то это является причиной понижения яркости свечения для мелкозернистого порошка.

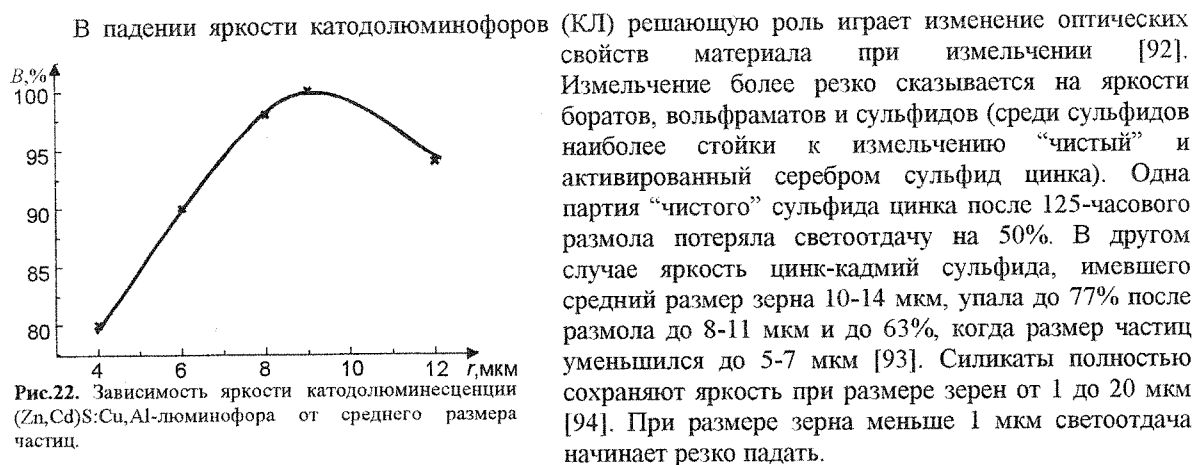
Изучение ЭЛК, приготовленных с различными фракциями электролюминофоров, которые были получены путем четырехкратного отмучивания в циклогексане [88] показало, что наибольшую яркость имели ЭЛК, приготовленные с фракциями электролюминофоров, размер зерен которых не превышал 15 мкм. Яркость свечения ЭЛК, приготовленных с электролюминофором с размером зерен 30-45 мкм, оказались в 2 раза меньше. Пробивное напряжение ЭЛК при одной и той же толщине гетерогенного слоя в случае использования мелкой фракции оказалось больше.

Установлено [89], что электролюминофоры со средним размером частиц 30 мкм в разборном конденсаторе при напряжении 20-50 В позволяют получить яркость свечения в 2-3 раза превышающую яркость свечения мелкодисперсного электролюминофора, средний размер кристаллов которого составлял 7 мкм. Однако использование таких крупнозернистых электролюминофоров в ЭЛК представляет значительные трудности. Дело в том, что обычные способы нанесения электролюминофоров не позволяют в данном случае получить слои, имеющие хорошую структуру. Для изготовления ЭЛК с крупнозернистыми электролюминофорами применялся метод полива [90].

Полученные таким образом ЭЛК имели при напряжениях 50-70 В и частоте 2000 Гц яркость свечения 60-120 нт. Пробивное напряжение таких ЭЛК составляло 150 В.

В работе [91] исследованы электролюминофоры состава ZnS:Cu , ZnS:Cu,Al , ZnS:Cu,Mn и др. Свойства исходного фосфора сравнивали со свойствами фосфора после растирания в течение получаса (средний размер частиц уменьшался в 2-3 раза). Раздробление вызывало падение интенсивности как фотолуминесценции, так и электролюминесценции фосфоров. Причиной всех изменений свойств электролюминофоров при раздроблении может быть не только уменьшение размеров частиц, как показал Леманн [82], но и влияние деформаций, возникающих в частицах фосфора при растирании.

6.4 Катодолуминофоры



Критический размер люминесцирующих зерен, полученных в результате измельчения, не совпадает с размером одинаково ярко светящихся зерен, полученных непосредственно в синтезе. Специальные условия термической обработки позволяют, например, получить сульфид-селениды предельно высокой яркости при среднем размере зерна 2-3 мкм. Механический размол до такой крупности вызывает падение яркости не менее чем на 50% [95].

Исследование влияния гранулометрического состава исходных компонентов на равномерность и светотехнические параметры дисплейного экрана показало, что белая люминесцентная смесь ZnS,CdS:Cu и ZnS:Ag ($d_{\text{ср}}=10-11,5$ мкм) обеспечивает максимальную яркость свечения и высокую равномерность. Согласно [96] эффективность свечения люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}$ составляет 7,6 и 13,8%, размолотого в течение 1 и 2 часов соответственно.

Хотя метод размола и позволяет получить удовлетворительную поверхность экрана, но для достижения оптимальных параметров процесса нанесения и этот метод является слишком грубым. Поэтому зарубежные фирмы, в частности "Тошиба", направили свои усилия на повышение дисперсионных характеристик люминофоров в процессе их получения, используя влияние различных модификаторов [97]. Так, с уменьшением размера частиц красного люминофора от 11,9 до 10,2 мкм, синего от 12,0 до 10,2 мкм, зеленого от 13,6 до 9,4 мкм, составляющих 50% всех частиц, произошло увеличение светоотдачи на 5, 10 и 12% соответственно.

В работе [98] показано, что с увеличением среднего размера частиц яркость катодолуминесценции $(\text{Zn,Cd})\text{S:Cu,Al}$ люминофора повышается (рис. 22). Прежде всего это связано с более полным использованием энергии электронного луча. Однако при увеличении размеров более 9 мкм яркость люминесцентного слоя уменьшается.

6.5 Рентгенолюминофоры

При действии электромагнитного излучения на порошки люминофоров в них возникает возбуждение активаторов свечения и генерация электронно-дырочных пар. Поток излучаемых квантов света идет в глубь отдельного кристалла и, отражаясь от задней стенки, присоединяется к первичному. Это приводит к тому, что интенсивность свечения будет зависеть от оптических свойств материала люминофора: показателей поглощения и рассеяния.

На рис.23 представлены данные из работы [70], из которого видно, что эффект ослабления яркости сильнее выражен при возбуждении слабо поглощаемыми лучами ($\lambda_{\text{возб.}} = 365 \text{ нм}$). При этом активируется объем, и ослабление интенсивности свечения вызывается рассеянием потока люминесценции, которое тем больше, чем толще возбуждаемый слой. При сильном поглощении первичного пучка ($\lambda_{\text{возб.}} = 312 \text{ нм}$) размерный эффект проявляется слабо, так как концентрация активаторов на поверхности примерно одна и та же.

В [99] предполагается, что наряду с механизмом генерации электронно-дырочных пар существует эффективная миграция электронных возбуждений к поверхности, минуя центры активации. Так как заряженные носители вышедшие на поверхность с достаточно низкой энергией не участвуют в процессах рекомбинации, то на интенсивность рентгенолюминесценции будет влиять размер зерна, что и показано авторами на примере возбуждения порошка KCl:Tl (рис.24). При сильном поглощении первичного излучения (концентрация Tl до 1%) зависимость интенсивности свечения от размера исчезла.

7. Радиационная стойкость и ее зависимость от размеров частиц порошков

7.1 Рентгенолюминофоры

В работе [100] изучали влияние размеров частиц на процесс деградации KJ и $\text{KJ}+\text{KNO}_3$ под действием γ и рентгеновского излучения. На рис.25 представлены зависимости выхода ионов J_3^- после облучения, из которого видно, что интенсивность деградации существенно зависит от размеров частиц.

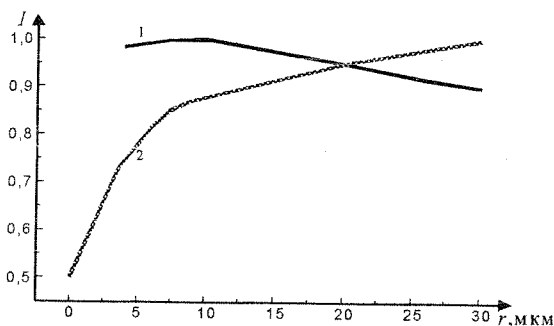


Рис.23. Зависимость яркости свечения от размеров кристаллов ZnS ($\lambda_{\text{возб.}}$: 1-312 нм, 2-365 нм).

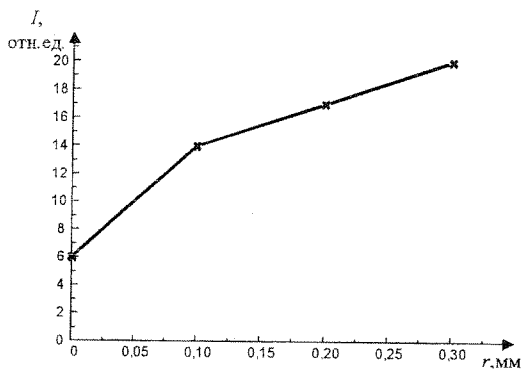


Рис.24. Зависимость интенсивности активаторной люминесценции KCl-Tl полосы при 300 нм от диаметра зерна фракции.

