

На правах рукописи



Зеленина Елена Владимировна

РАЗРАБОТКА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ
СВЕТА ПОВЫШЕННОЙ ЯРКОСТИ

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Сычѳв Максим Максимович

Официальные оппоненты: **Тверьянович Юрий Станиславович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения

Патрушева Тамара Николаевна, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова», профессор кафедры «Экология и производственная безопасность»

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого**»

Защита состоится 01 февраля 2021 года в 15⁴⁵ ч. на заседании диссертационного совета Д 24.2.383.03 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)
<http://technolog.edu.ru/university/dissowet/autoreferats/file/8811-...html>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Малков Анатолий Алексеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Радиолуминесцентные 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 радиолуминесцентных 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 катодолуминофорных 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 радиолуминофоров 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.

Научная новизна работы:

1. Установлены корреляции фазового состава ZnS:Cu,Br радиолуминофоров со спектрально-яркостными характеристиками при возбуждении ионизирующим излучением трития. Показано, что росту яркости радиолуминесценции 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 кислотнo-основные свойства поверхности исходных и электронно-модифицированных ZnS:Cu,Br радиолуминофоров в зависимости от состава и условий синтеза. Предложена схема строения активных центров поверхности ZnS:Cu,Br радиолуминофоров.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана новая методика синтеза ZnS:Cu,Br радиолуминофоров, включающая электронно-лучевое модифицирование и позволяющая при температуре ниже t° фазового перехода получать радиолуминофоры со смешанной вюрцитно-сфалеритной структурой и увеличенной на 80% яркостью радиолуминесценции.
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 катодолуминесцентных 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

товлены лабораторные образцы твердотельных радиoluminesцентных 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 радиoluminesцентных люминофоров 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 радиoluminesцентных люминофоров 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.

Степень достоверности и апробация результатов определяется использованием комплекса современных методов исследования оптических, спектральных, структурных свойств рассматриваемых систем и подтверждена воспроизводимостью результатов исследований. По результатам исследования опубликовано 24 работы, в том числе 5 статей индексируемых 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрывается актуальность темы исследования, определяются её цели и задачи, осуществляется выбор предмета и объектов исследования. Приведены основные положения, выносимые на защиту, и представлена практическая значимость работы.

В **первой главе** приводится литературный обзор. Рассматриваются особенности радиолюминесценции ZnS люминофоров. Приводится обзор путей повышения яркости цинксульфидных ЛФ. Описано влияние поверхностных свойств ЛФ на яркость люминесценции, влияние состава, условий синтеза и структурного модифицирования. Также проведен обзор технологий РИС, очерчена их научно-техническая проблематика, состоящая с одной стороны в подборе достаточно радиационно-стойких конструкционных материалов, а с другой – в обеспечении достаточной яркости РИС при возможно меньшей включенной активности.

Во **второй главе** описана методология исследования, приведены используемые материалы и перечень оборудования для их получения, методики синтеза, а также средства измерения, методики измерений и расчетов.

Активная часть ТРИС представляет собой сорбирующее покрытие из титана, толщиной 0,5 мкм, насыщенное тритием (средняя энергия β -частиц 5,6 кэВ). Электронно-лучевое модифицирование осуществлялось путем обработки шихты или готового люминофора электронами с энергий 900 кэВ на среднеэнергетическом ускорителе электронов РТЭ-1В. Доза составила 600 кГр. Дисперсность люминофора и состояние поверхности люмин измерялись при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH. Для анализа фазового состава использовался рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab 3. Исследование кислотно-основных свойств поверхности люминофора, определение концентрации и силы активных центров, проводились в соответствии с методикой [2]. Спектры радиолюминесценции сняты на спектрофлуориметре AvaSpec-3648. Анализ спектров проведен путем программного разложения спектров на гауссовы полосы. Значения яркости при возбуждении на тритиевом источнике были измерены на радиометре IL 1700. Удельную поверхность цеолитов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e). Влагопоглотительная способность образцов цеолитов была определена в статических условиях при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ при относительном давлении паров воды $p/p_s=0,99$. Исследования

мезоструктуры люминофоров реализованы на установке малоуглового рассеяния нейтронов “Yellow submarine” (реактор BNC, Будапешт, Венгрия), работающей в геометрии, близкой к точечной. Для обработки данных использована программа VerSANS.

