

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»



На правах рукописи

Зеленина Елена Владимировна

РАЗРАБОТКА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ
СВЕТА ПОВЫШЕННОЙ ЯРКОСТИ

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Сычев Максим Максимович

Санкт-Петербург – 2021

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение | 4 |
| Глава 1 Обзор литературы | 9 |
| 1.1 Особенности радиолюминесценции неорганических порошковых люминофоров | 9 |
| 1.2 Обзор путей повышения яркости цинксulfидных люминофоров | 15 |
| 1.3 Обзор технологий РИС | 32 |
| 1.4 Материалы для ТРИС | 38 |
| Заключение по главе 1 | 47 |
| Глава 2 Объекты и методы исследования | 49 |
| 2.1 Исходные вещества..... | 49 |
| 2.2 Методика изготовления тритиевых источников..... | 51 |
| 2.3 Методика синтеза радиолюминофоров | 54 |
| 2.4 Методика электронно-лучевого модифицирования..... | 55 |
| 2.5 Методика изготовления и нанесения люминофорных экранов | 56 |
| 2.6 Методики исследования структуры и светотехнических характеристик люминофоров | 58 |
| 2.7 Методика синтеза цеолитов..... | 59 |
| 2.8 Методика исследования кислотно-основных свойств люминофоров..... | 61 |
| 2.9 Методика исследования мезоструктуры методом малоуглового рассеяния нейтронов..... | 63 |
| Глава 3. Влияние особенностей синтеза на структурные и радиолюминесцентные характеристики цинксulfидных люминофоров | 67 |
| 3.1 Влияние отмывки | 68 |
| 3.2 Влияние отжига..... | 69 |
| 3.3 Влияние электронного модифицирования на характеристики ZnS радиолюминофоров | 76 |
| Заключение по главе 3: | 96 |
| Глава 4 Разработка матриц для ТРИС | 99 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1 Исследование применимости синтетических алюмосиликатных пористых матриц для иммобилизации трития | 99 |
| 4.2 Разработка технологии люминофорных экранов для радиolumинесцентных источников света | 106 |
| Заключение по главе 4 | 116 |
| Заключение | 117 |
| Список литературы | 119 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 135 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б | 137 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В | 144 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Радиолюминесцентные источники света (РИС), преобразующие энергию радиоактивного распада в свет, востребованы во многих отраслях человеческой деятельности благодаря большой длительности автономной работы (более десяти лет). РИС применяются в вооруженных силах для подсветки прицелов, световой маркировки целей и амуниции, для аварийной подсветки шкал приборов; в гражданских областях для изготовления энергосберегающих дорожных знаков и указателей, часовых табло. Также РИС имеют большой потенциал использования в аэрокосмической отрасли для подсветки взлетно-посадочных полос, и в горно-нефтедобывающей отрасли в пожаро-взрывоопасных зонах, не допускающих использования электричества.

На сегодняшний день единственной промышленно освоенной технологией производства РИС в России и в мире является технология производства стеклянных трубок, наполненных тритием $^3\text{H}_2$. Однако использование газообразных изотопов уже не отвечает как требованиям радиационной безопасности, так и технологичности. Разработка конструкции твердотельных радиолюминесцентных источников света (ТРИС), использующих тритий в связанном виде в твердотельной матрице, в сочетании с эффективным радиолуминофором (РЛФ), позволит создать более компактные и безопасные светоизделия. Поэтому актуальной задачей является разработка эффективных неорганических сорбирующих матриц с высокой емкостью, как носителей радиоизотопа и стойких связующих матриц для ТРИС.

Тритий, являющийся основным радиоизотопом для РИС, связываясь в твердотельной матрице является более безопасным, чем тритиевый газ. Но длина пробега электронов при бета-распаде трития в твердом теле значительно ниже, чем в газе, что снижает яркость ТРИС вследствие эффекта самопоглощения. Однако, это можно компенсировать повышением эффективности радиолуминофоров, обеспечивающих преобразование энергии β -излучения в свет. Рабочие характеристики радиолуминофоров на основе сульфида цинка определяются их химическим составом и особенностями их структуры. Таким образом, актуально создание люминесцентных материалов с оптимальным составом, структурой и радиолуминесцентными свойствами и научно-экспериментальное обоснование методики их синтеза для применения в ТРИС.

Степень ее разработанности. Варианты эффективной конструкции ТРИС рассматривались в мире с конца 80-х годов прошлого века. Установлена повышенная безопасность тритиевых ТРИС по сравнению с газонаполненными, рекомендовано предпочтительное использование неорганических материалов в конструкции, вследствие нестойкости органических компонентов к ионизирующему излучению [1]. Люминофоры на основе сульфида цинка являются наиболее востребованными для производства РИС, благодаря высокой эффективности и хорошей радиационной стойкости. Однако, актуальным остается вопрос поиска новых методов направленного регулирования структуры и люминесцентных характеристик при синтезе, для повышения яркости радиолюминесценции. Люминофорным покрытиям для РИС, в отличие от катодолюминофорных экранов, в литературе уделено мало внимания и упоминания встречаются лишь в нескольких источниках. Известен ряд работ по использованию природных алюмосиликатов (цеолитов) в качестве матриц-носителей радиоизотопа, но для улучшения рабочих параметров ТРИС требуются матрицы более высокой чистоты и емкости.

Цели и задачи.

Цель работы – Разработка материалов, конструкции и методики изготовления твердотельных радиолюминесцентных источников света повышенной яркости на основе трития.

Задачи работы:

1. Исследование взаимосвязей состава, кристаллической структуры и люминесцентных свойств цинксульфидных люминофоров при возбуждении ионизирующим излучением.
2. Разработка новых подходов к управлению структурой и свойствами радиолюминофоров на основе сульфида цинка.
3. Экспериментальное обоснование новой методики твердофазного синтеза цинксульфидных люминофоров с наилучшими светотехническими характеристиками для использования в ТРИС.
4. Синтез алюмосиликатных матриц с высокой сорбционной емкостью для ТРИС.
5. Разработка конструкции и методики изготовления тритиевых ТРИС повышенной яркости.

Объектом исследования настоящей работы являются материалы для твердотельных радиолюминесцентных источников света, а **предмет исследования** – влияние состава и структуры люминофоров и матриц, на рабочие характеристики ТРИС при варьировании условий синтеза.

Научная новизна работы:

1. Установлены корреляции фазового состава ZnS:Cu,Br радиолюминофоров со спектрально-яркостными характеристиками при возбуждении ионизирующим излучением трития. Показано, что росту яркости радиолюминесценции способствует формирование смешанной сфалеритно-вюрцитной кристаллической структуры сульфида цинка.
2. Обнаружен эффект повышения доли вюрцитной составляющей в ZnS:Cu,Br люминофорах при электронно-лучевом модифицировании исходной шихты и готового люминофора. Формирование смешанной вюрцитно-сфалеритной композиционной структуры подтверждается увеличением интенсивности малоуглового рассеяния нейтронного излучения на границах разделов фаз.
3. Впервые исследованы кислотно-основные свойства поверхности исходных и электронно-модифицированных ZnS:Cu,Br радиолюминофоров в зависимости от состава и условий синтеза. Предложена схема строения активных центров поверхности ZnS:Cu,Br радиолюминофоров.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана новая методика синтеза ZnS:Cu,Br радиолюминофоров, включающая электронно-лучевое модифицирование и позволяющая при температуре ниже t° фазового перехода получать радиолюминофоры со смешанной вюрцитно-сфалеритной структурой и увеличенной на 80% яркостью радиолюминесценции.
2. Показана эффективность использования синтетических цеолитовых структур типа Beta, в качестве матриц-носителей ТРИС для иммобилизации трития в форме сверхтяжелой воды ($^3\text{H}_2\text{O}$). Показатели сорбционной емкости полученных образцов вдвое выше, чем у известных цеолитовых матриц, что позволяет аккумулировать активность в меньшем объеме цеолита и повысить компактность ТРИС.
3. Разработана методика изготовления люминофорных экранов регулируемой толщины; определена оптимальная поверхностная плотность люминофорного экрана $\sim 4 \text{ мг/см}^2$. Данная методика была использована для изготовления ТРИС, а также

катодолюминесцентных экранов, которые были применены в ФТИ им. Иоффе для контроля равномерности поверхности наноструктурированных полевых катодов для вакуумных электронных устройств.

4. С использованием разработанных методик и материалов сконструированы и изготовлены лабораторные образцы твердотельных радиолюминесцентных источников света. Их испытания подтвердили, что эффективность ТРИС не уступает промышленным газовым РИС, при значительном превосходстве в компактности.

Методология и методы исследования. Работа включает методики изготовления твердотельных тритиевых источников, синтеза и модифицирования люминофоров, синтеза цеолитовых матриц и изготовления люминофорных экранов. Аналитические методы включают элементный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, электронно-микроскопический анализ; измерения спектральных и яркостных характеристик люминофоров; исследования структуры, удельной поверхности и влагопоглощательной способности цеолитовых матриц. Также приведена методика исследования мезоструктуры люминофоров методом малоуглового рассеяния нейтронов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методика твердофазного синтеза $ZnS:Cu,Br$ радиолюминофоров для ТРИС, включающая электронно-лучевое модифицирование шихты и готовых люминофоров.
2. Корреляции изменений фазового состава люминофоров и их спектрально-яркостных характеристик при возбуждении ионизирующим излучением.
3. Закономерности изменения кислотно-основных свойств поверхности ZnS радиолюминофоров при электронно-лучевом модифицировании.
4. Применение синтетических алюмосиликатных матриц для использования в конструкции ТРИС.
5. Методика изготовления люминофорных экранов регулируемой толщины и ТРИС на их основе.

Достоверность научных положений определяется использованием комплекса современных методов исследования оптических, спектральных, структурных свойств рассматриваемых систем и подтверждена воспроизводимостью результатов исследований.

Апробация результатов исследования. По результатам исследования опубликовано 23 работы, в том числе 4 статьи индексируемые в международных базах

данных (Web of Science, Scopus, Springer). Основные результаты обсуждались на 8 международных, 3 всероссийских и 9 региональных конференциях.

Работа в части разработки технологии ТРИС была финансово поддержана в рамках конкурса аванпроектов ГК «Росатом» в 2018 году.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Особенности радиолюминесценции неорганических порошковых люминофоров

Люминесценцией называется излучение, избыточное над тепловым излучением тела, если это избыточное излучение обладает длительностью, превышающей период световых колебаний [2]. Люминофорами называют вещества, испускающие оптические фотоны под действием различного рода возбуждений. Способ возбуждения положен в основу классификации: фотоны (кванты света видимого, инфракрасного или ультрафиолетового диапазона), электрическое поле, рентгеновское, электронное либо ионизирующее излучение [3]. Радиолюминесценция – способность вещества испускать фотоны при воздействии ионизирующего излучения. Вещества способные светиться под действием ионизирующего излучения называют радиолюминофоры. Строго говоря, в случае, если ионизирующее излучение представляет из себя поток электронов различной энергии, радиолюминофоры могут быть причислены к подклассу катодолюминофоров – веществ, способных испускать фотоны при возбуждении пучком электронов.

Процесс катодолюминесценции при возбуждении люминофоров электронным пучком ранее был достаточно широко исследован, и свойства катодолюминофоров хорошо освещены в литературе начиная с 50-х годов XX века [4 - 9]. Возбуждение люминофоров ионизирующим излучением представляет собой комплексный процесс, который может быть условно разделен на несколько стадий. Первая стадия имеет отношение к эффективности вывода потока ионизирующих частиц с поверхности источника излучения – η_{β} . Данная величина, помимо характеристик самого изотопа, также зависит от геометрии и вида источника излучения, и может быть рассчитана, как поток излучения с элементарной площадки dS , либо объема – dv , через величины активности радионуклида, значение средней энергии частиц и их плотности. Удельная мощность пучка излучения источника (на 1 Ки) зависит от энергии частиц, функции ее спектрального распределения при постоянном (при данной активности) числе образующихся в единицу времени частиц, и может быть выражена как [10, 11]:

$$P_{SP} = 3.7 \cdot 10^{10} \cdot \int w(\epsilon) \cdot \epsilon d\epsilon = 3.7 \cdot 10^{10} \cdot \epsilon_{av} \quad (1)$$

где ϵ - энергия частиц, $w(\epsilon)$ – их спектральное распределение, а множитель $3,7 \cdot 10^{10}$ – число распадов изотопа при активности в 1 Кюри.

Расчеты удельной мощности и эффективности излучения для тритиевых источников бета-излучения были проведены [11], и было установлено, что основным параметром, определяющим величину удельной мощности, является удельная активность вещества, а также, что эффективность преобразования энергии, выделяющейся при радиоактивном распаде в энергию выходящего из вещества потока бета-частиц, монотонно уменьшается с увеличением толщины слоя (плотности) источника.

Поток бета-частиц выходя с поверхности источника достигает поверхности люминофора и следующей стадией радиолуминесценции является проникновение электронов в его кристаллическую решетку. Электронный поток при взаимодействии с твердыми телами, вызывает в них процессы ионизации, которые, в свою очередь, приводят к генерации электронов высокой энергии. Эти энергетические «первичные» электроны в свою очередь производят столкновения, создавая «вторичные» электроны, которые затем могут мигрировать в твердом теле, возбуждая своей кинетической энергией светоизлучающие центры. Небольшая часть электронов рассеивается и отражается, в то время как большая часть электронов проникает в твердое тело. По данным [11], потери на отражение при воздействии бета-излучения, составляют не более 5% от общего числа электронов.

Проникновение электрона в твердое тело может быть непосредственно отслежено с помощью оптического микроскопа, при наблюдении воздействия тонкого электронного пучка диаметром 0,75 мкм (рис. 1) [12]. Этот эксперимент показывает узкий канал, ведущий к почти сферической области для энергии электронов выше 40 кэВ, в то время как он показывает полусферическую люминесцентную область для более низких энергий электронов.

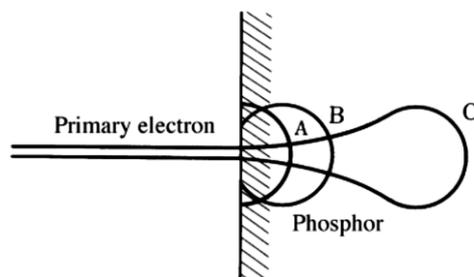


Рисунок 1 – Схема взаимодействия электронного пучка с твердым веществом для электронов различной энергии от 1 (A) до >40 (C) кэВ

Из рисунка можно сделать вывод, что сечение рассеяния электрона или частицы в твердом теле больше при более низкой энергии электронов. Энергия, теряемая заряженной частицей, проходящей через твердое тело, выражается формулой Бете:

$$\frac{dE}{dx} = \left(2\pi N Z_m e^4 / E \right) \ln E / E_i \quad (2)$$

где E обозначает энергию первичного электрона на расстоянии x от поверхности твердого тела, N - электронная плотность твердого тела, Z_m - средний атомный номер твердого тела, а E_i - средний потенциал ионизации, усредненный по всем электронам составляющих атомов. Были предложены различные формулы для установления связи между E и x . Среди них наиболее часто используется формула Томсона-Уиддингтона,

$$E = E_0 (1-x/R)^{1/2} \quad (3)$$

Здесь E_0 - энергия первичных электронов на поверхности, а R - постоянная, называемая диапазоном, т.е. глубиной проникновения при $E = 0$ В диапазоне $E_0 = 1-10$ кэВ зависимость R от E_0 имеет вид:

$$R = 250(A/\rho)(E_0/Z_m^{1/2})^n \quad (4)$$

где $n = 1,2/(1-0,29 \cdot \log Z_m)$, ρ - объемная плотность, A - атомная или молекулярная масса, Z_m - атомный номер на молекулу, а E_0 и R выражены в кэВ и Å соответственно. Когда $E_0 = 10$ кэВ, уравнение (4) дает $R = 1,5$ мкм для ZnS.

Проникнув в кристаллическую решетку люминофора, электроны производят возбуждение центров люминесценции. Это можно назвать третьей стадией радиолюминесценции. Согласно общепринятой концепции [13, 14] порошковые радиолюминофоры на основе сульфида цинка относятся к рекомбинационному типу люминофоров – возбуждающее излучение поглощается во всей решетке люминофора и распределяется в ней, а испускание света происходит за счет возбуждения центров люминесценции в решетке люминофора.

Представление о центрах люминесценции связано с её природой: возникновение у неорганических веществ люминесцентных свойств происходит в процессе синтеза, за счет образования в кристаллической решетке основы люминофора структурных или примесных дефектов. Структурные дефекты появляются в результате термического диспропорционирования основы люминофора и представляют собой вакансии – пропущенные атомы, либо ионы или атомы, расположенные в междоузлиях

кристаллической решетки. Примесные дефекты появляются за счёт внедрения при высокой температуре в кристаллическую решетку основы ионов или атомов посторонних элементов. Люминесценция, вызываемая такими дефектами, получила название активированной, а активирующие примеси – активаторов. Большинство наиболее важных в практическом отношении люминофоров являются активированными [3]. Спектральный состав излучения зависит от природы активатора, и не зависит от вида и силы возбуждающего излучения для однополосных спектров [15]. Эффективность люминесценции, определяется взаимодействием излучения с основой люминофора и соответственно должна предполагать наличие эффективного механизма передачи энергии от возбуждающей частицы (электрона) к центру люминесценции [16].

Эффективность энергопередачи зависит от вида и состава кристаллической решетки основы люминофора. Поскольку радиoluminesценция как и катодoluminesценция является поверхностным процессом, эффективность её будет зависеть прежде всего от размера и состояния поверхности частиц люминофора.

Ионы, составляющие кристаллическую решетку основы связаны друг с другом создавая плотную и регулярную кристаллическую решетку и энергетические уровни основы люминофора расположены довольно близко друг к другу и представляют валентную зону, а возбужденные электронные состояния образуют зону проводимости [17]. Основой для рекомбинационных люминофоров служат соединения полупроводникового типа [3]. В порошковых люминофорах (АП-BVI), подобно всем полупроводникам, эти две зоны разделены т.н. запрещенной зоной. Излучение происходит в результате возвращения электронов на более низкие (исходные) энергетические уровни или при воссоединении (рекомбинации) электрона с ионизованным центром (дыркой). Средняя энергия создания пары электрон-дырка тесно связана с эффективностью люминесценции [18]. Стадия возбуждения описывается основной характеристикой процесса облучения – средней энергией образования электронно-дырочной пары E_{av} . [19, 20]. Величина средней энергии для создания пары электрон-дырка вблизи краев зоны, E_{av} , дается следующей эмпирической формулой [21]:

$$E_{av} = 2.67 E_g + 0.87 \quad (5)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны.

Для люминофоров с цинк-сульфидной основой $E_g = 3,8$ эВ и таким образом E_{av} будет равна 11 эВ.

Мигрируя по кристаллической решетке, возбужденные электронно-дырочные пары передают свою энергию центрам люминесценции, приводя их в возбужденное состояние. Длительность стадии возбуждения составляет около 10^{-10} секунд, в то время как стадия миграции может длиться на много порядков дольше [7, 8]. Мигрирующие по кристаллу электроны и дырки могут временно локализовываться вблизи различных дефектов кристаллической решетки (т. н. ловушек) для которых разница в энергии, разделяющей энергетические уровни в запрещенной зоне сравнима с энергией термических колебаний решетки. Если природа центров свечения в цинк-сульфидных люминофорах определяется активатором, то природа ловушек – соактиватором. Подобно тому, как электростатическое отталкивание электрона отрицательно заряженным дефектом облегчает ионизацию решетки по соседству с активатором, так и электростатическое притяжение электрона положительно заряженным дефектом способствует захвату его в ближайшем окружении соактиватора.

Процесс радиолюминесценции схематически можно представить на энергетической диаграмме кристаллического люминофора полупроводникового типа на рисунке 2.

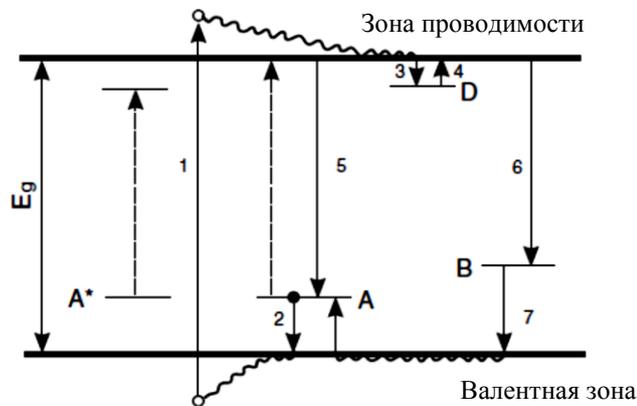


Рисунок 2 – Энергетическая диаграмма для кристаллофосфора ZnS:Ag,Cl . (E_g – ширина запрещенной зоны) [15]

При поглощении энергии кристаллом полупроводника возможны переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, с образованием в валентной зоне пустого уровня (дырки) – переход 1. Волнистые линии на рисунке показывают релаксацию высокоэнергетических возбужденных состояний на дно зоны проводимости и к верху валентной зоны (т. н. термализация). Термализованные дырки могут быть

захвачены отрицательно заряженными дефектами на уровнях акцепторов (обозначенных на диаграмме как А). Например для люминофоров ZnS:Ag это будет дефект Ag_{Zn}^{\cdot} (переход 2 на схеме). Одновременно в зоне проводимости термализованные электроны могут быть захвачены дефектом с избыточным положительным зарядом (обозначенным на диаграмме как D), например дефектом Cl_S^{\cdot} образующим подуровень ниже дна зоны проводимости, являющийся электронной ловушкой (переход 3 на схеме). Под воздействием тепловых колебаний решетки электрон может снова вернуться из ловушки в зону проводимости и рекомбинировать с дыркой Ag_{Zn}^{\cdot} (переход 5 на схеме). Подобная рекомбинация сопровождается испусканием кванта света, т. е. являет собой акт рекомбинационной люминесценции. Энергетические уровни активаторов и их удаленность от границ обеих зон определяют положение максимума на спектре люминесценции. Наряду с излучательными, существуют также и безизлучательные переходы (6 и 7 на схеме). Большинство безизлучательных переходов в цинксulfидных люминофорах связано с т.н. тушащими примесями (особенно железа, кобальта или никеля).

Соотношение между вероятностями переходов с учетом потери первичных и вторичных электронов в результате вторичной эмиссии характеризует эффективность люминофора. Энергоэффективность люминесценции η для всех описанных выше процессов может быть выражена как:

$$\eta = (1 - \eta_0) \eta_x (E_{em} / E_g) q \quad (6)$$

где η_0 - коэффициент обратного рассеяния, η_x средняя энергоэффективность при создании электронно-дырочной пары первичными электронами (E_g/E_{av}), q квантовая эффективность люминесценции, возбуждаемой термализованными электронно-дырочными парами, E_{em} - средняя энергия излучаемых фотонов [22]. Как правило, η_x принимается не более 1/3; и, полагая $\eta_0 = 0,1$ и $q = 0,9-1,0$, максимальное значение η_x предполагает, что энергоэффективность близка к прогнозируемому пределу, определяемому по формуле (5) для данного люминофора.

Однако следует подчеркнуть, что эта оценка не исключает возможности дальнейшего повышения эффективности этих люминофоров, так как в расчетных формулах допущен ряд приближений и упрощений.

1.2 Обзор путей повышения яркости цинксulfидных люминофоров

1.2.1 Методы синтеза ZnS-люминофоров и их особенности

Сульфид цинка является структурной основой люминофора. Его можно получить либо осаждением из водных растворов, либо спеканием исходных веществ. В первом случае после осаждения вводятся необходимые добавки (активаторы, соактиваторы, плавни и т.п.) и полученная шихта подвергается термической обработке, в ходе которой происходит как рекристаллизация основы люминофора, так и образование центров люминесценции. К синтезу основы люминофора спеканием прибегают чаще всего в случаях, когда выделить его из раствора трудно или невозможно, либо если этот путь ведет к значительному упрощению или удешевлению процесса. При этом синтез чаще всего совмещается с рекристаллизацией получаемого вещества и растворением в нем необходимых примесей [13].

Поскольку упругость паров продуктов диссоциации ZnS при его температуре плавления превышает одну атмосферу, то практически невозможно вырастить кристаллы из расплава при атмосферном давлении. Поэтому кристаллизацию из расплава проводят под давлением инертного газа (аргона или азота). Также при реализации этого метода крайне ограничен выбор материалов для тиглей, вследствие высокой температуры плавления сульфида цинка (~ 1750-1820 °C) [23]. Давление инертного газа при этом методе должно составлять 100-200 атмосфер, хотя в [24] показано, что давления в 50 атмосфер вполне достаточно. В структурном отношении кристаллы ZnS выращенные из расплава как правило неоднородны. Они имеют большое количество дефектов упаковки, а также слоистые фазовые включения. Для стабилизации предпочтительной фазы, как правило используют различные режимы охлаждения, а также отжиг кристаллов.

Широко используются для синтеза ZnS газотранспортные реакции. Суть газового транспорта заключается во взаимодействии твердого вещества с газообразным, приводя к образованию газообразного продукта, который, после переноса в другую часть системы и изменения условий равновесия, разлагается с выделением исходного вещества или взаимодействует с другим, как правило, твердым веществом [25].

Этот метод позволяет получить кристаллы размером порядка нескольких сотен нанометров. Среди преимуществ замкнутой системы газотранспорта авторы [26] отмечают простоту контроля термодинамических параметров системы и, как следствие,

контроль над формированием дефектов упаковки и включением посторонних примесей, а также безопасность данного метода, поскольку исходные и конечный продукты химически стабильны. Также этот метод позволяет тонкослойные нанометровые покрытия для электронных и оптоэлектронных наноустройств [27, 28]. Нанокристаллы выращиваются при термическом испарении порошков ZnS при повышенной температуре, с легированием Mn, Cu, Co а также галогенидами [29 – 32]. В целом, основной проблемой данного метода следует считать применение сжатых газов при повышенных температурах, что не способствует безопасности организации технологического процесса и нежелательный во многих случаях кислород, который остается в таких материалах единственной примесью, присутствующей в больших концентрациях.

Гидротермальный метод синтеза из перегретых водных растворов в присутствии минерализаторов, в настоящее время активно используется для синтеза водорастворимых нанокристаллов сульфида цинка, находящих применение в качестве квантовых точек в биологических отраслях [33 – 39].

В [40, 41] отмечается, что среди различных методов синтеза, описанных в литературе, гидротермальный метод, вероятно, является простым и эффективным, поскольку он экономичен, легко контролирует размер частиц и является чистым, благодаря самоочищающимся свойствам гидротермальной кристаллизации (примеси, присутствующие в образце, удаляются растущими кристаллитами). Однако в химическом отношении этот метод является одним из самых сложных, так как вследствие обилия компонентов, минерализаторов и растворителей возникает большое разнообразие возможных химических процессов, препятствующих кристаллизации ZnS, например, реакции гидролиза сульфида с образованием оксида цинка, и окислительно-восстановительные процессы.

С развитием нанотехнологий наноструктуры ZnS становятся все более и более привлекательными, поскольку они являются кандидатами для изготовления электронных и оптоэлектронных наноустройств [42 – 44]. Широкое для тонкопленочной оптоэлектроники получили вакуумные методы напыления, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия [45, 46], газофазное осаждение из паровой фазы [47, 48] и термическое испарение порошков ZnS при повышенной температуре [49 – 55]. По

сообщениям авторов эти методы достаточно эффективны, однако стоит отметить их техническую сложность и ориентированность на довольно узкую сферу применения.

Получение ZnS методом химического осаждения из водных растворов изучалось в [56 – 58]. Для получения полупроводниковых гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S авторы [59] использовали двухстадийный синтез по методу осаждения и соосаждения из водных растворов. Принципиально, выращивание ZnS из растворов позволяет получать кристаллы при более низких температурах, что дает возможность получения более совершенных кристаллов. Однако интенсивный захват включений растворителя и органических примесей реагентов, которые могут быть удалены только высокотемпературной обработкой, являются недостатками данного метода. Также при «мокрых» способах синтеза затруднено введение некоторых активаторов. Авторами [60, 61] было отмечено, что включение Cu в качестве легирующей примеси в решетку ZnS мокрым химическим способом затруднено из-за предпочтительного осаждения CuS над ZnS.

Твердотельный метод синтеза при комнатной температуре, по мнению авторов [62, 63] является альтернативой мокрой химии и другим методам синтеза наноматериалов благодаря своей простоте, низкой стоимости, высокому выходу и низкому воздействию на окружающую среду. Метод позволяет получать структуры ZnS размером 15-70 нм при температурах до 140 °С с применением органических растворителей [64, 65]. Однако, все твердотельные низкотемпературные методы, применяемые в последние годы, для получения наногетероструктур сульфида цинка используют снижение температуры синтеза за счет различных минерализующих добавок, провоцирующих нежелательные химические реакции в процессе синтеза.

Несмотря на бурное развитие способов синтеза ZnS, по сей день единственным методом промышленного изготовления цинксульфидных люминофоров является твердофазный метод синтеза с прокаливанием сухой смеси исходных веществ при температурах 800 – 1500 °С, разработанный и внедренный в 60-е годы XX века [5 – 7]. При этом способе активаторы и соактиваторы диффундируют в кристалл основы путем твердофазных реакций между сырьевыми компонентами шихты при повышенных температурах, создавая структурные дефекты, которые могут являться центрами люминесценции. В классическом твердофазном методе структура сульфида цинка, также формируется при высоких температурах во время прокаливания в результате

твердотельных реакций между исходными материалами. Температура прокаливания как правило немного ниже температуры плавления основного материала. Если это нецелесообразно из-за чрезмерно высоких температур плавления основного материала, кристаллизация может происходить при более низких температурах при добавлении «флюса» (часто галогенида) к шихте перед прокалкой.

Активированные ZnS-люминофоры являются системами, чрезвычайно чувствительными к наличию примесных атомов или ионов, а также собственных и примесных дефектов. Для приготовления люминофоров сульфидного типа, необходимо использовать особо чистые сырьевые компоненты, т.к. они чувствительны к нежелательным примесям, иногда до миллионных долей (особенно Fe, Co, Ni) [66]. Существуют различные способы очистки ZnS [67], однако в настоящее время сырье люминофорной чистоты является коммерчески доступным. В исходном сырье, удовлетворяющем люминофорным требованиям, содержание тяжелых металлов (особенно железа, кобальта, никеля, свинца и др.), как правило, должно быть в пределах 10^{-3} - 10^{-5} массовых % [68]. В общем виде схема твердофазного синтеза представлена на рисунке 3.



Рисунок 3 – Общая схема твердофазного синтеза

В большинстве рецептов люминофоров вес исходных материалов не имеет большого значения. Свойства люминофора значительно меняются только при изменении соотношений исходных материалов [69].

Для достижения наилучшей равномерности распределения частиц активатора и соактиватора по основе люминофора, необходимо тщательное перемешивание исходных материалов перед прокаливанием. Применяются такие способы как суспендирование, мокрый или сухой шаровой помол или толчение в ступке. В синтезе ZnS люминофоров преобладает тип реакции в котором ионы активатора вводятся в

существующий материал хозяина, и после роста частиц основного кристалла происходит диффузия активаторов в решетку ZnS. Рост кристаллов в этом случае интерпретируется как результат спекания частиц и скорость роста объема частиц постоянна при постоянной температуре обжига [70]. После смешивания исходные компоненты загружаются в кварцевые тигли и прокаливаются в печи при соответствующей температуре и атмосфере. Атмосфера синтеза играет важную роль при формировании структуры люминофора при прокаливании. Люминофоры можно прокалывать в окислительной (воздух, O₂), инертной (N₂, Ar) или восстановительной атмосфере (CO, образующий газ, H₂, NH₃). Многие из этих газов взаимозаменяемы [16]. Цинксulfидные люминофоры не рекомендуется прокалывать при доступе воздуха, во избежание окисления верхнего слоя ZnS. Чаще всего прокалка проводится в замкнутом объеме, либо под слоем активированного угля, создающего восстановительную среду [66]. В таблице 1 приведены характеристики ZnS для различных условий синтеза. Температура синтеза выше или ниже температуры фазового перехода выбирается так, чтобы получить требуемый тип кристалла – сфалерит или вюрцит.

Таблица 1 – Условия выращивания кристаллов ZnS и их характеристики [23]

| t _{крист} , °C | Газовая среда | P, атм | Структура | Основные примеси |
|-------------------------|--------------------|------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|
| 900 | H ₂ | 1 | s | O |
| 1150 | Ar, N ₂ | 1 | ZB, W | Cu, Mg, Fe Si < 10 ⁻⁴ % B < 10 ⁻³ % |
| 1100 | H ₂ S | 1 | ZB, политипы | Cu, Mg Si < 10 ⁻³ % Ag < 10 ⁻⁴ % |
| 770 | I ₂ | | ZB | I |
| 830-900 | I ₂ | | ZB | I |
| 950-1070 | NH ₄ Cl | | ZB, W | Cl |
| 1500 | Ar | 1 | W | Ni, Mg, Fe, Cu |
| 945-920 | | | ZB, W | - |
| 1600 | Ar | 1 | ZB, W | - |
| < 1000 | CO | 10 ⁻³ | ZB, политипы | - |

После прокаливания готовые люминофоры подвергаются измельчению, просеиванию и иногда отмывке, для удаления тех или иных нежелательных остатков (например, галогенидов, или избытка меди). Если того требуют особенности

использования (например для люминесцентных ламп или экранов), проводится дополнительная постобработка люминофора.

В работах [71 – 73] указывается, что на свойства люминофоров может оказывать влияние характеристики и способ получения сульфида цинка, причем свойства ZnS полученных даже одинаковым способом на одном производстве, но в разные дни, времена года и пр., могут существенно различаться, что обуславливает недостаточную воспроизводимость свойств синтезируемых из них люминофоров. Очевидно, частично это является следствием масштабирования производства, однако, несомненно и то, что механизм структурного регулирования яркостных характеристик изучен недостаточно.

1.2.2 Влияние состава и условий синтеза на яркость люминесценции

Влияние фазового состава

Порошковые люминофоры ZnS получают прокаливанием порошков ZnS при температуре от 800 до 1200 °С, с добавлением галогенидов в качестве плавней. Сульфид цинка кристаллизуется в двух основных модификациях – сфалерит (ZB) и вюрцит (W). Сфалерит – низкотемпературная модификация 3С-ZnS – относится к кубической сингонии. Высокотемпературная модификация 2Н-ZnS – вюрцит, относится к гексагональной сингонии. Известно, что температура перехода ZB → W составляет около 1020 ° С [18]. Механизм превращения 3С → 2Н трактуется различно: в [74] предполагается, что перестройка кубической структуры ZnS в гексагональную связана с образованием значительных концентраций дефектов упаковки, упорядочение которых может формировать гексагональные структуры, однако [75, 76] указывают, что концентрация структурных дефектов значительно уменьшается перед началом фазового перехода и высказывают предположение о мартенситной природе перехода сфалерит-вюрцит. Введение примеси и увеличение ее содержания приводит к накоплению деформаций и мартенситный переход приводит к образованию гексагональных структур. Сохранить высокотемпературные модификации ZnS при охлаждении до комнатной температуры можно посредством закалки в тех случаях, когда они стабилизируются введением в решетку примесей или дефектов [76].

В [23, 77, 78] показано что введение меди в качестве активатора влияет на стабилизацию сфалеритной фазы. В [16] отмечено, что ширина запрещенной зоны сульфида цинка на 0,08 эВ больше для вюрцитной структуры, чем для сфалеритной и в соответствии с этим пики излучения люминофоров с W-структурой смещены почти в

точности на эту величину в сторону более коротких волн. В [3] указано, что гексагональный ZnS более стабилен, чем кубический при воздействии электронного пучка. В [79] приводятся данные о формировании включений вюрцитной фазы в кубической структуре ZnS в условиях низких температур конденсации от -150 до 600 °С, что меняет соотношение концентраций элементов, и оптические свойства, но в тонких пленках данная фаза является неустойчивой и исчезает при последующем отжиге. Но например [80] приводит данные о том, что термический отжиг при 800°С не меняет соотношения фаз в ZnS.

И хотя в литературе для всех синтезируемых различными способами ZnS люминофоров как правило приводятся данные об их фазовом составе, однако нигде не исследуется его влияние на рабочие характеристики люминофоров при возбуждении катодным лучом или ионизирующим излучением.

Влияние температуры синтеза

Как было показано в работе [81], время и температура синтеза (и отжига) ZnS имеют оптимальные значения для конкретных условий возбуждения. Поэтому в каждом конкретном случае необходимы способы усовершенствования люминофоров, которые обеспечили бы увеличение растворимости активатора в фосфоре и одновременно улучшили однородность его распределения в матрице ZnS, что позволило бы увеличить яркость люминесценции. Длительность прокалики и режим охлаждения также важны. Иногда термообработка не ограничивается только одной стадией синтеза, может применяться многостадийный синтез, а также низкотемпературный отжиг после синтеза.

Влияние температуры синтеза на размер кристаллов люминофоров ZnS:Cu,Al и ZnS:Cu было исследовано в [72] и было показано, что прокаливание шихты при температурах до 700 °С не влияет на размер частиц, а при температурах прокаливания 700-1010 °С происходит рост первичных частиц внутри агломератов и дальнейшее сращивание.

В работах [82 – 84] для улучшения характеристик синтезируемых люминофоров предлагается метод ступенчатой прокалики с целью повышения яркости и энергетического выхода люминофора, а также повышению его стойкости к воздействию электронного пучка. В [84] необходимость ступенчатой прокалики авторы обосновывают тем, что ионы брома, используемого в качестве активатора, летучи, и на первой стадии,

вероятно, образуются промежуточные соединения, которые на второй стадии образуют твёрдые растворы. В [16] ступенчатая прокалка предлагается для устранения микроскопических неоднородностей структуры, при смешивании компонентов шихты сухим толчением в ступке. Этот же метод прокалки используется для синтеза промышленных катодлюминофоров БЗ-С и БЗ-Ж, К-74 и К-75 [3].

Важную роль в формировании ZnS люминофоров играет процесс охлаждения, при котором продолжаются фазовые превращения, а также миграция дефектов в кристаллах люминофора. В работах О.Н. Казанкина [85 – 87] было показано, что если концентрация активатора высока, то в процессе остывания происходит выделение сульфида меди Cu_xS из состояния твердого раствора в виде отдельной фазы и образование гетеропереходов между фазами ZnS и Cu_xS . При прокаливании в вакууме люминофоров ZnS:Ag ZnS:CdS,Ag наблюдается уменьшение яркости катодлюминесценции, а также изменение их спектров свечения, которые связывают с перераспределением интенсивности свечения отдельных полос [8]. Согласно [23], быстрое охлаждение образцов после синтеза, начиная от температуры ниже фазового перехода, способствует стабилизации гексагональной фазы, в то время как медленное – увеличивает долю кубической фазы. Синтез кристаллов при температуре 800 °С также снижает процент содержания вюрцитной фазы, однако синтез при более высоких температурах (900-1000 °С) уже не оказывает заметного влияния на структуру. С другой стороны, авторы [80] указывают, что вклад гексагональной фазы, практически не изменяется после отжига при $T = 800^\circ C$, так что возможно эти данные требуют уточнения.

Влияние отжига

Для повышения стабильности ZnS-люминофоров может применяться низкотемпературный отжиг после синтеза [88, 89]. Данные о влиянии отжига на свойства цинксульфидных люминофоров весьма противоречивы. Согласно [90] отжиг на воздухе при 400-600 °С приводит к снижению начальной яркости свечения и к значительной потере люминофора за счет окисления, однако двухстадийный отжиг с сульфатами является эффективным методом повышения стабильности цинк-сульфидных люминофоров различных марок, причем для некоторых из них без снижения начальной яркости свечения. [3] указывает, что отжиг на воздухе при 350-400 оС не изменяет ни яркости ни спектральных характеристик люминофора у

активированных и безактиваторных ZnS. Тем не менее, согласно [13] при понижении температуры отжига должна возрастать тенденция дефектов к ассоциации и отжиг люминофоров при невысоких температурах вызывает иногда образование ассоциативных центров свечения. По данным [4] отжиг в вакууме при 300-500⁰С ухудшает люминесцентные свойства люминофора ZnS:Ag пропорционально удельной поверхности порошков люминофоров и зависит от температуры и длительности обработки, а также резко ухудшает термостойкость. В [91] отмечается, что отжиг в вакууме при 100 °С оказывает сильное влияние на улучшение люминесцентных свойств частиц ZnS.

Влияние активаторов и соактиваторов

В рекомбинационной люминесценции большую роль играют легирующие примеси (активаторы), вводимые для увеличения концентрации носителей. Большинство современных исследований сосредоточено на материалах ZnS, легированных катионами, такими как элементы переходных металлов Cd, Mn, Cu, Cr, Co и Mn, а также Mn, Fe, Cu и Ag [92 – 97], для улучшения оптических свойств материала.

Самыми часто применяемыми активаторами для радио- и катодолюминофоров на основе сульфида цинка, являются медь, серебро, хлор, и реже магний. При концентрациях меди $3 \cdot 10^{-5}$ % масс. в спектрах КЛ имеется голубая полоса, которая, связана с центрами соактивированного излучения ZnS. В диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$ % масс. и отношении мольных концентраций $[Cu] / [Al] = 0,5$ излучение с $\lambda < 450$ нм при катодовозбуждении полностью отсутствует [3].

При возбуждении катодными лучами спектры излучения люминофоров с одним активатором как правило, не меняются с изменением условий возбуждения, т.е. величин ускоряющего напряжения и плотности тока. Изменение наблюдается только в том случае, если люминофор имеет несколько полос излучения, однако в спектре катодолюминесценции во всех случаях преобладает зеленая полоса меди. В [98] авторами описан люминофор синего цвета свечения на основе сульфида цинка, активированный серебром (0,01-0,008 % масс.) и медью (0,0002-0,001 % масс.), рекомендованный для радиолюминисцентных источников света.