Максимум деградации KJ при $r=200 \text{ мкм}$ соответствует наибольшему поглощению частиц с размерами 63-210 мкм. При добавлении 1 мол.% KNO_3 максимум поглощения изменяется на минимум за счет резкого изменения интегрального коэффициента поглощения (a), которая растет с увеличением размеров зерен частиц. В соответствии с ростом коэффициента поглощения a происходит увеличение деградации модифицированных кристаллов. Для чистого KJ с увеличением r уменьшается оптическая плотность для отраженного света и соответственно растет радиационная стойкость до размеров частиц с $r=200 \text{ мкм}$, а затем

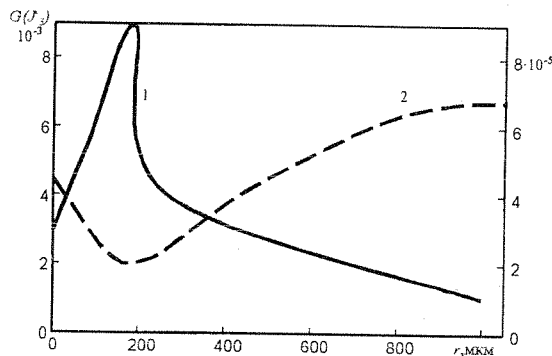


Рис.25. Зависимость выхода ионов J_3^- от размеров частиц в KJ (1) и $\text{KJ}+\text{KNO}_3$ (2).

начинает падать.

Dhoble S.J., Sahare P.D., Moharil S.V. [101] с целью выяснения влияния размера зерен на термолуминесцентные характеристики порошкообразного KJ провели измерение спектров поглощения и кривых термовысвечивания монокристаллических и порошковых образцов с выделенным размером зерен от 210-250 до 850-1000 мкм. Измерения проведены до и после облучения

тестовой дозой гамма-квантов. Обнаружено резкое понижение интенсивности пиков термовысвечивания и концентрации F-центров с уменьшением размера зерен, однако строгой количественной взаимосвязи между их понижением не получено. Обнаружено также довольно хорошо скоррелированное понижение стабильности F-центров и запасенной светосуммы с уменьшением размеров зерен. Понижение стабильности объясняется взаимодействием центров с движущимися дислокациями.

Shinde S.S., Lakshmanan A.R., Bhatt B.C., Bhatt R.C. [102] приводят данные о зависимости от величины зерна и концентрации диспрозия интенсивности пика термовысвечивания при 220°C, возникающего после предварительного возбуждения образцов тестовой дозой гамма-квантов, выдержки при 300°C в течение часа и последующего облучения в течение 5 минут не разложенным светом ртутной лампы. Показано, что эффективность фотопереноса заряда с заполненных ловушек (пики при 420 и 520°C) на опустошенные теплом (220°C) увеличивается примерно в 7 раз при уменьшении размеров зерен от 850-420 мкм до 37-53 мкм, а оптимальная концентрация диспрозия оказалась ~0,005 мол.%. Авторы отмечают, что в образцах с малым размером зерен в остаточном термовысвечивании преобладающим является пик при 520°C.

В работе Deshmukh B.T., Ghiya B.H., Pote R.B. [103] с целью изучения влияния деформации на центры окраски измерена зависимость интенсивности термостимулированной люминесценции (ТСЛ) от размера зерна (от 700 до 105 мкм) порошкообразных KCl, полученных дроблением монокристалла (облучение осуществлялось гамма-квантами). С понижением размера зерна интенсивность ТСЛ падает, а пики смещаются в низкотемпературную область. Обнаруженные изменения объясняются взаимодействием центров окраски с дислокациями.

Таким образом большое значение для интенсивности люминесцентного свечения играет соотношение оптических свойств поверхности и объема кристалликов порошка.

7.2 Электролюминофоры

В процессе непрерывной работы яркость свечения электролюминофорных конденсаторов (ЭЛК) снижается, причем в течение первых часов работы ЭЛК происходит сильное уменьшение яркости свечения, а затем этот процесс замедляется [104]. Величина спада яркости свечения ЭЛК определяется свойствами электролюминофоров, а также способом приготовления и условиями возбуждения ЭЛК.

Торнтон [105] установил, что стабильность свечения электролюминофоров улучшается с увеличением температуры прокаливания шихты. Автор обнаружил, что мелкодисперсные электролюминофоры имели худшую стабильность по сравнению с крупнодисперсными.

Казанкин с сотрудниками [106] разработали метод дополнительной обработки промышленных электролюминофоров, обеспечивающий максимальное повышение стабильности люминофора с сохранением достаточно высокой начальной яркости свечения. Этот метод дает возможность получить мелкодисперсный стабилизированный электролюминофор.

7.3 Катодолюминофоры

В процессе эксплуатации электронно-лучевых трубок люминофорный слой подвергается разрушению. При этом снижается яркость свечения и даже наблюдается заметное потемнение экранов [107-114].

Повышение напряжения приводит к уменьшению выгорания, что связано с уменьшением плотности возбуждения вследствие увеличения глубины проникновения электронов. Известно [115], что электроны проникают в люминофоры на небольшую глубину (1-5 мкм при энергии 10-40 кэВ), что приводит к увеличению роли поверхностных слоев люминофора и повышению плотности возбуждения; это в свою очередь, влияет на люминесцентные характеристики люминофоров, а также способствует заметному их разогреванию.

Наибольшую стойкость имеют люминофоры окисного типа, например, на основе окиси алюминия, окисульфидные и силикатные, применяемые для экранов проекционных кинескопов. Очень низка стойкость фторидных люминофоров (например, $ZnF_2:Mn$, $MgF_2:Mn$), что ограничивает возможность их широкого применения [116].

По данным Ханле и Рау [117] и Пфанля [118] наилучшим образом процесс выгорания люминофоров описывается уравнением

$$I = I_0 / (1 + CN), \quad (60)$$

где I_0 - начальная интенсивность свечения, I - интенсивность свечения "состаренного" экрана, C - параметр выгорания ($см^2$), N - общее число электронов, попавших на $1 см^2$ поверхности экрана. При этом кроме структуры основы, на выгорание люминофоров влияют их гранулометрический состав, а также условия возбуждения. Особенно губительно повышение температуры экрана и ухудшение

вакуума, так как при ионном выгорании снижение яркости свечения в 10^7 раз больше, чем при электронном. Изменение напряжения на выгорание не влияет.

Вопросы электронного и ионного разрушения люминофоров рассмотрены в работе Шармана и Грассера [111]. При обоих видах облучения большое значение имеет структура, а, следовательно, и прочность кристаллической решетки люминофора. Так, кубический ZnS разрушается меньше, чем гексагональный. При электронном выгорании большое значение имеет степень дисперсности порошка люминофора-более крупные кристаллы имеют большую стабильность. Напротив, при ионном выгорании это влияние очень мало. При этом дефекты в решетке люминофора создаются, главным образом, в результате прямого соударения падающих частиц с атомами, сидящими в узлах решетки, степень выгорания существенно зависит от массы и энергии этих частиц, причем указанная зависимость иногда имеет сложный характер.

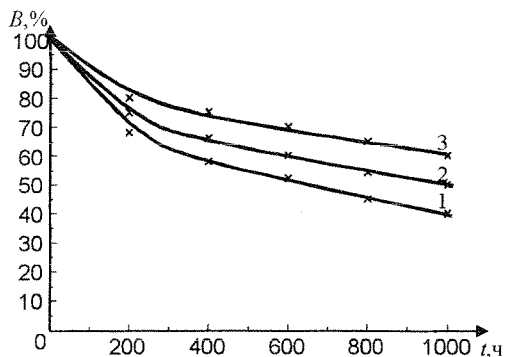


Рис.26. Эксплуатационная стойкость люминофоров ZnS:Ag,Cl (1-вюрцит, 2-сфалерит, 3-сфалерит, с поверхности которого удален сульфид серебра. $U=8$ кВ, $\phi=1,5$ мкА/см²).

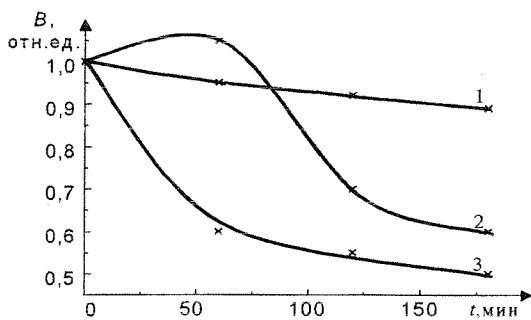


Рис.27. Зависимость энергетического выхода катодолуминесценции (Zn,Cd)S:Ag с различной поверхностной обработкой ($U=15$ кВ, $\phi=0,1$ мкА/см², 1-фосфат кальция и силикат калия; 2-КС-527, типовой образец; 3-гидроксид бериллия) от времени облучения электронами.

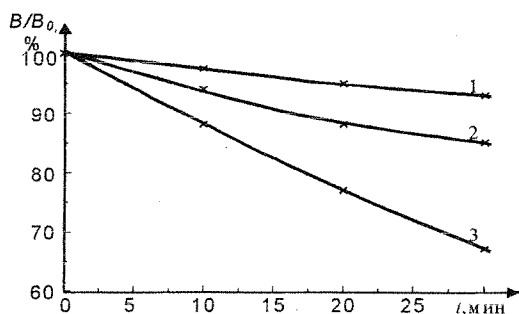


Рис.28. Изменение яркости свечения люминофоров в процессе испытания в РЭЛТ при плотности тока возбуждения 10 мкА/см²: 1-Y₂O₃S:Pr; 2-Zn₂SiO₄:Mn; 3-Zn_{0,6}Cd_{0,4}S:Ag.

По данным Князатова и Шерстнева [110], выше приведенное выражение Ханле и Рау не объясняет экспериментальных результатов, полученных при исследовании свойств экранов на основе белой телевизионной смеси. Авторы считают, что при старении экранов играют роль как объемные, так и поверхностные процессы, причем значение последних столь велико, что разрушение люминофорного слоя больше зависит от сорбции и дальнейшей диффузии остаточных газов с поверхности экрана вглубь решетки, чем от количества электронов, попавших на единицу площади экрана.