В третьей главе представлены данные по влиянию условий синтеза на характеристики цинксульфидных радиолуминофоров при возбуждении бета-излучением трития. Люминофоры состава $ZnS:Cu,Br$ с различным содержанием активатора (Cu) были синтезированы твердофазным способом в восстановительной атмосфере под слоем активированного угля, при температуре $950\text{ }^{\circ}C$ из шихты состава: $ZnS + 0,8\%$ масс. Br (Nh_4Br) + 0 - 0,6 % масс. Cu ($CuCl$). После синтеза часть образцов подвергалась низкотемпературному отжигу при температуре $650\text{ }^{\circ}C$. Затем проводилась отмывка образцов от поверхностных загрязнений, сушка и просеивание готовых люминофоров. Влияние отмывки на яркость радиолюминесценции при различных концентрациях активатора отражено на рис. 1.

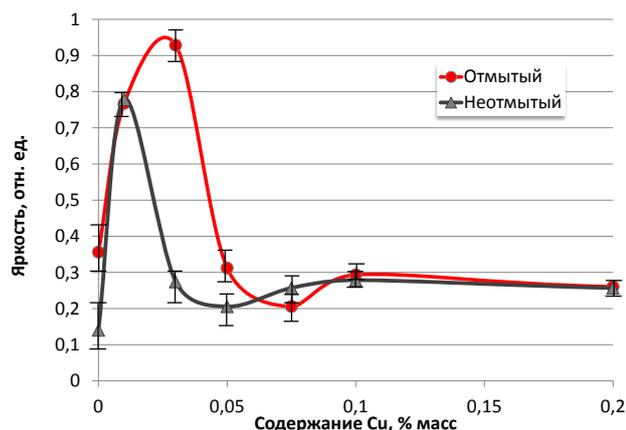


Рисунок 1 – Влияние отмывки на яркость радиолюминесценции

При содержании меди 0,05 % масс. наблюдается резкое падение яркости вследствие выделения непрозрачной фазы сульфида меди из твердого раствора Cu в ZnS. В результате отмывки наблюдается увеличение яркости радиолюминесценции в среднем на 20%.

Влияние низкотемпературного отжига после синтеза было рассмотрено для различных атмосфер на примере трех серий РЛФ. Первая серия не подвергалась низкотемпературному отжигу, вторая была отожжена в воздушной атмосфере, третья серия была отожжена в атмосфере азота. По данным рентгенофазового анализа было установлено, что в процессе отжига идет окисление основы – сульфида цинка – с образованием ZnO ,

который составляет по массе от 40 до 80 % люминофора (рис. 2). Причем оксид образуется в значительном количестве независимо от атмосферы отжига, а в серии, не подвергавшейся отжигу, отсутствует (рис. 3-а).

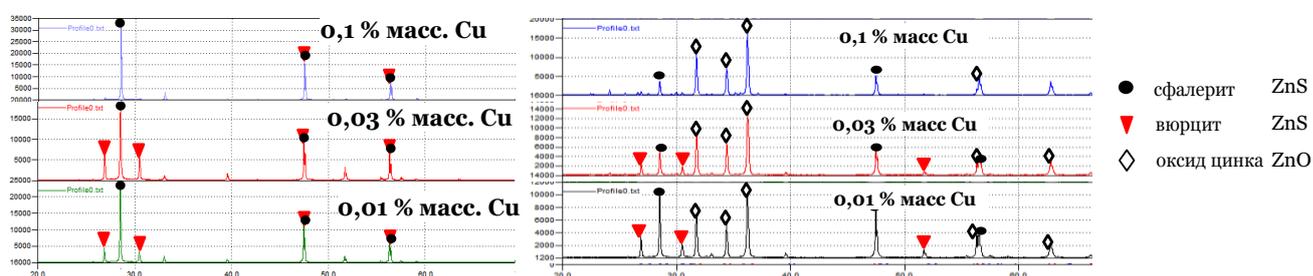


Рисунок 2 – Рентгенограмма люминофоров без отжига и после отжига в атмосфере азота