В работах [60, 99, 100] было показано, что легирование анионами также, очевидно, улучшает оптические свойства люминесцентных материалов на основе ZnS. Однако еще в 20-х годах прошлого века было обнаружено, что если прокаливание

сульфида цинка производится без добавления активаторов, но с галогенидным плавнем, возникает голубая люминесценция. Результаты исследований [101], включали спектры излучения большого количества люминофоров на основе ZnS, (Zn, Cd) S или Zn (S, Se), активированных с помощью Cu или Ag. В конце 1940-х годов Крёгер и его сотрудники [102, 103] продемонстрировали, что галогенидный поток, добавляемый в процессе прокаливании к люминофорам ZnS, не только способствует росту кристаллов, но и вводит галогенид-ионы (анионы группы VIIb) в решетку ZnS, и что эти галогенид-ионы участвуют в образовании центров люминесценции [104]. Там же было установлено, что если ионы Al^{3+} вводятся без использования галогенидных плавней, возникают аналогичные виды люминесценции, и, таким образом, для ионов VIIb или IIIb было введено понятие соактиватора. Соактиваторные ионы незаменимы для образования центров люминесценции, однако авторы указывают, что спектр люминесценции определяется только типом активаторов ионов и почти не зависит от типа соактиваторов [60]. Тем не менее, более поздние исследования [105] показали, что изменение концентрации активатора или типа соактиватора определяет не только химический состав люминофора, но и размер частиц, совершенство кристаллической структуры, содержание активных центров на поверхности.

При солегировании галогенами происходит образование более мелких электронных подуровней в запрещенной зоне примерно на $\sim 0,25$ эВ [106] ниже зоны проводимости основы, что приводит к образованию ассоциатов для излучения люминесценции донорно-акцепторной (D-A) пары. Таким образом, процесс излучательной рекомбинации может происходить более эффективно между соактиватором и активатором в запрещенной зоне материала основы за счет сокращения путей безызлучательной релаксации [107, 108]. Хлор является наиболее распространенным соактиватором, для ZnS-люминофоров, хотя люминофоры, изготовленные с Br, оказались более эффективными и устойчивыми к порче [109 – 112]. Авторами [109] было достигнуто значительное улучшение люминесцентных свойств люминофоров ZnS:Cu при солегировании бромом, и показано, что совместное легирование приводит к гораздо более интенсивной фотолюминесценции, чем при легировании Cu и Br по отдельности. Это говорит о том, что Br входит в решетку ZnS и находится рядом с Cu, а за рост интенсивности люминесценции отвечают ассоциативные центры Cu и Br.

1.2.3 Влияние поверхностных свойств люминофоров на их яркость

Из всего описанного выше можно сделать заключение, что задача получения эффективного радиолюминофора с определенными свойствами сводится к контролируемому получению кристаллов с поверхностными дефектами определенного рода. В частности, для достижения наилучшего выхода люминесценции необходимо чтобы отношение концентрации центров свечения ($C_{св}$) к концентрации центров тушения (C_T) на поверхности зерна люминофора было максимальным. Поскольку в кристалле всегда имеются неустраняемые нарушения кристаллической решетки, которые служат точками безизлучательных переходов (например поверхностные и тепловые дефекты), то с целью получения максимального соотношения $C_{св}/C_T$ состав смеси исходных компонентов и условия термической обработки должны быть подобраны таким образом, чтобы обеспечить образование большого количества центров свечения, но не более той концентрации, при которой начинается концентрационное тушение (когда при достаточно больших концентрациях активатора нарушается взаимная изоляция центров свечения, и их взаимодействие приводит к снижению вероятности излучательного перехода – когда ассоциативные центры собираются в более крупные аггломераты вплоть до формирования отдельной второй фазы в основе люминофора) [13].

Поверхностные свойства во многом определяются электрофизическими процессами, протекающими в зерне люминофора, включая перенос заряда и люминесценцию. Донорно-акцепторные активные центры на поверхности частиц люминофора могут являться центрами безизлучательной рекомбинации электронов и дырок, снижая тем самым выход люминесценции. Состояние поверхности зерен люминофора влияет на формирование поверхностных барьеров и мощность источника носителей заряда [113]. Поверхностные свойства основы люминофора также могут оказывать влияние на процессы активации люминофора при его синтезе и обработке. Количество и характер поверхностных неоднородностей, а также их реакционная способность может зависеть от формы и размера частиц, кристалла, от его пористости, структурной и кристаллографической модификации, природы и содержания примесей в объеме и на поверхности, температуры его активации, способа производства, условий хранения, степени гидратации, и т.п. Согласно [114], энергетические свойства поверхности можно рассматривать в ее взаимодействии со средой, которая и формирует

новую поверхность, изменяя состав и структуру поверхностных центров. Свойства твёрдых веществ в значительной мере определяются наличием на их поверхности как протонодонорных групп (гидроксильных групп и координационно связанной воды), так и электроноакцепторных и электронодонорных центров, образующихся при дегидратации, в процессе которой происходит конденсация гидроксильных групп, деформация поверхностных структур, изменение длин и углов связей, поворот элементарных ячеек и др.

Поверхность твёрдого тела, согласно современным представлениям, является совокупностью кислотных и основных центров Бренстеда и Льюиса. К центрам Льюиса относят т.н. апротонный тип центров, определяющийся наличием акцепторного или донорного поверхностного состояния, локализованного на не полностью координированных атомах. Кислотный Льюисовский центр – это вакантный уровень металла (Э^+), способный акцептировать электронную пару; а основной Льюисовский центр – это центр образованный двухэлектронными орбиталями атома кислорода ($\text{Э}\text{O}^-$), вступающий в химическое взаимодействие по донорно-акцепторному механизму. Бренстедовские кислоты и основания формируются в результате адсорбции молекул воды или её фрагментов на соответствующих Льюисовских центрах [115, 116]. Если твёрдое тело обладает способностью отдавать протон, то оно может быть названо Бренстедовской кислотой. И напротив – если твёрдое тело является акцептором протонов, то это Бренстедовское основание.

Для того чтобы иметь исчерпывающую картину поверхностных свойств твёрдого тела, необходимо владеть информацией о количестве и качестве активных центров на его поверхности, о распределении этих центров по силе и типу. Количество центров кислотной и основной природы на поверхности ZnS-люминофоров будет определять закономерности межфазных взаимодействий и процессов структурообразования в дисперсных системах [71]. Кислотная сила центров Льюиса и Бренстеда, а также их концентрация могут являться характеристикой реакционной способности поверхности [117]. Кривые распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности позволяют установить, на каких центрах протекают те или иные физико-химические процессы, ответственные за проявление конкретных свойств. Направленное изменение кислотной силы и концентрации активных центров на поверхности, может говорить о направленном изменении характеристик исследуемого вещества.

В работах и [117, 118] был разработан и усовершенствован индикаторный метод оценки поверхностных свойств, основанный на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными значениями pK_a и спектрофотометрическом определении изменения оптической плотности их растворов. Главными преимуществами индикаторного метода перед другими методами исследования поверхностных свойств являются простота, доступность и возможность изучения всего комплекса характеристик поверхности и их изменений под влиянием разного вида воздействий [71]. При этом сила кислотно-основных центров поверхности определяется pK_a индикатора, адсорбирующегося в сопряженной форме, а величина адсорбции индикатора определяет количество центров данной силы [119]. При использовании значительного количества индикаторов с различными значениями pK_a , при исследовании поверхностей твердых образцов, можно охватить широкий интервал по функции кислотности. Метод адсорбции позволяет устанавливать как интегральные характеристики поверхности (суммарное содержание активных центров $\Sigma q pK_a$ и гамметовскую функцию кислотности H_0), так и количественное содержание на поверхности активных центров каждого конкретного типа. Также помимо различий в составе и содержании примесей, образцы могут существенно различаться долей фазы вюрцита, формирование которой начинается с поверхности, варьируется с изменением содержания меди и не может быть зафиксировано традиционными методами, но может быть отслежено при помощи индикаторного метода.

В работах А. П. Нечипоренко, а также других были проведены обширные исследования поверхностных свойств цинксulfидных электролюминофоров на большом количестве индикаторов. Были установлены многочисленные корреляции спектрально-яркостных и структурных характеристик люминофоров с содержанием на их поверхности определенных центров. Основное внимание в этих работах уделялось корреляции яркости с содержанием центров с различными pK_a . Однако осталась непроясненной процедура и методика соотнесения центров адсорбции обладающих определенными pK_a с различными фазовыми изменениями и включениями на поверхности люминофора, а также физические причины влияния содержания конкретных типов поверхностных активных центров на яркость электролюминесценции.

Дальнейшее развитие исследования поверхности люминофоров (и в частности электролюминофоров) индикаторным методом получили в работах [120 – 124], и в результате обширных исследований взаимосвязи поверхностных и электрооптических свойств ZnS-люминофоров и их поверхностных свойств (через интегральный параметр ΣpK_a) была предложена модель (рис. 4), позволяющая использовать индикаторный метод для оценки структурного совершенства и химического состава поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров с целью контроля качества и прогнозирования люминесцентных характеристик. В результате проделанной работы была установлена природа всех активных центров с каждым конкретным значением pK_a , которые могут присутствовать на поверхности цинк-сульфидного ЭЛФ переменного тока ZnS:Cu и ZnS:Cu,Al (табл. 2). Также было установлено строение всех активных кислотно-основных центров на поверхности электролюминофоров состава ZnS:Cu и ZnS:Cu,Al. Таким образом, был построен спектр распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности твердого тела – зависимость количества поверхностных центров адсорбции (q_{pK_a}) в молях на грамм массы вещества, от величины pK_a .

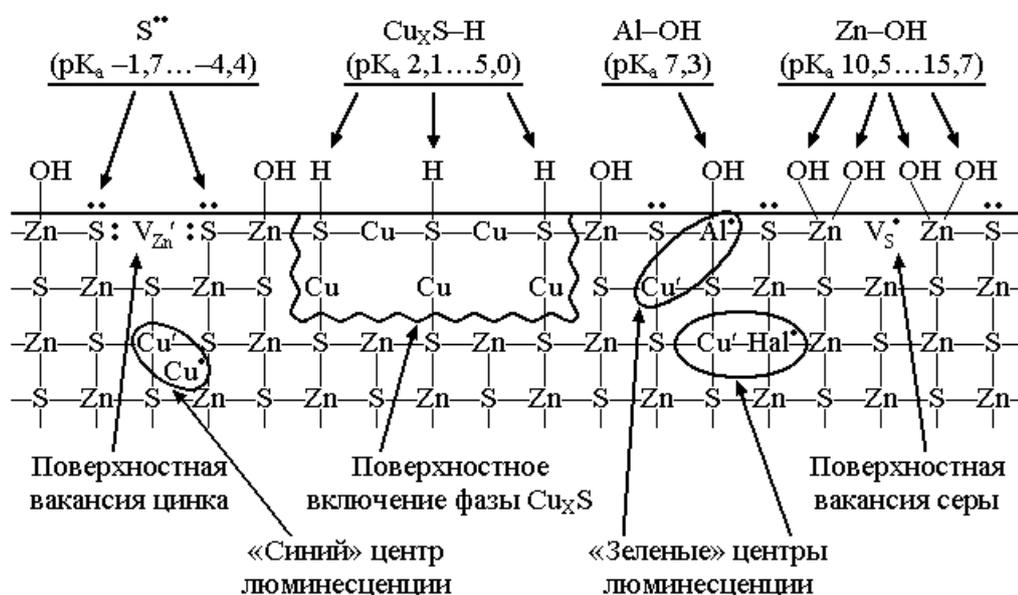


Рисунок 4 – Модель активных кислотно-основных центров на поверхности электролюминофора ZnS:Cu,Al

Таблица 2 – Кислотно-основные центры на поверхности цинксульфидного электролюминофора

| pK_a | ЦЛ | Описание |
|-------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| -4.4...-1.7 | $S^{••}$ | люисовские основные центры Количество этих центров характеризует содержание на поверхности частиц ЛФ вакансий цинка V_{Zn}' . |
| 2.1...5.0 | Cu_xS-H | бренстедовские кислотные центры. Их количество может характеризовать содержание фазы сульфида меди на поверхности ЛФ |
| 7.3 | $Al-OH$ | бренстедовские основания Их количество характеризует содержание алюминия на поверхности |
| 10.5...15.7 | $Zn-OH$ V_S^{\bullet} | бренстедовские основные центры Их количество характеризует содержание на поверхности ЭЛФ вакансий серы V_S^{\bullet} . |

Данная модель позволила соотнести активные центры на поверхности люминофора с центрами люминесценции. Качественная идентификация и количественная оценка содержания активных центров поверхности твёрдых фаз открывает возможности прогнозирования свойств не только электролюминофоров, для которых состояние поверхности опосредованно связано с яркостью люминесценции, но и катодо- и радиоллюминофоров, люминесценция которых происходит непосредственно на поверхности. Развитие и расширение данной модели представляется перспективным с точки зрения исследования состояния поверхности цинксульфидных радиоллюминофоров, и отслеживания изменения их поверхностных и рабочих свойств при различных воздействиях и условиях синтеза.

1.2.4 Модифицирование как способ повышения яркости люминесценции

Радио- и катодолюминесценция представляют собой процесс взаимодействия возбуждающих электронов с поверхностью зерен люминофора, а точнее, с дефектами структуры, создающими центры люминесценции на поверхности зерен. Следовательно, рабочие свойства радиоллюминофоров (такие, как их интенсивность, яркость, спектральный состав излучения) будут в немалой степени зависеть от поверхностной дефектности зерен люминофора.

Дефектность поверхности можно изменять различными способами. Помимо способствующих этому условий синтеза, существуют также различные методы обработки шихты или готового люминофора, способствующие образованию устойчивых

нарушений в структуре. В работе [125] было установлено, что обработка шихты цинк-сульфидного электролюминофора давлением гидравлического прессы перед синтезом, приводит к увеличению содержания активатора в готовом люминофоре по сравнению с люминофором, синтезированным из необработанной шихты, что позволяет повысить яркость электролюминесценции на 50 %. Авторы связывают это с увеличением дефектности ZnS в результате его обработки давлением, что улучшает диффузию меди в ZnS в процессе рекристаллизации и приводит к повышению содержания фазы Cu_xS в готовом электролюминофоре. В работе [126] было проведено облучение образцов ZnS и CdS короткими высокоинтенсивными лазерными импульсами на длине волны 355 нм, и показан 50% рост интенсивности люминесценции для ZnS.

Одним из способов модифицирования твердых тел является их облучение электронами, ионами, а также гамма, нейтронным или лазерным излучением. В результате такого воздействия происходит образование радиационных дефектов (РД). Намеренное введение РД в твердые тела – в особенности в полупроводники – успешно применяется как для испытания материалов и приборов на радиационную стойкость, так и в технологических целях для направленного изменения свойств кристаллов [127, 128]. Известно, что при воздействии ионизирующего излучения на твердое тело имеют место два основных механизма радиационных эффектов: электронный (возбуждение и ионизация) и ударный (смещение атомов). Преобладание того или иного механизма зависит от природы твердого тела, а также от вида и энергии излучения. Облучение полупроводниковых материалов частицами с энергией выше граничной энергии смещения атома (для электронов E_m 100 – 400 кэВ [128]) приводит к появлению в них точечных дефектов (междоузельных атомов и вакансий), а также комплексов дефектов в ассоциации с примесями и другими нарушениями решетки.

При модифицировании сульфида цинка электронами, γ -квантами и быстрыми нейтронами, в нем образуются дефекты по Фреkelю, такие как V_{Zn} , Zn_i и V_S , S_i . Взаимодействие ZnS с электронами высокой энергии (в несколько МэВ), способствует образованию не только точечных, но и линейных и объемных дефектов. Линейные и объемные дефекты способствуют агрегации точечных дефектов, уменьшая их общее количество. Это может привести к качественному изменению количества центров свечения. Также эти зоны могут быть местами усиленной безызлучательной рекомбинации [129]. Точечные дефекты, образующиеся в результате облучения на

поверхности частиц, могут являться центрами адсорбции, и под действием электронной бомбардировки их адсорбционная активность может возрастать. Это явление называется радиационно-стимулированной адсорбцией [130].

Было установлено образование вакансий в кристалле ZnS при воздействии облучения протонами с энергией 3 МэВ и электронами с энергией 1 МэВ [131]. При проведении отжига после облучения, была обнаружена агломерация точечных дефектов в вакансионные комплексы различных размеров а также в небольшие вакансионные поры. В работе [132] было показано, что интенсивность облучения сульфида цинка пучком электронов влияет на его структуру – при повышении интенсивности потока электронов в пленках ZnS, со структурой сфалерита, происходит рекристаллизация, сопровождаемая фазовым превращением. В некоторых случаях авторы наблюдали наряду с рекристаллизацией более интенсивный рост зерен и образование крупных монокристаллов вюрцитной структуры. Авторами было показано, что рост интенсивности облучения приводит к росту кристаллов основы, что может быть связано с находящимися в ней неконтролируемыми примесями.

В работах [133, 134] было показано, что высокоинтенсивное электронное модифицирование способствует диффузии ионов активатора вглубь поликристаллических материалов. В [105] было установлено, что модифицирование электронами с энергией 900 кэВ шихты люминофора ZnS:Cu, NaI перед прокаливанием также повышает яркость на 60% и смещает спектр электролюминесценции в длинноволновую область. Смещение спектра люминесценции и повышение яркости люминофоров, синтезированных из обработанной шихты, было объяснено тем, что в результате облучения образуются дефекты, которые облегчают диффузию активатора в кристалле и, следовательно, увеличивают содержание образующихся зеленых центров свечения. Также при сравнении спектров электро- и катодолюминесценции был установлен факт перераспределения поверхностных и объемных центров свечения в люминофоре.

В работе [135] приводятся данные о том, что облучение порошкового люминофора состава ZnS:Cu,Al,Au электронным пучком с энергией электронов 1 - 5 кэВ с плотностью тока $8,7 \text{ mA/cm}^2$ в вакууме приводит к уменьшению интенсивности его катодолюминесценции. Причиной снижения интенсивности, по мнению авторов, является образование на поверхности слоя ZnO, образующегося результате электронно-

стимулированной поверхностной химической реакции. В работе [136] сообщается, что при термостимулированной люминесценции влияние облучения электронами с энергией 7 кэВ на свойства люминофора ZnS:Ag,Cl приводит к уменьшению эффективной концентрации атомов соактиватора Cl^- , входящих в состав центров люминесценции, в результате чего интенсивность катодолюминесценции снижается.

В исследовании [81] был изучен эффект электронно-лучевой обработки электролюминофоров состава ZnS:Cu,Al в атмосфере воздуха при энергии электронов 900кэВ, токе пучка 1мА. Было обнаружено, что при варьировании поглощенной дозы, яркость электролюминесценции увеличивается. Однако изменений в спектральном составе спектров электролюминесценции обнаружено не было. По мнению автора, рост яркости можно объяснить тем, что электронная бомбардировка стимулирует распад твердого раствора $\text{ZnS-Cu}_x\text{S}$, образовавшегося в процессе синтеза, и это ведет к увеличению поверхности гетеропереходов, вызывающих рост интенсивности электролюминесценции [113, 120].

Из всего вышеизложенного видно, что электронная обработка люминофоров на основе сульфида цинка сильно зависит не только от условий облучения (мощности, длительности и поглощенной дозы), и от состава самого люминофора (типа и количества активаторов), но и от условий возбуждения люминесценции. С этой точки зрения, изучение процессов, влияющих на радиолюминесценцию электронно-модифицированных ZnS -люминофоров представляется актуальным.

1.3 Обзор технологий РИС

1.3.1 Радиолюминесцентные краски

Самосветящиеся краски изготавливаются на основе тритированного органического материала, смешиваемого с неорганическим люминофором (обычно ZnS). Ранее для изготовления красок также использовались радиоизотопы ^{147}Pm и ^{236}Ra . При изготовлении самосветящихся красок тритий добавляют к люминофору в виде соответствующего тритированного органического соединения. Авторы [137, 138] приводят значительное количество ссылок на патенты, посвященные использованию трития для изготовления самосветящихся красок. Описано применение для этой цели различных тритированных жирных кислот, смол, поверхностно-активных соединений, точный состав которых по большей части держится в секрете. Яркость свечения таких красок достигает, а иногда даже превышает таковую радиоактивных красок с

использованием радия и колеблется от 0,05 до 0,2 кд/м². Количество трития, приходящегося на 1 г светосостава, сравнительно велико и соответствует активности в несколько сотен милликюри. Самосветящиеся краски различного цвета свечения, использующие в качестве возбуждителя люминесценции β -излучение Pm-147, выпускались в промышленном масштабе в Чехии и их яркость составляла около 0,005 кд/м².

Преимуществом радиолюминесцентных красок с тритием и прометием является их меньшая биологическая вредность, по сравнению с радиевыми, так как даже тонкая пленка защитного лака предотвращает проникновение β -лучей наружу. Практически такие краски безвредны. Основные проблемы, которые приходится решать при разработке более эффективных самосветящихся красок, связаны, во-первых, с наиболее целесообразным совмещением тритированного соединения с порошком люминофора и со связующим, что обусловлено малой длиной пробега β -излучения трития, и во-вторых, с необходимостью использования наиболее радиационно- и химически стойких веществ [11, 15].

1.3.2 Газонаполненные РИС

Газонаполненные трубки – наиболее распространенные в настоящее время тритиевые РИС. Газовые РИС представляют собой запаянные стеклянные трубки, заполненные газообразным тритием и покрытые с внутренней стороны слоем неорганического люминофора (обычно ZnS).

В газообразных РИС практически очень сложно получить высокую яркость. Это происходит, прежде всего, потому, что газообразные РИС, построены по принципу нанесения слоя люминофора на поверхность стекла колбы и, следовательно, обеспечивают поверхностное свечение, которое очень зависит от толщины слоя люминофора, его зернистости и способа нанесения.

Из-за малой глубины пробега (в сульфиде цинка электроны с энергией меньше 10 кэВ проникают на глубину 0,1—1 мкм) для возбуждения трития очень существенным фактором оказывается состояние поверхности частиц люминофора. Показано, что при уменьшении энергии пучка электронов (и, следовательно, глубины их проникновения) от 10 до 5 кэВ эффективность катодолюминесценции снижается на 40—50%. Для лучших катодолюминофоров энергетическая эффективность составляет 0,18—0,22 при 10 кэВ [3]. В газообразных РИС при тритиевом возбуждении эффективность составляет

не больше 0,1, а светоотдача для люминофоров с желто-зеленым излучением 30—50 Лм/Вт [11]. Следует отметить, что несмотря на высокую светоотдачу, газообразные тритиевые источники света не могут обеспечить получение высокого уровня яркости, так как повышение интенсивности возбуждения ограничивается самопоглощением излучения трития в объеме стеклянной трубки и потерей энергии частицами еще до того, как они достигают люминофора. Кроме того, для газообразных РИС важным фактором является давление внутри стеклянного баллона. Яркость свечения люминофора, возбуждаемого β -излучением трития, возрастает пропорционально его давлению только в ограниченном интервале давлений, а затем изменяется очень слабо. Величина давления, при котором наблюдается насыщение, зависит от габаритов баллона [139].

Помимо этого, хотя газовые РИС представляют из себя объемный светоисточник, сила их света определяется площадью поверхности люминофорного слоя нанесенного на внутреннюю сторону стеклянной трубки. Для газонаполненных РИС важную роль играет способ нанесения люминофора на поверхность трубки и его химико-механические характеристики (дисперсность, зернистость, состав). Известно, что до сих пор широко применяемый способ нанесения люминофорного слоя при помощи раствора фосфорной кислоты не обеспечивает достаточной прочности закрепления и равномерности слоя [15]. Также одним из основных недостатков газообразных РИС, является их механическая нестойкость – высокая возможность повреждения и разгерметизации, сопровождающаяся опасностью выхода газообразного трития, что создает известные проблемы для радиационной обстановки.

Таким образом, несмотря на отработанную технологию и широкое распространение, газонаполненные РИС не оправдывают себя как надежная технология.

1.3.3 Твердотельные РИС

С конца 80-х годов известны отечественные и зарубежные исследования и патенты [140 – 148] по разработке твердотельных радиoluminesцентных источников света (ТРИС). Основными технологиями и патентами на подобные РИС владеют United States Department of Energy, General Electric Company, Amersham International plc., Phillips Petroleum Company и ряд других известных фирм. Из описанных в литературе и патентах различных технологий ТРИС наиболее интересными представляются следующие:

1) Цельноорганические композиции – тритий сорбированный на органическом носителе (дифенилвинилбензолы, винилметилсилоксаны) и заключен в стирольную матрицу, содержащую органический краситель [148 – 150]. Газообразный тритий при помощи катализатора (углерод активированный Pd 5% масс.) сорбируется на пара- или мета- дифенилэтилбензол – включение по тритию до 95%. После чего тритированный DEB соединяют со стирольным мономером. Затем тритированный раствор добавляют в краситель (PDB, 3-HF, рубрен или др.). Благодаря высокому проценту включения трития, возможно насыщение полимерной структуры тритием активностью в 117 Ки [149]. Яркость полимерных ТРИС возрастает пропорционально концентрации трития, а диапазон свечения зависит от выбора красителя (рис. 5).

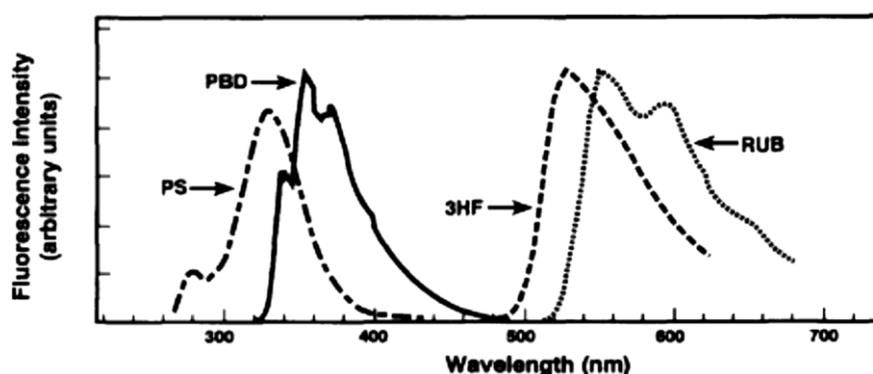


Рисунок 5 – Сравнительная интенсивность люминесценции при выборе различных красителей

Такие композиции позволяют обеспечить включение высоких (свыше 100 Ки/г) активностей (рис. 6).

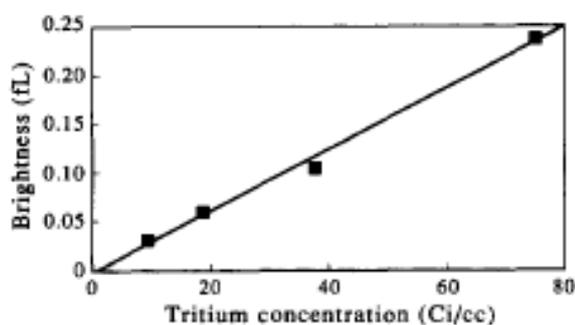


Рисунок 6 – Зависимость яркости ТРИС от включенной активности трития

Кроме того, варьируя соотношение и состав носителя и матрицы, закладную активность и тип красителя, возможно получить эффективные ТРИС различных цветов, с излучением по всему спектру от ультрафиолетового диапазона до инфракрасного. Яркость таких ТРИС согласно [150] достигает 3 кд/м^2 . В течение нескольких дней после приготовления РИС происходит его полимеризация и застывание, после чего яркость стабилизируется примерно на уровне 2 кд/м^2 . Однако при включении высоких закладных активностей трития имеет большое значение радиационная стойкость связующей матрицы и красителя, которые разрушаются под действием радиации.

Также представляет интерес развитие технологии описанной в [147] и [151]. Где органический люминофор (на основе редкоземельных ионов металлов, таких как Eu, Tb, Nd) и тритий сорбируется на цеолитах и заключаются в «оптически чистую полимерную матрицу». Под термином «оптически чистая матрица» понимаются полиакриловые соединения, а также полиметилметакрилат и полиакрилонитрил, поливиниловые спирты и полимеры с высокой ароматичностью, такие как поликарбонаты, крезол-формальдегид, полистирол, поливинилтолуол и другие полифенолы. Авторами изобретения показано, что высокоароматические полимерные матрицы обеспечивают высокую радиационную стойкость композиции. Загружаемый в матрицу цеолит находится во взвешенном состоянии и равномерно распределяется в ней во процессе полимеризации. Цеолитовые радиолюминесцентные композиции по утверждению авторов изобретения, обладают высокой радиационной стабильностью и долговечностью – по активности – 36 Ки, по яркости – желто-зеленые (Tb*X) $2,6 \text{ кд/м}^2$, красные (Eu*X) $1,7 \text{ кд/м}^2$. Однако в описании также отсутствуют данные по испытаниям долговечности и радиационной стабильности, а также по возможной включенной активности. Основным недостатком описанной технологии является невысокая радиационная стойкость органических люминофоров – под действием высоких активностей они начинают разрушаться, что приводит к довольно быстрому снижению яркости. Поэтому основным направлением развития данной технологии может стать подбор или разработка более радиационно-стойких связующих матриц.

2) Композиции на основе силоксана и полидиметилсилоксана с неорганическим люминофором (GTE1260 (ZnS:Cu, Al), GTE1271 [Y₃(Al Ga)₅O₁₂:Tb](YAG), GTE 1620 (ZnSiO₄:Mn) и подобные) – так называемые гибридные ТРИС [149]. Они также позволяют высокое включение трития (до 91% масс.) и создание гомогенных составов с

люминофорами. При том, что неорганические люминофоры должны обладать более высокой радиационной устойчивостью, эти композиции показали невысокую радиационную стойкость и быстрое падение яркости за счет радиационных превращений в тритированном силосане (рис. 7).

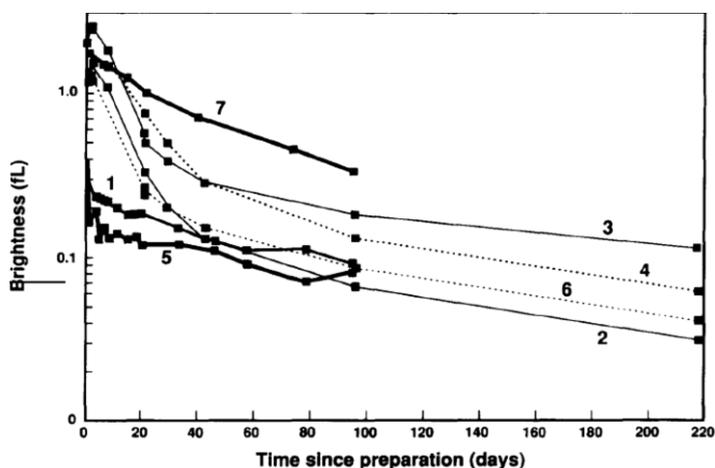


Рисунок 7 – Зависимость яркость гибридных ТРИС различного состава от времени, прошедшего с момента приготовления композиции

3) Также существуют композиции на основе аэрогелей с включенным неорганическим носителем (ZnS) с неорганическими люминофорами (GTE1260, GTE1830, YAG). Существует несколько способов соединения трития с аэрогелем, содержащим люминофор – закачка в гель газообразного трития под давлением и абсорбция T_2O из тяжелой воды в аэрогель [149, 152]. Первый вариант аэрогельных ТРИС демонстрирует высокую радиационную стабильность при яркости на уровне 1 – 1,5 кд/м². С ростом давления газообразного трития яркость, однако, ненамного возрастает. Однако в исследованиях нет данных по изменению яркости во времени и по общему количеству закладной активности трития.

Обзор технологий показывает, что использование органических материалов и соединений в производстве РИС, хоть и позволяет высокую удельную загрузку по активности, но в целом неэффективно вследствие радиологической нестойкости органических соединений.

Использование в качестве возбудителя газообразной среды (тритиевого газа) хоть и позволяет достичь неплохих показателей яркости, однако приводит к необходимости тщательной герметизации изделия и тонкой настройки внутреннего давления среды для

обеспечения максимальной яркости. К тому же стабильность световых характеристик таких РИС тоже невысока.

Таким образом, мы приходим к необходимости подбора таких конструкционных материалов и формирования конструкции ТРИС, которая была бы лишена недостатков своих предшественников. И в этом случае одной стороны стоит проблема подбора достаточно радиационно-стойких конструкционных материалов для РИС, а с другой – обеспечение достаточно стабильной яркости РИС при возможно наименьшей включенной активности.

1.4 Материалы для ТРИС

Из приведенных выше данных можно видеть, что цельноорганические ТРИС показывают очень невысокую радиационную стойкость люминофоров и матриц, быструю деградацию яркостных характеристик во времени, а также малую удерживающую способность матрицы-носителя; гибридные ТРИС с органическими матрицами и неорганическими люминофорами, хоть и позволяют высокий процент включения трития, однако демонстрируют невысокую радиационную стойкость и быстрое падение яркости за счет деградационных превращений в тритированном силоксане. Композиции на основе аэрогелей с неорганическим люминофором показывают хорошие характеристики, однако необходимость закачки в гель газообразного трития – технологически сложная опасная операция – и регулирование яркости, путем увеличения давления (подобно тому, как это делалось для ГРИС) является нежелательным.

Представляется целесообразным рассмотреть возможности неорганических материалов (матриц и люминофоров) для использования в конструкции ТРИС.

1.4.1 Радиоизотопы

Согласно [137] оптимизация условий функционирования РИС достигается правильным выбором соотношения между пробегами возбуждающих частиц, поверхностной плотностью слоя-излучателя. Пригодность и оптимальность изотопа для РИС рассматривается с точки зрения таких параметров как минимальная мощность поглощенной дозы (P_D) при максимальной удельной мощности ($P_{уд}$, рассчитываемой как частное необходимой мощности возбуждения на массу радионуклида – $P_{возб}/m$), достаточный период полураспада радиоизотопа, обеспечивающий долговечность РИС,

отсутствие сопутствующих высокопроникающих излучений (таких как гамма и рентгеновское), отсутствие опасных излучающих продуктов распада радиоизотопа, а также такие очевидные при прочих равных факторы, как малая стоимость и низкая биологическая вредность.

Известно, что α -частицы от радиоактивных изотопов имеют относительно большую энергию (~ 5 МэВ) и малую глубину проникновения в твердое тело. Попадая на люминофор, они помимо возбуждения центров свечения разрушают решетку кристалла. Это приводит к постепенному падению яркости РИС. И хотя период полураспада α -изотопов может превышать тысячи лет, срок службы α -РИС обычно не превышает двух-трех лет и резко падает при введении больших доз изотопа. Такие α -радиоактивные изотопы используют в основном для создания миниатюрных высокостабильных импульсных РИС малой интенсивности, применяемых для калибровки счетчиков одиночных фотонов. Для этого используют изотопы ^{241}Am , ^{243}Am , радия, мезотория и полония; в РИС большей мощности — молекулярные газы Ar, Kr, Xe (чистые или с добавками ^3H) и ^3H .

β -активаторы имеют ряд преимуществ при использовании в РИС — широкий выбор β -излучающих изотопов с большими временами полураспада; малый уровень тормозного рентгеновского излучения вследствие малой энергии β -частиц и отсутствие газообразных продуктов распада; практически полное поглощение β -частиц в материале РИС, что позволяет упростить конструкцию и обеспечить радиационную безопасность; меньшая, чем у α -изотопов, стоимость. Согласно [139] в РИС могут быть использованы следующие β -изотопы: ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{147}Pm , ^{204}Tl , ^{185}W , ^{32}P , ^{170}Tm , ^{36}Cl . Однако широкое промышленное распространение получили только прометий и тритий. Изотопы стронция применяют ограниченно из-за их сильной биологической вредности. При использовании криптона возникают трудности, связанные с тем, что практически всегда ему сопутствуют примеси, обладающие интенсивным γ -излучением, а изотоп ^{14}C пригоден только для источников света низкой интенсивности, так как его удельная активность мала из-за большого периода полураспада. В таблице 3 приведены характеристики основных β -излучающих изотопов которые могут быть использованы в РИС.

Таблица 3 – Основные характеристики изотопов для РИС

| Изотоп | $T_{1/2}$ (годы) | излучение | $E_{ср}$ (кэВ) | $E_{макс}$ (кэВ) | P_{sp} (мкВ/Ки) |
|-------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| ^3H | 12.3 | β^- | 5.7 | 18.6 | 34 |
| ^{63}Ni | 100 | β^- | 17.6 | 62 | 100 |
| ^{14}C | 5710 | β^- | 59 | 156 | 290 |
| ^{147}Pm | 2.7 | β^- , слабое γ | 62 | 224 | 367 |

Тритий ^3H — изотоп водорода, в составе ядра которого имеется два нейтрона и один протон. Тритий распадается по реакции $^3\text{H}_1 \rightarrow ^3\text{He}_2 + \beta + \nu$ с периодом полураспада 12,43 года. Максимальная энергия β -частиц достигает 18,6 кэВ, средняя энергия — 5,54 кэВ. Только 15% от всех частиц имеют энергию больше 10 кэВ. Средняя длина пробега β -частиц трития в воздухе при нормальных условиях составляет 0,8—0,9 мм, а в тканях — 1 мкм. Средняя длина пробега β -частиц трития в среде трития — 4,5 мм при нормальных условиях [153]. Данные о поглощении и глубине проникновения β -частиц трития в сульфиде цинка противоречивы считается, что электроны с энергией меньше 10 кэВ проникают на глубину 0,1—1 мкм [3].

Преимущество использования β -излучателей заключается в том, что их излучение (электроны с различной энергией) легко задерживается даже тонкими защитными слоями и экранами и в значительно меньшем разрушающем действии их на основу люминофора.

На практике РИС на тритии получили наибольшее распространение благодаря низкой радиологической токсичности трития, отсутствию внешнего ионизирующего излучения от РИС, доступности трития в промышленных масштабах и его дешевизне.

1.4.2 Люминофоры

Пригодность кристаллофосфора для РИС определяется по следующим параметрам: энергетическому выходу и его температурной зависимости; спектральному составу излучения; радиационной прочности к α - или β -излучению активатора; химической активности и полиморфизму; аккумуляющим свойствам в рабочем диапазоне температур.

Исследования большого числа кристаллофосфоров показали, что чаще всего эти требования противоречивы. Так, фосфоры на основе ZnS и CdS имеют высокую

радиационную прочность, но сильную зависимость интенсивности β -радиолюминесценции от температуры. У большинства щелочноземельных кристаллов, наоборот, очень мала зависимость оптических параметров от температуры, но мала радиационная прочность. Ряд кристаллофосфоров, активируемых редкоземельными элементами, имеют высокую аккумулирующую способность, что приводит к резким изменениям яркости при колебаниях температуры [139].

В целом же, на протяжении более чем полувековой истории РИС, цинксulfидные люминофоры зарекомендовали себя лучше всего при практическом применении. Для изготовления газонаполненных тритиевых источников света в СССР использовались в основном люминофоры на основе сульфида цинка, типа ФК-106 и ФК-3 с высокой квантовой эффективностью (94%) при фотовозбуждении и энергетической эффективностью ~ 18 —20% при катодном возбуждении (10 кВ). Кроме этих люминофоров с успехом применялись и ZnS-катодолуминофоры типа К-74, К-78 и др [3].

1.4.3 Связующие матрицы

В большинстве конструкций ТРИС присутствуют два типа матриц - матрица-носитель, являющаяся связующей матрицей для радионуклида, удерживающей его в твердотельном связанном состоянии, и матрица включения, заключающая в себе люминофор, распределенный по ее объему. Также матрица включения в соединении с матрицей-носителем выполняет совместную функцию люминесцентного экрана и защитной оболочки источника.

К матрице-носителю предъявляются следующие требования: радиационная стойкость, механическая прочность, высокая сорбционная емкость, высокая удерживающая способность.

Активность радиоизотопа связанного и распределенного в твердой матрице ниже, чем у чистого изотопа. Источники трития для практического применения чаще всего используются в виде тритида титана или скандия [138, 145, 154]. Титан и скандий могут быть насыщенными до 1100 Ки/г. Практически достижимая удельная активность слоя, содержащего радиоактивный изотоп, составляет 1000 Ки/г [154].

Титан обладает большой сорбционной емкостью и высокой температурой десорбции. Также при ужесточении технологических условий возможно привести не сорбцию, а гидрирование титана с образованием химического соединения – тритида

титана, что позволит еще более прочно связать тритий в твердотельной матриц и повысит температурную устойчивость матрицы-носителя до 300 °С [145].

Для определения наилучшего сочетания получаемой от источника излучения мощности потока, обеспечения оптимальной эффективности преобразования энергии [11] были определены зависимости произведения эффективности на мощность пучка от толщины излучающего слоя для источников различной геометрии. По проведенным расчетам были построены графики зависимости удельной мощности и эффективности излучения от толщины слоя трития (рис. 8, 9). В случае газовых РИС имеется в виду диаметр цилиндра с газообразным тритием, а в случае твердотельных РИС – источник ионизирующего излучения со слоем тритида титана, нанесенного на подложку. Данные графики позволяют оценить преимущества компактности твердотельных РИС, а также определить оптимальную толщину слоя излучателя для достижения максимальной мощности потока. Для газообразного излучателя диаметр капсулы (при оптимальном давлении) составит 0,3-0,5 см, а толщина слоя тритида титана, обеспечивающая наилучшую эффективность излучения для твердотельного РИС составит 0,3-0,5 мкм.