Бланк с сотрудниками [112] установили важную как с методической, так и с практической точки зрения роль незначительных количеств паров масла, остающихся в кинескопах при использовании паромасляных насосов и влияющих на стойкость люминофорных экранов. Этот вопрос ранее был рассмотрен Москвиным и Рыжким [113]. Бланком показано, что в отсутствии паров масла глубокое обезгаживание экрана и всей трубки сильно увеличивает стойкость люминофоров. Установлено, что люминофор БЗ-Ж (ZnS,CdS:Ag) выгорает быстрее, чем БЗ-С (ZnS:Ag). Однако люминофорные смеси БМ-4 и БМ-5 имеют настолько высокую стойкость к электронной бомбардировке, что в нормальных условиях эксплуатации они не ограничивают срока службы экранов до 5000-10000 ч. (при этом снижение яркости составляет не более 30-40%).

В работе [114] исследованы люминофоры ZnS:Ag,Cl на стойкость при облучении электронами в отпаянных электроннолучевых трубках (8 кВ; 1,5 мкА/см²). Результаты работы указывают на заметно большую стойкость сфалеритной модификации по сравнению с вюрцитной (снижение яркости за 1000 часов составляет 50 и 60% соответственно) и на отрицательную роль сернистого серебра на поверхности люминофора (при удалении с поверхности сульфида серебра яркость падает на 40%) (рис.26). Согласно [117] повышение стойкости к выгоранию люминофора ZnS:Ag,Cl возможно в результате добавления в него бора, церия, фосфора.

Для повышения эксплуатационной стабильности люминофоры покрывают

защитными пленками различного типа. Кораблев с сотрудниками [118] исследовали зависимость энергетического выхода катодолуминесценции и зависимость спектров фотолуминесценции люминофоров на основе (Zn,Cd)S от различной поверхностной обработки (Ag⁺). Оценки скорости старения люминофоров с различной обработкой показали, что на для большинства партий резкое ухудшение радиационной стойкости начинается после 2 часов облучения (рис.27). Было установлено, что на эффективность деградации электронным пучком значительное влияние оказывает присутствие паров масла в вакуумной системе.

На основе анализа оже-спектров и спектров катодолуминесценции, возбуждаемых пучком электронов с энергией 2 кэВ и плотностью тока 2 мА/см² изучен [119] характер и механизм деградации порошкообразных фосфоров ZnS:Cu,Al,Au (P22G) и ZnS:Ag,Cl (P22B) при дозах до 75 кЛ/см². Установлено уменьшение интенсивности катодолуминесценции с дозой без изменения спектрального состава полос катодолуминесценции.

В [120] исследована радиационная стойкость Y₂O₂S:Pr (E=10 кВ, j=10 мкА/см²), которая определяется прежде всего стабильностью оксисульфидной матрицы. Возникновение радиационных дефектов в матрице требует значительных энергетических затрат (при общей энергии решетки Y₂O₂S U_{кр}=130 эВ энергия образования анионной вакансии V_S, например, составляет около 10 эВ, тогда как для люминофоров типа ZnS,CdS:Ag эта величина ~1 эВ). За 30 минут облучения отношение В/В₀ люминофора Y₂O₂S:Pr падает всего на 7%, тогда как для широко использовавшихся фосфоров Zn₂SiO₄:Mn и Zn_{0,6}Cd_{0,4}S:Ag эти значения равны 15 и 30% соответственно (рис.28).

Нами была исследована стойкость к действию электронов синего ZnS:Ag,Cl; красного Y₂O₂S:Eu

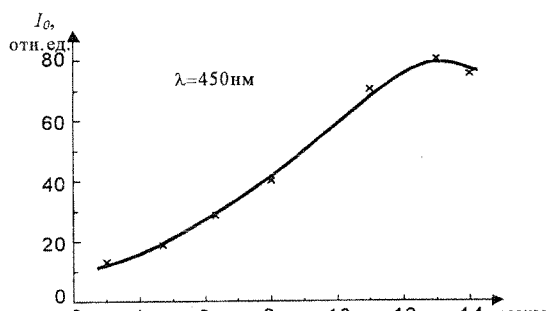


Рис.29. Зависимость интенсивности излучения неoblученных порошков ZnS:Ag,Cl в максимуме полосы излучения от размера зерна.

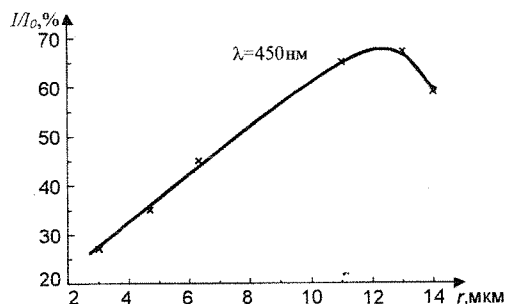


Рис.30. Зависимость отношения I/I_0 в максимуме полосы излучения от среднего размера зерна порошков ZnS:Ag,Cl после облучения электронами ($E=24$ кэВ, $\Phi=1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻²).

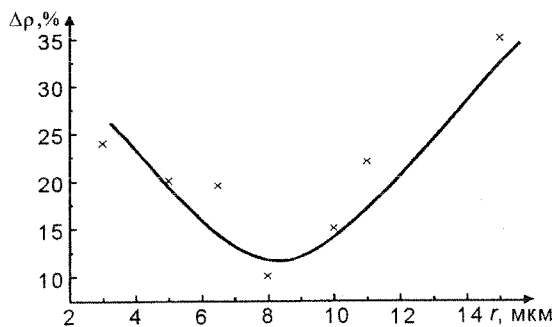


Рис.31. Зависимость $\Delta\rho$ в максимуме полосы поглощения $\lambda=400-440$ нм от среднего размера зерна порошка ZnS:Ag,Cl.

и зеленого (Zn,Cd)S:Cu,Al люминофоров отечественного производства для кинескопов цветных телевизоров различного гранулометрического состава. Порошки получали перетиранием в агатовой ступке и методом раздельного соосаждения в жидкостях. Образцы закрепляли на предметном столике установки "Спектр-1" [33], вакуумировали до 10^{-5} Па, регистрировали исходные спектры катодолуминесценции (КЛ) и спектры $\rho_{\lambda 0}$ в диапазоне 360-2100 нм при 300К, облучали потоком электронов от $7 \cdot 10^{15}$ до $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² с энергией 24 кэВ при плотности потока $1 \cdot 10^{13}$ см⁻² с⁻¹. В качестве характеристик деградации служили относительное изменение

интенсивности спектров катодолуминесценции (I/I_0) и разность начального и конечного спектров диффузного отражения $\Delta\rho_{\lambda}=\rho_{\lambda 0}-\rho_{\lambda 1}$.

Синий люминофор

В результате исследований на ZnS:Ag,Cl (КТЦ-450-6) установлено:

1. Интенсивность излучения неoblученных образцов синего люминофора ($r_{исх.}=11$ мкм) в максимуме полосы излучения $\lambda_{max}=450$ нм с увеличением размера частиц возрастает до $r_{ср.}=13$ мкм, затем уменьшается (рис.29). Полученные результаты подтверждают известные данные [70], на ZnS:Cu (рис.21).

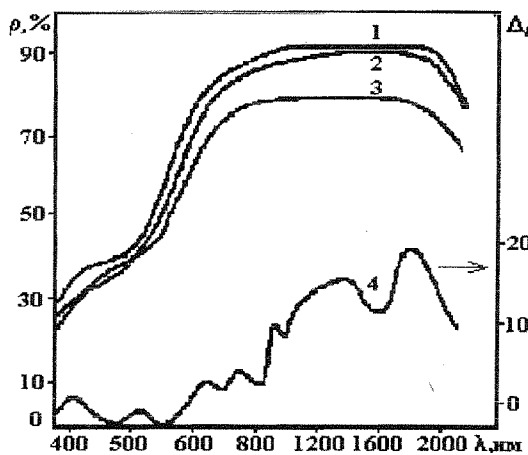


Рис.32. Спектры диффузного отражения фракций 14,6(1) и 1,4(3) мкм люминофора КТЦ-630 и неразделенного люминофора (2). 4-разностный спектр между кривыми 2 и 3.

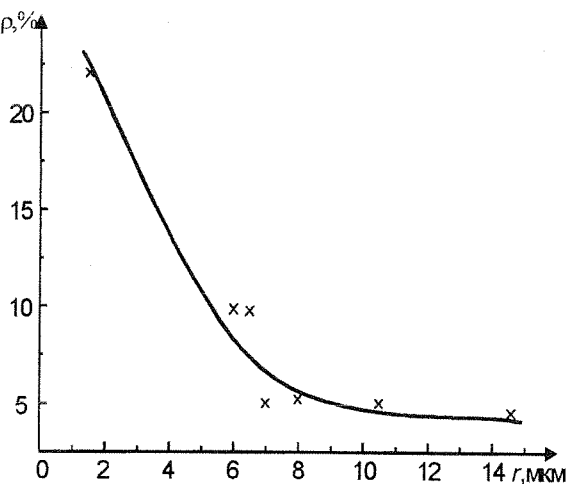


Рис.33. Зависимость $\Delta\rho$ от среднего размера зерна порошка $Y_2O_2S:Eu$ в максимуме полосы поглощения $\lambda=620-640$ нм.

2. В облученном люминофоре КТЦ-450-6 отношение интенсивности излучения (I) к его начальному значению (I_0) в зависимости от размеров частиц изменяется аналогично (рис.30). В кинетике зависимости от потока электронов интенсивность свечения возрастает на 10-40% по сравнению с исходным значением, а затем происходит ее спад по экспоненциальному закону. Такой же характер изменения интенсивности люминесценции со временем облучения наблюдается в ([118], рис.22) на люминофоре $(Zn,Cd)S:Ag$.