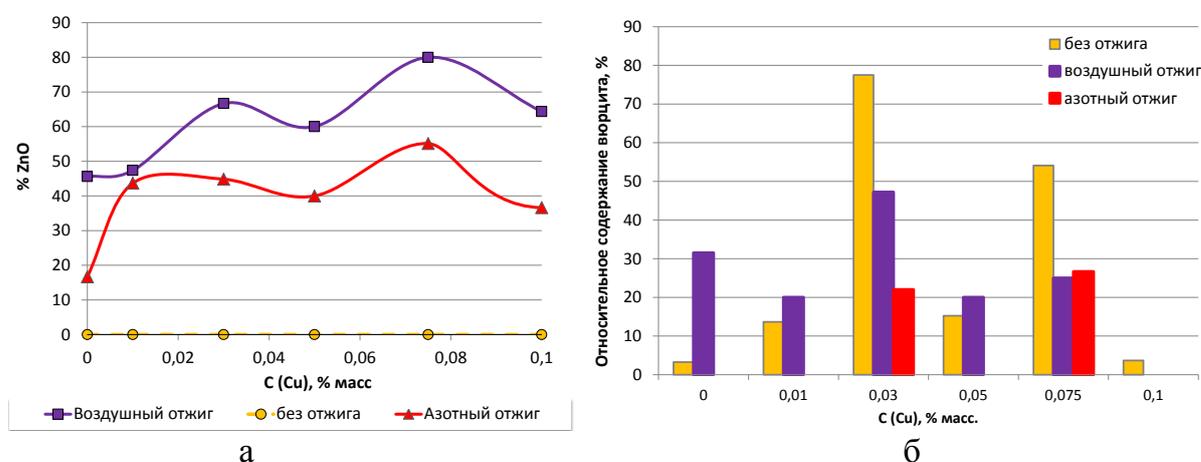
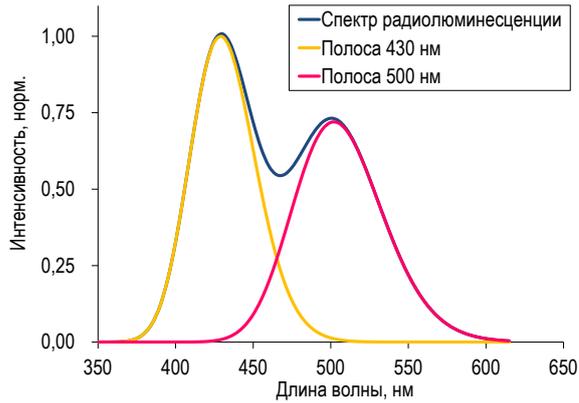


Рисунок 3 – Влияние отжига и содержания активатора на фазовый состав РЛФ

Образование нелюминесцентного оксида цинка приводит к снижению яркости радиолюминесценции для отожженных серий, в среднем на 25 %. Таким образом, в отличие от фото- и электролюминесценции, где отжиг является обязательной стадией, при радиолюминесценции он не оказывает положительного влияния на яркость.

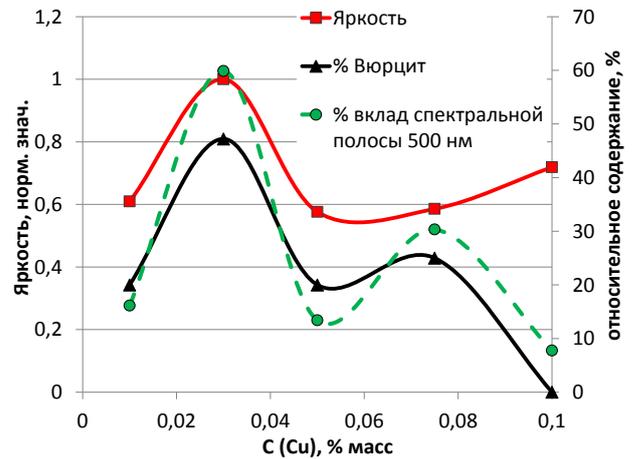
Также наблюдается изменение относительного содержания фаз $ZnS_{\text{вюрцит}}$ и $ZnS_{\text{сфалерит}}$ в зависимости от отжига и концентрации активатора (рис. 3-б). Увеличение содержания ZnO после отжига образцов с повышенным содержанием вюрцитной фазы позволяет предположить, что вюрцит легче окисляется.