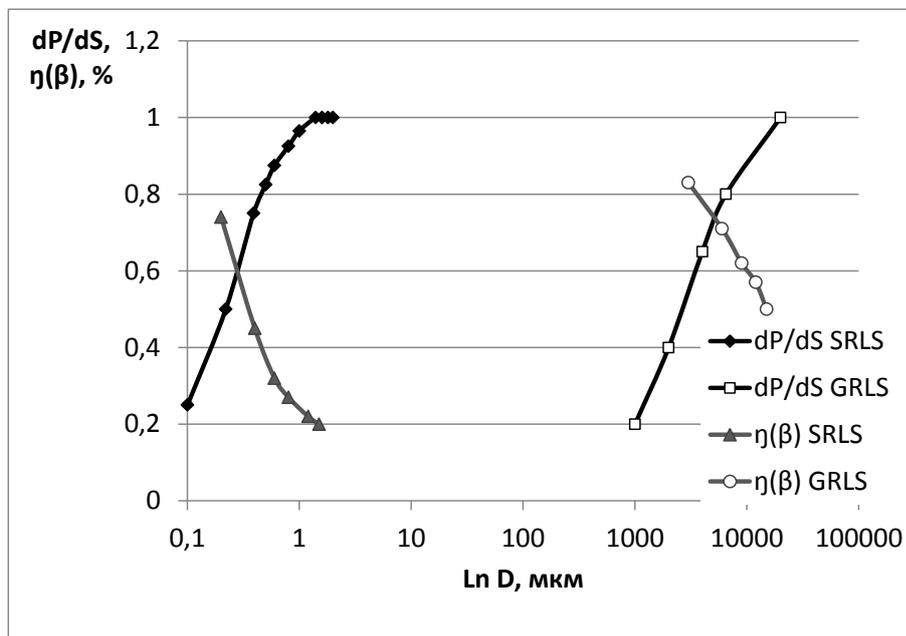
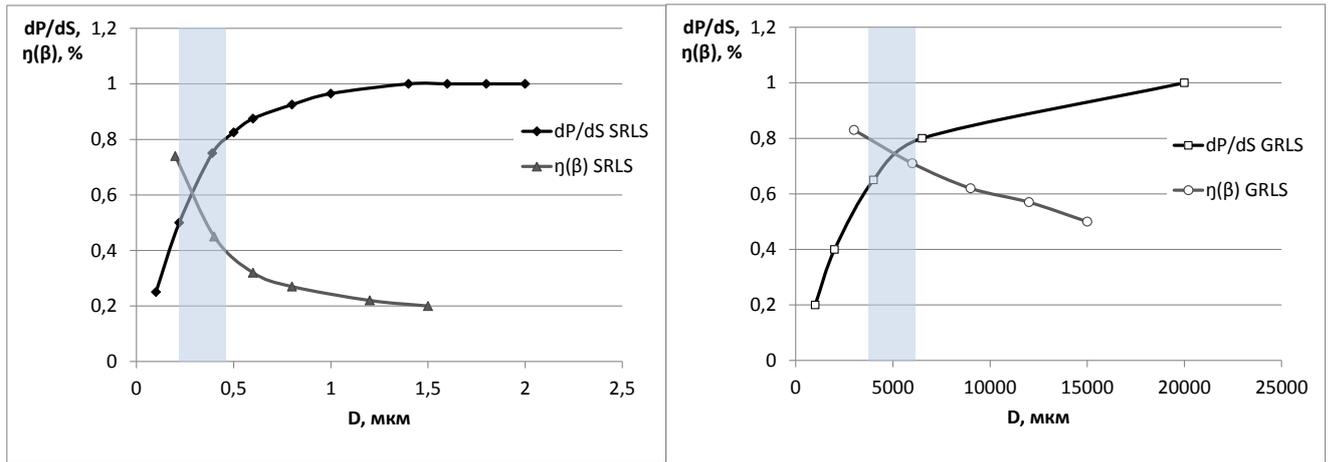


Рисунок 8 – Зависимость удельной мощности и эффективности бета-излучения от толщины слоя излучателя для твердотельных (SRLS) и газовых (GRLS) РИС



а

б

Рисунок 9 – Оптимальная толщина слоя излучателя (D , мкм) для твердотельных (а) и газовых (б) РИС при оптимальных значениях мощности излучения и эффективности источника излучения

В [138] предлагается консервативная оценка эффективности тритиевого твердотельного источника бета-излучения в зависимости от толщины слоя тритида титана. Эффективность источника, принимается за максимум 50%, ограничена двумерной конфигурацией, в которой половина потока направляется на подложку. На рисунке 10 представлена зависимость эффективности источника от толщины матрицы. Толщина слоя составляет примерно и можно консервативно оценить возможную эффективность источника как $0,03 \text{ мг/см}^2$ для трития.

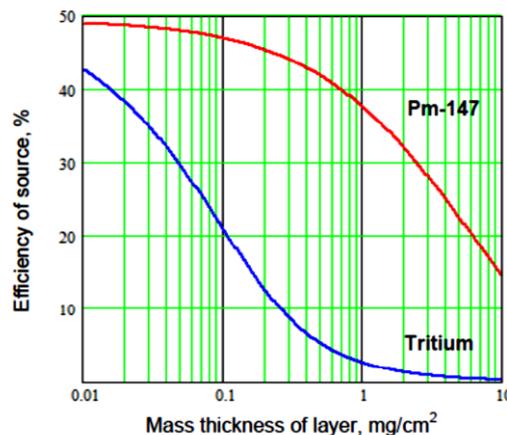


Рисунок 10 – Зависимость эффективности двумерного источника от толщины матрицы-включения, для трития и Pm-147

Также имеет значение не только энергия частиц, но и длина их пробега. Поскольку для β -частиц трития эта величина крайне мала, следовательно для повышения эффективности радиoluminesценции с твердотельным носителем, будет иметь значение плотность контакта частиц люминофора и источника.

Использование наноструктурных алюмосиликатных материалов, в качестве матриц для связывания и удержания рабочего радиоизотопа в твердом состоянии, представляется перспективным вариантом для разработки технологии ТРИС [147, 151, 155 – 158]. Перспектива применения синтетических алюмосиликатных матриц связана с возможностью обеспечивать высокую эффективность и стабильность люминесценции ТРИС. Основными преимуществами цеолитовых алюмосиликатных матриц являются:

- 1) высокая радиационная, химическая и термическая устойчивость;
- 2) высокая сорбционная емкость за счет пористой структуры
- 3) возможность связывания трития в кристаллической структуре за счет способности к ионному обмену.

Тритий в таких матрицах связывается в форме паров сверхтяжелой воды T_2O , и за счет того, что ее удельная активность значительно выше чем у газообразного трития ($1,2 \cdot 10^{17}$ Бк/л [168]), алюмосиликатные матрицы позволяют концентрировать большую активность в меньшем объеме, то есть являются более компактными.

Природные цеолиты, которые могли бы быть использованы для этой цели, как правило, содержат многочисленные неустраняемые примеси, сказывающиеся на качестве люминесценции. К тому же, при синтезе цеолитов создается возможность направленного регулирования структуры для достижения максимальной эффективности цеолитов как матрицы для ТРИС. Некоторые типы цеолитов давно используют для иммобилизации тритиевой воды [145]. В настоящее время в литературе представлено немного работ по применению цеолитов в качестве матриц для иммобилизации техногенных радионуклидов. Например, работы [152, 159] посвящены исследованию спектральных свойств гибридных наноматериалов, полученных путем ионного обмена лантаноидов, лантаноидных комплексов и цеолита L. В работах [155, 160 - 162] изучены цеолиты типа фожазита, клиноптиллолита и морденита. Цеолиты являются более экологичной альтернативой существующим твердым матрицам, например, щелочным галогенидам, перфторсульфоновым мембранам [155]. Например, работы [156, 163] посвящены исследованию спектральных свойств гибридных наноматериалов,

полученных путем ионного обмена лантаноидов, лантаноидных комплексов и цеолита L. Исследование эффективности разных типов синтетических цеолитов и изучение их структурной применимости для иммобилизации сверхтяжелой воды никем ранее не проводилось.

Матрицы включения

Основной задачей матрицы включения является обеспечение как можно более тесного контакта люминофора с тритированной матрицей-носителем. В случае, если матрица-носитель представляет из себя тонкослойный источник на подложке, матрица включения может рассматриваться как люминофорный экран, который не только соединяет источник излучения с люминофором, но и выполняет функции защитной оболочки. Матрицы включения для ТРИС должна обладать следующими характеристиками: высокой радиационной, химической и температурной стойкостью; достаточной оптической прозрачностью; прочностью закрепления и равномерностью распределения по источнику. При таких требованиях процесс исключает использование связующих, которые могут оказать негативное воздействие на ЛФ. Также к числу негативных воздействий относятся механические повреждения зерен ЛФ и введение центров тушения снижающих эффективность ЛФ и изменяющих цвет испускания. Также не могут применяться при покрывании связующие с плохими свойствами к нагреву.

Накоплен богатый опыт по изготовлению и применению стойких люминофорных экранов для электронно-лучевых трубок [4, 16, 164 – 165]. Помимо этого в [145, 149, 152] связующие матрицы исследовались применительно к тритиевым РИС и представляли из себя органические или аэрогелевые структуры. Анализ этих материалов показывает, что хотя органические и полимерные матрицы очень удобны, вместительны и обладают высокой оптической прозрачностью, их радиационная стойкость весьма невысока. К тому же органические полимерные матрицы, так же как и аэрогелевые, не обеспечивают стабильности световых характеристик.

Альтернативой полимерным матрицам включения могут являться составы на основе жидкого стекла. Стекланные матрицы хорошо удерживают ионизирующее излучение и обладают достаточной радиационной стойкостью не только при воздействии мягкого бета-излучения трития, но и более жестких радионуклидов.

Технологии люминофорных экранов на основе жидкого стекла отработаны при производстве катодных трубок.

Одним из способов получения люминофорного покрытия на подложке является осаждение с использованием золь-гель процесса [165]. Этот метод является единственным процессом, подходящим для нанесения монослоя [69]. На рисунке 11 показаны основные стадии процесса.

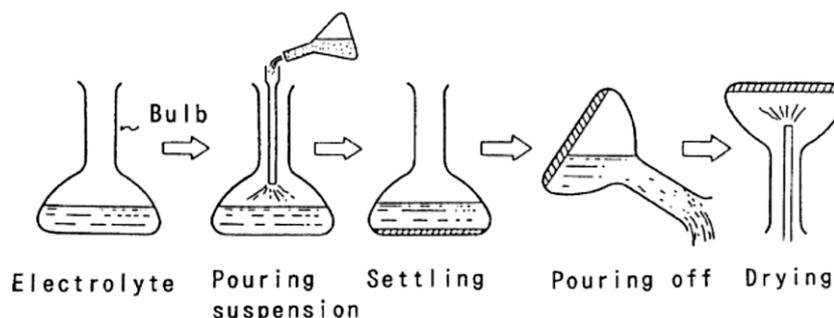


Рисунок 11 – Схема процесса изготовления люминофорного экрана осаждением

В колбу, расположенную горизонтально и чуть под наклоном, помещается водный раствор электролитов. Затем в колбу через перфорированную воронку быстро добавляется суспензия порошка люминофора в водном растворе силиката калия. После этого раствор оставляется в покое до тех пор, пока весь люминофор не осядет на дно.

Количественное соотношение между золем и истинным раствором зависит от величины модуля и концентрации раствора. Чем выше значение модуля и концентрации, тем большее количество SiO_2 находится в растворе в виде золя. Золь SiO_2 обладает свойством полимеризации. Во время осаждения коллоидные частицы SiO_2 адсорбируются на поверхности зерен люминофора и на подложке. В результате полимеризации адсорбированные частицы SiO_2 образуют длинные цепи, связывающие кристаллы люминофора с поверхностью подложки и друг с другом. Образование геля происходит и после осаждения всего люминофора на поверхности. Гель на поверхности и гель внутри слоя люминофора способствуют скреплению частиц во всем объеме. Таким образом, описанные процессы приводят к образованию люминофорного слоя, связанного с подложкой в сложную единую структуру, связующими узлами которой являются сами частички люминофора.

Процесс полимеризации SiO_2 при комнатной температуре в чистом растворе силиката калия происходит чрезвычайно медленно. Для ускорения процесса закрепления люминофора используется введение в чистый раствор силиката калия электролитов. Скорость процесса коагуляции будет повышаться с увеличением валентности катионов. Однако при очень высокой скорости коагуляции существенно затрудняется управление технологическим процессом. Поэтому в качестве электролитов-коагуляторов в настоящее время применяют, как правило, азотнокислые соли двухвалентных щелочноземельных металлов бария и стронция.

В [166] приведено более полное описание данного способа. Осаждение происходит из раствора, включающего воду, силикат калия, полимерное поверхностно-активное вещество (ПАВ) и электролит.

Таким образом, получение люминофорных слоев путем осаждения с использованием золь-гель процесса связано с комплексом химических явлений, происходящих в сложных растворах. Это вызывает определенные трудности в управлении технологическим процессом и накладывает определенные условия на стабильность и чистоту применяемых материалов, технологию приготовления и смешения растворов, конструкцию оборудования и стабильность внешних факторов (температура, влажность и т.д.).

Заключение по главе 1

В ходе обзора технологий рассмотрены действующие варианты радиолуминесцентных источников света. Показаны преимущества твердотельной технологии РИС.

При рассмотрении материалов для ТРИС установлено преимущество трития как радиоизотопа; в качестве эффективного и стойкого радиолюминофора выбраны люминофоры на основе сульфида цинка. Определено предпочтение в применении радиационно-стойких неорганических материалов в качестве матриц для трития и люминофора.

Установлена необходимость подбора с одной стороны достаточно радиационно-стойких конструкционных материалов для ТРИС, а с другой – обеспечение достаточно стабильной яркости при возможно наименьшей включенной активности.

Использование алюмосиликатных материалов, в качестве матриц для связывания и удержания рабочего радиоизотопа в твердом состоянии, представляется

перспективным вариантом для разработки технологии ТРИС и связана с возможностью обеспечивать высокую эффективность и стабильность люминесценции ТРИС за счет концентрирования большей активности в меньшем объеме, являясь при этом более компактными.

При рассмотрении особенностей РИС показано что их яркость существенно зависит от эффективности радилюминофора. Показано, что цинксульфидные люминофоры исторически зарекомендовали себя лучше всего при практическом применении в РИС.

Рассмотрены технологии синтеза ZnS-люминофоров, влияние состава и условий синтеза на яркость люминесценции, отмечена важность исследования состояния поверхности люминофора, рассмотрен вопрос влияния нетеплового структурного модифицирования на люминесцентные свойства ZnS.

Установлена необходимость исследования влияния структурных изменений в ZnS-люминофоров на их эффективность при возбуждении ионизирующим излучением, поскольку в литературе для ZnS люминофоров, синтезируемых различными способами, как правило, приводятся данные об их фазовом составе, однако не исследуется его влияние на рабочие характеристики люминофоров при возбуждении катодным лучом или ионизирующим излучением.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные вещества

2.1.1 Синтез люминофоров

При синтезе люминофоров обязательным условием является использование исходных веществ высокой (люминофорной) степени чистоты и исключение попадания примесей в изготавливаемые продукты. Это обусловлено тем, что некоторые вещества, даже в ничтожных количествах, оказывают гасящее действие на люминесценцию. При синтезе и химической обработке образцов люминофоров были использованы следующие основные вещества, сведения о которых приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Основные химические вещества для синтеза люминофоров

| № п/п | Исходные вещества | Квалификация | ГОСТ или ТУ |
|-------|----------------------------|--------------|-------------------|
| 1 | Цинк сернистый | ХЧ Д/Л | ТУ 6-09-31-243-84 |
| 2 | Медь однохлористая | ЧДА | ГОСТ 4164-79 |
| 3 | Аммоний бромистый | ХЧ | ГОСТ 19275-73 |
| 4 | Сера элементарная | ОСЧ 15-3 | ТУ 6-09-2546-77 |
| 5 | Аммоний углекислый | ЧДА | ГОСТ 3770-75 |
| 6 | Аммоний надсерноокислый | ХЧ | ГОСТ 20478-75 |
| 7 | Аммиак водный, 25% | ОСЧ 25-5 | ГОСТ 24147-80 |
| 8 | Уголь активированный БАУ-А | | ГОСТ 6217-74 |
| 9 | Вода бидистиллированная | | |

Для синтеза люминофоров в данной работе использовался сульфид цинка производства ЗАО НПФ «Люминофор» (г. Ставрополь). Технические требования к чистоте исходного сульфида цинка для синтеза люминофоров и показатели качества сульфида цинка согласно заводскому сертификату приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Показатели качества сульфида цинка, для синтеза люминофоров

| № п/п | Наименование показателей | Технические требования | Результаты анализа |
|-------|------------------------------------------------|------------------------|---------------------|
| 1 | Массовая доля железа, % не более | $5 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | Массовая доля меди, % не более | $5 \cdot 10^{-6}$ | $3,7 \cdot 10^{-6}$ |
| 3 | Массовая доля никеля, % не более | $1 \cdot 10^{-5}$ | $9,6 \cdot 10^{-6}$ |
| 4 | Массовая доля кобальта, % не более | $1 \cdot 10^{-5}$ | $9,0 \cdot 10^{-6}$ |
| 5 | Массовая доля свинца, % не более | $5 \cdot 10^{-3}$ | $3,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 6 | Массовая доля сульфатов, % не более | 1,8 | 1,3 |
| 7 | Массовая доля воды, % не более | 3 | 1,5 |
| 8 | Удельный объем, см ³ /г, в пределах | 1,5 – 1,8 | 1,75 |

2.1.2 Синтез цеолитов

В получении цеолитов определенного состава и структуры важную роль имеют такие параметры как температура, время синтеза, исходный состав реагентов, их соотношение, а также качество реагентов. Синтез проводился в гидротермальных условиях из гелей определенного состава.

1. Синтез цеолита Beta из гелей состава:

1.97 Na₂O:1.00 K₂O:12.5 (TEA):20 Al₂O₃: 50 SiO₂:750 H₂O 2.9 HCl.

2. Синтез цеолита Rho из гелей состава:

1.8 Na₂O:0.3 Cs₂O:Al₂O₃:0.5 (18-C-6):100 H₂O:10 SiO₂.

3. Синтез цеолита типа Pau

Синтез цеолита Pau из гелей состава:

9 SiO₂:Al₂O₃:0.6 Na₂O:0.4 K₂O:1.4 (TEA)₂O:0.3 Na₂SO₄:140 H₂O.

4. Синтез цеолита Beta с использованием OSDA (Хлорид полидиаллилдиметиламмония) – Beta-PDD – из гелей состава:

1.97 Na₂O:1.00 K₂O:6.25 (TEA):6.2 C₈H₁₆NCl: 20 Al₂O₃: 50 SiO₂:750 H₂O 3 HCl.

Использовались исходные реактивы фирмы Sigma-Aldrich (США), приведенные в таблице 6.

Таблица 6 – Сведения об основных химических веществах для синтеза цеолитов

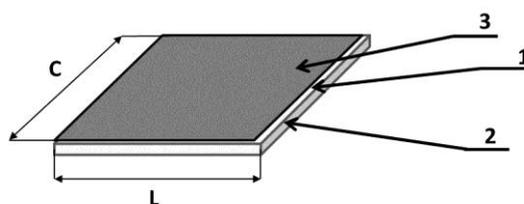
| № п/п | Исходные вещества |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Силикатный золь , 40 масс. % LUDOX HS-40 |
| 2 | Тетраэтиламмоний (ТЕА 35 масс. % водный раствор) |
| 3 | Хлорид калия (KCl) |
| 4 | Хлорид натрия (NaCl водный раствор) |
| 5 | Гидроксид натрия (NaOH 50 масс. % водный раствор) |
| 6 | Алюминат натрия (NaAlO ₂) |
| 7 | Гидроксид цезия (CsOH, 50 масс. % водный раствор) |
| 8 | Краун - эфир (18-С-6) |
| 9 | Гидроксид калия (KOH 45 масс. % водный раствор) |
| 10 | Гидроксид алюминия |
| 11 | Сульфат алюминия (Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O, ≥ 98 %) |
| 12 | Хлорид полидиаллилдиметиламмония (C ₈ H ₁₆ NCl) |

2.1.3 Изготовление люминофорных экранов

- KSiO₂ калиевого жидкого стекла раствор 20%
- Sr(NO₃)₂ коагулятор
- бидистиллированная вода
- H₃PO₄ фосфорная кислота раствор 5-8%
- ацетон

2.2 Методика изготовления тритиевых источников

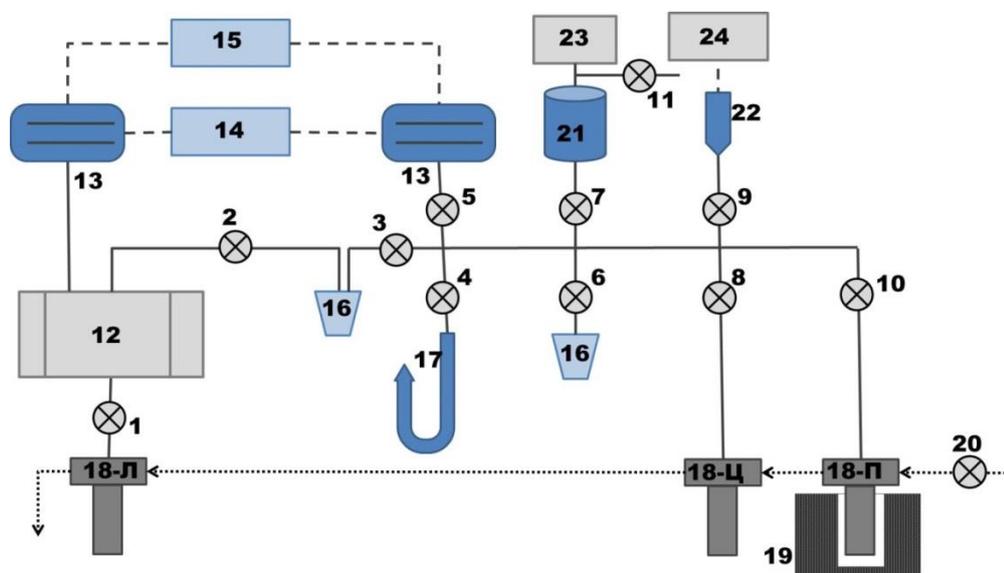
Для создания и испытаний твердотельных радиолуминесцентных источников света, были изготовлены источники бета-излучения открытого типа ВНЗ.1 на основе радионуклида тритий. Источники были изготовлены в АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», согласно [167]. Схематическое изображение источника представлено на рисунке 12.



1 – подложка из нержавеющей стали; 2 – активная часть; 3 – покрытие.

Рисунок 12 – Схема источника бета-излучения типа ВНЗ

Активная часть источника представляет собой сорбирующее покрытие из титана, толщиной 0,5 мкм, нанесенного путем осаждения в вакууме и насыщенное тритием. Насыщение источника тритием проводится из газовой фазы на вакуумной установке [168]. Схема установки для насыщения тритием представлена на рисунке 13.



1–11 – вакуумные вентили; 12 – камера переменного объема; 13 – ионизационные камеры; 14 – блок питания камер; 15 – цифровой вольтметр; 16 – керны шлифов; 17 – ртутный манометр; 18 – аппараты с тритидом урана; 19 – печь для нагрева аппаратов с тритидом урана; 20 – вентиль для подачи охлаждающей воды; 21 – ловушка с жидким азотом; 22 – лампа вакуумметра; 23 – вакуумный насос; 24 – вакуумметр

Рисунок 13 – Схема вакуумной тритиевой установки

Вакуумная тритиевая установка предназначена для хранения трития в форме тритида урана и дозирования газообразного трития; и используется для изготовления активной части тритиевых источников бета-излучения. При нагреве тритида газ может

быть выделен в объем установки, а при прекращении нагрева вновь сорбирован в форме тритида. Установка допускает хранение газообразного трития в количествах до 500 Ки с возможностью его подведения реакционный и дозирования.

Насыщение тритием при помощи установки происходит по следующей схеме. Подложки с титановым покрытием загружаются в реакционный сосуд, после чего сосуд герметично закрывается шлифом. В резервуар ловушки заливается жидкий азот. Затем при помощи вакуумного насоса проводят откачку воздуха из установки, следя за показаниями вакуумметра. После достижения необходимой степени разрежения последовательно откачивают объемы, необходимые для проведения предстоящего процесса, открывая соответствующие вентили.

После достижения необходимой степени разрежения во всем рабочем объеме, перекрывают вентили 7 и 9, открывают вентиль 20 и включают печь 19 до температуры 350 °С. Контроль по манометру 17 за выделением газообразного трития. Тритий, вышедший под нагревом из аппарата с тритидом урана в объем установки, при отключении нагрева начинает остывать, и сорбируется на титановом покрытии источника. По окончании процесса открывают вентиль 10 для сорбции избытка трития обратно в аппарат с тритидом урана. Затем вентиль 10 закрывают и снова откачивают объем установки, открывают вентиль 11 для соединения полости вакуумного насоса с атмосферой. Затем отсоединяют реакционный сосуд с источниками.

При толщине сорбирующего титанового покрытия 0,5 мкм возможно предельное насыщение тритием по активности до 0,3 Ки на см² площади источника. Источники типа ВНЗ сохраняют свои параметры при:

- температурах -60 – +150°С
- влажности до 98% (при температуре 50°С);
- многократном ударном воздействии (при ускорении 1500 м/с² и длительности 2-15 мс);
- вибрационном воздействии 100 м/с² при частотах 1-2000 Гц;
- акустическом воздействии (частота 50-10000 Гц, мощность 130 дБ);
- линейных нагрузках при ускорении 1500 м/с²;
- воздействии агрессивных сред (хлора и кислорода при Т=150°С);
- воздействии очищающих растворителей (этилового спирта, ацетона, бензина).

Установленный срок службы источников составляет 12 лет.

Расчет падения активности источника со временем и расчета поглощенной дозы, поглощенной люминофорами за время эксплуатации дан в Приложении 1.

2.3 Методика синтеза радиолюминофоров

Процесс высокотемпературного твердофазного синтеза люминофоров включает в себя следующие стадии: приготовление шихты; прокаливание шихты; разбраковка люминофора; низкотемпературный отжиг люминофора; отмывка люминофора от поверхностного слоя сульфида меди; сушка и просев люминофора.

Приготовление шихты

Основным веществом для приготовления шихты для синтеза люминофоров являлся сульфид цинка; а также вещества, содержащие легирующие примеси – медь и бром, и плавни, необходимые для создания минерализующей атмосферы. В качестве плавней использовались элементарная сера и бромид аммония. Количество активаторов, вводимое в шихту, составляло 0,8 % масс Вг и 0 – 0,6 % масс Си. Все исходные компоненты шихты размалывались и просеивались через сито с размером ячеек 0,04 мм, после чего навески исходных веществ в необходимом соотношении смешивались на валках в течении 3-х часов.

Прокаливание шихты

После перемешивания готовую шихту засыпали в корундовый тигель примерно до половины объема, утрамбовывали, закрывали углеграфитовой тканью и промежуточной кварцевой крышкой. Поверх промежуточной крышки для создания восстановительной атмосферы засыпался активированный уголь БАУ, после чего тигель закрывался внешней крышкой. Тигель помещали в муфельную печь и прокаливали в течение 1,5 часов при температуре 950 °С. После прокаливания люминофор охлаждали до комнатной температуры вместе с печью.

Разбраковка люминофора

После охлаждения из тигля удаляли уголь, промежуточную крышку и углеграфитовую ткань. Люминофор высыпали в чашку Петри и под ультрафиолетовой лампой удаляли несветящиеся примеси. Очищенный таким образом люминофор размалывали и просеивали через сито.

Низкотемпературный отжиг люминофора

При синтезе некоторых серий люминофоров, о чем отдельно сказано в главе 3, проводился низкотемпературный отжиг люминофора. Для этого люминофор загружали

в фарфоровые чашки равномерным слоем и затем отжигали в муфельной печи в течение 1 часа при температуре 650 °С. После отжига люминофор остывал до комнатной температуры вместе с печью. Остывший отожженный люминофор размалывали и просеивали через сито. Для некоторых серий люминофоров низкотемпературный отжиг проводился в воздушной атмосфере в муфельной печи, а для других в атмосфере азота, в герметичной печи РОСмуфель 21 / 1300 °С / 5 кВт / 220.

Отмывка люминофора от поверхностного слоя сульфида меди

Для удаления с поверхности частиц люминофора различных возможных загрязнений и примесей, которые могут способствовать тушению люминесценции, а также для удаления избыточного сульфида меди, выделяющегося на поверхности частиц люминофора при низкотемпературном отжиге, для некоторых серий синтезированных люминофоров была проведена стадия отмывки. Отмывка проводилась аммиачным способом, описанным в [85, 169]. Для отмывки люминофора готовили раствор, состоящий из $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и бидистиллированной воды. После окончания отмывки суспензию отстаивали, промывочный раствор декантировали, люминофор заливали бидистиллированной водой и тщательно перемешивали. Полученную суспензию выливали на воронку Бюхнера, заправленную фильтрами, отсасывали раствор и промывали люминофор до исчезновения щелочной реакции, что контролировалось с помощью универсальной индикаторной бумаги.

Сушка люминофора

Отмытый люминофор загружался в чашку Петри и высушивался в течение двух часов при температуре 120 °С. Высушенный люминофор просеивался через сито с размером ячеек 0,04 мм. Готовый люминофор для хранения помещался в полиэтиленовые емкости, подлежащие дальнейшему хранению в эксикаторе.

2.4 Методика электронно-лучевого модифицирования

Электронно-лучевое модифицирование сульфида цинка осуществлялось при помощи промышленного среднеэнергетического ускорителя электронов резонансно-трансформаторного типа РТЭ-1В, состоящего из высоковольтного резонансного трансформатора с обмоткой, ускоряющей трубки, системы магнитных катушек, формирующих поле модифицирования, вакуумной системы, состоящей из магнитоэридного и форвакуумного насосов, системы выхода луча и системы охлаждения.

Образец сульфида цинка в виде порошка, загружался в плотно закрываемый полиэтиленовый пакет (толщина слоя ZnS в пакете 0,02 – 0,04 г/см²), который помещался на движущийся столик размерами 800 x 500 мм, расположенный под выходным окном расширяющейся трубки. Столик совершал возвратно-поступательные движения под расширяющейся трубкой ускорителя со скоростью 0,1 – 10 м/мин, в направлении, перпендикулярном сканированию электронного луча отклоняющегося магнитными катушками, что обеспечивало равномерность модифицирования по площади образца.

Энергия электронов в процессе модифицирования всех образцов составляла 900 кэВ при токе луча 1 мА. Выбор величины энергии электронов был сделан исходя из условия необходимости равномерного модифицирования образцов по толщине. При энергии 900 кэВ глубина проникновения электронов составляет 0,5 г/см², что в несколько раз превышает толщину слоя сульфида цинка. Таким образом, обеспечивается равномерность модифицирования по толщине образца. Величина дозы модифицирования 600 кГр.

2.5 Методика изготовления и нанесения люминофорных экранов

Для изготовления люминофорных экранов для твердотельных РИС, были испытаны две методики нанесения: методика распыления сухого порошка люминофора на подложку, покрытую клеящим слоем и методика осаждения люминофора из водной суспензии.

Методика распыления сухого порошка люминофора на подложку

Распыление сухого порошка люминофора на стеклянную подложку, покрытую клеящим слоем – 5-8% раствор фосфорной кислоты в ацетоне – широко известный способ [69], в частности, промышленно применяемый в технологии изготовления газовых РИС.

Стеклянные подложки подготавливались путем последовательной их промывки щелочным раствором и раствором бихромата калия, и дистиллированной водой, после чего высушивались в сушильном шкафу. Затем подложки помещали на вращающийся столик и при помощи распылителя наносили на них связующий раствор (биндер) 5-8% фосфорной кислоты в ацетоне. Вращение столика с подложками способствовало более равномерному распределению клеящего слоя по поверхности подложек. Сразу же после нанесения клеящего слоя на подложки наносился слой люминофора путем просеивания

через мелкое сито. После того как вся поверхность подложек оказывалась покрыта люминофором, подложки помещались в печь, где высушивались при температуре 80 °С в течение двух часов для удаления излишков биндера. Затем с подложек ссыпались излишки не приклеившегося люминофора.

Поверхностная плотность экрана рассчитывалась весовым методом, при измерении толщины получившегося люминофорного слоя с помощью электронного микроскопа.

Методика осаждения из водной суспензии

Если при описанной выше методике, зерна люминофора контактируют с клеящим слоем только с одной стороны, что исключает снижение их рабочих характеристик из-за обволакивания зерен люминофора биндером, то при осаждении люминофора на подложку из водной суспензии зерна люминофора покрыты клеящим слоем полностью.

За основу был принят состав, описанный в [166], включающий воду, силикат калия, полимерное ПАВ и электролит. Описанная методика была нами модифицирована, и применена без использования диспергатора (полифосфата натрия), поскольку было показано, что его присутствие в растворе гасит действие коагулятора ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$). Для улучшения смачиваемости люминофора в отсутствие диспергатора использовалось жидкое стекло. Приготавливались два разбавленных водных раствора – жидкого стекла и коагулятора. В стеклянный стакан заливалось 25 мл бидистиллированной воды. Затем туда добавлялось 5 мл 20% раствора калиевого жидкого стекла. Раствор тщательно перемешивался. В другой стакан также заливалось 25 мл бидистиллированной воды. Затем туда добавлялось 2 мл приготовленного раствора коагулятора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Второй полученный раствор также тщательно перемешивался. Затем в раствор жидкого стекла вводился люминофор, Масса навески зависела от того, какой толщины (поверхностной плотности) экран необходимо получить. В данной работе навески люминофора составляли 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 и 0,2 грамма. После этого стеклянный стакан с полученной суспензией обрабатывался в ультразвуковой ванне в течение 10 минут, для лучшего распределения люминофора по объему суспензии. После этого в полученную суспензию добавлялся разбавленный раствор коагулятора, перемешивался и без промедления заливался в стакан с подложкой. Непосредственно перед нанесением люминофора стеклянная подложка извлекалась из чашки Петри с бидистиллированной водой и помещалась в высокий

мерный стеклянный стакан на алюминиевом Г-образном держателе. Введенный раствор постепенно мутнеет, в течение примерно 30 минут, что является достаточным временем для осаждения люминофора на стеклянную подложку. Затем, с помощью «кочерги», подложка с осевшим люминофором аккуратно извлекалась из стакана. Оставшийся на поверхности подложки раствор аккуратно удалялся фильтровальной бумагой. За 30 минут осаждения люминофор успевает достаточно прочно закрепиться на подложке. Далее подложка с люминофором помещалась на нагретую поверхность сушильного шкафа и сушилась 30 минут на воздухе, а затем 30 минут в сушильном шкафу при температуре 100 – 120 °С.

2.6 Методики исследования структуры и светотехнических характеристик люминофоров

Состояние поверхности люминофорного покрытия оценивались при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH. Разрешение детектора прибора составляет 3 нм при 30 кВ. Элементный состав люминофоров определен при помощи приставки для элементного анализа Oxford Instruments INCA x-act 51-1385-046.; относительная погрешность при измерении массовой доли элементов – 5%. Для измерения размера частиц использовалась программа ImageJ. В программу необходимо загрузить снимок с электронного микроскопа, выправить шкалу и выставить значения через функцию "Set scale", а затем с помощью линейки измерить размеры частиц. Погрешность при визуальном измерении принимается 5%.

Фазовый состав люминофоров определялся при помощи лазерного дифрактометра Rigaku SmartLab 3. Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений $\pm 0,05$. Интерпретацию спектров проводили с использованием базового программного обеспечения, реализующего автоматическое измерение спектров, формирующего работу с библиотекой спектров пользователя.

Количественное определение фазового состава методом Ритвельда было осуществлено с помощью программы SmartLAB Studio II. Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей относительной погрешности не более 1 %.. Пакет выполняет идентификацию фазы с последующей подгонкой цельного рисунка порошкового образца (Whole Powder Pattern Fitting). Дифрактограммы образцов загружались в программу в формате .gas или .gasx; производился выбор искомой фазы;

далее осуществлялась автоматическая калибровка и уточнение пиков дифрактограмм и проводилась численная оценка существующих в образце фаз.

На спектрофлуориметре AvaSpec-3648 для синтезированных люминофоров образцов были получены спектры радиолюминесценции – относительный выход квантов с поверхности источника в диапазоне длин волн 350-650 нм с шагом в 5 нм. Точность прибора 0,5 %. Анализ спектров радиолюминесценции проведен путем программного гауссова разложения спектров на полосы. Для разложения принимался спектр, усредненный по результатам не менее чем пяти измерений. Средний разброс значений составил 5 %.

Значения яркости при возбуждении ионизирующим излучением для источника площадью 1 см² были измерены на радиометре IL 1700. Точность прибора составляет 0,1 – 0,2 %. Значения яркости принимались усредненными по результатам не менее чем пяти измерений. Средний разброс значений составил 2 – 5 %. Расчет среднеквадратичного отклонения приведен в Приложении В.

2.7 Методика синтеза цеолитов

При синтезе цеолитов их структура определяется такими параметрами как температура, время синтеза, исходный состав реагентов, их соотношение, и качество.

Синтез проводился в гидротермальных условиях из гелей определенного состава по отработанным методикам, использованным в работах [170, 171]. Синтез проводился 2 этапа: приготовление исходного алюмосиликатного геля, и затем сушка и прокалка кристаллического порошка для удаления органических соединений из каркаса цеолита.

Синтез цеолита Beta. На первом этапе 25,6 г тетраэтиламмония смешивали с 0,14 г хлорида натрия, 0,36 г хлорида калия, 0,57 г воды и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения компонентов в пластиковом стакане в течение 10 минут. К полученному раствору добавляли 18,47 г силикатного золя и перемешивали не меньше 10 минут до полной гомогенизации. В отдельном стеклянном стакане готовили раствор из алюмината натрия и гидроксида натрия, для этого перемешивали 4,92 мл воды с 0,17 г гидроксида натрия и с 0,45 г алюмината натрия до полного растворения компонентов. Добавляли полученный раствор алюмината натрия и гидроксида натрия к гелю и перемешивали 10 минут до гомогенизации геля. Полученную смесь оставляли на старение в течение 2 часов. По окончании старения смесь перемещали в тefлоновый вкладыш, а затем в стальной автоклав. На втором этапе

стальной автоклав с тефлоновым вкладышем помещали в печь на 48 часов при температуре 140 °С.

Синтез цеолита Beta-PDD. В целях увеличения свободного пространства и увеличения диаметров входных окон, а также диаметров канал в каркасе структуры цеолита Beta, был проведен синтез образцов с использованием более крупного органического структурообразующего агента - полидиаллилдиметиламмония.

На первом этапе производилось приготовление исходного алюмосиликатного геля. В пластиковом стакане добавляли к 7,59 г воды 0,13 г оксида натрия и 0,914 г алюмината натрия, перемешивали 30 минут на магнитной мешалке, а затем нагревали до температуры 80 °С в течение 20 минут. Добавляли в нагретый раствор 9,035 г тетраэтиламмония и 9,035 г хлорида полидиаллилдиметиламмония, отключали нагрев и перемешивали 10 минут до гомогенизации. Добавляли 25 г силикатного золя и перемешивали пластиковой палочкой 10 минут до образования однородного состояния. Перемещали полученную смесь в тефлоновый вкладыш, а затем в стальной автоклав. На втором этапе стальной автоклав с тефлоновым вкладышем помещали в печь на 7 суток (168 часов) при температуре 150 °С.

Синтез цеолита Rho. На первом этапе в пластиковом стакане к 7,25 г воды добавляли 1,13 г краун-эфира, 1,8 г гидроксида цезия, 1,18 г гидроксида натрия и перемешивали в течение 2 часов на магнитной мешалке до полного растворения компонентов. К полученному раствору добавляли 1,82 г алюмината натрия, и перемешивали до гомогенизации 1 час. Далее добавляли 15 г силикатного золя и перемешивали пластиковой палочкой до образования геля. Оставляли полученную смесь стареть на 24 часа. После окончания процесса старения смесь перемещали в тефлоновый вкладыш, а затем в стальной автоклав. На втором этапе стальной автоклав с тефлоновым вкладышем помещали в печь на 8 суток (192 часа) при температуре 120 °С.

Синтез цеолита Rau. На первом этапе в пластиковой баночке к 0,56 г воды добавляли 2,14 г гидроксида натрия, 2,5 г гидроксида калия, 2,55 г гидроксида алюминия, плотно закрывали пластиковой крышкой и перемешивали в течение 2 часов при температуре нагрева 90 °С на магнитной мешалке с электронагревателем. В отдельной баночке к 10 г воды добавляли 10 г сульфата алюминия и перемешивали при температуре нагрева 60 °С до полной гомогенизации. Также в отдельном пластиковом стакане смешивали до гомогенного геля 24,85 г силикатного золя с 21,65 г

тетраэтиламмония. К раствору гидроксидов калия, натрия, алюминия постепенно, добавляли гомогенный гель силикатного золя и тетраэтиламмония, затем 2,65 г раствор сульфата алюминия и 9,5 г воды, и перемешивали, около 10 минут. Оставляли полученную смесь стареть на 48 часов. После окончания процесса старения перемещали смесь в тефлонный вкладыш, а затем в стальной автоклав. На втором этапе стальной автоклав с тефлоновым вкладышем помещали в печь на 16 суток (384 часа) при температуре 120 °С.

Во всех случаях после прокаливания полученные кристаллические продукты синтеза отделяли от маточного раствора центрифугированием в течение 10 минут с последующей сушкой при температуре 100 °С. И затем прокаливали кристаллический порошок при температуре 400 °С со скоростью нагрева 2 °С в минуту в течение 5 часов.

2.8 Методика исследования кислотно-основных свойств люминофоров

Для описания кислотно-основных свойств вещества необходимо определить концентрации и силу активных центров на его поверхности, т.е. получить их распределения с дифференциацией на кислоты и основания, и установить функции кислотности (H_0). Эти исследования были проведены по методике, разработанной А. П. Нечипоренко [71]. В основу методики положен принцип адсорбции одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водного раствора. Адсорбируясь, индикатор может изменять свою окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности. В качестве кислотно-основных индикаторов используют слабые органические кислоты и основания, окраска молекулярных и ионных форм которых различается. Перечень примененных в данной работе индикаторов приведен в таблице 7.

Сила кислотно-основных центров на поверхности определяется pK_a индикатора, адсорбирующегося в сопряженной форме, о чем говорит изменение окраски индикаторов, а величина адсорбции индикатора определяется количеством центров данной силы. Данная методика позволяет оценить суммарную кислотность по Льюису и Бренстеду и выразить ее через бренстедовскую кислотность. Анализ проводили фотометрическим методом с использованием спектрофотометра UNICO 2800 в спектральной области 190–1100 нм. Применение набора красителей (табл. 7) позволило обнаружить центры адсорбции в диапазоне кислотно-основной силы от pK_a -4,4 до 14,2.