4. В облученном $ZnS:Ag,Cl$ для среднего размера зерна равного 8 мкм наблюдается минимум $\Delta\rho$ -наименьшее поглощение (рис.31). Наличие экстремума в зависимости концентрации центров окраски от размеров зерен может быть обусловлено двумя процессами: уменьшение $\Delta\rho$ с увеличением r определяется уменьшением вклада поверхностных центров окраски, образованных на дорадиационных анионных вакансиях; увеличение $\Delta\rho$ с увеличением r определяется увеличением относительной доли релаксации энергии возбуждений на поверхности. Зависимости спектров диффузного отражения до облучения от среднего размера частиц не выявлено.

Красный люминофор

Исследования на $Y_2O_2S:Eu$ (КТЦ-630) показали:

1. ρ растертого порошка ($r = 1,4$ мкм) значительно меньше по сравнению с исходным ($r = 10$ мкм) и разделенным седиментационным методом ($r = 14,6$ мкм) порошками (рис.32). Положение полос поглощения необлученных образцов совпадает с облученными, что говорит об образовании дефектов одного типа. 2. С увеличением среднего размера зерен $\Delta\rho$ всех полос уменьшается (рис.33).

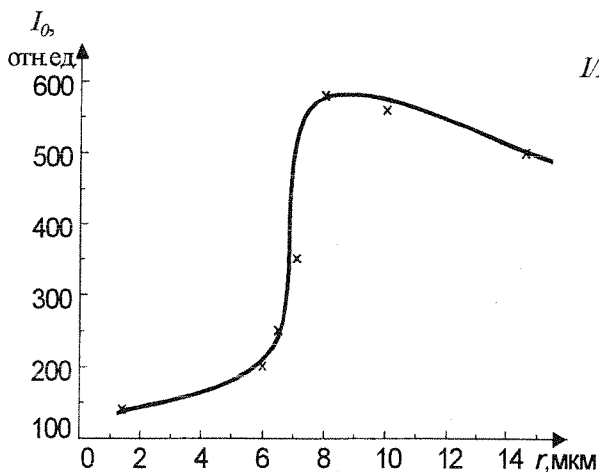


Рис.34. Зависимость I_0 от размера зерна порошка $Y_2O_2S:Eu$ в максимуме полосы излучения $\lambda=630$ нм.

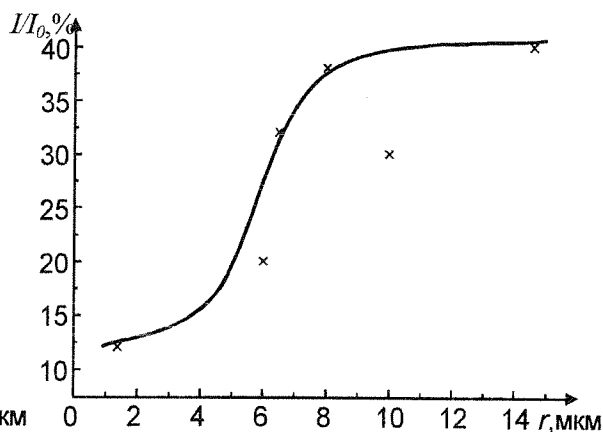


Рис.35. Зависимость отношения I/I_0 в максимуме полосы излучения $\lambda=630$ нм от размера зерна порошка Y_2O_2S .

Для основной полосы поглощения при 620-640 нм разность значений $\Delta\rho$ для $r=14,6$ мкм и $r=1,4$ мкм составляет 5-6 раз. Зависимость $\Delta\rho$ от r близка к экспоненциальной, при $r > 8-10$ мкм размер зерен практически не влияет на радиационную стойкость люминофора.

3. Наиболее интенсивными в спектре КЛ исследованного люминофора являются полосы около 616 и 630 нм. С увеличением размера частиц интенсивность излучения необлученных образцов $Y_2O_3S:Eu$ ($\lambda_{max}=630$ нм) изменяется аналогично синему люминофору, то есть сначала быстро растет, а затем (при $r_{cp}=8$ мкм) начинает медленно падать (рис.34).

4. С увеличением размера зерна отношение интенсивности излучения облученного образца (I) к ее начальному значению (I_0) в максимуме полосы излучения $\lambda=630$ нм увеличивается (рис.35). Сравнение данных рис.33 и 35 показывает корреляцию изменения интенсивности полос КЛ и поглощения: при $r > 8-10$ мкм наблюдается наименьшее наведенное поглощение и наибольший рост интенсивности полосы КЛ.

Зеленый люминофор

Исследования на $(Zn,Cd)S:Cu,Al$ (КТЦ-540) показали:

1. Коэффициент диффузного отражения растертого порошка ($r = 7,3$ мкм), так же как и в случае

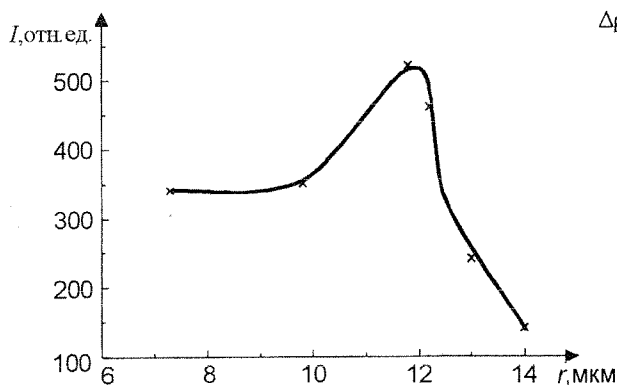


Рис.36. Зависимость I_0 от среднего размера зерна порошка $(Zn,Cd)S:Cu,Al$ в максимуме полосы излучения $\lambda=550$ нм.

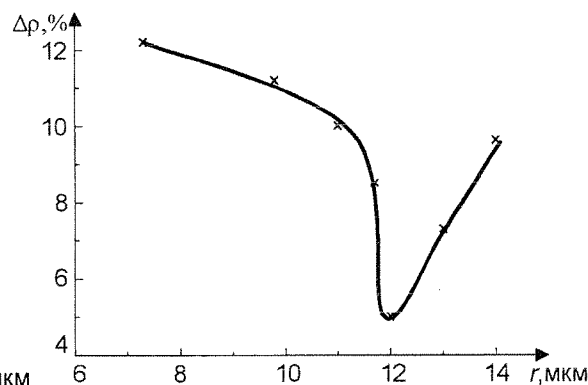


Рис.37. Зависимость $\Delta\rho$ от среднего размера зерна порошка $(Zn,Cd)S:Cu,Al$ в максимуме полосы поглощения $\lambda=460$ нм.

с красным люминофором, значительно меньше по сравнению с исходным ($r = 12$ мкм) и разделенным седиментационным методом ($r = 14$ мкм) порошками. Отличие между спектрами диффузного отражения красного и зеленого люминофоров состоит в том, что ρ исходного порошка зеленого люминофора выше, чем ρ порошка разделенного седиментационным методом.

2. Интенсивность излучения необлученных образцов $(Zn,Cd)S:Cu,Al$ в максимуме полосы излучения ($\lambda_{max}=550$ нм) с увеличением размера частиц сначала растет до $r_{cp}=12$ мкм, затем уменьшается (рис.36). Полученные результаты несколько расходятся с данными [98].

3. В облученном люминофоре КТЦ-540 $\Delta\rho$ для $\lambda=460$ нм (рис.37) и отношение I/I_0 в максимуме полосы излучения $\lambda_{max}=550$ нм (рис.38) в зависимости от размеров частиц изменяется аналогично.

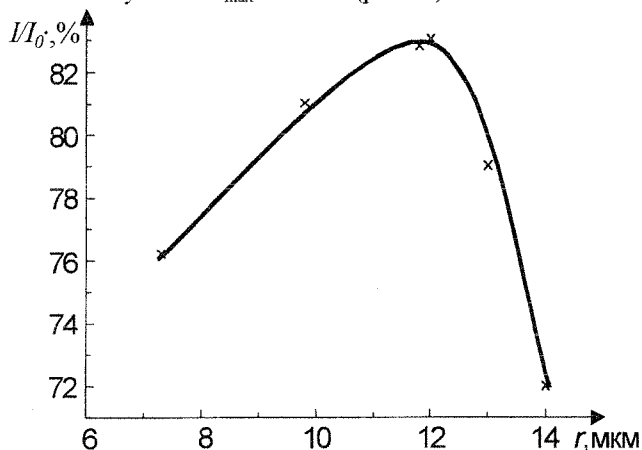


Рис.38. Зависимость I/I_0 от среднего размера зерна порошка $(Zn,Cd)S:Cu,Al$ в максимуме полосы излучения $\lambda=550$ нм.

Таким образом, растирание и разделение люминофора $(Zn,Cd)S:Cu,Al$ не приводит к улучшению исходных значений интенсивности КЛ и коэффициента отражения и их радиационной стойкости. Высокая отражательная способность и хорошая стабильность к действию электронов наблюдается у исходного, неразделенного люминофора.