Спектры радиолюминесценции исследованных люминофоров состоят из двух спектральных полос с максимумами при длинах волн 500 и 430 нм, соотносящиеся с центрами люминесценции вида $Cu'_{Zn}-Br_S^\bullet$ и $Cu'_{Zn}-Cu_i^\bullet$ соответственно. Спектры были разложены на составляющие (пример разложения – рис. 4) и проведено сравнение спектрально-яркостных и структурных характеристик образцов (рис. 5).



а

Рисунок 4 – Пример разложения спектра радиолуминесценции



б

Рисунок 5 – Соотношение структурных и яркостных параметров люминофоров

Анализ результатов показывает, что яркость радиолуминесценции и интенсивность длинноволновой полосы спектра с максимумом при 500 нм положительно коррелируют с относительным содержанием вюрцитной составляющей в структуре РЛФ (рис. 5), из чего следует, что в радиолуминофорах необходимо стремиться к повышению содержания вюрцита (для ZnS он стабилен выше 1050°C). Однако, хотя синтез РЛФ при температуре выше фазового перехода привел к образованию монофазной вюрцитной структуры, произошло существенное снижение яркости и сдвиг спектров в коротковолновую область (рис. 6).

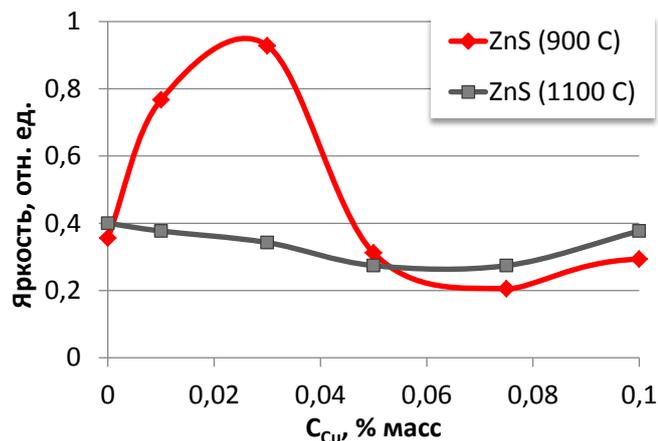


Рисунок 6 – Яркость радиолуминесценции для ZnS:Cu,Br люминофоров, синтезированных при различных температурах

Таким образом, можно полагать, что для эффективной радиолуминесценции необходима двухфазная вюрцитно-сфалеритная структура с развитой поверхностью раздела фаз, способствующей диффузии активатора и соактиватора и формированию центров радиолуминесценции. Тогда необходимо целенаправленное создание смешан-

ной вюрцитно-сфалетной структуры. Для этого в данной работе предложено использовать обработку потоком электронов с энергиями, превышающими пороговые значения формирования в ZnS структурных дефектов (190 кэВ для атомов S и 235 кэВ для Zn), способствующих диффузии примесей и зарождению гексагональной фазы в кубической матрице.

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

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что вышеописанный подход работает, и модифицирование позволяет повысить относительное содержание гексагональной фазы в люминофорах, синтезированных ниже температуры фазового перехода (рис. 7). Формирование смешанной вюрцитно-сфалеритной композиционной структуры подтверждается увеличением интенсивности диффузного рассеяния нейтронного излучения на границе раздела фаз и снижением фрактальности системы (по данным малоуглового рассеяния нейтронов). Поэтому модифицирование шихты обеспечило повышение яркости радиолюминесценции на 15 - 20 %, а дополнительное модифицирование готового люминофора – до 80% (рис. 8).