Таблица 7 – Кислотно-основные индикаторы

| Название | Индекс | pK_a | λ_{max} , (нм) |
|----------------------------|--------|--------|------------------------|
| Индиго-кармин | ИК | 12,8 | 610 |
| Нильский голубой А | НГ | 10,5 | 640 |
| Тимоловый синий | ТС | 8,8 | 430 |
| Бромтимоловый синий | БТС | 7,3 | 430 |
| Бромкрезоловый пурпур | БКП | 6,4 | 540 |
| Метиловый красный | МК | 5 | 430 |
| Бромфеноловый синий | БФС | 4,1 | 590 |
| Метиловый оранжевый | МО | 3,5 | 460 |
| Метанитроанилин | МНА | 2,5 | 340 |
| Фуксин (основание) | ФН | 2,1 | 540 |
| Бриллиантовый зеленый | ВЗ | 1,3 | 610 |
| Кристаллический фиолетовый | КФ | 0,8 | 580 |
| О – нитроанилин | ОНА | -0,3 | 410 |
| 4 – хлор – 2 нитроанилин | ПХНА | -0,9 | 330 |
| Динитроанилин | ДНА | -4,4 | 340 |

Для анализа поверхностной кислотности навески образцов a_1 (0,02 или 0,04 г) помещали в мерные пробирки емкостью 5 или 10 мл, приливали нужный объем индикатора с определенным значением pK_a , доводили до метки бидистиллированной водой и выдерживали в 2 часов (до установления адсорбционного равновесия). Затем измеряли при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого индикатора, значение оптической плотности, соответствующей остаточной концентрации реагента (D_1).

Одновременно проводили холостой опыт, учитывающий влияние взаимодействия образца с растворителем на изменение оптической плотности в процессе адсорбции красителя. Для этого навески образца ($m_1 \approx m_2$) заливали 3 мл воды, через два часа декантировали раствор в другую пробирку, добавляли необходимый объем индикатора, разбавляли водой до 5 мл, перемешивали и измеряли D_2 – значение оптической плотности, соответствующее изменению окраски индикатора за счет изменения pH среды при контакте образца с растворителем.

Изменение оптической плотности в результате адсорбции (ΔD) на поверхности образца находили из разности D_1 и D_2 .

$$\Delta D = |D_0 - D_1| \pm |D_0 - D_2|, \quad (13)$$

где D_0 – оптическая плотность раствора индикатора.

Количество центров данной силы, эквивалентное количеству адсорбированного на поверхности образца индикатора, рассчитывали по формуле:

$$q_{pKa} = C_{ind} \times V_{ind} / D_0 \times (|D_0 - D_1| / m_1 \pm |D_0 - D_2| / m_2) \quad (14)$$

где C_{ind} – концентрация стандартного раствора индикатора, мг-моль/мл;

V_{ind} – объем стандартного раствора индикатора, мл;

Знак « \rightarrow » в формуле (14) соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 . Знак « $+$ » – разнонаправленному.

Кривые распределения строили в координатах:

$$q_{pKa} = f(pKa) \quad (15)$$

где $pKa = -\lg Ka$ – показатель кислотности (характеризует кислотную силу индикаторов, являющихся слабыми кислотами или основаниями).

Функцию кислотности поверхности твердого вещества H_0 определяли из спектров распределения центров адсорбции по следующей формуле:

$$H_0 = \frac{\sum pKa \times q_{pKa}}{\sum q_{pKa}}, \quad (16)$$

Чувствительность методики составляет $\pm 2\%$. Погрешность измерения массы навески на лабораторных весах – 0,1 мг, погрешность измерения коэффициента пропускания – 0,05%.

2.9 Методика исследования мезоструктуры методом малоуглового рассеяния нейтронов

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) – дифракционный метод, который используется для изучения надатомной структуры вещества. В МУРН используется излучение с длинной волны в несколько ангстрем, т.е. порядка межатомных расстояний в конденсированной фазе вещества. Поэтому, для исследования надатомной структуры (мезоструктуры) – неоднородностей гораздо большего масштаба, чем атом, достаточно исследовать картину рассеяния в области малых углов [172].

В общем случае интенсивность малоуглового рассеяния ансамблем N

взаимодействующих частиц (неоднородностей), помещенных в однородную среду – твердую матрицу или растворитель, характеризуемую пространственным распределением рассеивающей плотности ρ_s , можно записать как:

$$I(q) = \phi \cdot P(q)S(q), \quad (17)$$

где $\phi = N/V$ – число частиц (неоднородностей) в образце, $P(q)$ – форм-фактор рассеивающих частиц (неоднородностей), который зависит от их структуры и формы, а также от контраста $\Delta\rho = \rho(r) - \rho_s$ – разницы между средней рассеивающей плотностью частиц (неоднородностей) и рассеивающей плотностью окружающей среды (растворителя); $S(q)$ – эффективный структурный фактор, зависящий от пространственного распределения частиц (неоднородностей) в системе, а также от их взаимодействия (корреляций) между собой. Контраст $\Delta\rho$ является важной величиной, характеризующей эффективность применения метода малоуглового рассеяния для получения структурной информации об исследуемой системе.

При условии $qR_c < 1$, известном как режим Гинье, $S(q) = 1$ и рассеяние определяется характерным размером R_c и формой (форм-фактором $P(q)$) независимо рассеивающих неоднородностей, вне зависимости от их локального строения (например, поверхности):

$$I(q) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (18)$$

Из анализа рассеяния в режиме Гинье по наклону кривых $\ln(I(q))$ от q^2 можно получить оценку радиуса гирации R_g неоднородностей и, соответственно, их характерного размера R_c , которые, например, в случае сфер связаны соотношением $R_c = \sqrt{5/3}R_g$ [173].

При условии $qR_c > 1$ (режим Порода), наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида:

$$I(q) \sim q^{-n} \quad (n \leq 6) \quad (19)$$

По величине n , вернее, по отклонению от асимптотики Порода ($n = 4$), судят о фрактальности системы и о корреляторе рассеивающих неоднородностей [173]. Таким образом, получив значения показателя степени n из наклона прямолинейных участков кривой малоуглового рассеяния, построенной в двойном логарифмическом масштабе ($\log(I(q))$ от $\log(q)$), можно определить как типа фрактала (массовый или

поверхностный), так и величину фрактальной размерности ($D_m = n$ или $D_s = 6 - n$), соответственно [174].

Для массовых фракталов, у которых распределение массы M в пространстве зависит от размера r как:

$$M(r) = M_0 \cdot r^{D_m}, \quad r_0 < r < R \quad (20)$$

Где показатель степени n совпадает с фрактальной размерностью D_m , причем $1 \leq D_m \leq 3$.

Для рассеяния от трехмерного объекта с фрактальной поверхностью раздела фаз, площадь которой, измеренная масштабом r , равна:

$$S(r) = r^2 \left(\frac{R}{r}\right)^{D_s} \quad (21)$$

Показатель степени лежит между $3 < n = 6 - D_s \leq 4$, где D_s — фрактальная размерность поверхности, $2 \leq D_s < 3$. Кроме того, для фрактальных пористых материалов $\Delta = 7 - \gamma$, где γ — показатель, характеризующий распределение пор по размерам $P(r) \sim r^{-\gamma}$. Для гладких поверхностей $D_s = 2$ и $n = 4$ (закон Порода).

В тоже время, значения показателя степени могут и превышать 4. Данный закон рассеяния характерен для пористых систем с так называемой диффузной поверхностью, для которых показатель степени $n = 4 + 2\beta > 4$, где $0 \leq \beta \leq 1$ — показатель степени, характеризующий закон изменения ядерной плотности ρ в поверхностном слое частиц [175].

Исследования порошков люминофоров $ZnS:Cu, Br$ методом МУРН были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов “Yellow submarine” (реактор ВВР, ВНС, Будапешт, Венгрия), работающей в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводились на длине волны нейтронов $\lambda = 0.61$ нм, $\Delta\lambda/\lambda = 18\%$. Использование двух дистанций образец-детектор $SD = 1.2$ и 5.6 м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $1 \cdot 10^{-1} < q < 3.2$ нм⁻¹. Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным BF_3 детектором (64×64 ячейки 1 см × 1 см).

Образцы порошков засыпались в кварцевую кювету толщиной 1 мм. Стальная заготовка крепилась непосредственно на кадмиевую диафрагму диаметром 12 мм. Исходные спектры для каждого интервала по q корректировались с применением

стандартной процедуры с учетом рассеяния арматурой установки, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены с учетом эффективности детектора [176]. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовали программу VerSANS [177].

Анализируемая в эксперименте интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов $I_s(q)$ определялась как:

$$I_s(q) = M \cdot \left(\frac{I_0(\lambda)}{M} \right) \cdot T_S \cdot \Delta\Omega \cdot \varepsilon(\lambda) \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} \cdot L_S \quad (22)$$

где M – счет монитора, $I_0(\lambda)$ – интенсивность нейтронного пучка на образце, $\Delta\Omega$ – телесный угол, под которым виден детектор из позиции образца, $\varepsilon(\lambda)$ – эффективность детектора, $d\Sigma(q)/d\Omega$ – дифференциальное макроскопическое сечение рассеяния 1 см^3 , T_S – ослабление пучка прошедших через образец нейтронов, т.е коэффициент трансмиссии:

$$T_S = I/I_0 = e^{(-\Sigma \cdot L)} \quad (23)$$

где $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$ — интегральное сечение рассеяния, включающее в себя ядерное рассеяние σ_s и поглощение σ_a .

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры [178].

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ И РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Для определения оптимальных условий синтеза эффективных радиолуминофоров для ТРИС и обоснования методики синтеза было изучено влияние различных воздействий (как тепловых, так и нетепловых) на кристаллическую решетку матрицы люминофора и на его рабочие характеристики при возбуждении на твердотельном тритиевом источнике.

По методике, описанной в разделе 2.3, нами были синтезированы серии люминофоров состава ZnS:Cu,Br с концентрациями активатора 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,4 и 0,6 % масс. соответственно. Часть серий после синтеза проходила стадию отмывки, часть не отмывалась. Для одной серии был проведен низкотемпературный отжиг на воздухе, другая серия была отожжена в атмосфере азота; еще одна серия не подвергалась низкотемпературному отжигу. Также некоторые серии люминофоров были подвергнуты электронно-лучевому модифицированию перед синтезом и после него.

Как видно из сказанного выше, для исследований представлены четыре основных варьируемых параметра: концентрация активатора в шихте; факт электронно-лучевого модифицирования шихты и готового люминофора; наличие или отсутствие низкотемпературного отжига люминофоров в различной атмосфере, а также проведение отмывки люминофоров после синтеза.

При синтезе люминофоров были поставлены следующие задачи:

- выяснить целесообразность каждой из стадий синтеза по влиянию на рабочие характеристики готового люминофора;
- проследить изменение фазового состава и структуры поверхности при различных условиях и концентрациях активатора;
- изучить влияние электронного модифицирования шихты и готовых люминофоров на их структурные и спектрально-яркостные характеристики при возбуждении ионизирующим излучением трития.

3.1 Влияние отмывки

Отмывка люминофоров после синтеза от поверхностных образований и загрязнений считается необходимым процессом при синтезе люминофоров [81, 85, 169]. На этой стадии удаляются поверхностные примеси, способствующие тушению люминесценции, а также, при высоких концентрациях активатора, излишки меди, выходящие на поверхность зерен при синтезе в виде излишков сульфида меди Cu_xS .

Ниже, на рисунке 14, представлены результаты исследования фазового состава для серий образцов, не прошедших и прошедших стадию отмывки.

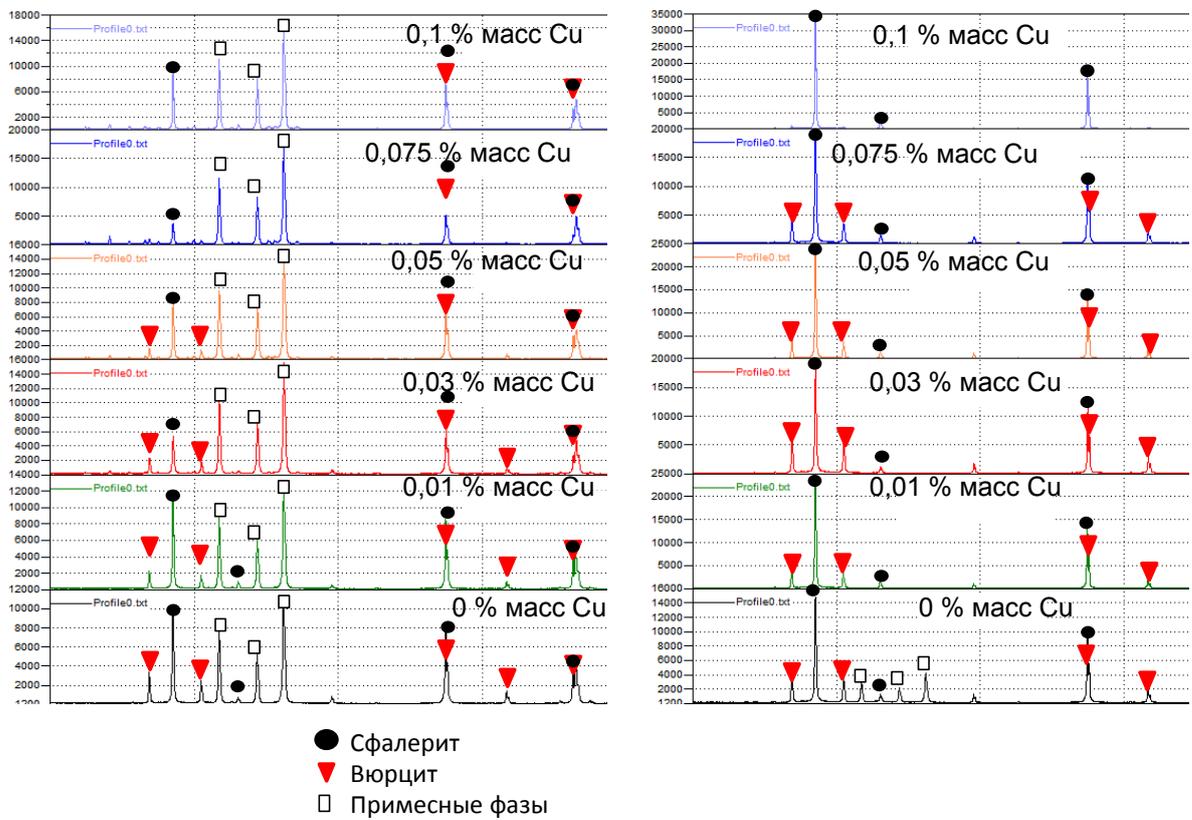


Рисунок 14 – Фазовый состав люминофоров: а – неотмытые; б – отмытые

Видно, что образование примесных фаз в неотмытых образцах превышает количество основного сульфида цинка, а при отмывке происходит практически полное удаление примесных фаз.

По данным рисунка 15 видно, что с ростом содержания меди выше 0,05 % масс. наблюдается резкое падение яркости вследствие выделения непрозрачной фазы сульфида меди из твердого раствора Cu в ZnS .

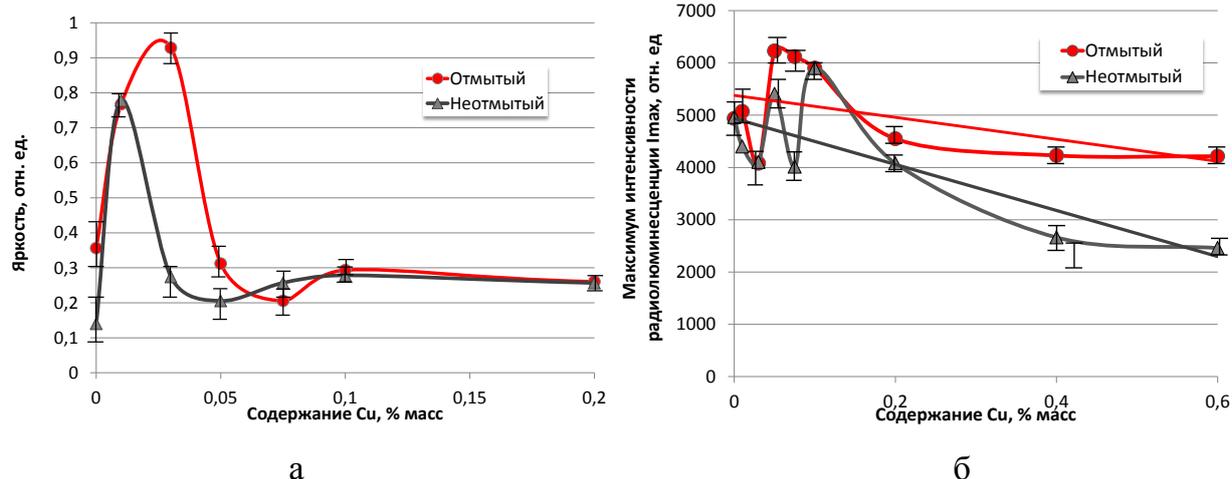


Рисунок 15 – Влияние отмывки на рабочие характеристики люминофоров: а – яркость; б – максимум интенсивности радиолуминесценции

В результате отмывки наблюдается увеличение яркости радиолуминесценции в среднем на 20%. В работах по изучению электролюминесценции цинксульфидных люминофоров [113, 120, 121] отмывка приводила к более значительному повышению яркостных характеристик, вследствие того, что образующийся сульфид меди участвует в процессе электролюминесценции. Также в [112] отмывка приводила к 80% росту интенсивности фотолуминесценции. Малый рост интенсивности в нашем случае может говорить о возможно более высокой чистоте реагентов.

3.2 Влияние отжига

Низкотемпературный отжиг на воздухе или в иной атмосфере (вакуум, благородные газы) после синтеза может служить повышению стабильности характеристик люминофоров [88, 89]. Температура отжига составляет 550 – 650 °С, длительность – 25 – 30 минут [66, 169]. Известно, что отжиг на воздухе приводит к снижению начальной яркости свечения и к значительной потере люминофора за счет окисления. Уменьшить снижение начальной яркости свечения можно, изменив атмосферу отжига, или иным образом модифицировав его состав.

Было изучено влияние низкотемпературного отжига и атмосферы отжига на свойства синтезированных цинксульфидных люминофоров. Проведено сравнение трех серий люминофоров: подвергнутых отжигу в воздушной атмосфере и в атмосфере азота и серии не подвергнутой отжигу.

При проведении отмывки для серии, отожженной на воздухе, было потеряно 80% от первоначальной массы люминофора. Это говорит о том, что окисел, образовавшийся при низкотемпературном отжиге, был выведен с отмывкой. При отмывке серий, подвергнутых отжигу в азотной атмосфере, потери составили от 30 до 50 %. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 16) подтверждают это.

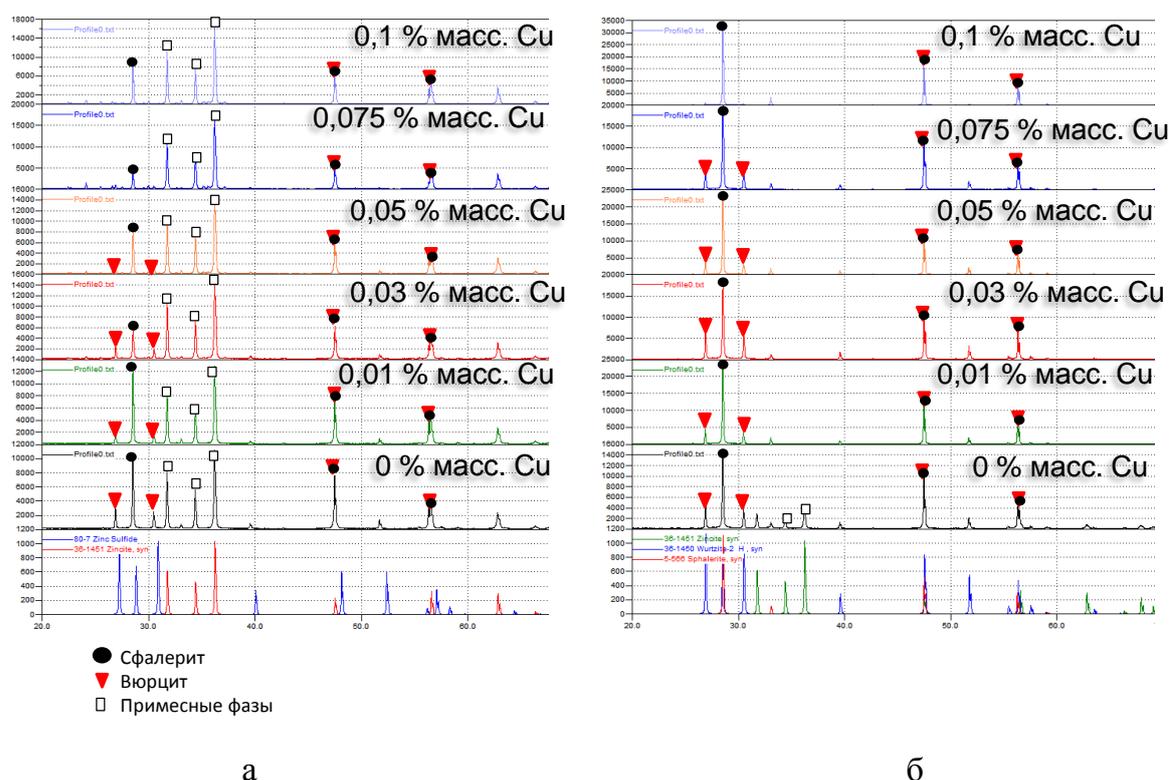


Рисунок 16 – Фазовый состав люминофоров: а – отожженные на воздухе; б – неотожженные

Образование нелюминесцентного оксида цинка приводит к снижению яркости радиолюминесценции для серий, подвергшихся низкотемпературному отжигу в среднем на 10-20 % (рис.17). Это согласуется с литературными данными [4] для катодолуминофоров состава ZnS:Ag и ZnS-CdS, для которых при отжиге также наблюдалось снижение яркости на 10-20 %, а также уменьшение термостойкости, что связывалось с образованием образованию вакансий цинка в решетке люминофора, вследствие окисления ZnS.

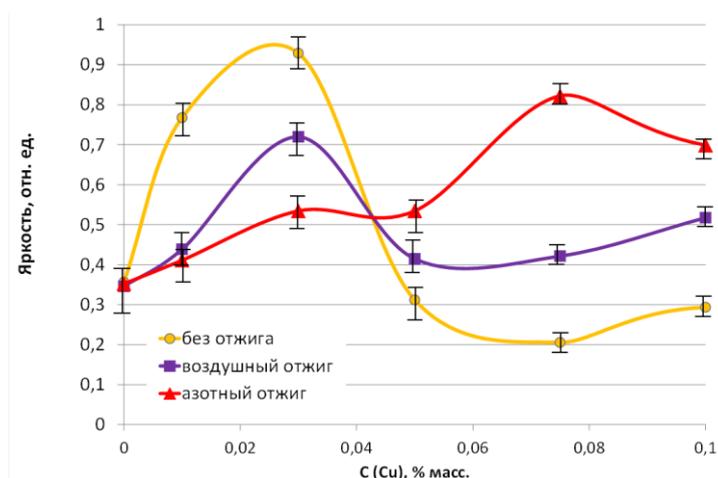


Рисунок 17 – Яркость радиолуминесценции ZnS:Cu,Вг люминофоров синтезированных в различных условиях

В целом можно констатировать, что в отличие от фото- и электролюминесценции, где отжиг является обязательной стадией, при радиолуминесценции он не оказывает положительного влияния на яркостные характеристики люминофоров.

Отмечено, что ZnO образуется в значительном количестве независимо от атмосферы отжига, а в серии, не подвергавшейся отжигу, отсутствует (рис. 18-а). Помимо образования оксида, низкотемпературный отжиг изменяет соотношение основных кристаллических модификаций сульфида цинка – сфалерита и вюрцита. На рисунке 18-б показано процентное соотношение содержания фаз вюрцит/сфалерит в зависимости от концентрации активатора, рассчитанное по методу Ритвельда, для люминофоров, синтезированных без низкотемпературного отжига, и прошедших стадию низкотемпературного отжига в воздушной и азотной атмосферах.

Наибольшее содержание гексагональной модификации ZnS (при практически полном отсутствии оксида цинка при этом) наблюдается в серии, не подвергавшейся низкотемпературному отжигу. Очевидно, эти изменения происходят вследствие перераспределения фаз при образовании ZnO во время отжига. Для серий отожженных на воздухе и в азоте увеличение содержания оксида цинка при росте содержания вюрцитной фазы позволяет предположить, что вюрцит легче подвергается окислению при отжиге.

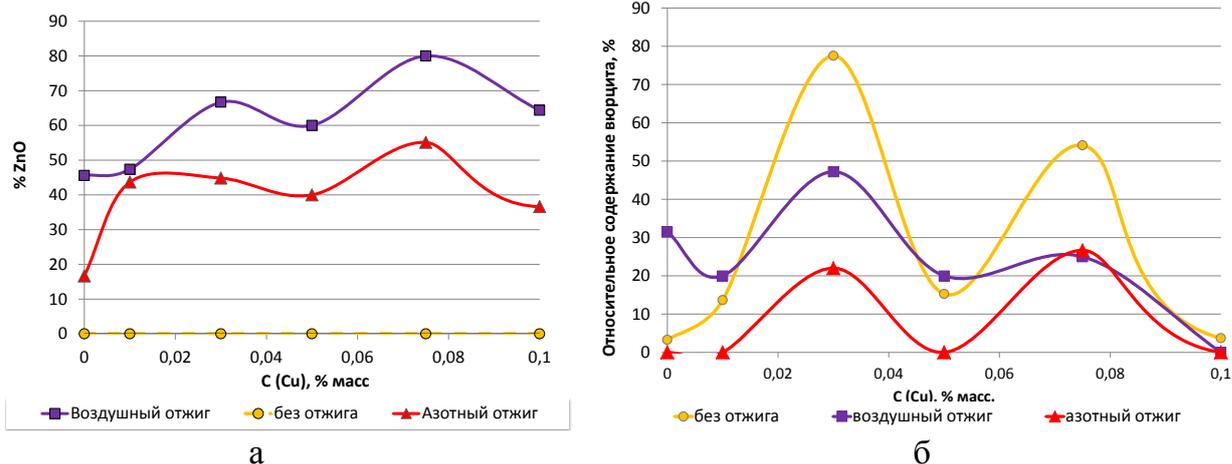


Рисунок 18 – Влияние отжига и содержания активатора на фазовый состав РЛФ: а – содержание оксида цинка; б – относительное содержание вюрцита

Для всех трех серий были сняты спектры радиолюминесценции (рис. 19), демонстрирующие изменение спектральных характеристик при варьировании условий синтеза. Приведены спектры, усредненные по результатам не менее чем пяти измерений. Средний разброс значений составил 4 – 5 %.

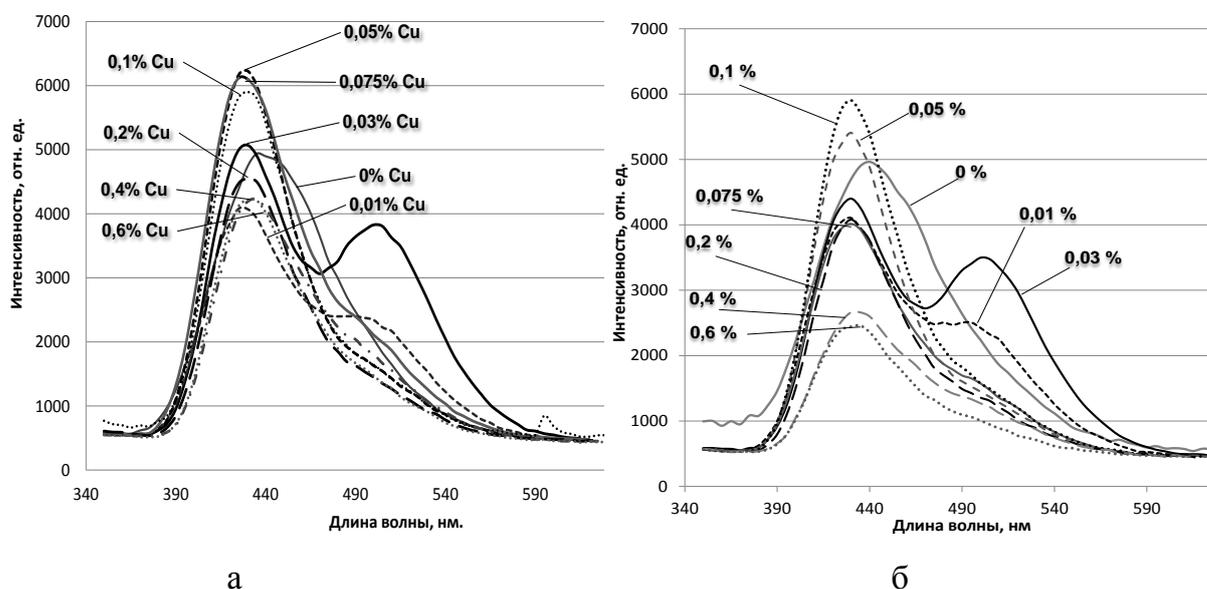


Рисунок 19 – Спектры радиолюминесценции цинксульфидных люминофоров до (а) и после (б) низкотемпературного отжига

Из рис. 19 видно, что синтезированные образцы люминесцируют в основном в синей области. Наибольшие спектральные колебания происходят в диапазоне концентраций активатора 0 – 0,1 % масс. Неправильная форма спектров радиолюминесценции позволяет предположить их комплексную природу – то, что

общий спектр складывается из интенсивностей люминесценции нескольких спектральных полос в диапазоне 350-550 нм. И следовательно, яркость того или иного образца будет определяться интенсивностью люминесценции «зеленой» полосы спектра в области 500-520 нм, а точнее – превалярованием интенсивности «зеленой» полосы относительно «синей». Используя метод программного гауссова разложения спектров на полосы, был оценен вклад спектральных полос, отвечающих за «синюю» и «зеленую» спектральные компоненты, на длинах волн 430 и 500 нм. соответственно. На рисунке 20 показан пример компьютерного разложения спектра РЛ на составляющие с использованием программы Microsoft® Excel 2010.

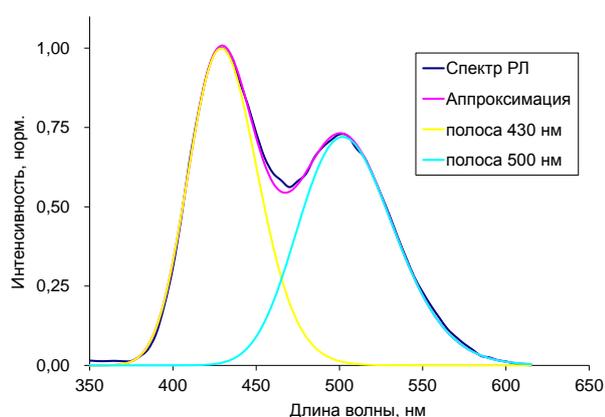


Рисунок 20 – Пример компьютерного разложения спектра на полосы

Относительный процентный вклад спектральной полосы на 500 нм, обнаруживает корреляции с изменениями фазового состава люминофоров, а также с яркостью (рис. 21). В таблице 8 приведены коэффициенты корреляции значений яркости радиолюминесценции с содержанием гексагональной фазы в образцах.

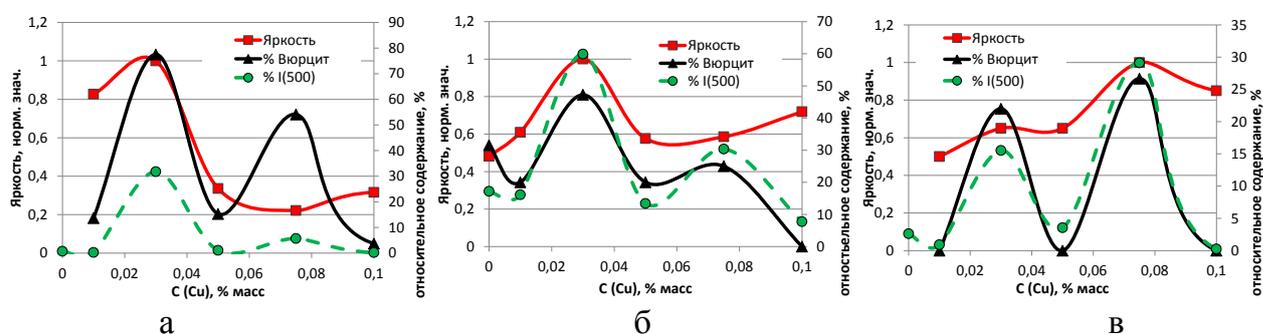


Рисунок 21 – Соотношение структурных и яркостных характеристик люминофоров состава ZnS:Cu,Vg в диапазоне концентраций активатора 0 – 0,1 % масс. для неотожженных (а); отожженных на воздухе (б); и отожженных в азоте (в) серий люминофоров

Таблица 8 – Коэффициенты корреляция яркости радиолюминесценции с содержанием гексагональной фазы ZnS

| Отжиг на воздухе | Отжиг в азоте | Без отжига |
|------------------|---------------|------------|
| 0,76 | 0,82 | 0,72 |

Вне зависимости от условий синтеза, максимум яркости положительно коррелирует с максимумом интенсивности «зеленой» полосы в спектре, и с максимальным содержанием вюрцитной фазы относительно сфалеритной. Для неотожженной серии и серии отожженной на воздухе экстремум наблюдается при содержании активатора в шихте 0,03 % масс., а для серии отожженной в азоте, экстремум смещается в сторону более высоких концентраций активатора – 0,075 % масс. Это может быть связано с тем, что в процессе отжига происходит не только распад твердого раствора $ZnS-Cu_xS$ (который образуется при достаточно высоких концентрациях меди) но, очевидно, имеет место отжиг поверхностных дефектов, либо термически-стимулированный транспорт активирующих примесей внутрь зерна люминофора, что способствует достижению максимума яркости при поверхностной радиолюминесценции на более высоких концентрациях активатора.

Положительные корреляции яркости и интенсивности с относительным содержанием вюрцитной составляющей в структуре РЛФ позволяют сделать вывод, что в радиолуминофорах необходимо стремиться к повышению содержания вюрцитной составляющей (для ZnS она стабильна выше 1050°C). Однако синтез радиолуминофоров при температуре выше фазового перехода привел к существенному снижению яркости и сдвигу спектров в коротковолновую область из-за образования монофазной вюрцитной структуры (рис. 22).

Таким образом, очевидно, для эффективной радиолюминесценции необходима именно двухфазная структура с развитой поверхностью раздела, способствующей диффузии активатора и соактиватора и формированию центров радиолюминесценции. Следовательно, необходимо целенаправленное создание смешанной вюрцитно-сфалеритной кристаллической структуры с повышенным содержанием гексагональной составляющей на поверхности зерен люминофора. Для этого в данной работе предложено использовать модифицирование потоком электронов с достаточно

высокими энергиями, превышающими пороговые значения формирования в ZnS структурных дефектов (190 кэВ для атомов S и 235 кэВ для атомов Zn), способствующих зарождению гексагональной фазы в кубической матрице.

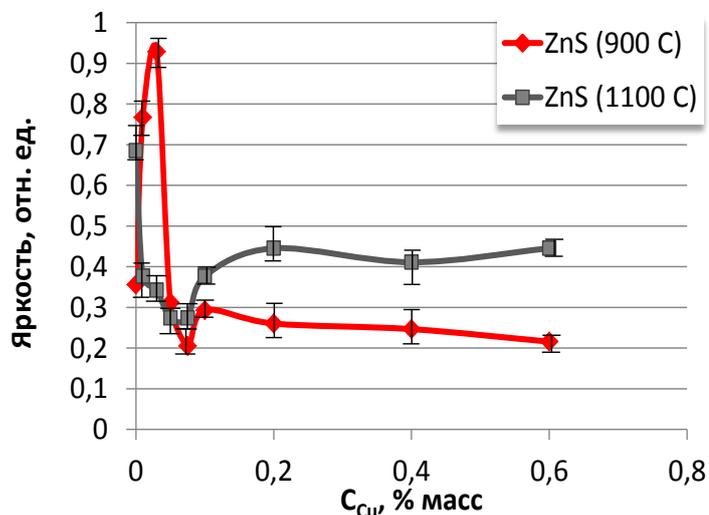


Рисунок 22 – Яркость радиолуминесценции для серий ZnS:Cu,Br люминофоров, синтезированных при различных температурах

Также, при исследовании влияния отжига на характеристики ZnS люминофоров при возбуждении бета-излучением трития было отмечено, что максимумы интенсивностей радиолуминесценции после отжига в азоте для люминофоров, синтезированных из модифицированной и немодифицированной шихты сдвинуты противоположно (рис. 23). Для серий люминофоров после отжига в азоте максимум интенсивности достигался при большей концентрации меди, чем в неотожженной серии. Напротив, для серий люминофоров синтезированных из электронно-модифицированной шихты после отжига в азоте – максимум интенсивности достигался при меньшей концентрации активатора, чем для электронно-модифицированной неотожженной серии.

Данное противоречие может быть объяснено следующим образом. Сдвиг пика интенсивности для серий не подвергавшихся низкотемпературному отжигу (черные линии на рис. 23) при электронном модифицировании к большим концентрациям, обусловлен тем, что модифицирование улучшает растворимость активатора в основе люминофора [105, 120]. Больше меди проходит внутрь кристалла и не участвует в интенсивности люминесценции, поэтому требуется больше меди, чтоб на поверхности

была достаточная концентрация. Сдвиг пика интенсивности при электронном модифицировании к меньшим концентрациям для серий отожженных в азотной атмосфере (серые линии на рис. 23) обусловлен тем, что при отжиге (и отмывке) с поверхности частиц удаляется верхний слой. В глубинных слоях у модифицированных люминофоров меди больше, вследствие её повышенной растворимости. И, следовательно, I_{\max} достигается при меньших концентрациях активатора.

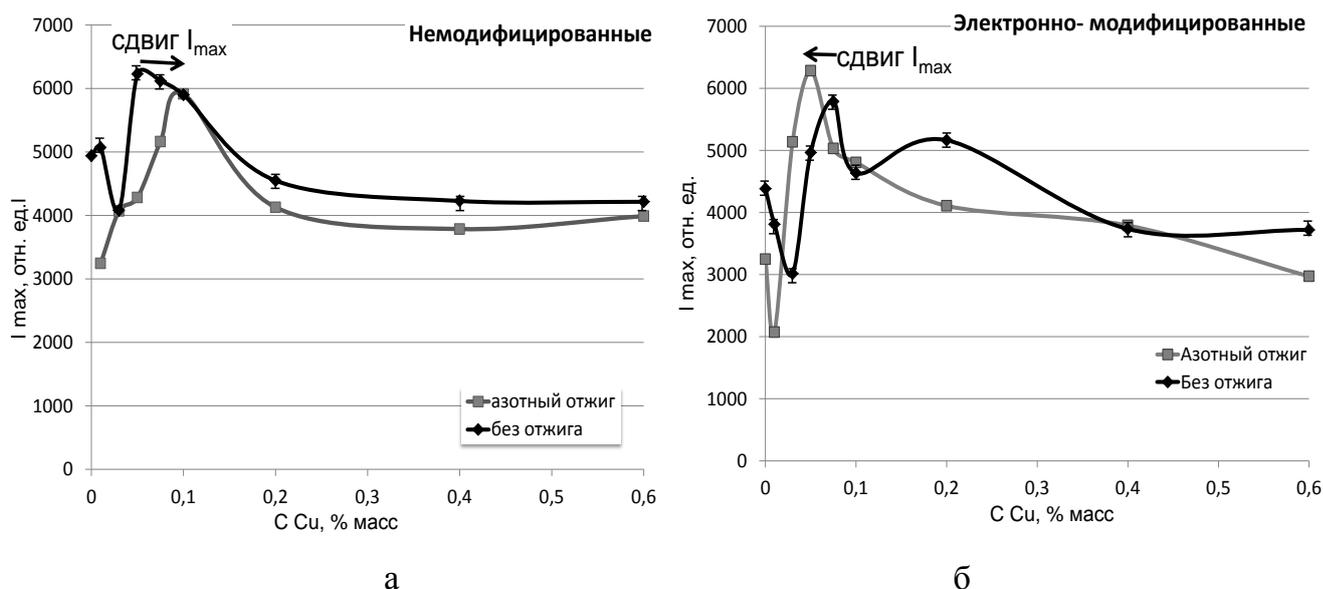


Рисунок 23 – Максимальная интенсивность радиолуминесценции в зависимости содержания активатора, при различных условиях синтеза

3.3 Влияние электронного модифицирования на характеристики ZnS радиолуминофоров

Таким образом, тепловые методы структурного преобразования (отжиг и повышение температуры синтеза) оказались неэффективны для достижения приемлемой эффективности радиолуминесценции. Далее рассмотрено влияние нетепловых воздействий на кристаллическую структуру и люминесценцию ZnS. Одним из видно нетеплового воздействия для управления дефектообразованием в структуре твердых тел является облучение материала энергетическими частицами. Рассмотрено влияние электронно-лучевой обработки (методика приведена в разделе 2.4) шихты перед синтезом, а также готового люминофора на структуру и спектрально-яркостные характеристики в широком диапазоне концентраций активатора. Для реализации

данного подхода синтезировали и сравнили три серии радиолуминофоров. Первая серия не подвергалась электронному модифицированию, вторая серия синтезирована из электронно-модифицированной шихты, третья серия была повторно подвергнута модифицированию после синтеза.

Состояние поверхности частиц, их размер и степень их агрегации были оценены при помощи электронной микроскопии и представлены на рисунке 24.