7.4 Белые пигменты [21, 34, 58, 59]

На рис.39 приведены спектры ρ_λ ZnO в исходном состоянии (1), после действия электронов (2) и разностный спектр $\Delta\rho_\lambda$ (3), полученный вычитанием

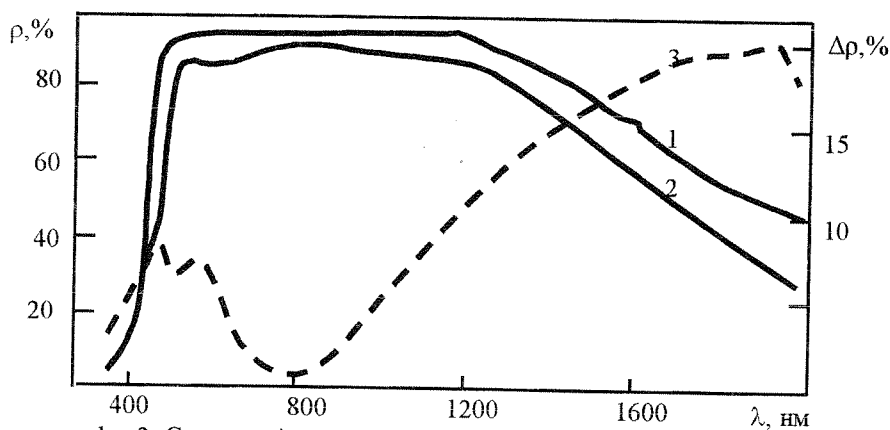


Рис.39 Спектры диффузного отражения порошка ZnO до облучения (1) и после действия электронов [$E = 30$ кэВ, $\Phi = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$] (2) и разностный спектр $\Delta\rho_\lambda$ (3)

спектров 1 и 2. Спектры $\Delta\rho_\lambda$ приравнены к спектрам наведенного облучением поглощения, поскольку коэффициент отражения от поверхности в процессе облучения не изменяется, а изменение исходного спектра ρ_λ обусловлено только изменением коэффициента поглощения. Из рис.39 видно, что в спектре наведенного поглощения проявляются отдельные полосы, соответствующие следующим центрам окраски и дефектам [121]:

Таблица 5

Энергия максимумов полос поглощения центров окраски в ZnO

N	1	2	3	4	5	6	7
Тип Центра	Zn_i^+	F_u^+	V_{Zn}	$\text{V}_{\text{Zn}} - \text{Zn}_i^0$	F_u	$\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$	$\text{K}(\text{V}_0)$ $\text{K}(\text{V}_{\text{Zn}})$
$E, \text{эВ}$	3,13	3,03	2,83	2,64	2,23	2,03	1,64

Максимумы полос хемосорбированных газов соответствуют [121] 1,37; 1,19; 1,08; 0,96; 0,87; 0,73; 0,65; 0,61 эВ.

На рис.40 показаны спектры ρ_λ порошка ZrO_2 до и после облучения электронами, а также разностный спектр диффузного отражения. Наблюдается широкая полоса поглощения в области 250-500 нм. Полосы поглощения при 266 и 285 нм соответствуют ионам Zr^{3+} , полосы при 331 и 400 – F^+ -центрам, а 431 и 639 F-центрам кубической и моноклинной решеток соответственно [122].

На рис.41 показаны спектры диффузного отражения порошка TiO_2 (рутил) до и после облучения электронами и разностный спектр диффузного отражения [123]. Порошок двуокиси титана имеет высокую

отражательную способность в видимой и ближней ИК-областях спектра, что обуславливает небольшое значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения $\alpha_s = 0,247$. Край основного поглощения $\lambda = 400$ нм удовлетворительно согласуется со значением ширины запрещенной зоны $E_g = 3,08$ эВ.

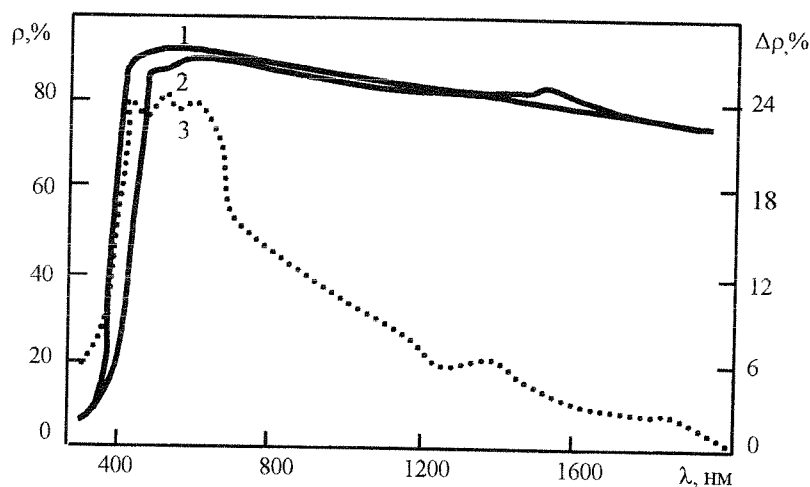


Рис. 40 Спектры диффузного отражения порошка ZrO_2 до облучения (1) и после действия электронов [$E=30$ кэВ, $\Phi=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$] (2) и разностный спектр $\Delta\rho_\lambda$ (3)

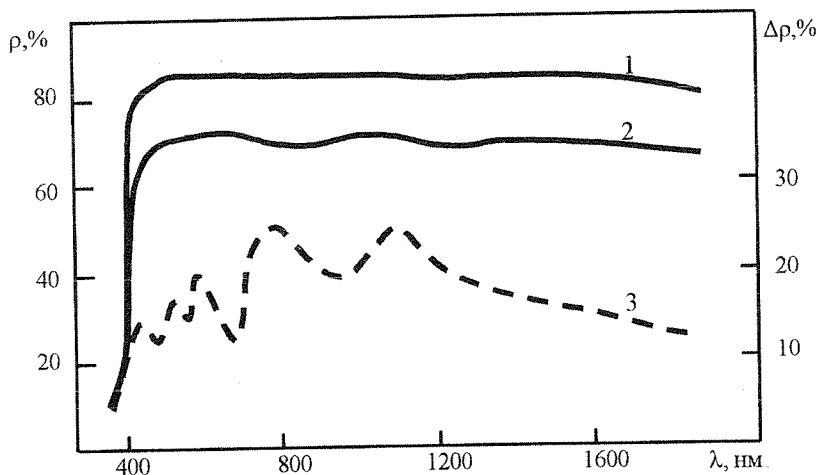


Рис. 41 Спектры диффузного отражения порошка TiO_2 до облучения (1) и после действия электронов [$E=30$ кэВ, $\Phi=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$] (2) и разностный спектр $\Delta\rho_\lambda$ (3)

После облучения электронами в спектрах оптического поглощения $\Delta\rho_\lambda$ появляются несколько полос собственных дефектов [124], которые можно идентифицировать следующим образом: полоса в области 400-420 нм обусловлена анионными вакансиями и подобно α -полосе ЦГК [125], полосу при 600 нм связывают с анионными вакансиями [126], а 500-550 нм с ионами Ti^{3+} [127]. В области 800-1200 нм проявляются два максимума, которые связывают с F^+ -центрами и атомами титана [128].

При облучении электронами $\Delta\rho$ будет зависеть от изменения показателей рассеяния и поглощения. Так для ZrO_2 (рис.42) при уменьшении среднего размера зерна наблюдается увеличение $\Delta\rho$ и Δa_s . Это согласуется с вероятностной моделью. На рис.16 с уменьшением среднего размера зерна k растет. Согласно формуле (23), чем больше изменение L и k , тем большую величину имеет $\Delta\rho$. Следовательно, для частиц малого размера и, соответственно, порошка пигмента должна быть большая деградация, так как доля частиц, имеющих поврежденный дефектный слой, возрастает. Для них $b = r_0/r_A \rightarrow 0$. Однако для других пигментов картина сложнее.

На рис.43, 44 [58, 123] представлены экспериментальные зависимости изменения коэффициента диффузного отражения от размеров зерен и гранул для порошков ZnO и TiO_2 соответственно. Максимальное значение деградации ($\Delta\rho$) для ZnO находится в области размеров 150-200 мкм, а минимальное – в области 50 мкм и 300 мкм. В последнем случае это соответствует максимальной отражательной способности для ZnO (рис.19). Наведенное поглощение в TiO_2 в зависимости от размеров зерен имеет вид кривой с минимумом (рис.11), расположенном в том же диапазоне размеров, что и максимумы кривых $\rho_\lambda = f(\bar{r})$. Для $\lambda = 440 - 480$ нм и $\lambda = 800 - 900$ нм положение минимума более вероятно в интервале 2,5 – 4,0 мкм, а для $\lambda = 1000 - 1100$ нм и 1500 – 1600 нм минимум поглощения расположен вблизи $\bar{r} = 2,5$ мкм.

В этом случае необходимо учитывать изменение соотношения между Δk и $\Delta\sigma$. Как следует из (10)

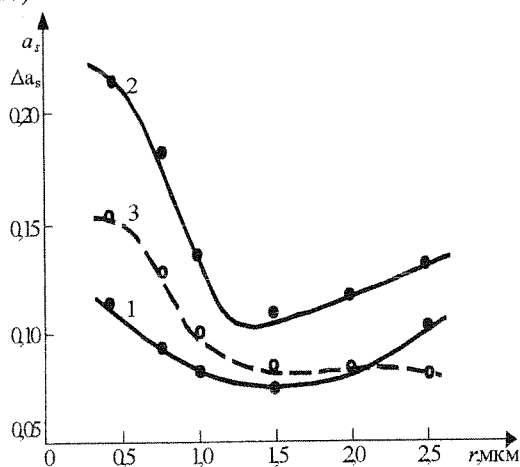


Рис.42. Зависимость коэффициента поглощения a_s до (1) и после облучения электронами (2) и Δa_s (3) от среднего размера зерен порошка ZrO_2 .

$$\Delta R = \frac{R^2}{1-R^2} \left(\frac{\Delta k}{\sigma} - \frac{k}{\sigma^2} \Delta\sigma \right), \quad (61)$$

что может быть переписано в форме

$$\Delta R = \frac{R^2}{1-R^2} \left(\frac{\Delta k}{\Delta\sigma} - \beta \right) \frac{\Delta\sigma}{\sigma}. \quad (62)$$

Из формул (61,62) видно, что увеличение показателя рассеяния способствует повышению стойкости пигмента. Это свидетельствует о том, что рассеивающие центры оказывают экранирующее действие на поверхности порошка, и вследствие чего относительное поглощение электронов ослабевает. Такое явление действительно наблюдалось на ZnS – люминофорах [129], в которых при нанесении слоя покрытия на порошок возникал тормозящий или просветляющий барьер. В последнем случае при прохождении электронов в ускоряющем поле гетероперехода, увеличивается длина свободного

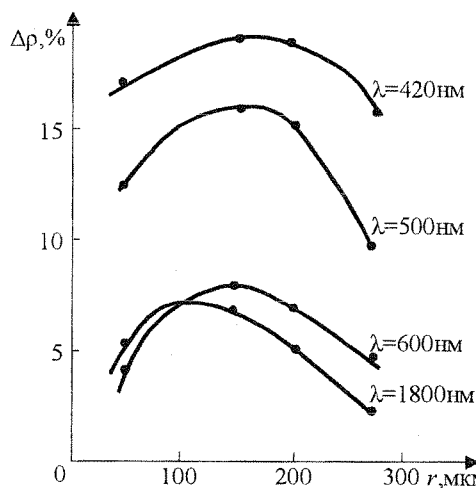


Рис.43. Зависимость $\Delta\rho$ порошков ZnO после облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) от размеров гранул.