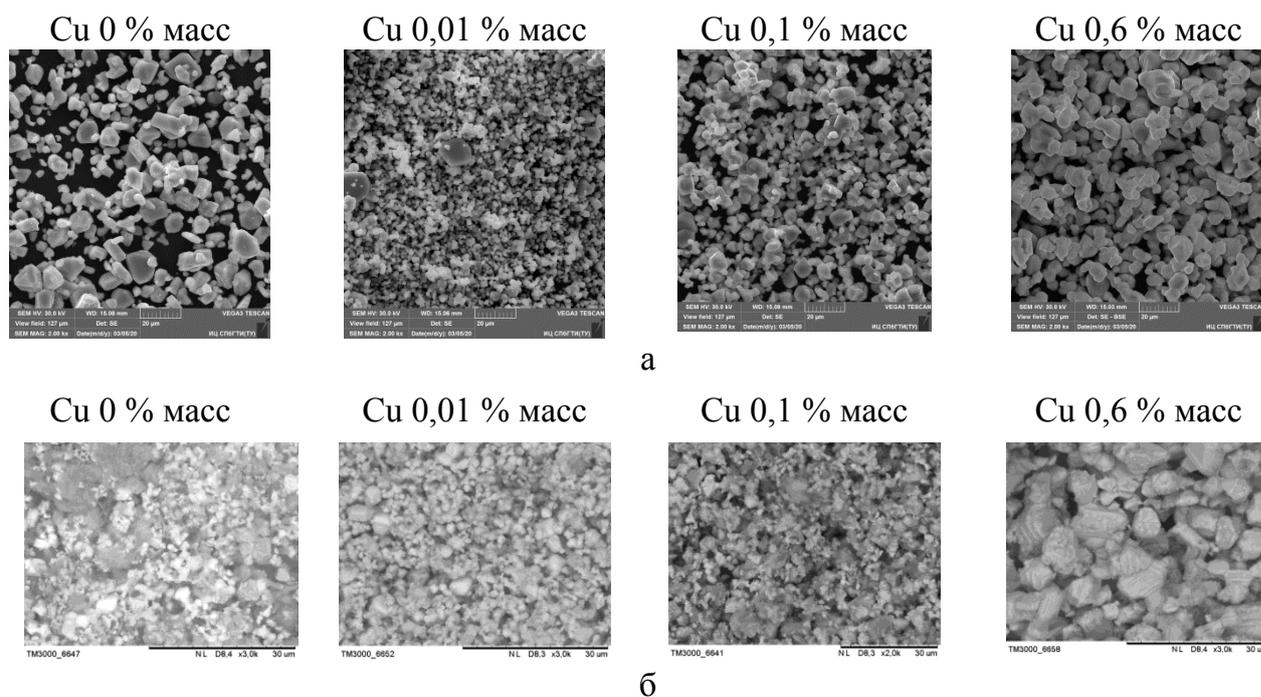


Рисунок 24 – Микрофотографии образцов люминофоров $ZnS:Cu,Br$ с различным содержанием активатора. а – синтезированные из немодифицированной шихты; б – синтезированные из электронно-модифицированной шихты

Синтезированные серии люминофоров из немодифицированной и электронно-модифицированной шихты представляли собой мелкодисперсный кристаллический порошок белого цвета. Данные по размерам частиц для люминофоров представлены в таблице 9.

Люминофору, синтезированные из немодифицированной шихты, имеют гладкую поверхность, и представляют собой хорошо разделенные частицы с хорошей огранкой, что свидетельствует о достаточной степени их кристалличности. Исследование поверхности люминофоров синтезированных из электронно-модифицированной шихты показало, что образцы представляют собой небольшие агломераты, окруженные более мелкими частицами.

Таблица 9 – средние размеры зерен люминофоров синтезированных из немодифицированной и электронно-модифицированной шихты

| Сu, % масс. | Немодифицированная серия d_{av} , мкм | Электронно-модифицированная шихта; d_{av} , мкм |
|----------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 0 | 5 – 10 | 3 > 5 |
| 0,03 | 3 – 5 | 1 – 3 |
| 0,075 | 5 > 10 | 3 – 5 |
| 0,2 | 5 < 10 | 5 – 7 |
| 0,6 | 10 – 15 | 7 – 9 |

Из данных таблицы 9 видно, что введение активатора в основную матрицу сульфида цинка сначала способствует уменьшению размера зерна люминофора, а затем, с ростом концентрации меди выше 0,1 % масс., происходит увеличение размера кристаллов и их агрегация, за счет формирования второй фазы – сульфида меди. В тоже время, модифицирование шихты перед синтезом способствует повышению дисперсности люминофора и уменьшению размеров зерен люминофора во всем диапазоне концентраций активатора.

Поскольку радиолюминесценция является поверхностным процессом, состояние поверхности частиц и распределение элементов по поверхности, играет важную роль. В результате электронно-лучевого модифицирования происходят изменения в кристаллической решетке люминофора, приводящие к перераспределению атомов активатора и соактиватора между объемом и поверхностью зерна, и к появлению различных точечных и ассоциативных дефектов, которые могут являться центрами люминесценции.

Элементный анализ поверхности (рис. 25), осуществленный по методике, описанной в разделе 2.6, позволяет установить, что атомы цинка в каждом образце равномерно распределены по поверхности зёрен. Распределение серы является более беспорядочным, особенно в случае образца с наибольшим содержанием меди (0,6%), где можно отметить концентрирование серы в виде отдельных агломератов, что несомненно связано с образованием Cu_xS на поверхности кристаллофосфора ZnS.

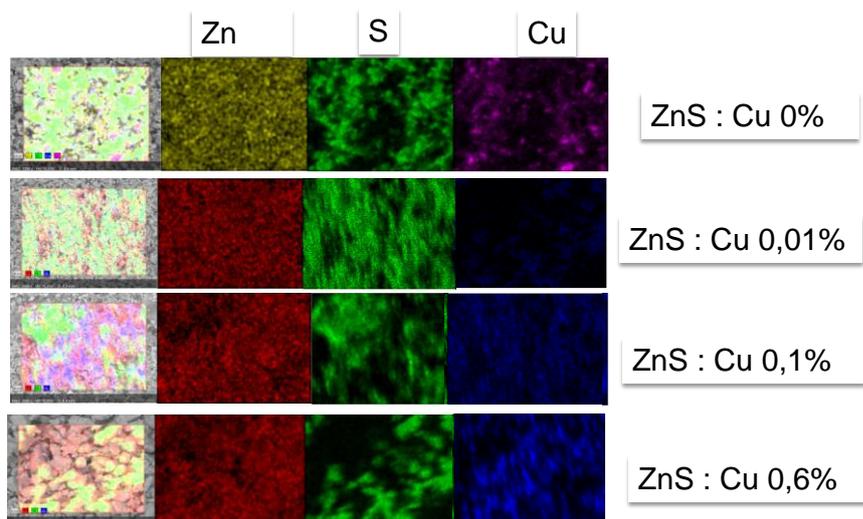


Рисунок 25 – Элементное картирование поверхности люминофоров

При синтезе активированного медью ZnS, активатор внедряется в решетку матрицы, растворяясь в ней. При остывании растворимость меди падает, и её избыток выделяется в виде наноразмерных преципитатов сульфида меди, распределенных в основной решетке ZnS. Помимо этого при синтезе и электронном модифицировании происходит перераспределение активирующих примесей. Таким образом, представляет интерес исследовать особенности микроструктуры системы ZnS+Cu+Br в зависимости ее от состава и условий синтеза. Для изучения мезоструктуры подобных разупорядоченных сред, был выбран метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), использующий излучение с длиной волны в несколько ангстрем (т.е. порядка межатомных расстояний в конденсированной фазе вещества), как наиболее информативный и точный.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов, описанным в разделе 2.9 настоящей работы, было проведено изучение влияния электронного модифицирования радиолюминофоров состава ZnS:Cu,Br на их структуру и свойства в зависимости от изменения концентрации активатора (меди). Особенностью метода МУРН является возможность анализа мезоструктуры разупорядоченных сред. Данный метод широко применяется при изучении ядерных и магнитных неоднородностей в различных материалах, в том числе при исследовании пористых сред, сплавов, нанопорошков, неорганических и органических золь-гель нанокомпозитов и т.п., в которых присутствует сильная дисперсность контрастирующих неоднородностей в масштабе от десятков ангстрем до сотен микрон.

На рис. 26 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости интенсивности $I_S(q)$ малоуглового рассеяния нейтронов для немодифицированной (рис. 26-а) и модифицированной (рис. 26-б) серий образцов радиолуминофоров с концентрацией активатора $C_{Cu} = 0,01; 0,075$ и $0,4$ масс. %.

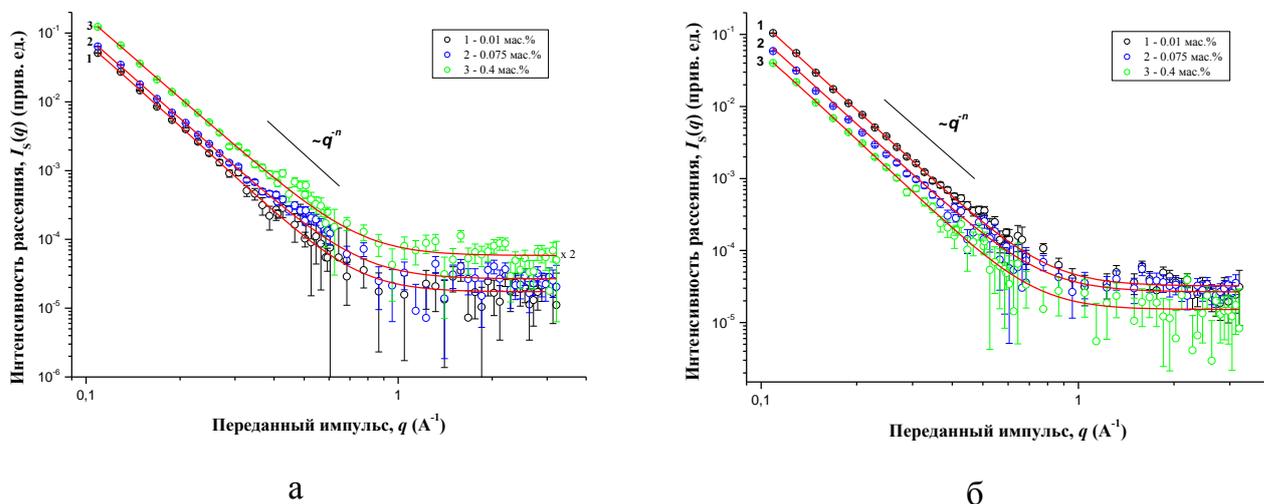


Рис. 26 – Зависимости интенсивности $I_S(q)$ МУРН для немодифицированной (а) и электронно-модифицированной (б) серий радиолуминофоров, от переданного импульса q . (Для наглядности значения $I_S(q)$ для образца с концентрацией $c = 0.4$ % масс. помножены на 2)

Как видно из данных рисунков, на соответствующих кривых рассеяния по переданному импульсу, наблюдается диапазон, где интенсивность малоуглового рассеяния $I_S(q)$ подчиняется степенному закону q^{-n} , а также диапазон в области больших $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, где интенсивность рассеяния $I_S(q)$ перестает зависеть от q (становится константой) и обусловлена, по-видимому, некогерентным рассеянием на неоднородностях масштаба используемой в эксперименте длины волн нейтронов.

Таким образом, наблюдаемая на рис. 26 картина типична для рассеяния на системах с неупорядоченной структурой, содержащей в себе неоднородности, обладающие диффузной поверхностью [179, 180]. Исходя из этого, при анализе кривых рассеяния $I_S(q)$ было использовано выражение, являющееся модификацией закона Порода для асимптотики $qRc \gg 1$ и широко применяющееся при обработке данных МУРН в неупорядоченных системах:

$$I_s(q) = \frac{A}{(q^2 + \kappa^2)^{\frac{n}{2}}} + I_{inc}, \quad (24)$$

где A – свободный параметр, который прямо пропорционален удельной поверхности рассеивающих неоднородностей $S_{уд}$ и ширине их «диффузного» слоя α ; $\kappa = 1/r_c$ — обратный корреляционный радиус флуктуаций ядерной плотности (неоднородностей), на которых происходит рассеяние; параметр I_{inc} – некоторая, не зависящая от q , константа, обусловленная некогерентным рассеянием на неоднородностях масштаба используемых в эксперименте длин волн нейтронов

Для получения окончательных результатов выражение (24) сворачивалось с функцией разрешения установки. Экспериментальные зависимости интенсивности $I_s(q)$ малоуглового рассеяния нейтронов обрабатывались методом наименьших квадратов (МНК) во всем исследуемом диапазоне q . Результаты данного анализа представлены на рисунке 27 и в таблице 10.

Таблица 10 – Параметры мезоструктуры люминофоров, полученные из анализа данных МУРН

| Параметры МУРН | C_{Cu} , % масс. | T_S | $A \cdot 10^8$ (прив.ед) | R_c (нм) | $n = 4 + 2\beta$ |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| | Концентрация активатора | Ослабление пучка нейтронов, прошедших через образец | Свободный параметр, пропорциональный удельной поверхности рассеивающих неоднородностей | Радиус рассеивающих неоднородностей | Показатель степени, характеризующий фрактальность |
| Немодифицированная серия | 0.01 | 0.95 ± 0.02 | 5.0 ± 0.6 | > 50 | 4.24 ± 0.04 |
| | 0.075 | 0.94 ± 0.02 | 9.2 ± 0.4 | > 50 | 4.10 ± 0.05 |
| | 0.4 | 0.93 ± 0.02 | 9.8 ± 0.4 | > 50 | 4.00 ± 0.05 |
| Модифицированная серия | 0.01 | 0.93 ± 0.02 | 10 ± 0.4 | > 50 | $4,06 \pm 0.04$ |
| | 0.075 | 0.93 ± 0.02 | 7.2 ± 0.9 | 45 ± 11 | $4,09 \pm 0.04$ |
| | 0.4 | 0.97 ± 0.02 | 4.1 ± 0.5 | 25 ± 6 | $4,27 \pm 0.03$ |

Следует отметить, что малоугловое рассеяние на данных образцах очень мало, что подтверждается высокими значениями коэффициента трансмиссии $T_S = 0.93 \div 0.98$

(табл. 10), которая обратно пропорциональна интегральному сечению рассеяния Σ [181].

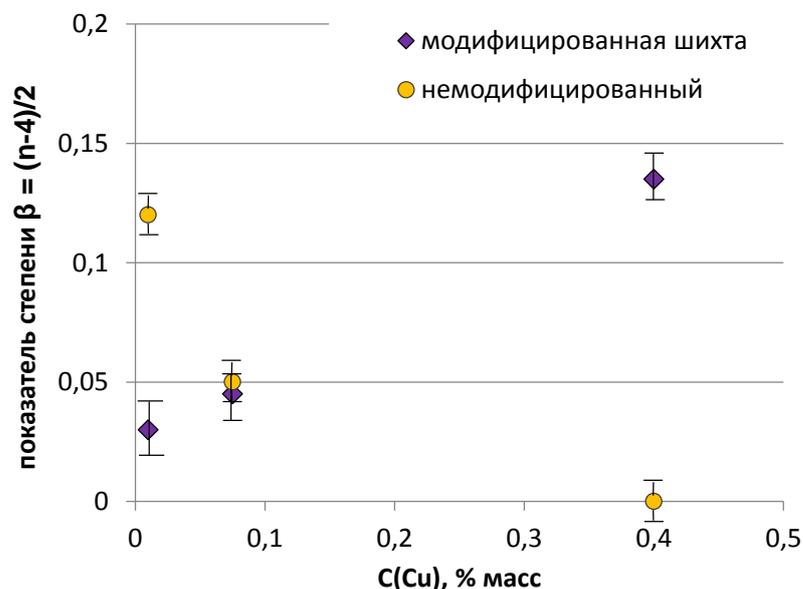


Рис. 27 – Зависимости показателя степени β от концентрации активатора

Измеренные образцы представляют собой системы, состоящие из неоднородностей, обладающих диффузной поверхностью раздела фаз и характерными размерами R_c . В серии, синтезированной из немодифицированной шихты, наблюдаются значения R_c превышающие максимальный размер $R_{\max} \approx 3.5/q_{\min} \approx 50$ нм, который может быть определен с помощью использованного прибора. В электронно-модифицированной серии характерный размер R_c уменьшается с ростом концентрации меди. Что касается поведения показателя диффузной поверхности β , то для немодифицированных образцов наблюдается его уменьшение с ростом концентрации меди, а для модифицированных образцов, наоборот – уменьшение с ростом концентрации активатора.

По результатам исследования воздействия электронно-лучевой обработки на фазовый состав, были получены дифрактограммы для серий люминофоров синтезированных их немодифицированной и электронно-модифицированной шихты, а также люминофоров подвергшихся повторной электронно-лучевой обработке после синтеза. Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные люминофоры имеют комплексный фазовый состав – было установлено наличие двух основных кристаллических фаз сульфида цинка – кубической и гексагональной. Процентное

содержание каждой фазы, вычисленное по методу Ритвельда для трех исследованных серий, представлено в таблице 11. Погрешность программного расчета до 1%.

Таблица 11 – Фазовый состав люминофоров

| Cu, % масс | Немодифицированные | | Электронное модифицирование шихты | | Двойное электронное модифицирование | |
|------------|--------------------|--------|-----------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|
| | фазы, % | | фазы, % | | фазы, % | |
| | Сфалерит | Вюрцит | Сфалерит | Вюрцит | Сфалерит | Вюрцит |
| 0 | 100 | 0 | 86.7 | 13.3 | 80 | 20 |
| 0.01 | 100 | 0 | 72.7 | 27.3 | 70 | 30 |
| 0.03 | 74.7 | 25.3 | 68.5 | 31.5 | 55 | 45 |
| 0.05 | 100 | 0 | 80 | 20 | 83 | 17 |
| 0.075 | 78.3 | 21.7 | 76.9 | 23.1 | 75 | 25 |
| 0.1 | 100 | 0 | 75 | 25 | 80 | 20 |
| 0.2 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 |
| 0.4 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 |
| 0.6 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 |

Известно, что сфалерит является низкотемпературной кристаллической модификацией сульфида цинка, а вюрцит – высокотемпературной модификацией. Температура фазового перехода составляет около 1050 °С [18]. Однако из данных таблицы 11 следует, что электронно-лучевая обработка приводит к росту содержания высокотемпературной модификации ZnS до 45% для люминофоров, синтезированных при температуре ниже фазового перехода. На рисунке 28 показан рост процента содержания гексагональной кристаллической модификации сульфида цинка при воздействии электронной бомбардировки.

Меньше всего вюрцита содержится в люминофорах из немодифицированной серии, а максимальный процент гексагональной фазы присутствует в серии, синтезированной из электронно-модифицированной шихты и повторно модифицированной после синтеза. Очевидно, что электронно-лучевая обработка приводит к структурным изменениям в люминофорах, причем самые сильные изменения наблюдаются при содержании активатора не превышающем 0,1 % масс.

Это согласуется с данными [77, 78] о том, что увеличение содержания меди в ZnS-люминофорах стабилизирует сфалеритную модификацию. Это также может объяснять

тот факт (см. рис. 29) что спектральные изменения при электронном модифицировании происходят при низких концентрациях меди, но не при высоких.

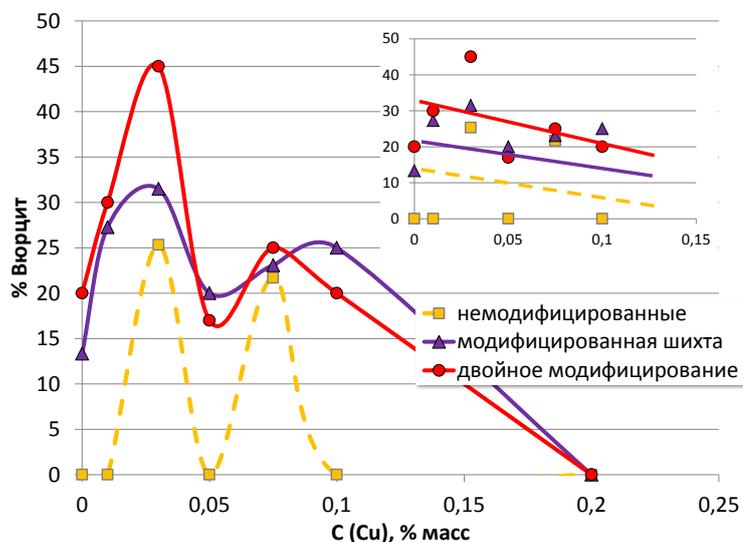


Рисунок 28 – Процент содержания вюрцитной фазы для различных режимов электронного модифицирования люминофоров

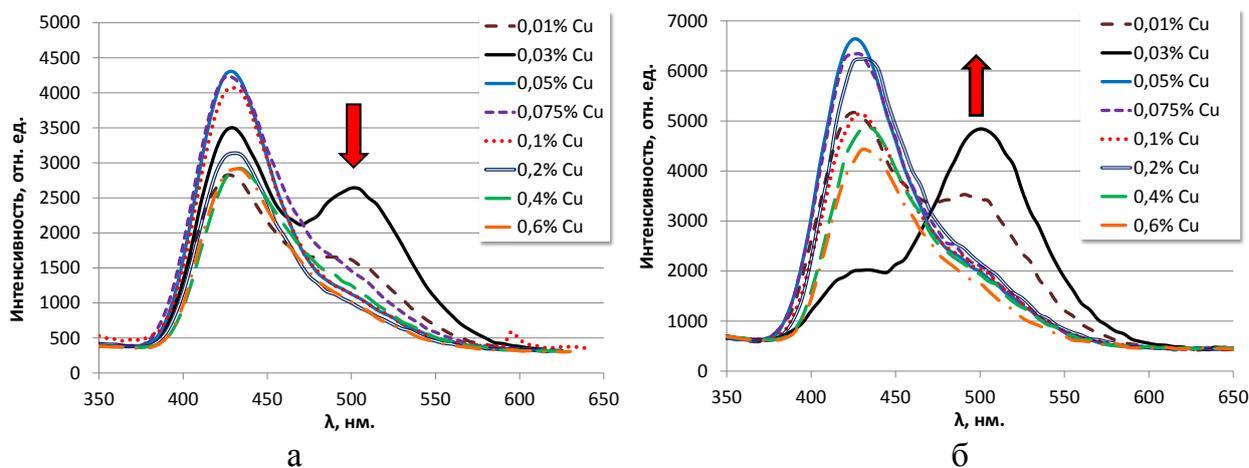


Рисунок 29 – Спектры радиолуминесценции люминофоров ZnS:Cu,Br для немодифицированной (а) и дважды модифицированной (б) серий люминофоров

Из рисунка 29 видно, что синтезированные образцы люминесцируют преимущественно в синей области спектра с основным пиком интенсивности в диапазоне 430-435 нм. Для образцов не содержащих медь, можно наблюдать некоторое уширение спектра, а также сдвиг в длинноволновую область, с пиком на 450 нм., что несомненно говорит о наличии самоактивированной люминесценции, что согласуется с данными [15, 22]. Эти спектры радиолуминесценции, также являются комплексными, состоящими из нескольких спектральных полос. На спектрах интенсивности

радиолюминесценции присутствуют две основные полосы – одна имеет пик при 430 нм (и за нее отвечают центры люминесценции типа $(Cu_{Zn}^+ Cu_i^-)$) а пик второй полосы, по мере увеличения процента включения активатора, смещается влево от 500 нм до 465 нм. На рис. 29 можно видеть «ступень» в зеленой области спектра для люминофоров содержащих 0,01 – 0,075 % масс меди. Такой процент допирования является обычным для катодо- и радиолюминофоров, обладающих поверхностной люминесценцией по донорно-акцепторному механизму, и данная спектральная «ступень» может быть отнесена к центрам зеленой люминесценции (ассоциатам $Cu_{Zn}^+-Br_S^-$) [60, 182].

Измерения яркости радиолюминесценции на рисунке 30 показывают экстремальный рост яркости при электронном модифицировании как шихты так и готового люминофора. В первом случае относительный прирост яркости составил 20%, а во втором 80% для образцов с содержанием активатора 0,03 % масс. При увеличении содержания активатора до 0,1 % масс. и выше, наблюдается резкое падение яркостных характеристик, которое можно объяснить образованием твердого раствора второй фазы Cu_xS способствующей тушению люминесценции. На длине волны 430 нм интенсивность радиолюминесценции имеет максимум при концентрации активатора 0,05 % масс. и не совпадает с максимумом яркости. Это связано с тем, что человеческий глаз наиболее восприимчив к излучению с зеленым цветом свечения, в диапазоне 500-540 нм, а интенсивность определяется количеством излучательных переходов во всем спектральном диапазоне.

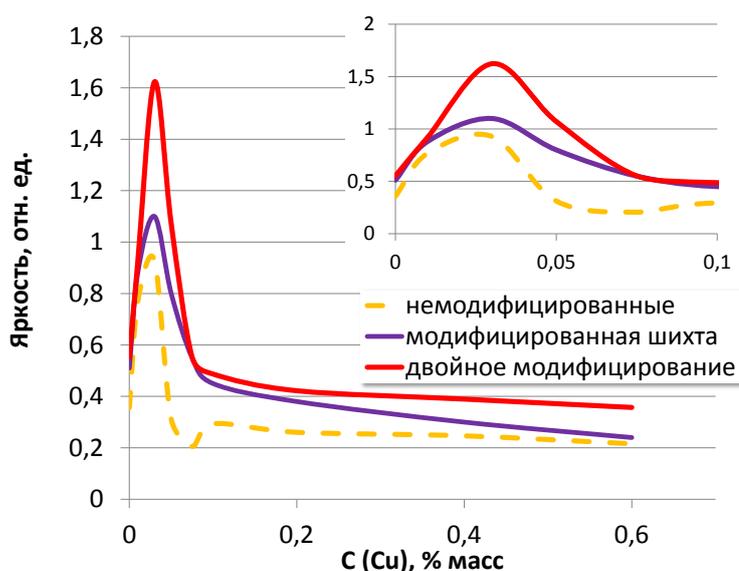


Figure 30 – Яркость радиолюминесценции при различных сценариях электронного модифицирования

Вероятнее всего, повышение яркости у люминофоров, синтезированных из электронно-модифицированной шихты и у повторно модифицированных готовых люминофоров, происходит вследствие структурных и фазовых изменений при модифицировании, приводящих к перераспределению активирующих добавок (Cu и Br), составляющих центры зеленой люминесценции, между объемом и поверхностью кристалла. Также возможно, что электронное модифицирование способствует структурной перестройке матрицы, понижая общий уровень совершенства кристаллической структуры ZnS и приводя к ионизации существующих вакансий серы и способствуя образованию новых вакансий за счет увода серы с поверхности кристалла. Радиус брома больше радиуса хлора, что в условиях высокого совершенства кристалла-основы, затрудняет его встраивание в решетку. Формирование вюрцитной модификации под воздействием электронного модифицирования позволяет ионам брома легче встраиваться в поверхностные слои кристаллической решетки, замещая вакансии серы и способствуя образованию ассоциатов ($(Cu_{Zn} \cdot Br_S)$), являющихся центрами зеленой люминесценции.

При электронно-лучевом модифицировании (и шихты и готового люминофора) яркость радиолюминесценции возрастает во всем диапазоне концентраций активатора в ряду: немодифицированные → модифицирование шихты → двойное модифицирование. Более того, электронно-лучевая обработка способствует росту интенсивности РЛ в длинноволновой области спектра для люминофоров с содержанием активатора 0,01 – 0,075 % масс., приводя к росту пика на длине волны 500 нм., и изменению формы спектра. На рисунке 31 приведено сравнение спектров интенсивности радиолюминесценции для трех серий люминофоров, при содержании активатора, дающем максимальную яркость (0,03 % масс). Видно, что после проведения электронно-лучевого модифицирования шихты, «зеленая» ступень в спектре становится основной, и начинает превалировать излучение на длине волны 500 нм. Для всех прочих концентраций активатора данного эффекта не наблюдается.

Очевидно, что электронно-лучевая обработка приводит к перераспределению спектральных полос при радиолюминесценции. Для проверки этого наблюдения, при помощи разложения спектров на составляющие была проведена оценка соотношения интенсивностей основных спектральных полос при электронно-лучевом

модифицировании люминофоров, что позволило оценить вклад каждой полосы в общий спектр радиолуминесценции.

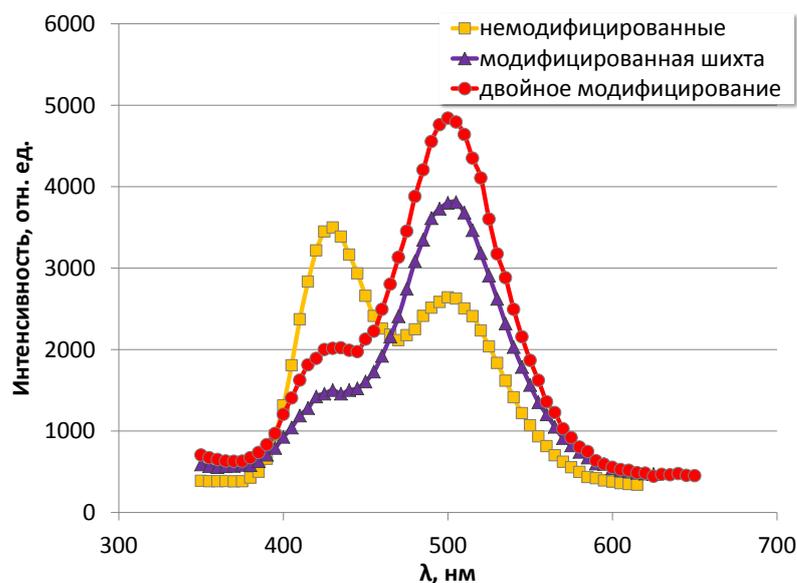


Рисунок 31 – Спектры радиолуминесценции люминофора ZnS:Cu,Br содержащего 0,03% масс. Cu при различных сценариях модифицирования

На рисунке 32 представлено соотношения процентных вкладов в спектр «зеленой» и «синей» полос (на длинах волн 500 и 430 нм соответственно) для трех серий люминофоров.

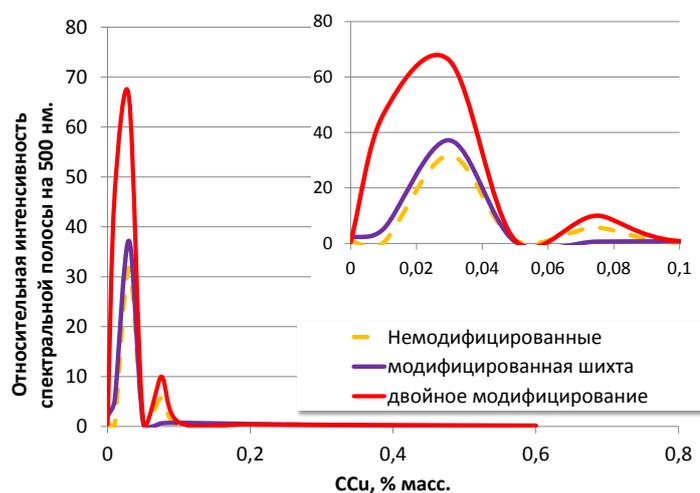


Рисунок 32 – Соотношение спектральных полос 500 и 430 нм. при различных концентрациях активатора

Прослеживаются четкие корреляции с данными по яркости (рис. 30) – тот же 20% рост при модифицировании шихты и 80% рост при двойном модифицировании для содержания активатора 0,03 % масс. Помимо этого, видна ступень роста при

содержании активатора 0,075 % масс для модифицированных серий. Возможно, в данном случае имеет место локальный рост концентрации ассоциативных центров люминесценции ($\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_i$) которые, с ростом концентрации меди, начинают агрегироваться, образуя фазу Cu_xS .

Влияние фазовых изменений на спектральные характеристики продемонстрированы на рисунке 33, где представлена зависимость соотношения «зеленой» и «синей» полос в спектрах радиолюминесценции от соотношения вюрцитной и сфалеритной фаз в образцах трех серий люминофоров. Для всех серий прослеживаются четкие S-образные корреляции, показывающие рост «зеленой» спектральной компоненты при достижении относительного содержания вюрцитной фазы 35 – 45 %. Это позволяет предположить, что изменение фазового состава, спровоцированное электронно-лучевой обработкой приводит к перераспределению интенсивности спектральных полос и, соответственно, к росту яркости.

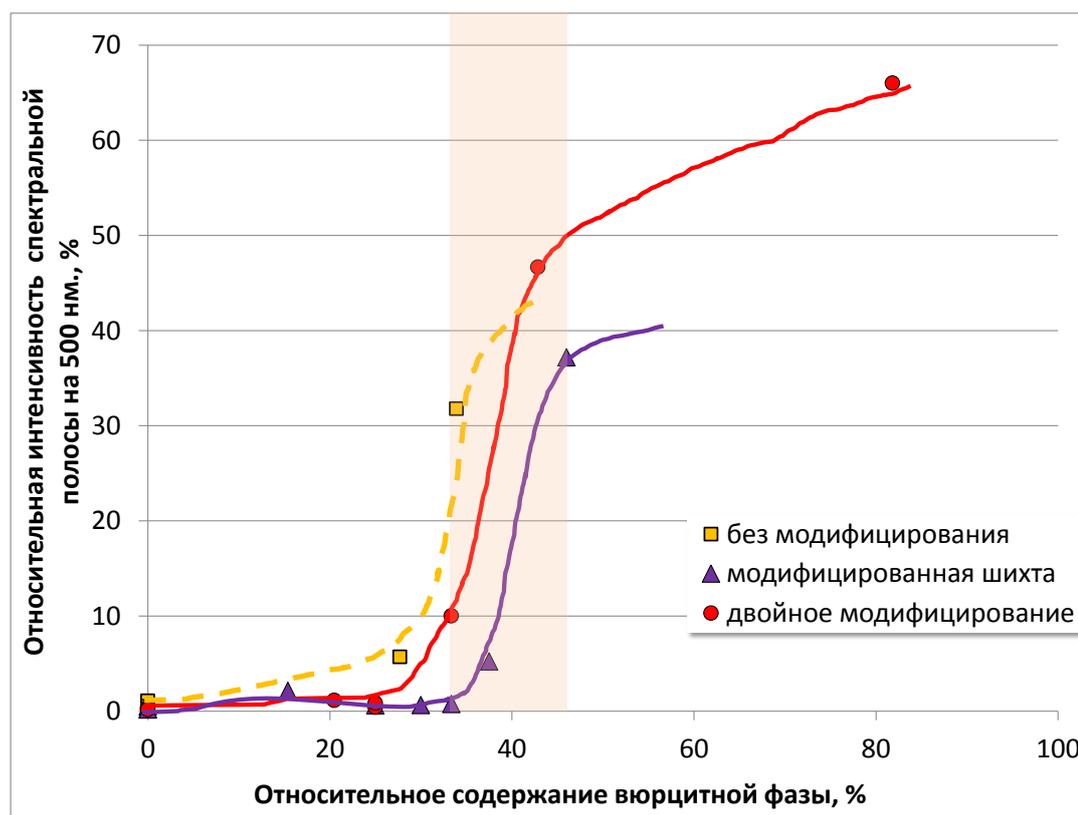


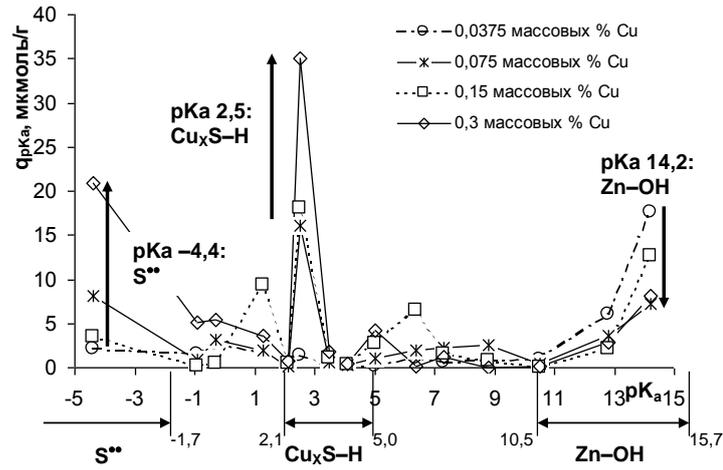
Рисунок 33 – Изменения спектрального состава радиолюминесценции в зависимости от фазового состава при различных сценариях электронного модифицирования

Для выяснения того, какие изменения на поверхности люминофоров, происходящие при электронно-лучевом модифицировании, могут порождать

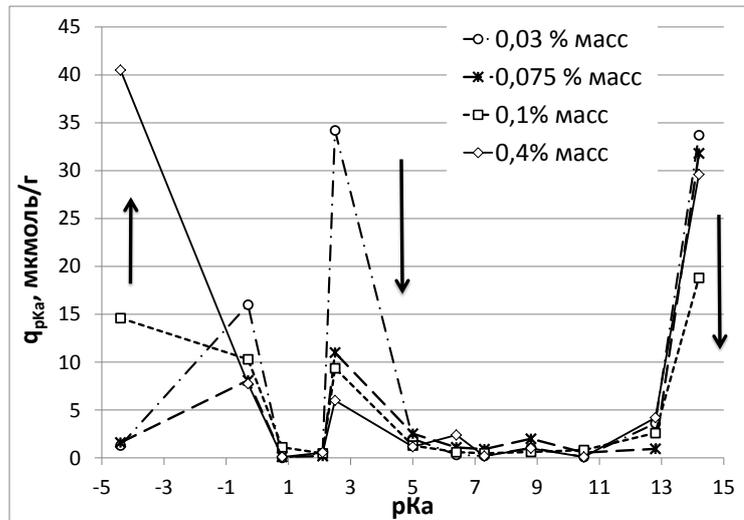
коррелирующие между собой фазовые и спектральные изменения, был проведен анализ поверхностных центров адсорбции (по методике, описанной в разделе 2.8; погрешность 2 %) и исследовано влияние электронно-лучевой обработки на структуру поверхности люминофоров (рис. 34-б,в) и проведено сравнение с литературными данными (рис. 34-а). Ранее такие исследования были проведены для люминофоров, синтезированных без использования электронно-лучевого модифицирования. Аналогичные исследования поверхностных свойств индикаторным методом были проведены для люминофоров, синтезированных при однократном и двукратном электронном модифицировании. На рисунке 34 приведены профили распределения центров адсорбции (РЦА) для люминофоров, использованных в [81] для оценки структуры люминофоров, изготовленных из немодифицированной шихты, прошедших стадию низкотемпературного отжига, и для люминофоров, синтезированных из электронномодифицированной шихты и подвергнутых повторной электронно-лучевой обработке после синтеза. На рис. 34-в содержание центров с рКа 14,2 условно показано уменьшенным в 10 раз, поскольку их количество значительно превышает содержание остальных центров.

Видно, что во всех случаях образцы имеют пики при значениях кислотно-основной силы рКа -4,4; 2,5 и 14,2. Также в 34-а есть небольшой пик при рКа 0,8; а в 34-б пик при рКа -0,3.

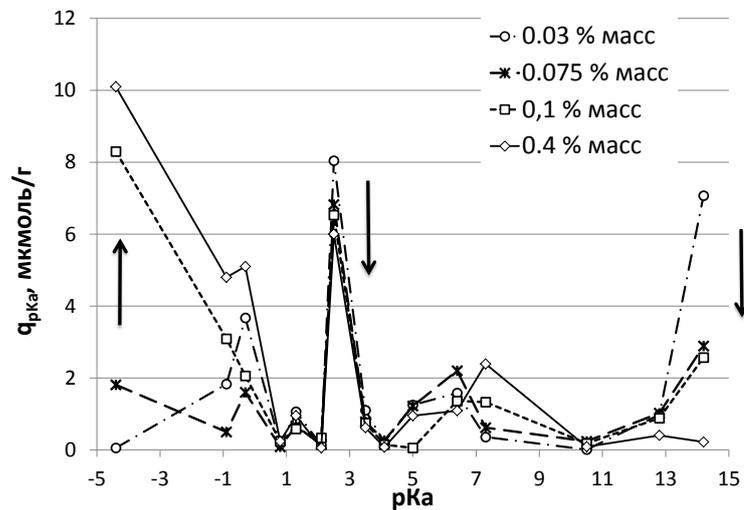
Согласно модели, предложенной в предыдущих исследованиях, льюисовские основные центры с рКа -4.4...-1.7 представляют собой двухэлектронные орбитали поверхностных атомов серы S^{2-} . Количество этих центров характеризует содержание на поверхности вакансий цинка V_{Zn} . Бренстедовские основные центры с рКа 10.5...15.7 имеют строение $Zn-OH$. Их количество характеризует содержание на поверхности люминофора вакансий серы V_S . Видно, что в области сильных льюисовских оснований и в области сильных бренстедовских оснований (при рКа -4,4 и 14,2 соответственно) изменение содержания центров адсорбции, при повышении концентрации активатора, аналогично для всех трех серий: снижение содержания бренстедовских оснований и рост содержания льюисовских оснований.



а



б



в

Рисунок 34 – Распределение центров адсорбции на поверхности люминофоров ZnS:Cu с различным содержанием меди: а – немодифицированные люминофору после низкотемпературного отжига (по данным [81]); б – люминофору, из электронно-модифицированной шихты; в – люминофору после повторного модифицирования

Напротив, при pK_a 2,5 в области брэнстедовских кислотных центров, для электронно-модифицированных серий образцов адсорбционная картина меняется на обратную. По сравнению с ранее исследованными немодифицированными ZnS электролюминофорами (рис. 34-а), где количество активных центров $q(pK_a)$ растет по мере увеличения концентраций меди в ряду 0,03 – 0,075 – 0,15 – 0,3; для электронно-модифицированных люминофоров (рис. 34-б, в) наблюдается обратная картина – $q(pK_a)$ растет по мере снижения содержания концентрации активатора в ряду 0,4 – 0,1 – 0,075 – 0,03 % масс.

Этому феномену может быть предложено следующее объяснение. Для серии на рис. 34-а был проведен низкотемпературный отжиг, который провоцирует выделение на поверхность зерен фазы Cu_xS , а в случае отсутствия отжига этого не происходит. Кроме того, электронное модифицирование, как было показано в [105, 120] повышает растворимость активатора в исходной матрице ZnS, способствуя проникновению меди в глубинные слои зерна люминофора. Таким образом, в серии на рис. 34-б количество меди на поверхности зерен люминофора будет значительно ниже, чем для серии на рис. 34-а, и при концентрациях активатора выше 0,1 % масс., количество активных центров при pK_a 2,5 будет значительно ниже. Очевидно, в случае недостатка меди на поверхности при данном значении pK_a имеют место центры ZnS-O-H, причем прослеживается корреляция количества этих активных центров с содержанием в образцах вюрцитной фазы, так что можно говорить о том, что эти центры сформированы гексагональным ZnS. На рисунке 35 показана корреляция ключевых центров адсорбции на поверхности электронно-модифицированных люминофоров, и их фазового состава в зависимости от содержания активатора.

Активные центры при pK_a -4,4 находятся в противофазе к содержанию вюрцита, однако коррелируют с содержанием кубической фазы (рис. 36), по-видимому, эти типы центров соответствуют атомам серы на гранях кристаллов кубического ZnS. Их присутствие связано с наличием поверхностных вакансий цинка в сфалеритной решетке сульфида цинка. Вероятно, электронное модифицирование способствует образованию включений гексагональной фазы на поверхности зерен люминофора, что создает разупорядоченность на границе раздела фаз вюрцит-сфалерит, повышая поверхностную дефектность.