пробега, что позволяло регулировать потенциал зажигания в более широких пределах, не снижая при этом энергетического выхода катодолуминесценции.

Рассмотрим причину такого необычного поведения ρ_λ для ZnO и TiO₂. При облучении толщина дефектного слоя, а значит, и вклад поверхностной части увеличивается в общем показателе поглощения k . Для частиц малого размера, меньшей длины пробега электронов практически весь объем заполнен центрами поглощения, поэтому с уменьшением $\bar{r}$ происходит рост $\Delta\rho$. Следовательно, возрастающая ветвь $\Delta\rho$ влево от минимума (рис.43) связана с увеличением k .

Под влиянием облучения и высокого вакуума дефекты и центры поглощения могут мигрировать по поверхности зерна и попадать в ловушки — микропоры, которые являются центрами рассеяния света, накапливаться там. В таком случае наряду с

увеличением k будет происходить уменьшение $\Delta\sigma$, и возрастание ΔR (62). Количество таких ловушек, как следует из экспериментов по пористости гранул больше для частиц большого размера, поэтому следует ожидать возрастание ΔR с увеличением $\bar{r}$, о чем свидетельствует эксперимент. Следовательно, возрастающая ветвь $\Delta\rho$ вправо от минимума (рис.44) связана с накоплением центров поглощения в местах рассеяния света.

По-видимому, это не единственная причина, вызывающая изменение $\Delta\rho$. На поверхности под влиянием облучения могут происходить и накопление заряда, и образование метастабильных фаз,

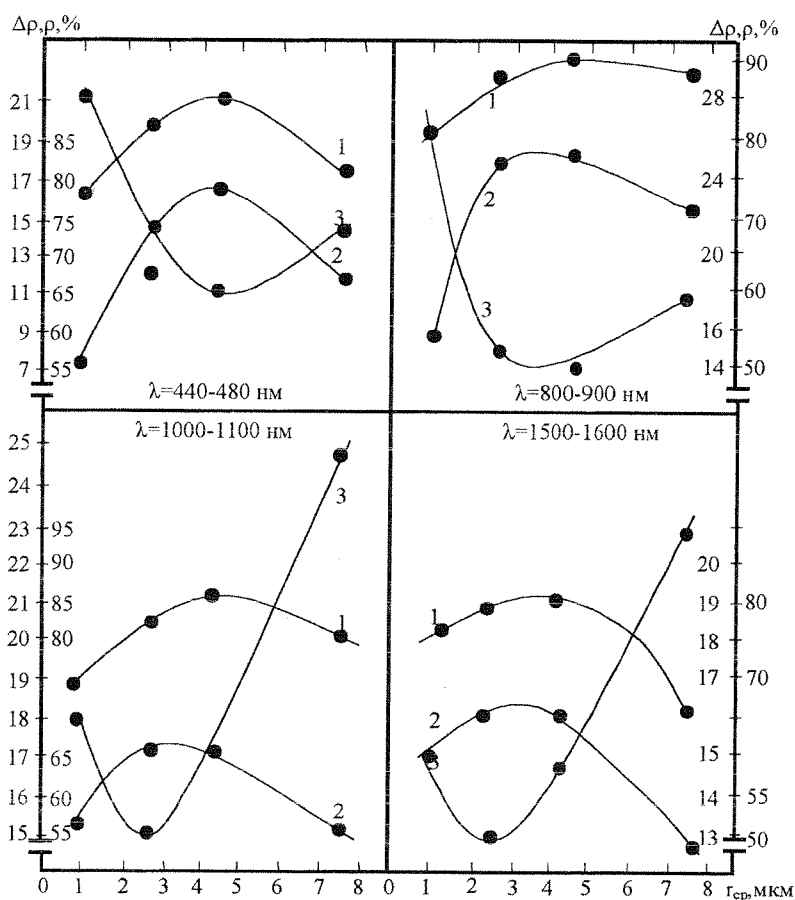


Рис.44. Зависимость ρ до облучения (1) и после облучения (2) электронами (30 кэВ, $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ от среднего размера зерен порошка TiO₂.

процессы рекомбинации электронно-дырочных пар. Но эти механизмы влияют в основном на скорость образования центров поглощения, а не на место их локализации.

Обсуждение результатов

Многочисленными экспериментальными исследованиями обнаружен размерный радиационный эффект, заключающийся во влиянии размеров зерен, гранул и удельной поверхности на оптические свойства порошковых диэлектрических и полупроводниковых материалов. Природа данного эффекта сложная. Суммируя экспериментальные и теоретические результаты, представленные в работе, можно выделить 3 подхода к анализу

влияния размерного эффекта на оптические свойства: макроскопический, мезоскопический и микроскопический.

Макроскопический подход, исходя из теории ГKM, позволяет получить зависимость коэффициента диффузного отражения от показателя поглощения и размера частиц (23), которая применима лишь к однородным средам.

Для люминофоров интенсивность поглощаемого света пропорциональна коэффициенту пропускания, зависящему от показателей поглощения и рассеяния. Эти показатели в свою очередь зависят от размеров частиц. С уменьшением размеров частиц показатель рассеяния увеличивается, показатель поглощения падает, а коэффициент поглощения ведет себя неоднозначно. Доля входящего света с уменьшением размера частиц понижается, что ослабляет интенсивность свечения.

В реальных покрытиях имеются порошки пигментов и наполнитель, дающие свой вклад в размерный эффект в связи с существованием на поверхности кристалликов тонкого дефектного слоя, влияющего на поглощение света, квантовый выход и интенсивность люминесценции. Это мезоскопический подход, который учитывает наличие центров поглощения и рассеяния света на гранях отдельных кристалликов. Количество таких центров зависит от структуры гранул и агломератов, а также от их размеров. На отдельных кристаллах сферических форм показано условие и способ нахождения оптимального размера частиц, при котором рассеяние минимально. Однако проблема осложняется полидисперсностью реальных порошков и наличием развитой внутренней и внешней поверхностей, являющихся центрами рассеяния и поглощения. Интенсивность выходящего светового потока зависит от величины зерна и толщины слоя. С увеличением размера частиц интенсивность растет, а с увеличением толщины изменяется с максимумом. При одинаковой толщине для кристаллов малого размера за счет большей площади рассеивающих границ интенсивность выходящего потока уменьшается, что доказано экспериментально на люминофорах различного состава.

Третий микроскопический подход связан с изучением влияния на оптические свойства отдельных типов дефектов и рост их количества в процессе облучения электронами, протонами и электромагнитным излучением. Образование дефектов вблизи поверхности за счет механического раздробления ведет к уменьшению квантового выхода. За счет увеличения плотности дислокаций, а соответственно и вакансий, уменьшается количество носителей и центров возбуждения, увеличивается концентрация ловушек для электронов (центров тушения). Это приводит к уменьшению интенсивности люминесценции.

Кроме дислокационного механизма для диэлектриков и полупроводников существует проблема электростатического заряда, наведенного при облучении. Этот заряд может достигать нескольких киловольт за счет накопления носителей на ступеньках полос скольжения, в микропорах и в механических трещинах. Пробой между концентратором электростатического напряжения приводит к механическому разрушению слоя покрытия и уменьшению его радиационной стойкости. В полупроводниках статическое электричество за счет экранирующего влияния дефектов уменьшает возмущающее действие эффективно заряженного иона активатора. Облака дефектов вокруг активатора создают положительный потенциал, что приводит к уменьшению интенсивности свечения люминесценции.

Следующий механизм связан с аннигиляцией центров свечения и появления поглощающих центров за счет реакций и превращений в твердом теле. Так как в процессе облучения образуется возбужденное состояние молекул активатора, то могут происходить реакции образования сложных ассоциативных центров, в том числе выделение фаз (CuS , Ag_2S), что уменьшает количество центров свечения.

Аналогичные реакции в светоотражающих покрытиях, по-видимому, уменьшают количество центров поглощения, и в отличие от люминофоров повышают радиационную стойкость за счет преобразования части энергии излучения в химические реакции или фазовые превращения.

При облучении электронами порошков происходят не только рекомбинационные процессы, диффузия электронов и дырок к ловушкам, к центрам тушения, но и ионизационные процессы в твердотельной матрице. Вероятность ионизационных процессов в процессе облучения высокоэнергетическими квантами света и электронами велика по сравнению с созданием радиационных дефектов. Это приводит к формированию дополнительных областей электростатической неустойчивости, влияющих на валентное состояние центров свечения и повышение электростатического напряжения на поверхности и к загибу энергетических зон. Для кристалликов малого размера такое влияние проявляется в большей степени, чем для крупных частиц. Поэтому деградация порошков с мелким зерном, как по интенсивности люминесценции, так и по изменению диффузного отражения, как правило, выше.