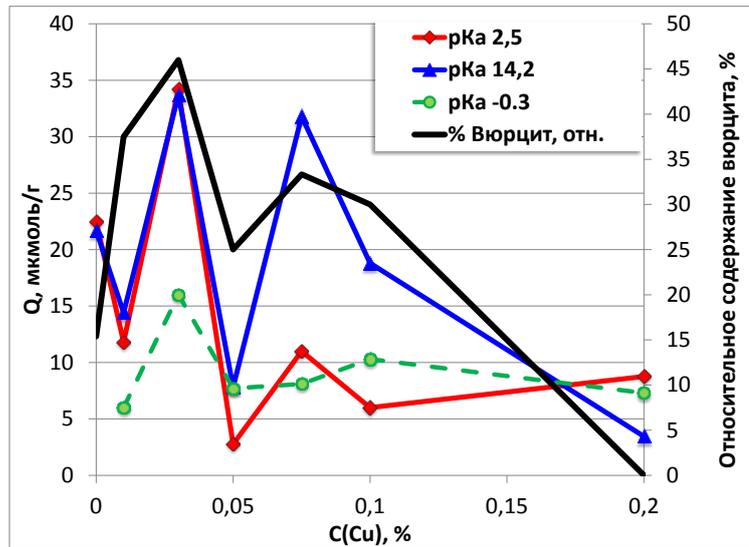


Рисунок 35 – Корреляция количества ключевых центров адсорбции и фазового состава люминофоров

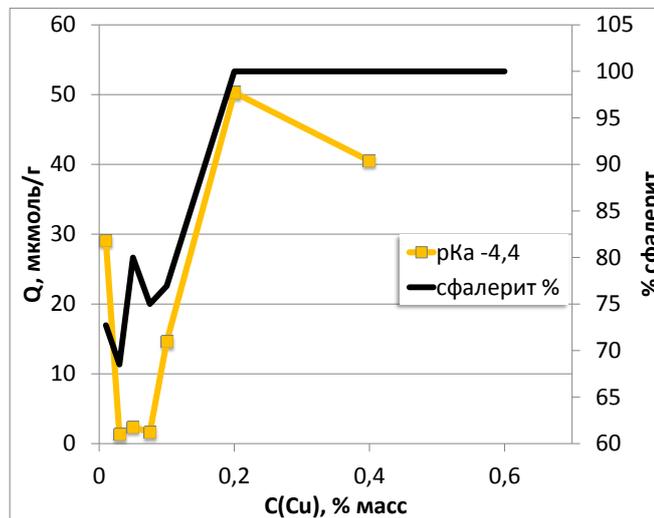


Рисунок 36 – Корреляция центров адсорбции с $pK_a -4,4$ с содержанием кубической фазы в образцах электронно-модифицированных люминофоров

Возможно, поверхность вюрцита, исходя из самой структуры этой фазы, обогащена цинком (в т.ч. группами Zn-OH), а сфалерита — серой (в т.ч. группами S-O-H). С другой стороны, центры с $pK_a 14,2$ появляются и в образцах с повышенным содержанием меди, где вюрцита почти нет. Вероятно, в этом случае эти центры имеют другую природу. Для дважды модифицированных радиолуминофоров (см. рис. 34-в) наблюдается значительный рост количества кислотно основных центров с $pK_a 14,2$, а для всех остальных значимых pK_a наблюдается уменьшение количества активных центров на поверхности. Уменьшение количества активных центров может говорить о

том, что вследствие повторной электронной обработки на поверхности происходит уход гидроксильных групп с поверхности; образующиеся вакансии V_{Zn} занимаются медью, которая уходит внутрь зерна, а вакансии V_S занимаются соактиватором (Br) и это приводит к формированию центров типа $(Cu_{Zn}' Br_S^\bullet)$. В то же время на ключевых «зеленых» рКа (-0,3; 0,8; 2,5; 12,8) наблюдается резкое уменьшение числа активных центров.

Резкий рост количества центров с рКа 14,2, расположенных рядом с вакансиями серы (обогащение цинком) и корреляция этих центров с содержанием вюрцита и с яркостью (коэффициенты корреляции без учета $C = 0$ % масс равны 0,97 и 0,94 соответственно) может говорить о том, что модифицирование готового люминофора способствует образованию и ионизации вакансий серы. Эти вакансии заполняются ионами брома, что приводит к образованию «зеленых» центров люминесценции $(Cu_{Zn}' Br_S^\bullet)$, которым соответствует полоса в спектрах радиoluminesценции с максимумом в области 465 – 500 нм.

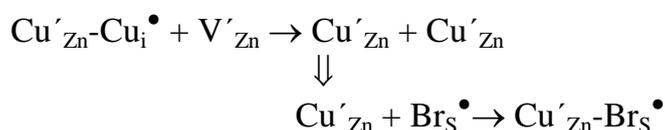
Согласно модели распределения кислотно-основных центров на поверхности ZnS-люминофоров, центры в области льюисовских оснований представляют из себя двухэлектронные орбитали атомов серы расположенных рядом с вакансиями цинка. При формировании центров «синей» люминесценции $(Cu'_{Zn} Cu_i)$ происходит внедрение атомов меди в эти вакансии.

В таблице 12 приведены коэффициенты корреляции содержания основных кислотно-основных центров с фазовым составом образцов, а также с интенсивностью синей и зеленой полос в спектрах и с общей яркостью.

Таблица 12 – Коэффициенты корреляции ключевых центров адсорбции со структурными и спектрально-яркостными характеристиками люминофоров

| Центры адсорбции | Содержание сфалерита | Содержание вюрцита | Яркость | Относительная интенсивность полосы при 500нм |
|------------------|----------------------|--------------------|---------|----------------------------------------------|
| рКа -4,4 | 0,70 | | | |
| рКа -0,3 | | 0,70 | 0,7 | 0,9 |
| рКа 2,5 | | 0,95 | 0,9 | 0,97 |
| рКа 6,4 | 0,90 | | | |
| рКа 7,3 | 0,84 | | | |
| рКа 8,8 | 0,40 | | | |
| рКа 14,2 | | 0,70 | 0,6 | 0,6 |

Данные таблицы показывают, что количество центров с рКа -0,3... 2,5 и 14,2 коррелирует с содержанием вюрцитной фазы, а центров с рКа -4,4 и 6,4...8,8 – сфалеритной, т.е. сфалерит имеет более кислую поверхность, с повышенным количеством вакансий цинка, вюрцит – более основную, с повышенным количеством вакансий серы. Содержание вюрцитной фазы коррелирует с яркостью люминофоров и интенсивностью зеленой полосы в спектрах. Очевидно, что корреляция центров адсорбции с рКа -0,3 – 2,5 с содержанием гексагональной фазы говорит о том, что имеет место активированная электронным облучением трансформация «синих» центров люминесценции в «зеленые» за счет стимулирования диффузии междоузельных ионов меди и их встраивания в пустующие узлы цинка в решетке:



Зонная диаграмма приведенная на рис. 37 показывает основные излучательные переходы в электронно-модифицированном радиолуминофоре состава ZnS:Cu,Br при возбуждении тритием.

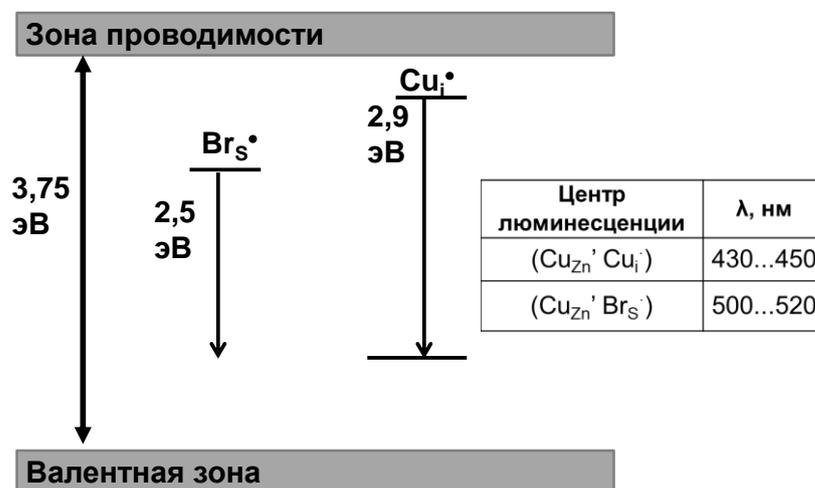


Рисунок 37 – Основные излучательные переходы в электронно-модифицированном радиолуминофоре состава ZnS:Cu,Br

Модифицирование готового люминофора вызывает на поверхности зерна в области вюрцитных включений рост количества вакансий серы и их ионизацию. Они заполняются ионами брома, что приводит к формированию центров зеленой

люминесценции вида $(\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Br}_{\text{S}}^{\bullet})$, с максимумом в области 500 нм. При повторном модифицировании поверхность вюрцитных включений на поверхности расширяется и схему поверхности радиолуминофора с распределением центров по кислотно-основной силе, можно представить как на рисунке 38, где на голубом фоне показана основная сфалеритная структура люминофора, а на бежевом фоне показаны включения вюрцитной фазы. Также соответствующим цветом отмечены синие и зеленые центры люминесценции.

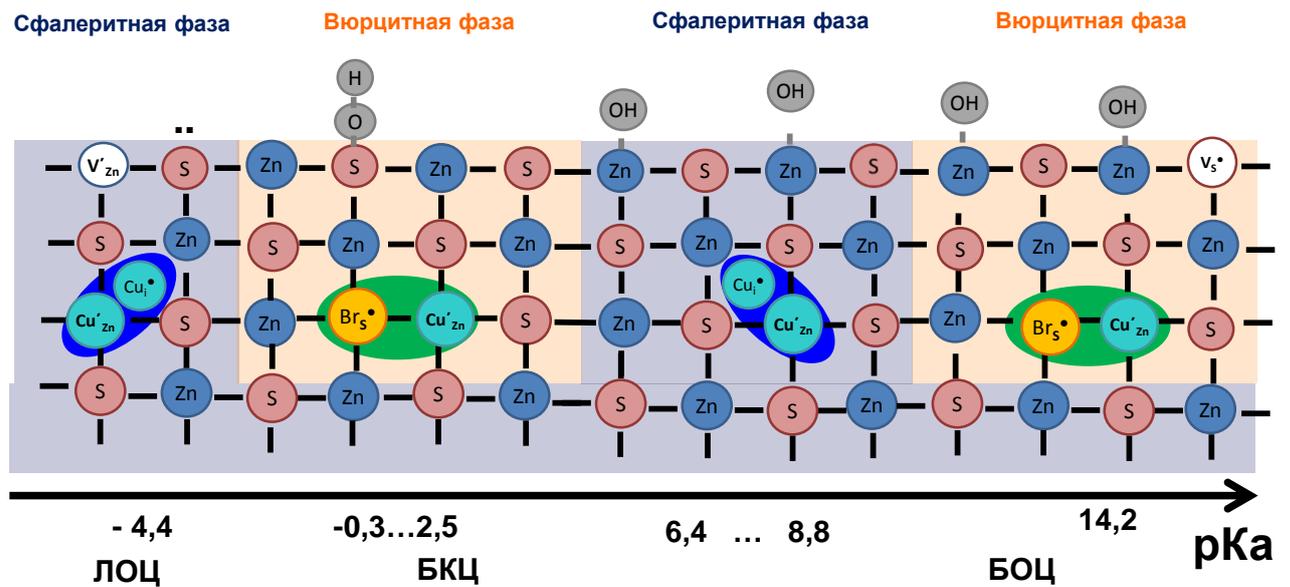


Рисунок 38 – Схема строения поверхности электронно-модифицированных радиолуминофоров ZnS:Cu,Br

Поскольку в литературе [15, 138, 145, 149] приводятся данные об известном феномене «релаксации» дефектов структуры, который связан со свойством некоторых твердых тел восстанавливать свою структуру после воздействия, если не произвести «закрепления» созданных дефектов при помощи специальной обработки (например, отжига), возникает необходимость исследования вопроса о стойкости эффекта электронного модифицирования готовых люминофоров. На рисунке 39 приведены данные по яркости радиолуминесценции дважды модифицированных люминофоров, измеренные непосредственно после модифицирования и три месяца спустя.

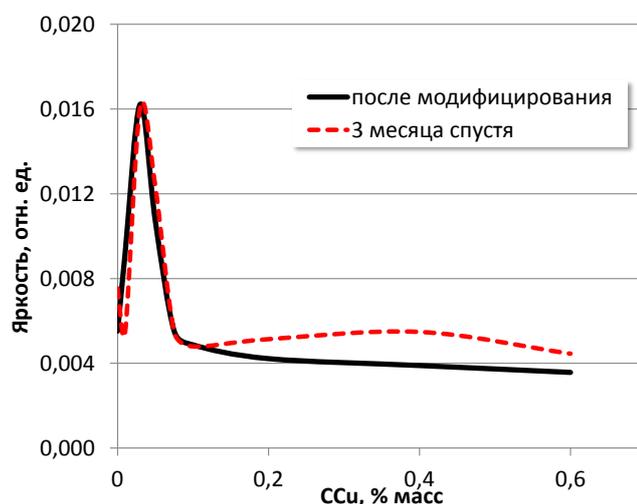


Рисунок 39 – Изменения яркости радиолуминесценции при модифицировании готовых люминофоров

Полученные результаты позволяют говорить о том, что электронно-лучевое модифицирование готовых люминофоров создает устойчивые дефекты структуры, которые не релаксируют со временем. Некоторое увеличение яркости в диапазоне концентраций активатора 0,2 - 0,6 % масс. объясняется тем, что согласно [81], «синие» центры люминесценции являются менее стабильными, чем «зеленые». Со временем, за счет диффузии атомов меди, расположенных в междоузлиях кристаллической решетки в её узлы, «синие» центры люминесценции распадаются, и вместо них образуются более стабильные «зеленые» центры. Смещение спектра люминесценции в «зелёную» область приводит к росту яркости. Помимо этого данный эффект может быть связан с иными релаксационными, и накапливающимися радиационными дефектами, приводящими к снижению прозрачности ZnS.

Заключение по главе 3:

В ходе проведенного исследования методом твердофазного синтеза в восстановительной атмосфере были синтезированы серии порошковых люминофоров состава ZnS:Cu,Br в широком диапазоне концентраций активатора.

Показано положительное влияние стадии отмывки после синтеза на спектральные и яркостные характеристики люминофоров

Изучено влияние атмосферы низкотемпературного отжига на фазовый состав и спектрально-яркостные характеристики люминофоров при возбуждении на тритиевом источнике излучения. Показано, что при синтезе радиолюминофоров данная стадия

может быть исключена, что приведет к упрощению процедуры и сокращению общего времени синтеза.

В целях улучшения рабочих характеристик твердотельных радиолуминесцентных источников света (ТРИС) без повышения включенной активности рабочего изотопа (третия) нами было проведено исследование влияние условий синтеза и электронно-лучевого модифицирования исходной шихты и готовых люминофоров на спектрально-яркостные характеристики при возбуждении ионизирующим излучением.

Установлено повышение яркости радиолуминесценции люминофоров состава $ZnS:Cu,Br$ вследствие модифицирования шихты на 20% и при повторном модифицировании готового люминофора на 80%.

Показано, что введение активатора в ZnS улучшает дисперсность кристаллов и уменьшает размер зерна люминофора; а с ростом концентрации активатора выше 0,1 % масс происходит увеличение размера кристаллов. В тоже время, модифицирование шихты перед синтезом способствует повышению дисперсности люминофора во всем диапазоне концентраций активатора.

Исследованы фазовые изменения, протекающие в люминофорах под воздействием электронно-лучевой обработки. Показано увеличение содержания вюрцитной фазы в модифицированных люминофорах, синтезированных при температуре ниже фазового перехода. Установлены корреляции фазового состава люминофора и повышения интенсивности зеленых центров люминесценции, способствующих увеличению яркости радиолуминесценции. Рост интенсивности «зеленой» полосы в спектрах для всех исследованных серий наблюдается при соотношении фаз вюрцит : сфалерит в пределах 30–40 : 70–60.

Изучено изменение спектральных характеристик радиолуминесценции при электронно-лучевой обработке люминофоров. Установлено увеличение интенсивности спектральной полосы на длине волны 500 нм в спектрах радиолуминесценции электронно-модифицированных люминофоров с концентрацией активатора 0 – 0,075 % масс, соответствующей структурным дефектам V_S^{\cdot} способствующим формированию центров зеленой люминесценции и $(Cu_{Zn}^{\cdot} Br_S^{\cdot})$.

Предложена схема строения активных кислотно-основных центров на поверхности радиолюминофоров $ZnS:Cu$, согласно которой, на поверхности электронно-модифицированных люминофоров происходит образование включений вюрцитной фазы

в основной сфалеритный каркас. По данным РЦА высказано предположение, что поверхность вюрцитных включений обогащена цинком, имеющим характер, тяготеющий к основному, а сфалерита – серой, образующей более кислые центры. Корреляции РЦА на поверхности электронно-модифицированных люминофоров в диапазоне рКа -0,3 – 2,5 с содержанием гексагональной фазы позволяют предположить спровоцированную электронным модифицированием трансформацию «синих» центров люминесценции в «зеленые».

Установлен оптимальный процент включения активатора для достижения наилучших рабочих характеристик радиолуминофора, составивший 0,03 % масс. Показано, что наилучшие характеристики обеспечиваются при двукратном электронно-лучевом модифицировании, где первоначально облучаются исходные шихты, а затем во второй уже синтезированные образцы.

Показана временная устойчивость электронных дефектов структуры при модифицировании готовых люминофоров.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МАТРИЦ ДЛЯ ТРИС

4.1 Исследование применимости синтетических алюмосиликатных пористых матриц для иммобилизации трития

Учитывая специфику радиолуминесцентных источников света, использование наноструктурных алюмосиликатных материалов представляется перспективным благодаря их высокой химической, термической и радиационной стойкости и высокой пористости, благодаря которой возможно аккумулировать большую закладную активность в меньшем объеме. Для эффективной цеолитовой матрицы важно достичь: максимально возможного значения по влагоемкости и продемонстрировать способность зафиксировать воду (а в итоге и тритий, в форме T_2O) в структуре цеолита в связанном виде максимально возможном количестве.

Синтез цеолитов гидротермальным методом, и последующее их декатионирование было проведено по методике, изложенной в разделе 2.7 совместно с группой д.т.н. Голубевой О. Ю. из ИХС РАН.

Для исследования и сравнения, по методике, представленной в разделе 2.7, были получены следующие формы цеолитовых матриц: синтетические цеолиты Beta, Rho, Pau а также Beta PDD.

Цеолит структурного типа Beta обладает трехмерной системой пор, построенной из прямолинейных каналов, образованных двумя политипами моноклинной и тетрагональной симметрии, которые связаны 12 - членными кольцами с диаметром входного окна $0,64 \times 0,75$ нм и $0,55 \times 0,55$ нм. Для системы пор, образованной моноклинной симметрией, размер входных окон прямых каналов равен $0,60$ и $0,73$ нм (эллиптическое сечение), а для системы пор, образованной тетрагональной симметрией, размер входных окон прямых каналов равен $0,68$ и $0,73$ нм. Наименьший диаметр пор цеолита Beta составляет $0,56$ нм. Каркасная структура обладает крупными порами, за счет применения катиона тетраэтиламмония в качестве структурообразующего агента (Beta-PDD). Обладая уникальными кислотными свойствами поверхности, в связи с диапазоном мольного отношения SiO_2/Al_2O_3 от 5 до 13, цеолит типа Beta является высококремнеземным и обладает термической стабильностью, возможностью регенерации, а также высокой удельной поверхностью ($420 - 1050$ м²/г) [183].

Цеолит структурного типа Rho принадлежит к группе фожазита и обладает трехмерной системой узких, пересекающихся каналов, в которой существуют альфа - полости (усеченные кубооктаэдры), соединенные между собой двойными восьмичленными каналами, образованными группами SiO_2 и AlO_2 . Наименьший диаметр пор цеолита Rho составляет 0,36 нм., элементарная кубическая ячейка равна 1,5 нм. Свободный объем равен 3320.62 \AA^3 . Соотношение Si/Al изменяется от 2,5 до 3,9 [183].

Цеолит типа Pau имеет самую сложную элементарную ячейку, содержащую 672 каркасообразующих T-тетраэдров. Цеолит Pau имеет огромные значения размеров кубической ячейки - 3,5093 нм.; диаметр входных колец 0,6-0,8 нм., свободный объем равен 43217 \AA^3 . В связи с большим свободным объемом цеолит типа Pau является перспективным сорбентом, однако, также имеет недостаток из-за малого распространения в природе и сложности его синтеза.

На рисунке 40 представлены каркасные структуры синтезированных цеолитов.

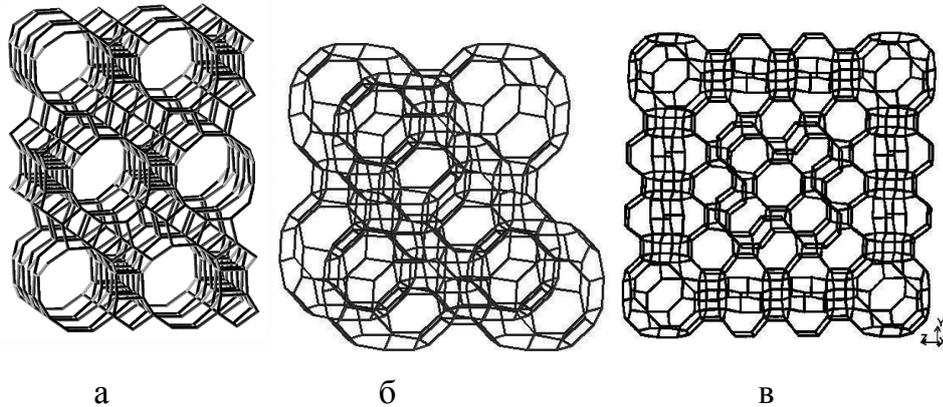


Рисунок 40 – Каркасные структуры исследуемых цеолитов Beta (а), Rho (б), Pau (в)

На рис. 41 представлены микрофотографии синтезированных образцов цеолита Beta, на которых видно, что образец представляет собой крупные кристаллы размером 2-5 мкм, составленные из более мелких кристаллитов. Также видно что кристаллы имеют тенденцию к агрегации в более крупные структуры.

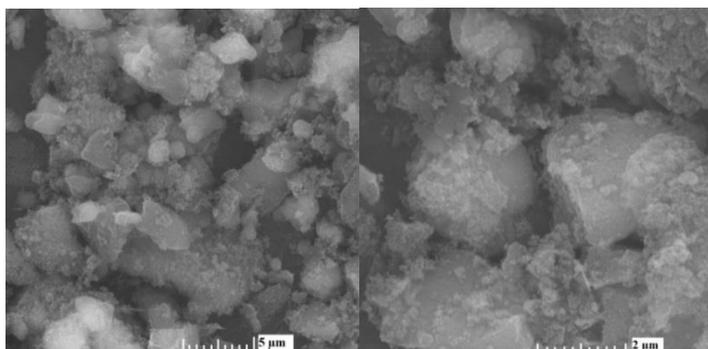


Рис. 41 – Результаты исследования образцов цеолита Beta методом сканирующей электронной микроскопии

На дифрактограммах (рис. 42) наблюдается совпадение положения пиков отражений со штрих-диаграммой стандарта цеолитов, что указывает на высокую фазовую чистоту синтезированных образцов. Во всех случаях интенсивность пиков дифрактограмм свидетельствует о высокой кристалличности образцов.

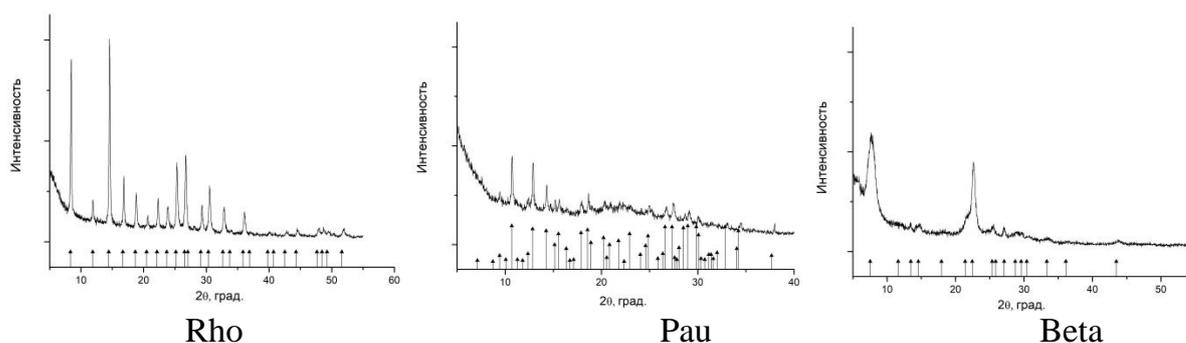


Рис.42 – Дифрактограммы цеолитов Rho, Pau и Beta. Треугольники - штрих-диаграмма стандартов цеолитов соответственно

Было проведено исследование адсорбции-десорбции молекул азота на исходных цеолитах и проанализированы основные характеристики пористости, радиус пор, удельная поверхность ($S_{уд}$). Расчет производился автоматически при измерении изотермы адсорбции, погрешность измерения не превышает 0,5 %. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Характеристика пористости исследуемых цеолитов

| Цеолит | $S_{уд}$, м ² /г | D пор, нм |
|----------|------------------------------|-----------|
| Beta | 82 | 3.5 |
| Beta-PDD | 174 | 5.8 |
| Rho | 67 | 4.1 |
| Pau | 103 | 1.5 |

Видно, что образцы характеризуются различными значениями удельной поверхности и размера пор, при этом более пористым является цеолит Beta-PDD, отличающийся наличием мезопор большего радиуса и значительной удельной поверхностью, что связано с использованием в процессе синтеза крупной молекулы катионного полимера полидиаллилдиметиламмония.

Для образцов цеолитов Beta, Beta-PDD и Pau, насыщенных водой, приведено исследование поведения воды в температурном интервале 30 – 1000 °С. На рисунке 43 представлены масс-спектры, соответствующие массе молекулы H₂O (m18).

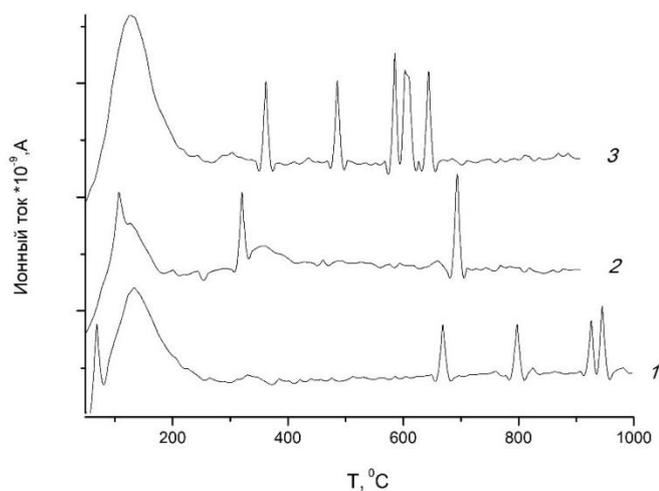


Рисунок 43 – Масс-спектрометрическое исследование десорбции воды для образцов: 1- Beta-PDD, 2 -Beta, 3- Pau, насыщенных водой

Из кривых следует, что при нагреве образцы ведут себя примерно одинаково и на кривых присутствуют 2 эндотермических эффекта, при чем, в интервале температур 259-284 °С происходит потеря кристаллизационной воды, а в интервале температур 457-474 °С происходит десорбция более прочно связанной кристаллизационной воды. Особый интерес вызывает тот факт, что при температуре 771 °С, 786 °С продолжают десорбироваться молекулы воды, согласно масс-спектрометрическим кривым, сопровождающимся потерей массы и эндо-эффектами на термогравиметрических кривых (рис. 44). Данное явление может быть обусловлено более прочными связями воды в структуре цеолита, что перспективно в случае сорбции тритиевой воды.

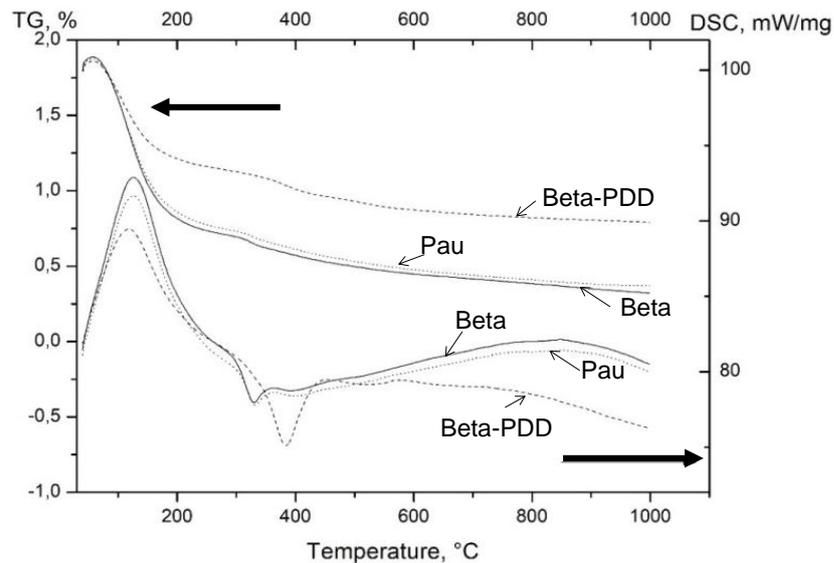


Рисунок 44 – Дифференциально-термические и термогравиметрические кривые цеолитов насыщенных водой: точечная - Pau, пунктирная - Beta-PDD, сплошная - Beta

Анализ ТГ-кривых показал, что на первом участке нагрева (до 142 °С) наблюдается незначительный рост массы исследуемых образцов. Это связано с тем, что при пробоподготовке образцы подвергались просушиванию при 200 оС, а при нагреве на воздухе с относительной влажностью 70 % сорбировали небольшое количество воды. Дальнейший нагрев до 220 °С приводит к десорбции воды, что видно по результатам дифференциально-сканирующей калориметрии и масс-спектрометрическим исследованиям.

С целью определения максимально возможного значения заключения целевого изотопа (третия) в каркасе структуры цеолитов, проводили насыщение парами воды образцов Beta, Beta-PDD. В качестве модели сверхтяжелой воды (T_2O) выступает H_2O . Результаты представлены графически в виде зависимости величины сорбционной емкости паров воды $a=f(\tau)$ при заданном $p/ps=0,99$, где $a= \Delta m/ m_0$, масс. % (рис 45). Погрешность при весовых измерениях не более 0,2%.

Полученные кинетические кривые позволяют установить максимальное количество сорбированной воды разными цеолитами. Так, наибольшая сорбционная емкость наблюдается у цеолита Beta-PDD, почти в два раза больше, чем у цеолита Beta, значения соответствуют 49,1 и 22,7 мас.%. Скорее всего, это обусловлено мезопористостью Beta-PDD.

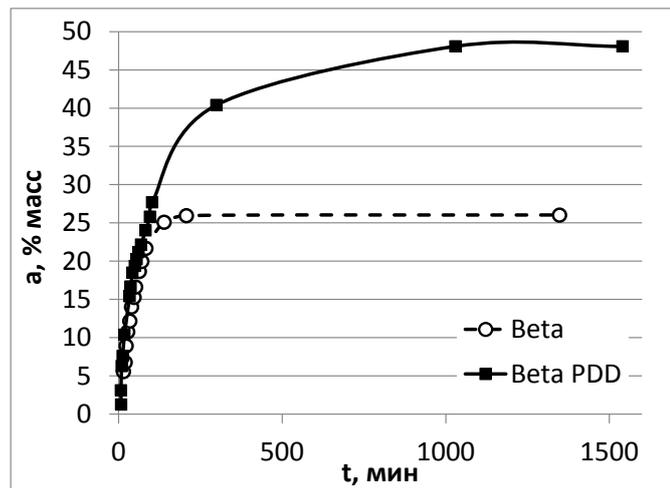


Рисунок 45 – Кинетические кривые насыщения образцов цеолитов парами воды

Полученные данные по влагопоглотительной емкости образцов цеолитов со структурой Beta превосходят аналогичные значения, полученные для природных цеолитов, использованных для создания ТРИС в [151], что свидетельствует о перспективности применения синтетических цеолитов.

При использовании цеолита типа Beta в качестве матрицы-носителя для действующего радиоизотопа в ТРИС, предполагается использовать тритий в форме сверхтяжелой воды T_2O .

Активность чистой 100%-й T_2O составляет $1,2 \cdot 10^{17}$ Бк/л или $0,32 \cdot 10^7$ Ки/л. При насыщении 10 мг цеолита Beta емкостью 49,1 % масс., потребуется 5 мг T_2O , общая активность которой составит $1,6 \cdot 10^4$ Ки.

Чтобы при использовании 100% T_2O получить закладную активность 0,4 Ки (как у титанового ТРИС) нам потребуется 0,12 мкл T_2O , которая войдет в 0,25 мкг цеолита Beta.

В [151] на 53 мг цеолита емкостью 26 % масс по воде аккумулировали 36 Ки по активности. Приведенные данные совпадают с расчетом.

При такой же массе цеолита Beta возможно аккумулировать в нем 84 Ки 100%-й T_2O . Следовательно, для создания ТРИС с закладной активностью в 1 Ки 100% T_2O , потребуется 0,3 мл T_2O , которая войдет в 0,6 мг цеолита Beta. Таким образом можно сказать, что разработанная нами матрица позволяет повысить удельную закладную активность более чем вдвое. Что, соответственно, позволит изготавливать более компактные ТРИС. В таблице 14 приведено сравнение параметров ТРИС на цеолите Beta с аналогом цеолитового РИС.

Таблица 14 – Сравнение параметров цеолитовых матриц

| | Аналог | Ц-ТРИС |
|---------------------------------------|--------|--------|
| Влагоемкость, % | 26 | 49,1 |
| Удельная активность, Ки/мг | 0,7 | 1,6 |
| Масса цеолита для 1 Ки активности, мг | 1,5 | 0,6 |

Использование таких матриц позволит аккумулировать одинаковую закладную активность в меньшем объеме цеолита, что повысит компактность ТРИС. Установленная эффективность связывания кристаллической воды в цеолитовых матрицах типа Beta позволит повысить безопасность ТРИС и их температурную стойкость. Схема цеолитового ТРИС представлена на рисунке 46.

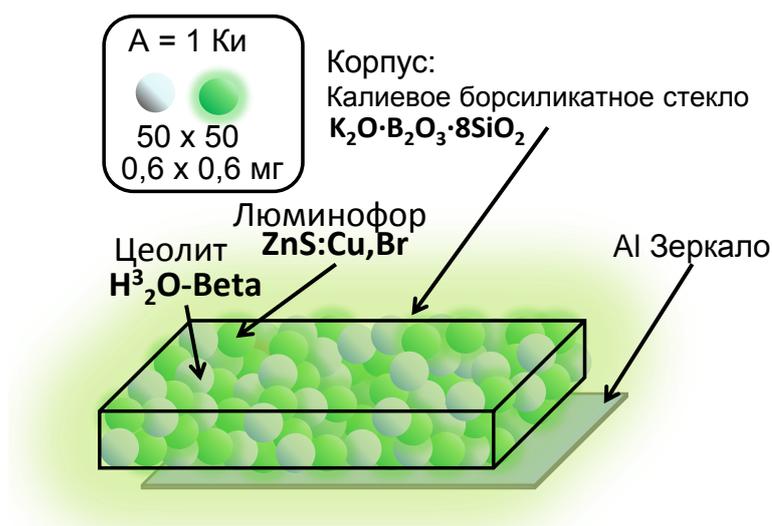


Рисунок 46 – Схема цеолитового ТРИС

В герметичном контейнере из борсиликатного стекла в равных долях смешаны ZnS-радиолюминофор и тритированный цеолит Beta. Такое перемешивание обеспечит объемную люминесценцию ТРИС. Зеркало в донной части конструкции предусмотрено для усиления светоотражающего эффекта.

Таким образом, показано, что синтезированные материалы, цеолита со структурой Beta, могут быть использованы в качестве матриц-носителей для твердотельных радиолюминесцентных источников света.

4.2 Разработка технологии люминофорных экранов для радиолюминесцентных источников света

Яркость радиолюминесцентного светисточника будет зависеть не только от эффективности источника возбуждения, а также в немалой степени от состава, толщины и равномерности люминофорного покрытия. Поскольку пробег бета-частиц при распаде трития в газообразной среде достигает нескольких сантиметров, а в твердотельной матрице составляет всего несколько микрометров, то основным условием для повышения эффективности ТРИС является достижение максимально тесного контакта люминофора с тритированной матрицей-носителем, который способны обеспечить прочные и тонкослойные люминофорные экраны. Также важной задачей для ТРИС является подбор оптимальной толщины люминофорного покрытия, обеспечивающей максимальную яркость свечения – слишком тонкое покрытие не даст достаточной яркости, а слишком толстое покрытие поглотит весь излучаемый свет.

Основные требования, предъявляемые к экранам в составе конструкции ТРИС:

- высокая радиационная, химическая и температурная стойкость;
- оптическая прозрачность;
- способность обеспечить максимально тесный контакт люминофора с тритированной матрицей-носителем;
- прочность закрепления;
- равномерность свечения.

В данном разделе приведены результаты сравнения различных способов нанесения люминофорных покрытий по их влиянию на яркость ТРИС. На рисунке 47 представлена схема опытного ТРИС.

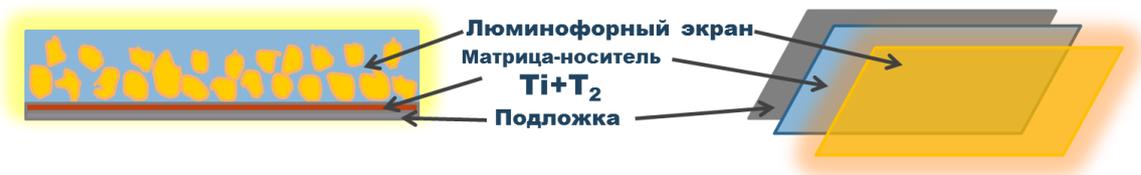


Рисунок 47 – Схема лабораторного твердотельного радиолюминесцентного источника света

В эксперименте тритиевая матрица-носитель представляла собой подложку из нержавеющей стали с напыленным на нее титановым покрытием, толщиной 0,5 мкм (см. раздел 2.2). Было получено четыре тритиевых источника ионизирующего излучения, площадью 1 см² с паспортной активностью 420 мКи каждый. Ток ионизации составил 19 нА.

Для эксперимента были взяты неорганические цинксulfидные радио- и катодолюминофоры: промышленные радиоллюминофоры ФК-2; ФК-3; ФК-4; з-3/11; з-16/3; ж-2/1, предоставленные НПФ «Люминофор», г. Ставрополь и промышленные цинксulfидные катодолюминофоры Nemoto и P31-G1A производства Японии (Kassei Optonics). Для этих люминофоров был осуществлен предварительный отбор по наилучшим морфологическим и спектрально-яркостным характеристикам. В предварительном испытании слой люминофора наносился на клейкую ленту и крепился к тритированной матрице-носителю, обеспечивая плотное прилегание слоя люминофора непосредственно к тритиевому источнику. Поверхностная плотность слоя люминофора определялась весовым методом, и средние значения рассчитывались по результатам десяти измерений.

Определено влияние дисперсности люминофоров на поверхностную плотность, т.е. толщину люминофорных слоев, полученных в идентичных условиях. Поверхностная плотность измерялась весовым методом и рассчитывалась как среднее по результатам пяти измерений для каждой точки. Размер зерна замерялся по данным сканирующей электронной микроскопии. Рисунок 48 демонстрирует увеличение поверхностной плотности люминофорного покрытия с увеличением размера зерен люминофора, вследствие более высокой скорости оседания более крупных частиц.

Таким образом, малый размер зерна люминофора должен обеспечить наименьшую поверхностную плотность, гарантирующую высокую равномерность люминофорного покрытия.

Результаты спектрального анализа показывают, что наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для радиоллюминофоров ФК-2 и з-16/3. В таблице 15 представлены результаты предварительных испытаний по отбору люминофоров с наилучшими спектрально-яркостными характеристиками.

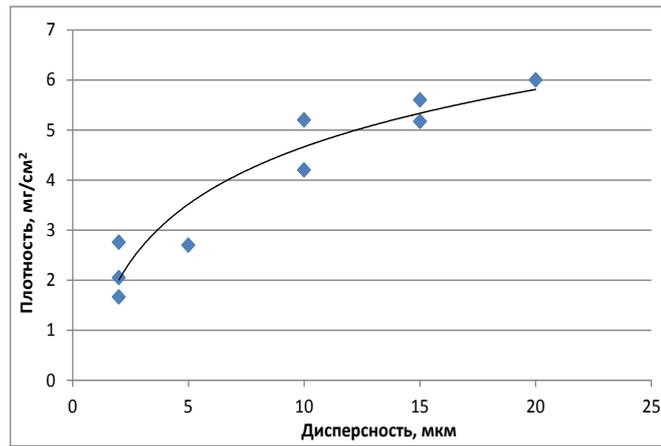


Рисунок 48 – Зависимость плотности люминофорного покрытия от размера зерна люминофора

Таблица 15 – Характеристики радио- и катодолуминофоров

| Марка люминофора | Яркость, отн. ед. | Цвет свечения | Размер зерна, мкм | Поверхностная плотность (ср.), мг/см ² | Состав люминофора (по данным элементного анализа) |
|------------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| P31-G1A | 27 | зеленый | 1-3 | 1,66 ± 0,02 | ZnS:Cu |
| ФК-4 | 27 | желтый | 1-3 | 2,05 ± 0,02 | ZnS-CdS : Cu |
| Ж 2,1 | 23 | желтый | 10-15 | 5,20 ± 0,02 | ZnS-CdS : Cu (Cd 5,7%) |
| 3 - 16/3 | 22 | зеленый | 15-20 | 5,17 ± 0,02 | ZnS:Cu, Mg (1,9%) |
| з-3/11 | 22 | зеленый | 1-3 | 2,76 ± 0,02 | ZnS:Cu, Mg (3,96 %) |
| ФК-2 | 7 | синий | 5-10 | 2,70 ± 0,02 | ZnS:Cu |

Таким образом, из всех рассмотренных люминофоров для дальнейших испытаний были выбраны: катодолуминофор P31-G1A (ZnS:Cu) и радиолуминофор ФК-4 (ZnS-CdS:Cu), как показавшие наилучшее согласие по спектрально-яркостным характеристикам.