Заключение

На поверхности порошков светоотражающих покрытий имеется достаточно тонкий слой адсорбированных атомов и молекул газов и органических соединений. В данном слое образуются центры поглощения и рассеяния света, влияющие на форму спектров диффузного отражения, что приводит к появлению широких полос поглощения или к просветлению ИК части спектра, которое зависит как от степени вакуума, так и от размеров порошка пигмента.

Вблизи поверхности отдельной частицы порошка имеется внутренний слой с повышенным содержанием биографических дефектов, оптические свойства которого в общем случае отличаются от свойств идеальной поверхности. Увеличение количества данных дефектов при размоле порошка и уменьшение среднего размера частиц приводит к падению интенсивности люминесценции, увеличению показателя поглощения материала (Δk) и соответствующему росту $\Delta\rho_\lambda$.

Агломерация мелких зерен, приводящая к появлению крупных агрегатов, в большей степени влияет на появление центров рассеяния для таких частиц, что в соответствии с теорией Гуревича-Мунки-Кубелки дает увеличение показателя рассеяния (ΔS), соответствующее повышению $\Delta\rho_\lambda$. Таким образом, суммарный эффект изменения $\Delta\rho_\lambda$ определяется соотношением $\Delta k/\Delta S = \beta$, зависящим от размера частиц и существует интервал размеров гранул, при котором $\Delta\rho_\lambda(r)$ минимально.

В процессе облучения порошков происходит рост толщины дефектного слоя. При этом, чем меньше изменение $\Delta\rho_\lambda(\bar{r})$, тем меньше изменение отношения конечной (I) и начальной (I_0) интенсивностей люминесценции, что связано с меньшим содержанием ассоциативных центров и дефектов различной структуры. Минимальное значение $\Delta\rho_\lambda(\bar{r})$ после облучения и максимум просветления находятся в одном и том же интервале размеров, что позволяет прогнозировать стойкость порошков белых пигментов к действию излучения по начальным спектрам $\Delta\rho_\lambda(\bar{r})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Е. Ф., Рискин Н. В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1960. – 755 с.
2. Бугаенко А. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С. Химия высоких энергий. – М.: Химия, 1988. – 365 с.
3. Бете Г. Квантовая механика. – М.: Мир, 1965. – 334 с.
4. Аглинцев К. К. Дозиметрия ионизирующих излучений. – М.: Наука, - 1957. – 503 с.
5. Физические процессы в облученных полупроводниках. / Под ред. Л. С. Смирнова. – Новосибирск: Наука, 1977. – 242 с.
6. Высокотемпературная электроника твердого тела. / Под ред. Д. И. Вайсбурда. – Новосибирск: Наука, 1982. – 225 с.
7. Фотохимические процессы в слоях. / Под ред. А. В. Васильева. – Л.: Химия, 1978, - 232 с.
8. Котов А. Г., Громов В. В. Радиационная физика и химия гетерогенных систем. – М.: Энергия, 1988, - 232 с.
9. Приходько В. В., Китаев Г. А., Сошин Н. П., Чайко В. С. // Изв. АН СССР. Физика. – 1974. – Т.38. - №6. - С.1178 – 1182.
10. Григорьев Н. Н., Фок М. В. // Изв. АН СССР. Физика. – 1971. Т.35. – № 7. – С.1441-1445.
11. Сошин Н. П., Амирян А. М., Раскин Б. Я. и др. // Изв. АН СССР. Физика. – 1974. Т.38. – № 6. – С.1153-1156.
12. Антонов-Романовский В. В. // Изв. АН СССР. Физика. 1971. Т.35. – № 7. – С.1290-1300.
13. Иванов А. П., Предко К. Г. Оптика люминесцентного экрана. – Минск: Наука и техника, 1984. – 271 с.
14. Арутюнян В. М., Арамян А. Р., Ишханян С. П. и др. // Резонансное взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. – Ереван: Изд-во ЕрГУ, 1985, – С.122-135.
15. Гурвич А. Н. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высшая школа, 1982. – 376 с.
16. Джагацян Р. В., Косоротов В. И., Филипов М. Г. Введение в радиационную химическую технологию. – М.: Атомиздат, 1979. – 288 с.
17. Моррисон. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980, – 486 с.
18. Просандеев С. А. // Поверхность. – 1988. – Т.12. – С.31-41.
19. Завадовская Е. К., Лисицын В. М., Овчаров А. Т. и др. // Изв. АН СССР. Физика. – 1971. Т.35. – № 7. – С.1421-1424.
20. Князев В. К. Радиационная стойкость лакокрасочных покрытий. – М.: Атомиздат, 1971. – 182 с.
21. Михайлов М. М., Кузнецов Н. Я., Рябчикова Л. Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. Т. 24. № 7. – С. 1136-1140.
22. Булетт Т. Р. // Лакокрасочные материалы и покрытия. – С.-П. Химия, 1991, – С.439-456.
23. Дорожковский А. // Лакокрасочные материалы и покрытия. – С.-П. Химия, 1991, – С.170-202.
24. Браупли К. А. Статистическая теория и методология в науке и технике. – М.: Наука, 1977, – 407 с.
25. Соколецкий Л. Г., Евграфова А. Г., Рыжов В. А., Пилявский В. П. // ЛКМ. – 1985. – № 3. – С.41-44.
26. Фигуровский Н. А. Седиментационный анализ. // М. – Л., изд. АН СССР, 1948, 332с.
27. Болдырев В. В., Гольдберг Е. А., Еремин А. Ф. // ДАН СССР. – 1987. – Т.293. - № 1. – С.123-125.
28. Дорожковский А. // Лакокрасочные материалы и покрытия. – С.-П.: Химия, 1991. – С.128-169.
29. Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1973. – 250 с.
30. Гуревич М. М., Ицко Э. Ф., Середенко М. М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. – Л.: Химия, 1984. – 120 с.
31. Владимиров В. М. // Конструкционные материалы и покрытия с демпфирующей структурой. – Томск: Изд-во ТНЦ СО АН СССР, 1990, - С. 89-100.
32. Владимиров В. М. // Физико-химическое исследование новых конструкционных материалов. – Томск. Изд-во ТНЦ СО АН СССР, 1990, - С. 26-29.