Для отобранных на предварительном этапе люминофоров с наилучшими характеристиками были опробованы различные способы нанесения люминофорных покрытий на стеклянные подложки:

1. Методом распыления сухого порошка люминофора на стеклянную подложку, покрытую клеящим слоем (5-8% раствором фосфорной кислоты в ацетоне) (см. раздел 2.5.1).

2. Золь-гель методом осаждения из люминофорной суспензии с использованием на основе калиевого жидкого стекла (см. раздел 2.5.2).

Выбор первого метода был обусловлен тем, что данный метод в настоящее время используется в промышленности при изготовлении газонаполненных РИС [16]. Преимуществом является тот факт, что зерна люминофора не обволакиваются клеящим слоем и внешняя часть экрана остается открытой, не препятствуя доступу электронов к люминофору. Для данного метода была проведена серия экспериментов с люминофорами P31-G1A, ФК-4 и з-16/3, однако не удалось добиться равномерности покрытия стеклянной подложки клеящим раствором, и, следовательно, равномерности люминофорного покрытия по толщине (см. рис. 49-а). Также, прочность крепления люминофорного слоя оказалась весьма невысокой, даже после часового прогрева в печи при 150 °С. Кроме того при данном способе невозможно регулирование толщины люминофорного экрана.

После этого был опробован способ, при котором зерна люминофора покрыты клеящим слоем полностью – золь-гель осаждение из суспензии. По методике [166] суспензия включает воду, силикат калия, полимерное ПАВ и электролит. Суспензия готовится шаровым размол в растворе ПАВ с последующим введением в нее сначала электролита, а затем силиката калия. ПАВ, адсорбируясь на частицах люминофора, образуют на их поверхности защитную полимерную пленку, препятствующую слипанию люминофора в большие агрегаты, то есть действует как диспергатор. Однако авторами отмечено, что шаровой размол стимулирует процессы структурирования и коагуляции в суспензии, что приводит к уменьшению прочности и к разрыхлению структуры люминофорного слоя.

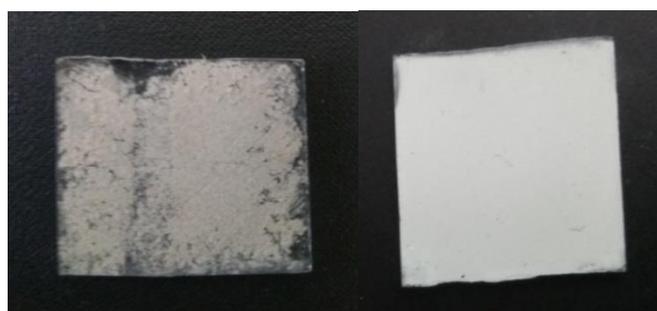
Нами был модифицирован данный способ, так как при его воплощении было установлено, что присутствие ПАВ в растворе гасит действие коагулятора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. В качестве связующего использовалось калиевое жидкое стекло. Для ускорения процесса закрепления частиц люминофора на подложке использовался электролит – коагулятор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Из-за того, что цинк-сульфидные люминофоры без использования ПАВ очень плохо смачиваются водой, было решено использовать калиевое жидкое стекло как в качестве связующего, так и в качестве диспергатора. Экспериментальным путем были установлены оптимальные концентрации связующего и коагулятора, в составе

суспензии. При этом было показано, что нельзя ввести люминофор в водный раствор жидкого стекла и непосредственно перед самым осаждением залить в стакан с полученной суспензией концентрированный водный раствор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, поскольку в этом случае, в точке соприкосновения растворов происходит локальное превышение концентрации коагулятора, и раствор коагулирует не постепенно а мгновенно, с образованием хлопьев. Для решения этой проблемы готовились два разбавленных водных раствора – жидкого стекла и коагулятора, затем в раствор жидкого стекла вводился люминофор и, после десятиминутной обработки раствора ультразвуком, в полученную суспензию добавлялся разбавленный раствор коагулятора. В этом случае, полученный раствор коагулировал постепенно, в течение примерно 30-60 минут, что являлось достаточным временем для осаждения люминофора на стеклянную подложку. После 30 минут сушки на воздухе подложка с люминофором помещалась в сушильный шкаф и сушилась там при температуре 120 °С в течение часа.

Приготовленные таким способом образцы визуально имели наиболее равномерный слой люминофора и достаточно прочное сцепление люминофорного слоя с подложкой (см. рис. 49-б).

Оптимизированная методика позволила получить прочные и равномерные люминофорные покрытия на подложках без использования дополнительных диспергаторов. Толщина люминофорного покрытия регулируется массой люминофора в суспензии.



а

б

Рисунок 49 – Люминофорные экраны, нанесенные разными способами: а – распыление; б – золь-гель метод

По данной методике, были изготовлены серии образцов люминофорных покрытий на стеклянных подложках с пятью различными толщинами люминофорного слоя, из суспензий, содержащих 0,025; 0,05; 0,075; 0,1 и 0,2 грамма люминофора

соответственно. Для них были измерены спектральные и яркостные характеристики при возбуждении тритиевым источником излучения и установлена оптимальная толщина люминофорного покрытия.

По данным рисунка 50, показывающего зависимость интенсивности радиолюминесценции от толщины покрытия для обоих люминофоров, можно определить оптимальную поверхностную плотность покрытия, она составляет 3,5 – 4,5 мг/см². Поверхностная плотность измерялась весовым методом и рассчитывалась как среднее по результатам пяти измерений для каждой точки; разброс значений составил 5 – 7%.

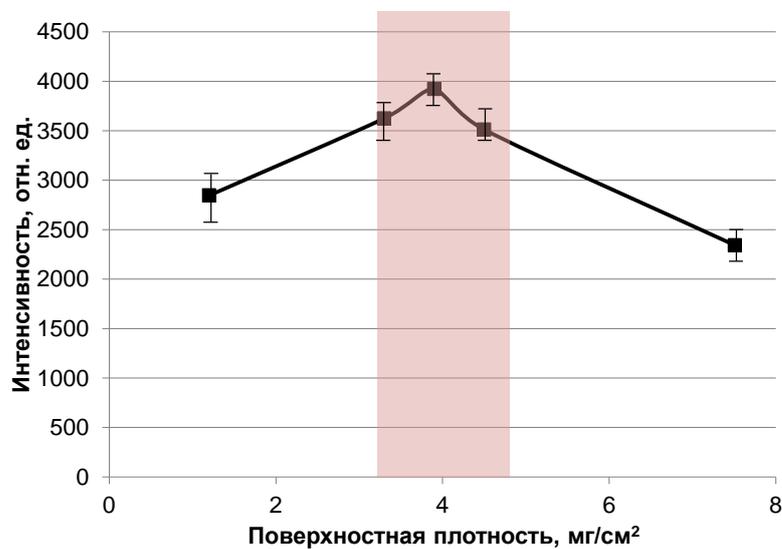


Рисунок 50 – Зависимость интенсивности радиолюминесценции от поверхностной плотности люминофорного покрытия

Результаты электронной микроскопии, приведенные на рис. 51, ясно демонстрируют отсутствие «подушки» связующего жидкого стекла на границе источник-люминофор. Это говорит о том, разработанная технология нанесения люминофорного покрытия препятствует стеканию связующего в процессе осаждения люминофора и способствует равномерному обволакиванию зерен связующей суспензией. Согласно данным СЭМ толщина люминофорного покрытия составила 18-25 мкм.

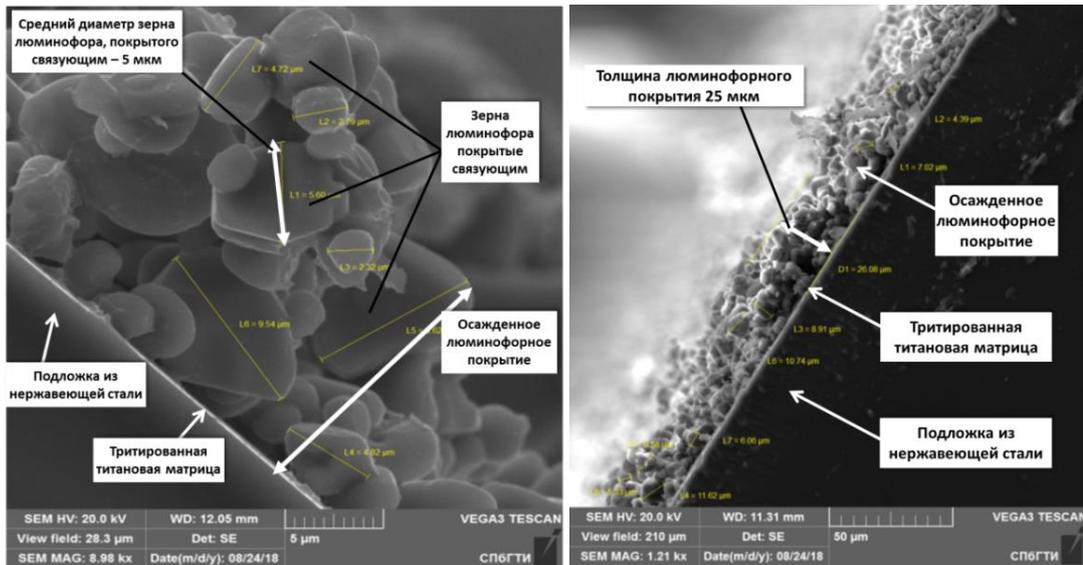


Рисунок 51 – Микрофотографии люминофорного покрытия нанесенного методом осаждения из суспензии

Хотя люминофорные экраны могут использоваться в радиoluminesцентных источниках света, однако одной из перспективных областей их применения является различная эмиттирующая аппаратура и средства отображения и контроля. Изготовленные по разработанной нами методике люминофорные экраны были применены в ФТИ им. Иоффе для анализа равномерности и чистоты поверхности наноструктурированных полевых катодов для вакуумных электронных устройств.

В ходе этого эксперимента были сняты вольт-яркостные характеристики экранов различной толщины при использовании автоэмиссионного проектора с нанотрубчатым катодом (рис. 52).

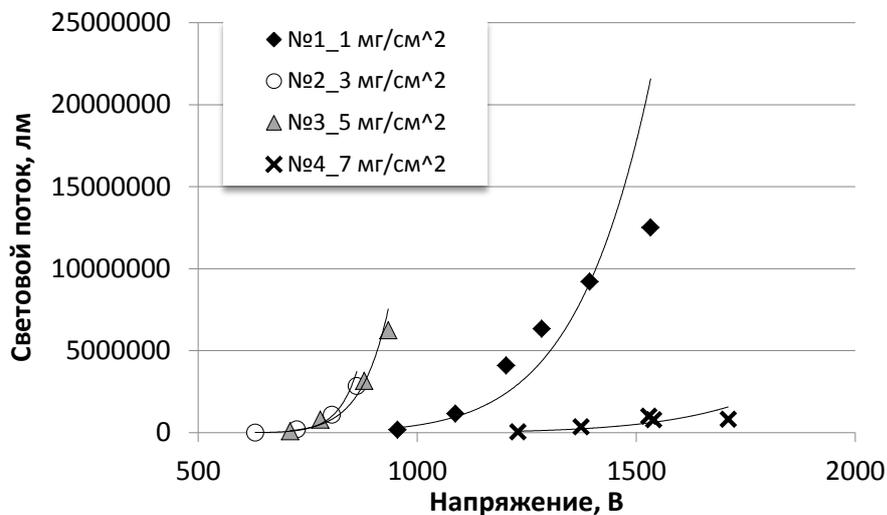


Рисунок 52 – Зависимость светового потока от напряжения на катоде для люминофорных экранов различной толщины

Видно, что крутизна кривой светового потока от напряжения имеет экстремальную зависимость от толщины экрана. Кроме того, самое низкое пороговое напряжение зафиксировано при оптимальной толщине экрана $3-5 \text{ мг/см}^2$, что позволяет говорить о возможности использования экранов данной толщины в катодолуминесцентных источниках.

Были изготовлены два опытных образца ТРИС с нанесением люминофорного экрана оптимальной толщины непосредственно на тритиевый источник (рис. 53) и для них также были сняты спектрально-яркостные характеристики.

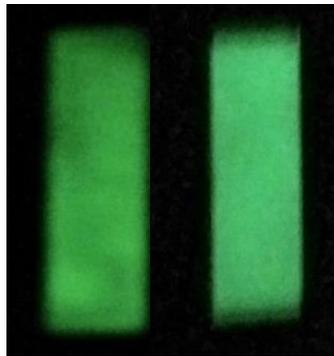


Рисунок 53 – Опытные образцы ТРИС

Акт изготовления опытного ТРИС, Паспорт на изделие, а также протокол испытаний приведены в Приложении Б.

В таблице 16 проведено сравнение характеристик при различных способах крепления ЛФ-покрытия.

Таблица 16 – Сравнение параметров при различных способах крепления ЛФ покрытия на тритиевый источник

| Образец | Яркость, отн. ед. | | |
|---------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| | Клейкая лента (поверхностная плотность $2,1 \text{ мг/см}^2$)* | Стеклоплатформа (оптимальная поверхностная плотность) | Тритиевый источник (оптимальная поверхностная плотность) |
| 1 | $27.4 \pm 1,1$ | $18 \pm 0,91$ | $21 \pm 0,94$ |
| 2 | $26.7 \pm 1,0$ | $13 \pm 0,82$ | $15 \pm 0,85$ |

*При расчете поверхностной плотности масса клейкой ленты не учитывалась

На рисунке 54 показаны сравнительные спектры люминесценции при различных способах крепления люминофорного покрытия. На клейкую ленту, как это делалось при предварительном отборе люминофоров; на стеклянные подложки, как это делалось в опыте подбора оптимальной толщины покрытия; и наконец, при непосредственном нанесении покрытия на тритиевый источник.

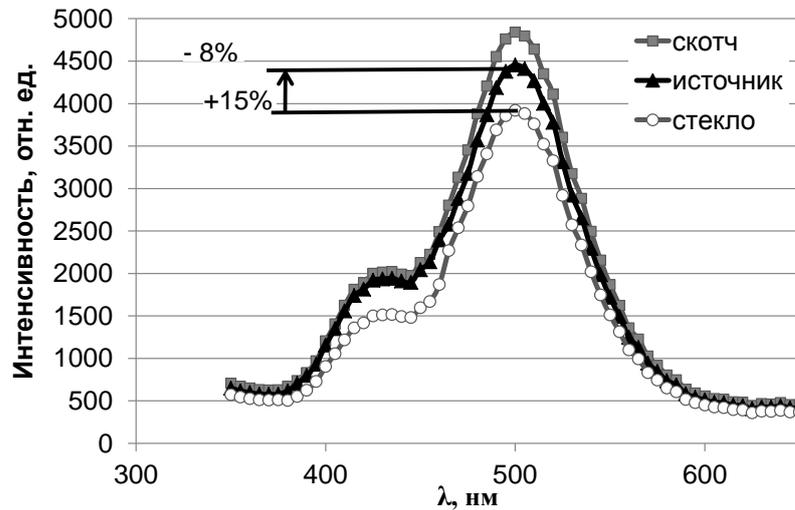


Рис. 54 – Спектры люминесценции ТРИС при различных способах нанесения люминофорного покрытия

Из рисунка 54 и данных таблицы 16 можно заключить, что «открытый» способ крепления люминофора на клейкую ленту, превосходит по эффективности «закрытый» способ осаждения из суспензии. Нанесение люминофорного покрытия непосредственно на источник, продемонстрировало 15 % рост яркости по сравнению с креплением люминофора на стекло. Это объясняется тем, что нанесение люминофорного покрытия непосредственно на источник обеспечивает более тесный контакт люминофора и тритированной матрицы и, соответственно, способствует более тесному контакту бета-частиц с центрами свечения люминофора. Присутствует 8 % снижение яркости по сравнению с «открытым» способом крепления люминофора. Несомненно, это связано с обволакиванием зерен люминофора связующей суспензией поглощающей β -излучение трития.

Было проведено сравнение характеристик полученных лабораторных образцов с действующими промышленными аналогами – газонаполненными РИС, выпускаемыми на ПО «Маяк» (табл. 17). Согласно [184] на ПО «Маяк» выпускаются тритиевые

газонаполненные светоэлементы в форме стеклянных трубок с максимальными габаритами 11x115 мм, и включенной активностью до 19,8 Кюри.

Таблица 17 – Сравнение параметров ТРИС с промышленными образцами

| | Включенная активность A_{\max} , Ки | Объем источника, см ³ | Яркость, Кд/см ² | Эффективность Лм/Вт |
|----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Газонаполненный РИС ПО «Маяк» | 2,2 – 19,8 | 10,9 – 43,7 | 0,2 | 10 – 40 |
| Лабораторный образец ТРИС | $0,40 \pm 0,03$ | $0,2 \pm 0,06$ | $0,15 \pm 0,02$ | 37 |

Хотя выпускаемые промышленностью светоисточники объемны, свечение их все равно испускается по площади покрытой люминофором поверхности трубки, и это значение заметно превышает площадь поверхности твердотельного РИС.

Таким образом, мы видим, что при меньшей включенной активности, большей прочности, меньших габаритах и при отсутствии газовой радиоактивной фазы, эффективность (светоотдача) твердотельных РИС находится на уровне промышленных газовых РИС.

Также была изучена стабильность радиолюминесценции прототипов ТРИС. Стабильность ТРИС в процессе эксплуатации может быть охарактеризована кривой (рис. 55) отражающей процентное падение показателей интенсивности радиолюминесценции, зарегистрированных с момента изготовления ТРИС.

Исследования стабильности опытных ТРИС показали падение интенсивности радиолюминесценции на 15 % в год, что соответствует снижению активности трития со временем (рис. 56) и говорит о том, что в ТРИС не происходит выгорания люминофора и разрушения матриц. Таблица 18 показывает снижение интенсивности ТРИС во времени. Максимум интенсивности радиолюминесценции определялся как среднее значение по результатам не менее пяти спектральных измерений. Активность источника определялась расчетным методом по значению тока ионизации.

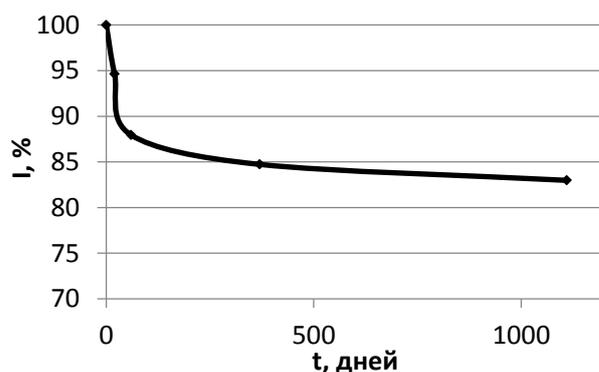


Рисунок 55 – Падение интенсивности ТРИС со временем.

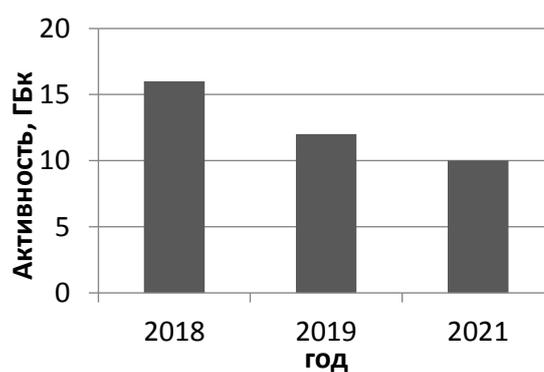


Рис.56 – Падение активности тритиевого источника

Таблица 18 – Изменение интенсивности ТРИС со временем

| | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| t, дней | 0 | 20 | 60 | 370 |
| I, отн. ед. (ср.) | 17690 | 16742 | 15557 | 14829 |
| I % | 100 | 94 | 88 | 84 |

Таким образом, падение яркости и интенсивности экспериментального ТРИС составляет 15 % в год.

Заключение по главе 4

Установлено, что, из ряда изученных цеолитов, цеолит со структурой Beta является оптимальной алюмосиликатной матрицей для иммобилизации трития, обладает лучшими влагопоглощительными свойствами и характеристиками по связыванию кристаллической воды.

Разработана модифицированная золь-гель методика осаждения люминофорного покрытия из суспензии в растворе жидкого калиевого стекла. Экспериментальным путем установлен оптимальный состав раствора; получены образцы люминофорных покрытий различной толщины на стеклянных подложках, определена оптимальная толщина люминофорного покрытия; получены экспериментальные образцы ТРИС и проведено их сравнение с промышленными образцами газовых РИС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана и обоснована новая методика синтеза радиолуминофоров состава ZnS:Cu,Br , обеспечивающая высокие характеристики РЛФ в составе ТРИС, достигаемые за счет электронно-лучевого модифицирования шихты и готового люминофора. Установлено повышение яркости радиолюминесценции вследствие модифицирования шихты на 15-20% и при повторном модифицировании готового люминофора на 80%.
2. Исследовано влияние электронно-лучевой обработки на структуру и свойства радиолуминофоров ZnS:Cu,Br . Обнаружено увеличение доли вюрцитной фазы в модифицированных люминофорах, синтезированных при температуре ниже фазового перехода, трансформация «синих» центров люминесценции в «зеленые» и возрастание яркости радиолюминесценции.
3. Изучены распределения центров адсорбции (РЦА) на поверхности люминофоров. Показано, что изменение свойств поверхности в результате электронного модифицирования связано с фазовым превращением сфалерит \rightarrow вюрцит. При этом сфалерит имеет более кислую поверхность с повышенным количеством вакансий цинка, а вюрцит – более основную с повышенным количеством вакансий серы. Предложена схема строения поверхности радиолуминофоров состава ZnS:Cu,Br .
4. Обоснована перспективность использования синтетических цеолитовых матриц в составе ТРИС. Установлено, что, широкопористый цеолит со структурой Beta обладает сорбционной емкостью, вдвое превосходящими известные аналоги, и демонстрирует образование более прочных связей воды в структуре цеолитов, что способствует усилению фиксации трития. Также эти свойства позволяют использовать данную матрицу как эффективный сорбент в иных отраслях.
5. Разработана золь-гель методика изготовления люминофорных экранов регулируемой толщины. Определена оптимальная поверхностная плотность люминофорного экрана для ТРИС: $3,5 - 4,5 \text{ мг/см}^2$. С применением данной методики изготовлены экраны для ТРИС и для контроля равномерности поверхности наноструктурированных катодов для вакуумных электронных устройств.
6. Разработана конструкция ТРИС; изготовлены и испытаны экспериментальные образцы. При меньшей включенной активности, меньших габаритах и при отсутствии газообразной радиоактивной фазы, эффективность твердотельных РИС находится на

уровне промышленных газовых РИС.

Достигнутые результаты открывают перспективы к управлению рабочими характеристиками радиолюминофоров путем направленных структурных изменений.

Автор выражает благодарность:

Голубевой О.Ю. (ИХС им. Гребенщикова РАН) за содействие в синтезе и исследовании цеолитовых матриц; Копице Г. П. (ПИЯФ им. Б.П. Константинова) за содействие в измерениях методом МУРН; инжиниринговому центру СПбТИ(ТУ) и лично Даниловичу Д. П.; а также Бахметьеву В. В. и Мякину С. В. (СПбТИ(ТУ)) за бесценную консультативную помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Traub, R. J. Tritium Radioluminescent Devices Health and Safety Manual / R.J. Traub, G.A. Jensen – U.S. DOE, Oak Ridge, 1995. –132 P.
2. Вавилов, С. И. Собр. Соч., Т. 2 – М.: АН СССР, 1952. – 547 с.
3. Казанкин О. Н. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов. – Л.: Химия, 1975. –192 с.
4. Гугель, Б. М. Люминофоры для электровакуумной промышленности / Б. М. Гугель – М.: Энергия, 1967. – 344 с.
5. Москвин, А. В. Като�люминесценция. Ч. 1. Общие свойства явления / А.В. Москвин. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1948. – 348 с.
6. Москвин, А. В. Като�люминесценция.Ч.2 Като�люминофоры и экраны / А.В. Москвин. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1949. – 700 с.
7. Марковский, Л. Я. Неорганические люминофоры прикладного назначения. Вып. 1. Като�люминофоры / Л. Я. Марковский – Л.: ГИПХ, 1972. – с. 52 – 82.
8. Robbins, D.J. On Predicting the Maximum Efficiency of Phosphor System Excited by Ionizing Radiation / D.J. Robbins // J.Electrochem. Soc. – 1980. – Т. 127. – №. 12. – P. 2694-2702.
9. Левшин, В. Л. Светящиеся составы / В.Л.Левшин – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1936. – 134 с.
10. Корлисс, У. Источники энергии на радиоактивных изотопах / У. Корлисс, Д. Харви, – М.: Мир, 1967. – 413 с.
11. Кавецкий, А. Г. Эффективность преобразования энергии в бетавольтаических батареях / А. Г. Кавецкий, С. Н. Нехорошков, С. П. Мелешков, В. А. Устинов. – СПб.: Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 2001. – 35 с.
12. Garlick, G. F. J. The kinetics and efficiency of cathodoluminescence / G.F.J. Garlick // Brit. J. Appl. Phys. – 1962. – vol. 13. – p. 541-547.
13. Гурвич, А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич – М.: Высш. шк., 1982. – 376 с.
14. Aluker, E. D. Electronic Excitations and Radioluminescence of Alkali-Halide Crystals / E. D. Aluker, D. Yu. Lysis, S. A. Chernov – Zinatne, Riga, 1979. – 251 p.
15. Bower, K. E. Polymers, Phosphors, and Voltaics for Radioisotope Microbatteries / K E. Bower (ed.), Y. A. Barbanel, Y. G. Shreter, et al. – CRC Press LLC, 2002. –477 p.

16. Yen W. M. Inorganic phosphors: compositions, preparation, and optical properties / Yen M. William, Weber J. Marvin. – New York, CRC Press LLC, 2004. –456 p.
17. Фок, М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров / М. В. Фок – М.: Наука, 1964. – 283 с.
18. Yen, W. M. Fundamentals of phosphors / S. Shionoya, W. M. Yen (ed.), H. Yamamoto – CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, 2006 –328 p.
19. Stoffers, C. Activator recycling in low voltage cathodoluminescent phosphors / C. Stoffers et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – 71 – p. 1759-1769.
20. Shea, L.E. Predicting and modeling the lowvoltage cathodoluminescent efficiency of oxide phosphors / L. E. Shea, J. McKittrick, M. L. F. Philips // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – 145. – p. 3165.
21. Klein, C.A. Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors / C. A. Klein // *J. Appl. Phys.* – 1968. – 39. – p. 2029.
22. Garlick, G.F.J. Cathodo- and Radioluminescence in Luminescence of Inorganic Solids / Ed. Goldberg, P. – Academic Press, New York, 1966. – p. 385 – 417.
23. Морозова, Н.К. Сульфид цинка / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов; под ред. М. В. Фока – М.: Наука, 1987. – 200 с.
24. Kozielski, M. J. Growth of ZnS single crystals from the melt at 1850 °C under argon pressure of 50 atm / M. J. Kozielski // *Crystal growth.* – 1967 – 1. – 5 – p. 293 – 296.
25. Шефер, Г. Химические транспортные реакции / Г. Шефер – М.: Мир, 1964. – 194 с.
26. Закиров, М. И. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции Сульфида цинка, выращенного методом газотранспортного Синтеза в замкнутой системе / М. И. Закиров, А. Коротченков, В. Курилюк и др. // *Журнал прикладной спектроскопии* – 2015. – № 6 (82). – с. 871 – 880.
27. Gupta, S. Phosphor efficiency and deposition temperature in ZnS:Mn A.C. thin film electroluminescence display devices / S. Gupta, J.S. Meclure, V.P. Singh // *Thin Solid Films* – 1997. – Vol. 299 (1-2). – P. 33 – 37.
28. Liu, J. Z. Synthesis of doped ZnS one-dimensional nanostructures via chemical vapor deposition / J. Z. Liu, P. X. Yan, G. H. Yue, et al. // *Mater. Lett.* – 2006. – № 29-30 (60). – p. 3471 – 3476.
29. Li, Q. Fabrication of wurtzite ZnS nanobelts via simple thermal evaporation / Q. Li, C.R. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – 83. – p. 359 - 369.

30. Liang, C.H. Au-Mediated Growth of Wurtzite ZnS Nanobelts, Nanosheets and Nanorods via Thermal Evaporation / C.H. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki, H. Umehara, N. Koshizaki // *J. Phys. Chem.* – 2004. – 108. – 28. – p. 9728–9733.
31. Kar, S. Controlled Synthesis and Photoluminescence Properties of ZnS Nanowires and Nanoribbons / S. Kar, S. Chaudhuri // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – 109. – 8. – p. 3298–3302.
32. Ge, J. P. Halide-transport chemical vapor deposition of luminescent ZnS: Mn²⁺ one-dimensional nanostructures / J.P. Ge, J. Wang, H.X. Zhang, X. Wang et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – 15. – p. 303–308.
33. Bruchez, M. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels / M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos // *Science.* – 1998. – 281 (5385). – p. 2013–2016.
34. Zhou, W. Aqueous, Protein-Driven Synthesis of Transition Metal-Doped ZnS Immuno-Quantum Dots / W. Zhou, F. Baneyx // *ACS Nano* – 2011. – 5. – 10. – p. 8013–8018.
35. Li, L. Application of functionalized ZnS nanoparticles to determinate uracil and thymine as a fluorescence probe / L. Li, R. Bian, Y. Ding, M. Yu, D. Yu // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – 113. – p. 905–908.
36. Xue, L. Hydrothermal synthesis of graphene–ZnS quantum dot nanocomposites / L. Xue, C. Shen, M. Zheng et al. // *Mater. Lett.* – 2011. – 65. – p. 198–200.
37. Salavati-Niasari, M. Novel inorganic precursor in the controlled synthesis of zinc blend ZnS nanoparticles via TGA-assisted hydrothermal method / M. Salavati-Niasari, F. Davar, H. Seyghalkar, E. Esmaeili, N. Mir // *CrystEngComm.* – 2011. – 13. – p. 2948 – 2954.
38. Davar, F. Synthesis of spherical ZnS based nanocrystals using thioglycolic assisted hydrothermal method / F. Davar, M. Mohammadikish, M.R. Loghman-Estarki, Z. Hamidi // *CrystEngComm* – 2012. – 14. – p. 7338 – 7344.
39. Liu, C. One-pot hydrothermal synthesis of water-dispersible ZnS quantum dots modified with mercaptoacetic acid / C. Liu, Y. Ji, T. Tan // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2013. – 570. – p. 23–27.
40. Wang, L. S. *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications* / L.S. Wang, R.Y. Hong and B. Reddy (ed.) – In Tech Publications, India, 2011 – 180 p.
41. Sundararajan, M. Structural, optical and electrical properties of ZnO-ZnS nanocomposites

- prepared by simple hydrothermal method / M. Sundararajan, P. Sakthivel, A. C. Fernandez // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – 768 – 5. – P. 553 – 562.
42. Liu, J. Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique / J. Liu, J. Ma, Y. Liu, Z. Song, et al. // *J. Alloys Comp.* – 2009. – 486.– p. L40 – L43.
43. Bhargava, R.N. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS / R.N. Bhargava, D. Gallergher, X. Hong, A. Nurmikko // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – 72. – 3. – p. 416 – 419.
44. Yang, P. Photoluminescence characteristics of ZnS nanocrystallites co-doped with Co^{2+} and Cu^{2+} / P. Yang, M.K. Lu, G.J. Zhou, D.R. Yuan, D. Xu // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – 4. – p. 734 – 737.
45. Chan, S. K. Growth temperature dependence of MBE-grown ZnSe Nanowires / S. K. Chan, Y. Cai, N. Wang, I. K. Sou // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – vol.301–302 – P. 866 – 870.
46. Huang, C-W. Investigation on the properties of molecular beam deposited ZnSe films / C-W. Huang, H-M. Weng, Y-L. Jiang, H-Y. Ueng // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – P. 3667-3671.
47. Pi, Z. Chemical vapor deposition synthesis and photoluminescence properties of ZnS hollow microspheres / Z. Pi, X. Su. C. Yang, X. Tian et al.// *Materials Research Bulletin*. – 2008. – Vol. 43. – P. 1966 – 1970.
48. Guoa, C. Preparation of 3D ZnSe novel stiucture / C. Guoa, C. H. Choy, D. Huang, Y. Fang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – Vol. 67. – № 9-4. – P. 818-821.
49. Ding, J.X. Lasing in ZnSZnS nanowires grown on anodic aluminum oxide templates / J.X. Ding, J.A. Zapien, W.W. Chen, Y. Lifshitz, S.T. Lee // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – 85. – p. 2361 – 2365.
50. Zhu, Y.C. Spontaneous growth and luminescence of zinc sulfide nanobelts / Y.C. Zhu, Y. Bando, D.F. Xue, D. Golberg // *Adv. Mater.* – 2004. – 82 (11). – 1769 – 1775.
51. Jiang, Y. Hydrogen-Assisted Thermal Evaporation Synthesis of ZnS Nanoribbons on a Large Scale / Y. Jiang, X.M. Meng, J. Liu, Z.Y. Xie, et al. // *Adv. Mater.* – 2003. – 15(4). – p. 323 – 327.
52. Ma, C. Nanobelts, Nanocombs, and Nanowindmills of Wurtzite ZnS / C. Ma, D. Moore, J. Li, Z.L. Wang // *Adv. Mater.* – 2003. – 15(3). – p. 228 – 231.

53. Li, Q. Fabrication of Zn/ZnS nanocable heterostructures by thermal reduction / sulfidation / Q. Li, C. R. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – vol. 82. № 9. – p. 1398 – 1401.
54. Dolczik, L. Hexagonal nanotubes of ZnS by chemical conversion of monocrystalline ZnO columns / L. Dolczik, R. Engelhardt, K. Ernst, S. Fiechter et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – vol. 78 – № 23. – p. 3687 – 3690.
55. Ge, J. P. Halide-transport chemical vapor deposition of luminescent ZnS: Mn²⁺ one-dimensional nanostructures / J.P. Ge, J. Wang, H.X. Zhang, X. Wang et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – 15. – p. 303–308.
56. Liu, J. Z. Synthesis of doped ZnS one-dimensional nanostructures via chemical vapor deposition / J. Z. Liu, P. X. Yan, G. H. Yue, L. B. Kong et al. // *Mater. Lett.* – 2006. – vol. 60. – № 29. – p. 3471 – 3476.
57. Sahraei, R. Investigation of the effect of temperature on growth mechanism of nanocrystalline ZnS thin films / R. Sahraei, G. Motedayen Aval, A. Baghizadeh, M. Lamehi-Rachti et al. // *Materials Letters.* – 2008. – vol. 62. – № 28. – p. 4345 – 4347.
58. Lee, H. J. Deposition and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by a chemical method / H. J. Lee, S. I. Lee // *Current Applied Physics.* – 2007. – vol. 7. – № 2. – p. 193 – 197.
59. Садовников, С.И. Оптические свойства нанопорошков сульфида цинка и гетеронаноструктур ZnS/Ag₂S / С.И. Садовников, И.Д. Попов // *Физика твердого тела.* – 2020. – 62(11). – с. 1787 – 1794.
60. Manzoor, K. Synthesis and photoluminescent properties of ZnS nanocrystals doped with copper and halogen / K. Manzoor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty // *Materials Chemistry and Physics.* – 2003. – 82. – p. 718 – 725.
61. Sun, L. ZnS nanoparticles doped with Cu(I) by controlling coordination and precipitation in aqueous solution / L. Sun, C. Liu, C. Liao, C. Yan // *J. Mater. Chem.* – 1999. – 9. – p. 1655-1657.
62. Chen, F. Solid-state synthesis of ZnS/graphene nanocomposites with enhanced photocatalytic activity / F. Chen, Y. Cao, D. Jia, A. Liu // *Dyes and Pigments* – 2015. – 120. – P. 8 – 14.
63. Chen, F. J. Facile synthesis of CdS nanoparticles photocatalyst with high performance / F. J. Chen, Y. L. Cao, D. Z. Jia, X. J. Niu // *Ceram Int.* – 2013. – 39. – p. 1511 – 1517.
64. Liua, J. Low-temperature solid-state synthesis and optical properties of CdS–ZnS and ZnS–

- CdS alloy nanoparticles / J. Liua, C. Zhao, Z. Li, J. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – 509. – p. 9428 – 9433.
65. Porambo M. W. Synthesis and photoluminescent properties of doped ZnS nanocrystals capped by poly(vinylpyrrolidone) / W. M. Porambo, A. L. Marsh // *Optical Materials*. – 2009. – 31. – P. 1631–1635.
66. Ищенко, В.М. Твердофазные химические реакции с участием халькогенидов цинка и разработка электролюминесцентных материалов на их основе: специальность 02.00.21 «Химия твердого тела» : Дисс. ... д-ра хим. наук / Ищенко Виктор Михайлович; Ставропольский государственный университет. – Ставрополь, 2002. – 339 с.
67. Tabei, M. Mechanism of the Killer Effect of Iron-Group Ions on the Green Luminescence in ZnS:Cu, Al Phosphors / M. Tabei, S. Shionoya, H. Ohmatsu // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1975. – 14. – p. 240 – 248.
68. НПФ «Люминофор», Цинк сульфид [Электронный ресурс]. – Режим доступа: luminophor.ru/catalog/plenkoobrazuyushchie-materialy/khalkogenidy/tsink-sulfid/
69. Yen, W. M. Phosphor Handbook / S. Shionoya, W. M. Yen (ed.), H. Yamamoto – CRC Press LLC, New York, 2006. –1056 p.
70. Shionoya, S. On the Crystal Growth of Zinc Sulfide During the Firing Process / S. Shionoya, K. Amano // *J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem.* – 1956. – 77. – p. 303 – 305.
71. Нечипоренко, А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: специальность 02.00.18 : Дисс. ... д-ра хим. наук / Нечипоренко Алимпиада Павловна; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 1995. – 500 с.
72. Марковский, Л. Я. Изучение роста частиц люминофоров ZnS:Cu,Al в процессе прокаливания / Л. Я. Марковский, Л. Б. Таушканова, Н. Н. Заплешко, В. А. Красноперов // *Химия и технология люминофоров; Сб. статей ГИПХ.* – Л.: 1975. – С. 3 – 7.
73. Гурвич, А.М. Люминесцентные материалы и особо чистые вещества / А. М. Гурвич, М. И. Томбак, А. А. Михалев и др. // *Сб. науч. тр. ВНИИ люминофоров.* – Ставрополь, 1971. – Вып. 5. – С. 133 – 144.
74. Datta, S. Scanning electron microscope studies of local variations in cathodoluminescence in striated ZnS platelets / S. Datta, B. G. Yakobi, D. B. Holt // *J. Mater.Sci.* – 1977. – 12(12). – p. 2411 – 2420.

75. Куколь, В. В., Лакин Е. Е., Путятин В. Д. // Монокристаллы и техника. Харьков, ВНИИМоно-кристалл – 1975. – Вып. 12. – с. 14-20.
76. Лакин, Е. Е. Исследование фазовых превращений и дефектов упаковки в монокристаллах сульфида цинка: специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : автореф. Дисс. ... канд. Физ-мат. Наук / Лакин Евгений Евгеньевич; Ин-т физики твердого тела и полупроводников АН БССР. – Минск, 1977. – 149 с.
77. Skinner, B.J. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite / B.J. Skinner, B.V. Barton // Amer. Mineral. – 1960. – Vol. 45. – P. 612 – 625.
78. Aven, M. Study of the crystalline transformations in ZnS:Cu, ZnS:Ag and ZnS:Cu, Al / M. Aven, J.A. Parodi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1960. – Vol. 13. – Iss. 1-2. – P. 56-64.
79. Романов, Э. А. Нанокристаллические пленки сульфида и селенида цинка для тонкопленочных электролюминесцентных источников: специальность 01.04.01 «приборы и методы экспериментальной физики» : дисс. на соиск. К.ф-м.н. / Романов Эдуард Аркадьевич, Удмуртский государственный университет. – Ижевск, 2011 – 151 с.
80. Корсунская, Н. Е. Особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига / Н.Е. Корсунская, Ю.Ю. Бачериков, Т.Р. Стара и др. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – 47. – 5. – с. 702 – 709.
81. Бахметьев, В.В. Синтез и направленное регулирование электрооптических свойств электролюминофоров на основе сульфида цинка: специальность 02.00.21 «химия твердого тела» : Дисс. ... канд. хим. наук / Бахметьев Вадим Владимирович, СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2005. – 161 с.
82. Пат. 1824906 СССР, МПК С09К 11/54, С09К 11/56. Катодолюминофор белого цвета свечения / С.С. Галактионова.; О.М. Выгоняйло; З.И. Гурецкая; Н.П. Социн; Н.А. Тарасов – № 4899803/26; заявл. 03.01.1991; опубл. 10.11.1995. – 5 с.
83. Пат. 504829 СССР, МПК С09К11/08. Способ получения катодолюминофора на основе сульфида цинка / Л.И. Веккер – № 1705403; заявл. 12.10.1971; опубл. 28.02.1976. – 2 с
84. Пат. 1813779 СССР, МПК С09К 11/54, С09К 11/56. Катодолюминофор синего цвета свечения на основе сульфида цинка и способ его получения / Д.Г. Баландина, О.М.