33. Косицын Л. Г., Михайлов М. М., Кузнецов Н. Я., Дворецкий М. И. // ПТЭ. – 1985. – № 4. С. 1976-1980.
34. Михайлов М. М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1985. – Т. 21. – № 4. – С. 612-615.
35. Полежаев Ю. М., Кортов В. С., Микшевич М. В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. Т. 11. – № 3. – С. 486-490.
36. Кофстад П. Нестехиометрические оксиды. – М.: Мир, 1990. – 393 с.
37. Коллонт Р. Нестехиометрия. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
38. Gurevich M. M. // Physik Ztschr. – 1930. – Bd. 31. № 16. – S. 753-763.
39. Kubelka P., Munk F. // Ztschr. techn. Phys. – 1931. № 11. – S. 593-601.
40. Борткевич А. В., Середенко М. М. Оптический журнал. – 1998. – Т. 65. – № 3. – С. 3-15.
41. Гуревич М. М. Фотометрия, теория, методы приборы. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 272 с.
42. Борткевич А. В., Лекин С. М., Полушкин А. Ю., Середенко М. М. // Оптический журнал. – 1999. – Т. 66. – № 3. – С. 66-68.
43. Радченко И. С., Удод В. В. // ФТТ. – 1968. Т. 10. Вып. 8. – С. 2321-2326.
44. Гуревич М. М. Введение в фотометрию. Л.: Энергия, 1968. – 244 с.
45. Ross W. D. // J. Paint. Techn. – 1971. – № 43. – P. 50-57.
46. Еремин Ю. А., Орлов Н. В. // Оптика и спектроскопия. – 1997. Т. 82. № 3. – С. 472-477.
47. Ландберг Г. С. Оптика. – М.: Наука, 1976. – 926 с.
48. Булетт Т. Р. // Лакокрасочные материалы и покрытия. Под ред. Р. Ламбурна. : С.-П. Химия, 1991. С. 418-438.
49. Розенберг Г. В. // УФН. – 1969. – Т. 91. – № 4. С. 585.
50. Власова М. В., Каказей Н. Г. Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах. – Киев: Наукова Думка, 1979. – 198 с.
51. Лисица М. П., Малинко В. Н., Подписный М. Г. // УФЖ. – 1969. – Т. 14. – № 8. – С. 1297-1305.
52. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.
53. Нестехиометрический соединения // Под ред. Манделькорна. – М.: Химия, 1971. – 607 с.
54. Zheng Y., Kikuchi K. // Applied Optics. – 1977. – V. 36. – № 25. – P. 6325-6328.
55. Ф. Блатт. Физика электронной проводимости в твердых телах. – М.: Мир, 1971. – 366 с.
56. В. С. Войцеля, С. К. Гужова, В. И. Титов. Воздействие низкотемпературной плазмы и электромагнитного излучения на материалы. – М.: Энергия, 1991. – 223 с.
57. Михайлов М. И., Дворецкий М. И., Крутиков В. Н. // Космическая технология и материаловедение. – М.: Наука, 1982. – С. 95-100.
58. Михайлов М. М. // Пластическая деформация сплавов и порошков. – Новокузнецк: Изд-во СМИ, 1988. – С. 57-59.
59. Михайлов М. М., Владимиров В. М., Горбачева В. В. – Пат. № 98110024/04 (011377).
60. Марковский Л. Я., Пекерман Ф. М., Петошина Л. М. Люминофоры. – М.-Л.: Химия, 1977. – 368 с.
61. P. Lenard, V. Klatt. // Ann. d. Phys. – 1903. – V. 12. – P. 439.
62. N. Riel, H. Ortman. // Ann. d. Phys. – 1937. – V. 29. – P. 556.
63. G. R. Fonda. // Phys. Chem. – 1939. – V. 43. – P. 561.
64. Z. Bodo. // Acta. Phys. Hungar. – 1952. – V. 1. – P. 135.
65. Z. Bodo, J. Hangos. // Acta. Phys. Hungar. – 1948. – V. 5. – P. 295.
66. M. S. Oldham, W. Kunert. // J. Opt. Soc. Amer. – 1941. – V. 31. – P. 102.
67. Левшин В. Л., Рыжиков Б. Д. // ОС. – 1961. – Т. 10. – Вып. 4. – С. 33.
68. F. Frey. // Ann. d. Phys. – 1948. – V. 2. – P. 145.
69. Левшин В. Л., Вейц И. В. // ЖЭТФ. – 1950. – V. 20. – P. 441.
70. Левшин В. Л., Рыжиков Б. Д. // ОС. – 1962. – Т. 12. – Вып. 3. – С. 400.
71. Левшин В. Л., Рыжиков Б. Д. // Изд. АН СССР. Сер. физ. – 1961. – Т. 25. С. 362.
72. Рыжиков Б. Д. Диссертация: МГУ, 1963.
73. I. Broser, N. Reichardt. // Zs. Phys. – 1953. – Т. 134. – С. 222.
74. Клемент Ф. Д., Гиндина Р. И. // Труды ИФА АН ЭССР. – 1956. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 53.
75. Леонов Ю. С. // ОС. – 1962. – Т. 12. – Вып. 2. – С. 19.
76. H. Meier. // Zs. Electrochem. – 1956. – V. 60. – P. 1007.
77. A. Krehmeller. // J. Electrochem. Soc. – 1960. – V. 107. – P. 753.
78. Нилендер Р. А., Трошенский Д. П. // Изд. АН СССР. Сер. физ. – 1961. – Т. 3. – Вып. 25. – С. 33.
79. K. N. Butler, H. N. Humer. // Ill. Engineering. – 1960. – V. 55. – № 7. – P. 396.
80. Александров Л. Н., Мордюк В. С., Мордюк Г. П. // “Ученые записки” Мордовского госуниверситета. – 1963. – Т. 15. – Вып. 20. – С. 76.
81. А. Е. Скреблюков // Всесоюзный научно-исследовательский институт источников света. – 1968. – Вып. 3. – С. 77.
82. W. Lehmann. // J. Electrochem. Soc. – 1958. – V. 105. – P. 585.
83. Пекерман Ф. М., Петошина Л. М. // ОС. – 1964. – Т. 16. – Вып. 3. – С. 497.
84. Верещагин И. К. // ОС. – 1966. – Т. 21. Вып. 2. С. 204.
85. Чукова Ю. П. // ОС. – 1967. – Т. 22. – Вып. 3. – С. 450.
86. W. Lehmann. // Ill. Engineering. – 1956. – V. 51. – P. 684.
87. P. Goldberg. // J. Electrochem. Soc. – 1959. – V. 106. – P. 34.
88. Агранат Б. Л., Вайсберг Ф. Я. // Химия и технология люминофоров. – Вып. 53. – Сб. ст. под ред. Л. Я. Марковского. – М.-Л., Химия, 1966. – С. 46.
89. Пекерман Ф. М., Петошина Л. М. // Светотехника. – 1967. – № 6. – С. 8.
90. Довженко И. В., Орлов И. Н., Сошин Н. П. // Светотехника. – 1968. – № 6. – С. 15.
91. Стауэр Э. В., Розенблат М. Г. // ОС. – 1959. – Вып. 4. – С. 570.
92. Москвин А. В. Катодолюминесценция. Ч. 2. Катодолюминофоры и экраны. 1949. – 345 с.
93. H. G. Jenkins, A. H. McKeag, H. P. Rooksby. // Nature. – 1939. – V. 143. – P. 178.
94. R. G. Hopkinson. // J. Inst. El. Eng. – 1946. – V. 93. – P. 779.
95. Ксенофونتова М. А., Большухин В. А., Лобанова Г. Г., Кручнова О. А., Тетерюкова В. Г. // 6 Всесоюзное совещание “Физика, химия и технология люминофоров”. Тезисы докладов. Ч. 1, 1989.
96. S. S. Trond, J. S. Martin, J. P. Snavage, A. L. Smith. // J. Electrochem. Soc. – 1969. – V. 116. – № 7. – P. 1047.

97. Toshiba Review. – 1974. – № 94. – Р. 36-41.
98. В. М. Мироненко, В. В. Подлужный // Физика, химия и технология люминофоров. – 1990. – Вып. 38. – С. 7.
99. Алукер В. Э., Гринберг М. Г., Нестерова С. Н., Нечаев А. Ф. // Изв. АН Лат. ССР. Серия физ. и техн. наук. – 1986. – № 5. – С. 96.
100. Joshi N. G., Dhoble S. J., Moharil S. V., Garg Q. N. // Radiation Physics and Chemistry. – 1994. – V. 44. – № 3. – Р. 317-322.
101. Dhoble S. J., Sahare P. D., Moharil S. V. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – V. 3. – № 9. – Р. 1189-1195.
102. Shinde S. S., Lakshmanan A. R., Bhatt B. C., Bhatt R. C. // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. – 1988. – V. B31. – № 4. – Р. 592-596.
103. Deshmukh B. T., Ghiya B. H., Pote R. B. // Phys. Status Solidi. – 1986. – V. B133. – № 2. – Р. 125-128.
104. S. Roberts. // J. Appl. Phys. – 1952. – V. 28. – Р. 267.
105. W. A. Thornton. // J. Electrochem. Soc. – 1960. – V. 107. – № 11. – Р. 895.
106. Казанкин О. Н. и др. Электролюминесценция твердых тел. – Киев: Наукова думка, 1971. – 226 с.
107. Москвин А. В. Катодолюминесценция. Ч. I. Общие свойства, явления. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1948. – 348 с.
108. Pfanhl A. // Advances in Electron Tube Technology. Oxford, Pergamon Press, 1961. – Р. 204.
109. Pfanhl A. // Bell. Sistem. Technol. – 1963. – V. 42. – Р. 181.
110. Князатов Е. Н., Шерстнев А. Г. В кн.: Электронная техника. Серия 4. Вып. 3. М.: изд. ЦНИИЭлектроника, 1968. – С. 204.
111. Scharmann A., Grasser R. In: International Lumineszenz Symposium über die Physik und Chemie der Szintillatoren. München, Verlag Karl Thieme K.G., 1966. – S. 209.
112. Бланк Ю. С., Завьялова Т. А., Румянцева Т. Я. В кн.: Электронная техника. Серия 4. Вып. 3. М.: изд. ЦНИИЭлектроника, 1968. – С. 177.
113. Москвин А. В., Рыжкин Ю. С. // Сборник трудов I Всесоюзной научно-технической конференции по электронно-лучевым приборам. Т. 2. М.: Изд. электрон. пром. СССР, 1966. – с. 104.
114. Гугель Б. М. В кн.: Сборник научных трудов ВНИИЛ. – 1971. – Вып. 5. – С. 52-61.
115. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. – 192 с.
116. Гугель Б. М. Люминофоры для электровакуумной промышленности. М.: Энергия, 1967. – 345 с.
117. Бунин А. М., Мирохина Л. Л., Соколовская Е. И. // Исследования, производство люминофоров и изделий с ними на мировом рынке. ВНИИЛюминофоров. – 1991. – Вып. 40. – С. 56.
118. Корблев Н. М., Тимофеева Т. М., Михайлик В. Б., Пидзырайло Н. С., Пашук И. П. // Синтез и свойства особо чистых веществ. – 1990. – Вып. 39. – С. 75.
119. Swart H. C., Sebastian J. S., Troitier T. A., Jones S. L., Holloway P. H. // J. Vac. Sci. and Technol. A. – 1996. – V. 14. – № 3. – Pt. 2. – Р. 1697-1703.
120. Зорина Л. Н., Солдатов В. И., Сошин Н. П. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1974. – Вып. 10. – С. 24-29.
121. Михайлов М. М., Шарафутдинова В. В. // Изв. ВУЗов. Физика. – 1998. – № 4. – С. 79-85.
122. Михайлов М. М. // ЖПС. – 1984. – Т. 41. – В. 1. – С. 58-62.
123. Михайлов М. М., Власов В. А. // Изв. вузов. Физика. – 1998. – Вып. 12. – С. 52-57.
124. Михайлов М. М., Рылкин Д. А., Дворецкий М. И. // Изв. АН СССР. Неорг. Матер. – 1991. – Т. 27. – № 9. – С. 1836-1840.
125. Михайлов М. М., Дворецкий М. И. // Изв. Вузов. Физика. – 1983. – В. 4. – С. 30-34.
126. Muzushima K., Tanaka M., Asai A. // Phys. Chem. Solid. – 1979. – V. 40. – № 12. – Р. 1129-1140.
127. Sanrahani R. D., Brittain Y. O. // J. Amer. Cer. Soc. – 1969. – V. 48. – № 7. – Р. 365-369.
128. Кутепова В. П. Излучательная рекомбинация окиси цинка. Автореферат дисс. канд. хим. наук. – М.: Изд. МЭИ, 1980. – 22 с.
129. Сошин Н. П. // Изв. АН СССР. Сер. физич. – 1971. Т. 35. – № 7. С. 1487-1490.

Томский политехнический университет



Подписано к печати 20.02.2000. Формат 60*84/8. Бумага офсетная №1.
Печать RISO. Усл. печ. л. 26,16. Уч.-изд. л. 23,69. Тираж 300 экз. Заказ 62.
ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ №1 от 18.07.94.
Типография ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.