- Выгоняйло, З.И. Гурецкая, А. М. Малова, Н.П. Социн – № 4901910; заявл. 11.01.1991; опубл. 07.05.1993. – 2 с.
85. Казанкин, О.Н. Изучение процессов формирования и разработка эффективных методов синтеза цинк-сульфидных электролюминофоров: специальность 02.00.00 «Химия»: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Казанкин Олег Николаевич, ГИПХ. – Л.: 1964. – 15 с.
86. Казанкин, О. Н. О влиянии режима охлаждения на формирование электролюминофоров / О. Н. Казанкин // Сборник рефератов научно-исследовательских работ по химии и технологии люминофоров за 1963 г. / ГИПХ. – Л., 1964. – с. 4-5.
87. Казанкин, О.Н. Влияние режима охлаждения на формирование электролюминофоров // Химия и технология люминофоров; Сб. статей / ГИПХ. – Л.: 1966. – с. 12-22.
88. Пекерман, Ф. М. Электролюминофоры с зеленым цветом свечения с повышенной стабильностью / Ф. М. Пекерман, В.А.Осипов, М.А.Дихтер, Л.Н.Петошина // Сборник рефератов по химии и технологии люминофоров за 1967 г. / ГИПХ. – Л.: 1969. – Вып. 53. – С. 22.
89. Казанкин, О. Н. Новые разработки в области цинксульфидных электролюминофоров / О. Н. Казанкин, В. А. Осипов, М. А. Дихтер и др. // Сборник рефератов по химии и технологии люминофоров за 1968 г. / ГИПХ. – Л.: 1970. – С. 18 – 19.
90. Осипов, В. А. Способ получения цинксульфидных электролюминофоров повышенной стабильности с высокой начальной яркостью свечения / В. А. Осипов, М. А. Дихтер, Л. Н. Петошина, З. Т. Хлусова // Сборник рефератов по химии и технологии люминофоров за 1969 г.; ГИПХ. – Л., 1971. – С. 16 – 18.
91. Li, X. Synthesis and photoluminescence properties of Cl^- -doped ZnS nanoparticles prepared by a solid-state reaction / X. Li, Z. Chen, G. Du, N. Chen, Q. Yu // Materials Science and Engineering. – 2013. – 178(14). – P. 917 – 922.
92. Sakthivel, P. Influence of Cd on optical and photoluminescence behavior of $\text{ZnO}_{0.98}\text{-x CdxMn}_{0.02}\text{S}$ quantum dots under Ar atmosphere / P. Sakthivel, T. Jayasri, J. Madhumitha, et al. // Optik. – 2018. – 154. – p. 74 – 82.
93. Hoang, K. Defect energy levels and persistent luminescence in Cu-doped ZnS / K. Hoang, C. Latouche, S. Jobic // Comp. Mater. Sci. – 2018. – 163(1). – p. 63 – 67.

94. Zhao, L. Cr-doped ZnS semiconductor catalyst with high catalytic activity for hydrogen production from hydrogen sulfide in non-thermal plasma / L. Zhao, Y. Wang, A. Wang, X. Li, C. Song, Y. Hu // *Catal. Today*. – 2019. – 337. – p. 83–89.
95. Sakthivel, P. Influence of Co²⁺ on electrical and optical behavior of Mn²⁺-doped ZnS quantum dots / P. Sakthivel, S. Muthukumaran // *Opt Laser Technol.* – 2018. – 103. – p. 109 – 117.
96. Sharma, K. Optical properties of transition metal doped ZnS nanoparticles in PVK based nanocomposite films / K. Sharma, P. Kumar, G. Verma, A. Kumar // *Optik*. – 2020. – 206. – p. 164357 – 164371.
97. Pat. 4208299A United States, Int. Cl. C09K 11/30. Method of preparing zinc sulfide phosphor coactivated with copper and gold / M. Oikawa, S. Matsuura; assignee: Toshiba Corp. – № 873957 ; PCT Filed 31.01.1978 ; PTC Date 17.06.1980 . – 6 p.
98. Пат. 1678824 СССР, МПК C09K 11/56. Люминофор синего цвета свечения на основе сульфида цинка / О.В. Авдеев, В.Г. Кронгауз, Н.Г. Нарышкина – № 4707634; заявл. 20.06.1989; опубл. 23.09.1991, Бюл. № 35. – 2 с.
99. Yu, Y. High-gain visible-blind uv photodetectors based on chlorine-doped n-type ZnS nanoribbons with tunable optoelectronic properties / Y. Yu, J.-S. Jie, P. Jiang, L. Wang, et al. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – 21(34). – p. 126132–12638.
100. Tie, L. Facile fabrication of N-doped ZnS nanomaterials for efficient photocatalytic performance of organic pollutant removal and H₂ production / L. Tie, R. Sun, H. Jiang, Y. Liu, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2019. – 807. – p. 151670.
101. Leverenz, H.W. An Introduction to Luminescence of Solids / H. W. Leverenz – New York, John Wiley & Sons, 1950. – 601 p.
102. Kröger, F. Chemical Proof of the Presence of Chlorine in Blue Fluorescent Zinc Sulfide / F. A. Kröger, J. E. Hellingman // *J. Electrochem. Soc.* – 1949. – 95(2). – p. 68 – 87.
103. Kröger, F. The fluorescence of zinc sulphide activated with copper / F. A. Kröger, J. E. Hellingman N. W. Smit // *Physica*. – 1949. – 15. – p. 990 –1018.
104. Kröger, F. Trivalent cations in fluorescent zinc sulphide / F.A. Kröger, J. A. Dikhoff // *Physica*. – 1950. – 16(3). – p. 297 – 316.
105. Комаров, Е. В. Влияние состава и радиационного модифицирования на свойства цинксульфидных люминофоров: специальность 02.00.21 «химия твердого тела»: дисс. ... канд. хим. наук / Комаров Евгений Валерьевич; СПбТИ(ТУ). – СПб, 2007. –

126 с.

106. Apple, E. F. On the infrared emission in ZnS:Cu; Effect of sulfur pressure and aluminum / E. F. Apple, J. S. Prener // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1960. – 13. – p. 81 – 87.
107. Prener, J. S. Self activation and self coactivation in zinc sulfide phosphors / J. S. Prener, F. E. Williams // *J. Chem. Phys.* – 1956. – 25. – p. 361-362.
108. Williams, F. Donor-acceptor pairs in semiconductors / F. Williams / *Phys. Status Solidi B* – 1968. – 25. – p. 493–512.
109. Katsuhiko, H. Etching effect on AC powder EL phosphor brightness and maintenance / H. Katsuhiko, I. Yoshio, M. Kei // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – 129. – p. 2059–2062.
110. Chander, H. Characterization of ZnS:Cu, Br electroluminescent phosphor prepared by new route / H. Chander, V. Shanker, D. Haranath, S. Dudeja, P. Sharma // *Mater. Res. Bull.* – 2003. – 38. – p. 279-288.
111. Hirabayashi, K. AC powder electroluminescence maintenance improvement / K. Hirabayashi, H. Kozawaguchi, B. Tsujiyama // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – vol. 130. – № 12. – p. 2448-2451.
112. Corrado, C. Synthesis and Characterization of Organically Soluble Cu-Doped ZnS Nanocrystals with Br Co-activator / C. Corrado, J. K. Cooper, M. Hawker, J. Hensel, et al. // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – 115. – p. 14559–14570.
113. Sychov, M. M. Control of EL powder phosphor properties / M.M. Sychov, Y. Nakanichi, V.V. Bachmet'ev, et al. // *SID Int. Symp. Boston, 2002.* – P. 400-403.
114. Кузнецова, Р.В. О влиянии обработки поверхности порошковых ZnS-электролюминофоров на предпробойную электролюминесценцию // *Журнал прикладной спектроскопии* – 1977. – Т. 26 – вып. 1. – С. 56-58.
115. Зандерна, А. Методы анализа поверхностей / А. Зандерна – М.: Мир, 1979. – 582 с.
116. Черепин, В. Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В. Т. Черепин, М. А. Васильев – Киев: Наукова думка, 1982. – 400 с.
117. Танабе, К. Твёрдые кислоты и основания / К. Танабе – М.: Мир, 1973. – 183 с.
118. Нечипоренко, А.П. Кислотно-основные свойства поверхности твёрдых веществ; м. у. / Нечипоренко А.П.; ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1989. – 23 с.
119. Иконникова, Л.Ф. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств сульфида цинка с оптическими характеристиками изделий на его основе: специальность 02.00.04 «Физическая химия» : Дисс. ... канд. хим. наук / Иконникова Любовь

- Фёдоровна; ТГУ. – Томск, 2002. – 138 с.
120. Sychov, M.M. Modification of the EL Properties of Zinc Sulfide Powder Phosphors by Electron Beam Irradiation / M. M. Sychov, V. V. Bakhmet'ev, S. V. Mjakin, Y. Nakanishi et al. // Electronics Display Conference (EDC'02): Abs. book. Nagasaki, Japan. – 2002. – P. 67–71.
121. Sychov, M.M. Surface Properties of ZnS and AC Powder Electroluminescent Phosphors / M. M. Sychov, V. V. Bakhmet'ev, S. V. Mjakin, Y. Nakanishi et al. // Journal of the SID. – 2003. – 11. – 1. – P. 33–38.
122. Sychov, M.M., Study of Active Surface Centers in Electroluminescent ZnS:Cu,Cl Phosphors / M. M. Sychov, S. V. Mjakin, Y. Nakanishi V. G. Korsakov // Applied Surface Science – 2005. – 244, 1–4 – P. 461–464.
123. Sychov, M.M. Enhancement of the Electroluminescent Phosphor Brightness and Stability. In the book: Advances in Photonic Materials and Devices. / Ed. Suhas Bhandarkar, Ceramic Transactions. – ACerS, Ohio, 2005. – V. 163. – P. 49–60.
124. Мякин, С. В. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов / С. В. Мякин, М. М. Сычев, И. В. Васильева, В. Г. Корсаков и др. –СПб.: ПГУПС, 2006. – 104 с.
125. Семенова, Ф. Н. Влияние механической обработки на свойства сульфида цинка и электролюминофоров / Ф.Н.Семенова, Л.Н.Харечкина, А.А.Кошкина и др. // Исследования люминофоров и технология их производства; Сб. науч. тр. ВНИИ люминофоров. – Ставрополь, 1987. – 32. – С. 62 – 64.
126. Onwudiwe, D. C. Laser assisted solid state reaction for the synthesis of ZnS and CdS nanoparticles from metal xanthate / D. C. Onwudiwe T. P. J. Krüger C. A. Strydom // Materials Letters. – 2014. – 116. – 1. – P. 154-159.
127. Вавилов, В. С. Действие излучений на полупроводники / В. С. Вавилов, Н. П. Кекелидзе, Л. С. Смирнов.– М.: Наука, 1988. – 264 с
128. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – М.: Наука, 1987. – 448 с.
129. Коджеспиров, Ф. Ф. Изменение фотолюминесценции монокристаллов ZnS в результате облучения в реакторе / Ф. Ф. Коджеспиров, А. А. Андрианов, Л. А. Можаровский // Журнал прикладной спектроскопии. – 1973. – 19. – 4. – С. 636 – 640.
130. Котов, А. Г. Радиационная физика и химия гетерогенных систем / А. Г. Котов, В.

- В. Громов – М.: Энергоатомиздат, 1988. –232 с.
131. Brunner, S. Induced defects in ZnS by electron and proton irradiation and defect-annealing behavior / S. Brunner, W. Puff, A. G. Balogh, P. Mascher // *Physica B.* – 1999. – Iss. 273 – 274. – P. 898 – 901.
132. Амигуд, З. Г. Изменение структуры пленок сернистого цинка при электронном и лазерном облучении / З. Г. Амигуд, И. Е. Болотов, Ф. И. Брагин и др. // *ОМП.* – 1975. – № 1. – С. 51 – 54.
133. Суржиков, А.П. Исследование диффузии кислорода в Li-Ti ферритах / А.П. Суржиков, А.М. Притулов, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко // *Перспективные материалы.* – 1999. – №6. – С. 90 – 94.
134. Суржиков, А.П. Исследование радиационно-стимулированной диффузии иновалентных примесей в кристаллах / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, А.В. Черняховский, А.М. Притулов // *Перспективные материалы.* – 2000. – №1. – С. 30 – 34.
135. Hillie K. T. Low temperature effect on the electron beam induced degradation of ZnS:Cu,Al,Au phosphor powders / Hillie K.T., Swart H.C. // *Applied Surface Science.* – 2002 – 193. – P. 77 – 82.
136. Igarashi, T. A thermoluminescence study on the state of Cl in ZnS:Ag by electron beam / T. Igarashi, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, M. Senna // *Materials Research Bulletin.* – 2002. – 37. – 3. – P. 533 – 539.
137. Михальченко, Г.А. Радиолюминесцентные излучатели. / Г.А. Михальченко. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 152 с.
138. Yakubova, G. N., Nuclear batteries with tritium and promethium-147 radioactive sources / Department of Nuclear, Plasma and Radiological Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign – Ph.D. dissertation – 2010. –173 p.
139. Твердохлебов, Е. Н. Радиолюминесцентные излучатели оптического диапазона / Е.Н. Твердохлебов, В.Н. Чечевичкин, Л.В. Карклит // *Приборы и техника эксперимента.* – 1990. – 5. – С. 23 – 30.
140. Пат. 2277234 Российская Федерация, МПК G01N21/62, G21H3/02. Радиолюминесцентный излучатель ВУФ-диапазона / П. В. Райков В. А. Пустоваров, А. Н. Черепанов, А. В. Ищенко, В. Л. Петорв, К. В. Ивановских, Б. В. Шульгин; патентообладатель ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет.

- № 2005107860/28; заявл. 21.03.2005; опублик. 27.05.2006, Бюл. № 15. – 6 с.

141. Кавецкий, А. Г. Зависимости светотехнических характеристик тритиевых радиолуминесцентных источников света от их конструкционных параметров / А. Г. Кавецкий. – М. : ЦНИИАтоминформ, 1998. – 15 с.
142. Хольнов, Ю. Г. Характеристики излучений радиоактивных нуклидов применяемых в народном хозяйстве / Ю. Г. Хольнов, В. П. Чечев, Ш. В. Камынов – М.: Атомиздат, 1980
143. Пат. 2087992 Российская Федерация, МПК H01J 65/06. Радиолуминесцентный осветитель / А.Г. Михальченко, В.А. Шихарев, В.А. Рубинов, В.М. Окаминов, С.П. Мелешков; патентообладатель: НПО "Радиевый институт им. В. Г. Хлопина" – № 4861357/07; заявл. 18.07.1990; опублик. 20.08.1997. – 10 с.
144. Pat. 3238139A United States, Int. Cl. 252-301.1. Method of making a tritiated selfluminescent body / E. Fischer, A. Kaltenhauser, L. Trilux: assignee: GmbH and Co KG. – № 105,342; PCT Filed 25.04.1961; date 01.03.1966. – 6 p.
145. Tompkins, J. A. Tritide based radioluminescent light sources in radioluminescent lighting technology / J.A. Tompkins, L.E. Leonard, D.B. Hawkins // Technology transfer conference proceedings, U. S. DOE, Washington DC, Annapolis – 1990. – P. 5-1 – 5-8.
146. Pat. 4997597 United States, Int. Cl. C09K 11/04. Solid-state radioluminescent compositions / R. L. Clough, C. L. Renschler, T. J. Shepodd, H. M. Smith; Assignee: US DOE – № 435,092; PCT Filed 13.11.1989; date: 05.03.1991. – 6 p.
147. Pat. 5100587 United States, Int. Cl. C09K 11/04. Solid-state radioluminescent zeolite-containing compositions and light sources / R.L. Clough, J.T. Jill, D.B. Hawkins, L. Renschler et al.; Assignee: US DOE – № 634,655; PCT Filed 27.12.1990; date 31.03.1992. – 6 p.
148. Pat. 4889660 United States, Int. Cl. G21G 4/00. Radioluminescent light sources tritium containing polymers and methods for producing the same / G.A. Jensen, D.A. Nelson, P.M. Molon; assignee: Battelle Memorial Institute – № 138,517; PCT Filed 24.12.1987; date: 26.12.1989. – 6 p.
149. Renschler, C. L. Solid-state radioluminescent lighting / C. L. Renschler, J. T. Gill, R. J. Walko, et. al. // Radiat. Phys. Chem. – 1994. – № 6 (44). – p. 629 – 644.
150. Ellefson, R. E. High Pressure Bulk-Phosphor Tritium Lamps / R. E. Ellefson // Technology transfer conference proceedings, U. S. DOE, Washington DC, Annapolis. –

1990. – P. 8-1 – 8-6.
151. Gill, J. T. Solid state radioluminescent sources using zeolites / J. T. Gill, D. B. Hawkins, C. L. Renschler // Technology transfer conference proceedings, U. S. DOE, Washington DC, Annapolis. – 1990. P. 7-1 – 7-6.
152. Ellefson, R. E. Tritiation of aerogel matrices: T₂O, tritiated organics and tritium exchange on aerogel surfaces / R. E. Ellefson, J. T. Gill, T. J. Shepodd, L. E. Leonard // Technology transfer conference proceedings, U. S. DOE, Washington DC, Annapolis – 1990. P. 12-1 – 12-13.
153. Беловодский, Л. Тритий / Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
154. Ritverc. Isotope products. 2003-2008 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: url: <http://ritverc.com/>
155. Lapatin, N.A. Synthesis and spectral-luminescent properties of zinc sulfide nanoparticles in a perfluorosulfonic membrane / N.A. Lapatin, M.V. Puzyk, V.N. Pak // Russ. J. Gen. Chem. – 2018 – 88. – 6. – p. 1210–1212.
156. Beltyukova, S.V. Luminescent properties of zeolite modified by Eu(III) and Tb(III) complexes / S.V. Beltyukova, , E.I. Tselik, A.V. Egorova, O.I. Teslyuk // J. Appl. Spectrosc. – 2003. – 70. – 2. – p. 307–310.
157. Robson, H. Verified Synthesis of Zeolitic Materials / H. Robson // Amsterdam, Elsevier, 2001 – p. 272.
158. Голубева, О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: специальность 02.00.04 «физическая химия» : Дисс. ... док. хим. Наук / Голубева Ольга Юрьевна; ИХС РАН. – СПб 2016. – 438 с.
159. Garney, B.W. Development of the zeolite analcime for tritiated water storage / B.W. Garney // Fusion Technol. – 1992. – 21 – 2. – p. 604–611.
160. Gaft, M. Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials / M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, // Berlin: Springer, 2005 – p. 490–491
161. Liu, H. H. Preparation, characterization and photoluminescence properties of ternary europium complexes Eu(DBM)₃ bath encapsulated into aluminosilicate / H. H. Liu, H. W. Song, S. W. Li, X. G. Ren, et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2008. – 8. – p. 3959–3966.

162. Nakamura, Y. Microenvironments in Faujasite-type Fe–Al Zeolites Probed by Europium Luminescence / Y. Nakamura, M. Hasegawa, K. Katsuki. // *Chemistry Letters*. – 2005. – 34. – № 4. – P. 490 – 491.
163. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials / K. Binnemans // *Chem. Rev.* – 2009. – 109. – P. 4283–4374.
164. Барановский, В. И. Технология производства приемных электронно-лучевых трубок / В. И. Барановский – М.: Энергия. – 1970. – 178 С.
165. Пивоваров, Г. Я. Технологические процессы электровакуумного производства / Г. Я. Пивоваров, Л. А. Саминский – М.: «Энергия», 1975. – 304 с.
166. Пат. 2032243 Российская Федерация, МПК H01J 9/22. Способ изготовления люминесцентного экрана / И.И. Лобанова, Ю.Н. Фадеева; Патентообладатель: Росич и Ко. – № 5063483/21; заявл. 28.09.1992; опубл.: 27.03.1995. – 5 с.
167. ТУ 952699-98; Источники бета-излучения типа ВНЗ на основе радионуклида тритий, РИ 401.25.94.000 ТУ. – ФГУП НПО «Радиовый институт им. В. Г. Хлопина» – СПб, 1995. – с. 24.
168. Инструкция по эксплуатации установки вакуумной для работ с тритием, РИ 47.Т66.03.095 ТИ. – ЗАО «Ритверц», отделение изотопов АО «Радиовый Институт им. В. Г. Хлопина»; СПб. – 2003. – с. 16.
169. Шахмалиева, С.Ш. Синтез и физико-химические исследования электролюминесцентных материалов на основе сульфида цинка: специальность 02.00.04: Дисс. ... канд. хим. наук / Шахмалиева Светлана Шахмалиевна; Северо-Кавказский государственный технический университет. – Ставрополь, 2001. – 146 с.
170. Пат. 2507000 Российская Федерация, МПК B01J 29/70, C01B 39/04. Способ получения синтетического аналога цеолита паулингит. / О.Ю. Голубева, Н.Ю. Терновая, А.В. Яковлев; патентообладатель: ФГБУН ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН – № 2012151418/04; заявл. 30.11.2012; опубл. 20.02.2014, Бюл. № 5. – 5 с.
171. Пат. 2580723 Российская Федерация, МПК C01B 39/04. Способ получения синтетического цеолита структурного типа Rho / О.Ю. Голубева, Н.Ю. Ульянова, А.В. Яковлев; патентообладатель: ФГБУН ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН – № 2014137900/05; заявл. 18.09.2014; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10. – 9 с.
172. Guinier, A. Small-Angle Scattering of X-rays / A. Guinier, G. Fournet, C.B. Walker K.L. Yudowitch // New York: Wiley, 1955 – p. 268.

173. Teixeira, J. On Growth and Form-Fractal and Non-Fractal Pattern in Physics / J. Teixeira, H.E. Stanley (ed.), N. Ostrovsky – Boston: Martinus Nijloff Publ., 1986 – p. 145.
174. Schmidt, P.W. Modern Aspects of Small-Angle Scattering / P.W. Schmidt, Ed. H. Brumberger – Kluwer Academic Publishers, 1995 – p. 1 – 56.
175. Schmidt, P.W. Small-angle x-ray scattering from the surfaces of reversed-phase silicas: Power-law scattering exponents of magnitudes greater than four / P.W. Schmidt, D. Avnir, D. Levy et al. // J. Chem. Phys. – 1991. – 94. – P. 1474 – 1479.
176. Wignall, G.D. Absolute calibration of small-angle neutron scattering data / G.D. Wignall, F.S. Bates // J. Appl. Cryst. – 1987. – 20. – P. 28-40.
177. Keiderling, U. The new 'BerSANS-PC' software for reduction and treatment of small angle neutron scattering data / G.D. Wignall // Applied Physics A. – 2002. – 74. – p. 1455–1457.
178. Schmatz, W. Neutron small-angle scattering: experimental techniques and applications / W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel // J. Appl. Cryst. – 1974. – 7. – p. 96.
179. Копица, Г.П. Малоугловое исследование формирования наночастиц сульфида меди в цинксульфидной матрице / Г.П. Копица, К.А. Огурцов, М.М. Сычев, Т.В. Лукашова // Известия СПбТИ(ТУ) – 2018 – 47 – 73. – с. 43 – 49.
180. Simonenko, E. P. A sol-gel synthesis and gas-sensing properties of finely dispersed ZrTiO₄ / E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, G. P. Kopitsa, A. S. Mokrushin, et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – 225. – p. 347 – 357.
181. Feigin, L. A. Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering / L. A. Feigin, D. I. Svergun // New York: Plenum Press, 1987. – 335 p.
182. Li, X. An experimental and theoretical study on the photoluminescence of O and Br co-doped ZnS quantum dots synthesized by a solid-state reaction method / X. Li at al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – 845. – 10. – p. 155405.
183. Ульянова, Н.Ю. Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра: специальность 02.00.04 «физическая химия» : дис. канд.хим.наук / Ульянова Наталья Юрьевна; ИХС РАН – СПб, 2016. – 139 С.
184. ФГУП «ПО «Маяк», продукция, Радиолуминесцентные светоэлементы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.po-mayak.ru/products_services/products/radioluminescent_light_elements.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Расчет падения активности источника со временем и расчета поглощенной дозы люминофоров за время эксплуатации

Важной особенностью источников ионизирующего излучения является падение активности вследствие процесса радиоактивного распада. У тритиевых источников заметна незначительная десорбция из пор твердотельной матрицы за счет средства с главным изотопом водорода – протием. Поэтому возникает необходимость отслеживать активность ТРИС. Для этого использовалась ионизационная камера с блоком высокого напряжения. Полученные результаты занесены в таблицу А.1. Временной промежуток включает себя дату изготовления тритиевых источников и последние проведенные измерения активности.

Для начала пересчитаем активность на указанные даты:

$$A_{НЗ} = A_0 * e^{-(0.693t/T_{1/2})} = 16 * 10^9 * e^{-(0.693 * 243.3 / 4380)} = 13,3 * 10^9 \text{ Бк} \quad (A1)$$

Таблица А.1 – Значения активности для твердотельных тритиевых источников ионизирующего излучения

| Объект | Активность на 05.2019 г., Бк | Активность на 05.2020, Бк |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|
| Тритиевые источники | $16 * 10^9$ | $13,3 * 10^9$ |

Из данных можно видеть, что теоретическая и полученная опытным путем активность тритиевых источников практически совпадает, а значит, на падение активности влияет только радиоактивный распад трития. Изменение активности мало отразилось на спектральных и яркостных характеристиках ТРИС.

Оптимальным коммерческим сроком эксплуатации РИС считают половину периода полураспада действующего изотопа (для трития это примерно 6 лет). Очевидно, что не только десорбция трития будет вносить вклад в падение значений рабочих характеристик ТРИС, кристаллическая решетка цинксulfидных люминофоров склонна к разрушению спустя какое-то время. Поэтому необходимо рассчитать поглощенную дозу для синтезированных нами образцов.

Расчет поглощенной дозы, которую люминофор получит за весь срок эксплуатации. По первичной оценке массовая доля трития в твердотельной матрице составляет около 30%.

Для начала необходимо рассчитать максимальную удельную мощность ионизирующего излучения источника на начальный момент времени:

$$P_{и} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot \lambda \cdot N_A \cdot n \cdot E}{m} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,79 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2 \cdot 6,5 \cdot 10^3}{6,032} = 0,37 \text{ Вт} \cdot \text{г}^{-1} \quad (\text{A2})$$

где E — средняя энергия частиц, эмитируемых распадающимся ядром, эВ; λ — постоянная радиоактивного распада, с^{-1} ; N_A — число Авогадро, моль^{-1} ; n — число радиоактивных атомов в молекуле; m — масса моля РВ, г.

Тогда мощность дозы будет выражаться следующим образом:

$$P_d = 10^3 \cdot P_{и} \cdot r = 10^3 \cdot 0,37 \cdot 0,3 = 111 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1} \quad (\text{A3})$$

где P_d — мощность дозы в РЛИ, $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}$; $P_{и}$ — удельная мощность ионизирующего излучения РВ, $\text{Вт} \cdot \text{г}^{-1}$; r — массовая доля трития в твердотельной матрице.

Для того чтобы определить дозу, поглощённую люминофором за все время эксплуатации, необходимо проинтегрировать P_d в интервал от 0 до t :

$$D = \int_0^t P_d dt = \int_0^{3,2 \cdot 10^8} P_0 \cdot r \cdot e^{-\lambda t} dt = \frac{10^3 \cdot P_0 \cdot r}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{A4})$$

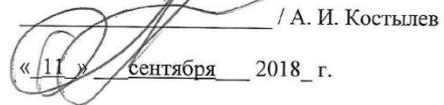
И таким образом поглощенная доза составит $D = 5,12 \text{ Гр}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Акт изготовления лабораторного прототипа твердотельного тритиевого
радиолюминесцентного источника света

ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Акционерное общество
«Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»Инв. № 4300-ЦУТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора по
организации научной деятельности
АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»
/ А. И. Костылев
« 11 » сентября 2018 г.

АКТ

Акт изготовления и испытаний лабораторного прототипа твердотельного тритиевого
радиолюминесцентного источника света (ТРИС)по договору № 1/15418-Д от 09.10.2018; #АП-460 - «Проведение исследований,
разработка и обоснование технического задания на разработку технологии создания
твердотельных радиолюминесцентных источников света повышенной яркости на основе
радиоизотопа трития (ТРИС)».

Состав комиссии:

| | | |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Председатель комиссии | Заместитель генерального директора по организации научной деятельности | А. И. Костылев |
| Члены комиссии | начальник отделения технологии изотопов | Ю. И. Трифонов |
| | Главный специалист проекта | А. М. Исаков |
| | ведущий специалист | Е. В. Зеленина |

Комиссия составила настоящий акт о том, что ей предъявлен к приемке изготовленный
лабораторного прототипа твердотельного тритиевого радиолюминесцентного источника
света (ТРИС) и следующая сопутствующая документация:

1. Техническое задание на НИР «Проведение исследований, разработка и обоснование технического задания на разработку технологии создания твердотельных радиолюминесцентных источников света повышенной яркости на основе радиоизотопа трития (ТРИС)»;
2. Паспорт на лабораторный прототип «твердотельный радиолюминесцентный источник света (ТРИС)» (Приложение 2);
3. Протокол испытаний лабораторного прототипа твердотельного тритиевого радиолюминесцентного источника света (ТРИС) (Приложение 3);

Комиссия, на основании предъявленной документации и осмотра, установила:

Лабораторный прототип разработан и создан в соответствии с требованиями Технического задания на выполнение работ по договору № 1/15418-Д от 09.10.2018, а также испытана и признана годной к эксплуатации.

Комиссия решила:

1. Принять в опытную эксплуатацию лабораторный прототип твердотельного тритиевого радиолуминесцентного источника света (ТРИС);
2. Ответственным за эксплуатацию лабораторного прототипа назначить ведущего специалиста отделения технологии изотопов Зеленину Е. В.

Председатель комиссии:

Заместитель генерального директора
по организации научной деятельности

А. И. Костылев

Члены комиссии:

Трифонов Ю. И.

А. М. Исаков

Зеленина Е. В.





**Акционерное общество
«Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»**

ПАСПОРТ

**НА ИЗДЕЛИЕ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРОТОТИП «ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ
РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ИСТОЧНИК СВЕТА (ТРИС)»**

№ 1

1 Основные сведения об изделии:

1. Наименование: «твердотельный тритиевый радиолюминесцентный источник света (ТРИС)» Лабораторный прототип.
2. Номер паспорта: № 0700/01
3. Тип радионуклидного источника: источник бета-излучения ВНЗ(экспериментальный), паспорт № 5974 (Приложение 1);
4. Номер: №1
5. Дата изготовления: 05.09.18 г.
6. Дата оформления паспорта: 07.09.18 г.
7. Организация-изготовитель: АО «Радиевый институт им В.Г. Хлопина»
8. Код организации: 07625447 47039.

2. Назначение

Лабораторный прототип для демонстрации работоспособности конструкции твердотельного радиолюминесцентный источник света (ТРИС) на основе радиоизотопа трития. Прототип изготовлен в ходе выполнения работ по договору № 1/15418-Д от 09.10.2018; #АП-460 - «Проведение исследований, разработка и обоснование технического задания на разработку технологии создания твердотельных радиолюминесцентных источников света повышенной яркости на основе радиоизотопа трития (ТРИС)». Схема конструкции изделия приведена на рис.1.

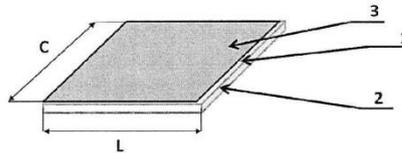


Рисунок 1 – принципиальная схема лабораторного прототипа «твердотельный тритиевый радиолюминесцентный источник света (ТРИС)». 1 – сорбирующее покрытие из титана, насыщенное тритием; 2 – подложка из нержавеющей стали; 3 – люминофорный экран. L=1 см., C=1,1 см.

3. Основные технические данные и характеристики

Активная часть источника представляет собой сорбирующее покрытие из титана, нанесенное на подложку путем осаждения в вакууме и насыщенное тритием до заданной

величины активности. Для закрытых источников наносится защитный слой из монооксида кремния или алюминия (вакуумным способом).

Изготовлено согласно ТУ 95 2699-98 (РИ 401.25.94.000 ТУ), Приложение 2.

Характеристики источника: согласно паспорту на источник бета-излучения ВНЗ(экспериментальный), паспорт № 5974 (Приложение 1).

Люминофорное покрытие на основе калиевого жидкого стекла, толщиной 10-20 мкм. Поверхностная плотность люминофорного слоя лежит в пределах 4-5 мг/см².

Источник типа ВНЗ сохраняет свои параметры при:

- температурах -60 - +150оС (выдерживая термоудары в пределах -60 - +110оС)
- влажности до 98% (при температуре 50оС);
- давлении 25-500 кПа;
- многократном ударном воздействии (при ускорении 100 м/с² и длительности 2-15 мс);
- вибрационном воздействии 100 м/с² при частотах 1-2000 Гц;
- акустическом воздействии (при частоте 50-10000 Гц и мощности 130 дБ);
- Линейных нагрузках при ускорении 1500 м/с²;
- воздействии агрессивных сред (хлора и кислорода при Р=1,33 кПа и Т=150оС);
- воздействии очищающих растворителей (этилового спирта, ацетона, бензина).

4. Требования к безопасности при эксплуатации

При эксплуатации источника необходимо соблюдать требования ОСПОРБ-99 «Основных санитарных правил обеспечения радиационной безопасности», предъявляемые к работе с закрытыми источниками излучения, а также санитарных правил СП2.6.1.05-04 «Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями» (СП РБ-РТС-94).

Радиационная безопасность при изготовлении, транспортировке и эксплуатации тритиевых источников бета-излучения обеспечивается согласно ОСПОРБ-99 СП 2.6.1.799-99; НРБ-99/2009 СанПиН 2.6.1.2523-09.

5. Гарантии, срок службы.

Назначенный срок службы источников 12 лет.

6. Упаковка

Упаковка – алюминиевая фольга и полиэтиленовые пакеты с поролоновыми прокладками.

7. Условия транспортирования и хранения

Транспортирование источника необходимо проводить в упакованном виде в соответствии с требованиями, изложенными в НП-053-04 «Правила безопасности при транспортировании радиоактивных материалов», и можно осуществлять всеми видами транспорта, кроме общественного, без ограничения скорости, расстояния и высоты.

Хранение источника необходимо проводить в упакованном виде и можно осуществлять в течение назначенного срока службы в складских помещениях при температуре от минус 50°С до плюс 50°С и относительной влажности до 98 % при температуре 40°С.

В процессе транспортирования и хранения источника запрещается нарушать пломбы и вскрывать упаковку.

Запрещается хранение источника в помещениях с замкнутой системой вентиляции, а также совместно со взрывчатыми, легковоспламеняющимися, самовозгорающимися от воды или вызывающими коррозию или разрушение материала полочки веществами.

8. Утилизация

По истечении назначенного срока службы источника или в случае отпавшей необходимости в эксплуатации до истечения назначенного срока службы, а также в случае его аварийного разрушения, источник должен быть утилизирован в соответствии с требованиями ОСПОРБ-99 СП 2.6.1.799-99; НРБ-99/2009 СанПиН 2.6.1.2523-09.

9. Сведения о содержании драгоценных материалов

Не содержит

10. Свидетельство о приемке

Изделие «твердотельный тритиевый радиолюминесцентный источник света (ТРИС)» Лабораторный прототип» изготовлено и принято в опытную эксплуатацию комиссией

11. Приложения

Приложение 1: Паспорт № 5974 на источник бета-излучения типа ВНЗ (экспериментальный) на основе радионуклида тритий

Приложение 2: Источники бета-излучения типа ВНЗ на основе радионуклида тритий. Технические условия ТУ 95 2699-98 (РИ 401.25.94.000 ТУ)

12. Особые отметки

| Дата | Содержание | ФИО сотрудника |
|------|------------|----------------|
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

Начальник отделения
Технологии изотопов



Трифонов Ю. И.

Ведущий специалист



Зеленина Е. В.

Акционерное общество
«Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

ПРОТОКОЛ
ИСПЫТАНИЙ ЛАБОРАТОРНОГО ПРОТОТИПА «ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ
РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ИСТОЧНИК СВЕТА (ТРИС)»

№ _____

Технические характеристики и исходные данные

Вид: лабораторный прототип «твердотельный тритиевый радиолюминесцентный источник света (ТРИС)» представляет из себя подложку из нержавеющей стали, размером 1 x 1,1 см, на которую нанесено сорбирующее покрытие из титана, насыщенное тритием, а сверху нанесен люминофорный экран на основе калиевого жидкого стекла (путем осаждения из суспензии).

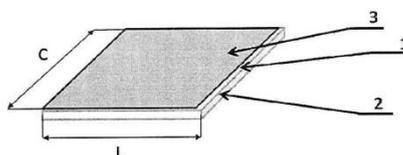


Рисунок 1 – принципиальная схема.

1 – сорбирующее покрытие из титана, насыщенное тритием; 2 – подложка из нержавеющей стали; 3 – люминофорный экран.

Габаритные размеры:

Ширина $L=1$ см.

Длина $C=1,1$ см.

Толщина $H=0,9$ мм.

Режимы и условия испытаний

Ток ионизации измеряется при помощи ионизационной камеры с блоком высокого напряжения.

Яркость измерена при помощи яркометра Konica Minolta LS-150 (измерение яркости сверхмалых объектов (до 0,4 мм); диапазон измерения (0,001 – 9 999,0 кд/м²).

Спектры интенсивности радиолюминесценции сняты с применением AvaSpec-3648.

Толщина люминофорного экрана определена при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH.

Результаты испытаний

Ток ионизации 10 нА (погрешность измерения 10%)

Яркость – 0,03 кд/м².

Спектры радиолюминесценции: длина волны максимума спектра $\lambda_{\max} = 520$ нм.

Интенсивность люминесценции измерена в относительных единицах

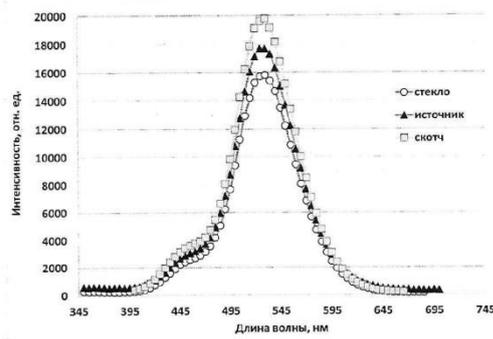


Рисунок 2 – спектры радиолуминесценции

Результаты СЭМ приведенные на рис. 3, демонстрируют отсутствие прослойки связующего жидкого стекла на границе источник-люминофор. Это говорит о том, использованная технология нанесения люминофорного покрытия препятствует стеканию связующего в процессе осаждения люминофора и способствует равномерному обволакиванию зерен связующей суспензией. Согласно данным СЭМ толщина люминофорного покрытия составила 18-25 мкм.

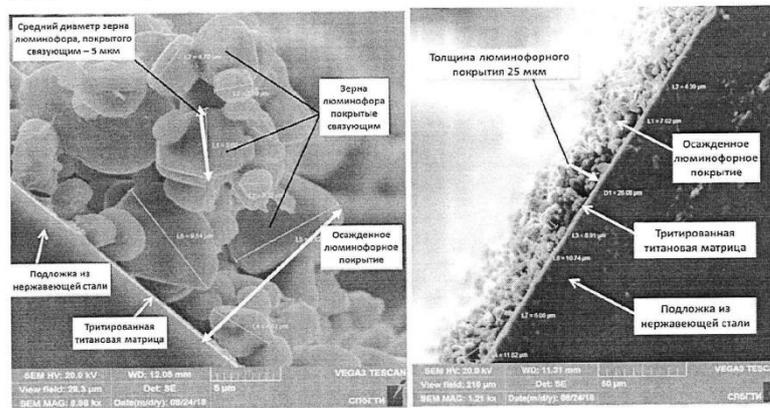


Рисунок 3 – микрофотографии люминофорного покрытия нанесенного методом осаждения из суспензии.

Научный консультант, к. ф.-м. н.

Душин В. Н.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(справочное)

Расчет погрешностей экспериментальных измерений

Для получения достоверных значений измеряемых светотехнических характеристик радиолюминесценции (таких как яркость и интенсивность), применялся следующий алгоритм расчета погрешности:

1. Рассчитывалось среднее значение измеряемой величины по формуле:

$$\bar{x} = \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)}{n} \quad \text{B1}$$

где \bar{x} – среднее значение измеренной величины; n – число измерений.

2. По формуле B2 определялось число степеней свободы f.

$$f = n - 1 \quad \text{B2}$$

3. Определялось среднеквадратическое отклонение σ по формуле B3:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{f}} \quad \text{B3}$$

4. Абсолютная погрешность Δx при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ определялась по формуле B4:

$$\Delta x = * \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{B4}$$

где $t_{0,95;f}$ – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ и соответствующем количестве степеней свободы.

Пример расчета:

При измерении яркости радиолюминесценции были получены следующие значения (кд/м²): 0,147; 0,155; 0,163; 0,142; 0,152. Согласно формуле B1, среднее значение равно:

$$\bar{x} = (0,147+0,155+0,163+0,142+0,152) / 5 = 0,152$$

Согласно формуле B2, $f = 5-1 = 4$.

Таким образом, среднеквадратичное отклонение составит:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(0,147 - 0,152)^2 + (0,155 - 0,152)^2 + (0,163 - 0,152)^2 + (0,142 - 0,152)^2 + (0,152 - 0,152)^2}{4}} = 0,008$$

Коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ и $f=4$ составит 2,77.

Таким образом абсолютная погрешность будет равна:

$$\Delta A = 2,77 * \frac{0,008}{\sqrt{5}} = 0,0035 \text{ кД/м}^2$$

Расчет коэффициента корреляции

Коэффициент корреляции Пирсона определяется по формуле:

$$r_{xy} = \frac{\overline{xy} - \bar{x} * \bar{y}}{\sigma_x \sigma_y} \quad \text{В5}$$

где x_i, y_i – текущие значения параметров, для которых вычисляется корреляция; \bar{x}, \bar{y} – средние значения параметров, рассчитываемые по формуле В1; n – число измерений; σ_x, σ_y – среднеквадратические отклонения параметров, рассчитываемые по формуле В3.

Пример расчета:

В ходе эксперимента и измерений были получены следующие значения для $pK_a = 2,5$ и относительного содержания вюрцитной фазы в образцах:

| x | y |
|----------------|-----------------------------------------|
| pKa 2,5 | Относительное содержание вюрцита |
| 11,8 | 0,38 |
| 34,2 | 0,46 |
| 2,76 | 0,25 |
| 11 | 0,33 |
| 6 | 0,30 |

Средние значения \bar{x}, \bar{y} согласно формуле В1 составили: 13,15 и 0,344 соответственно.

$$\overline{xy} = \frac{\sum x_i * y_i}{5} = 5,26.$$

Среднеквадратические отклонения согласно формуле В3 при числе степеней свободы $f=5$ составили: 11,03 и 0,071 соответственно.

Коэффициент корреляции составил:

$$r_{xy} = \frac{5,26 - (13,15 * 0,344)}{11,03 * 0,071} = \frac{0,76}{0,78} = 0,95$$