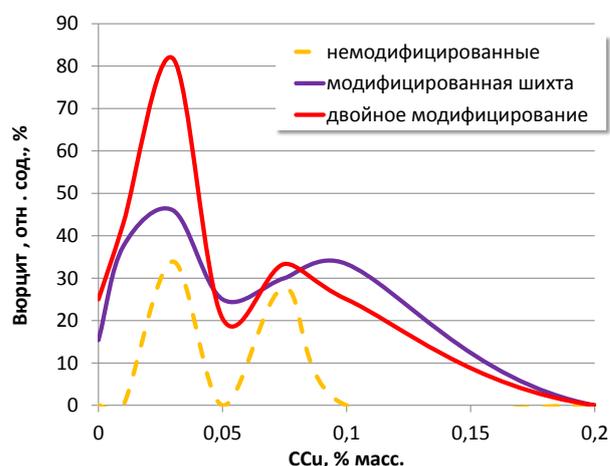


Рисунок 7 – Относительное содержание вюрцитной фазы для различных режимов электронного модифицирования

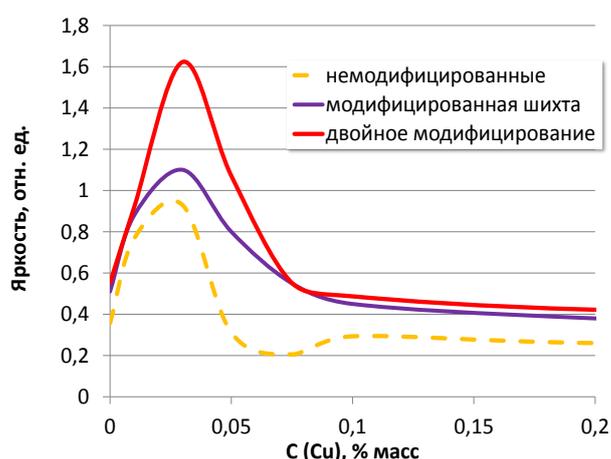


Рисунок 8 – Яркость радиолюминесценции при различных концентрациях активатора

Сравнение спектров радиолюминесценции (рис. 9) для образца с максимальной яркостью показывает, что при электронном модифицировании спектральная полоса при 500 нм становится основной полосой спектра, и зеленая люминесценция начинает пре-

валировать.

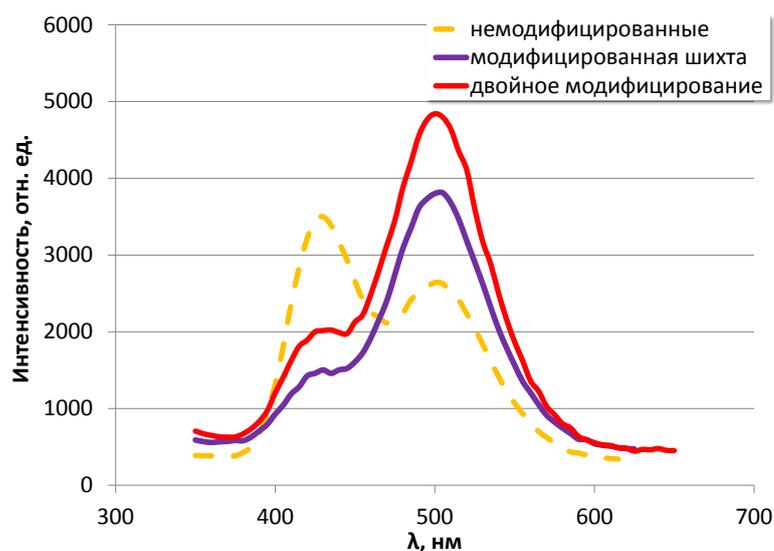


Рисунок 9 – Спектры радиолуминесценции для люминофора ZnS:Cu, Br содержащего 0,03 % масс. меди

Влияние фазовых изменений на спектральные характеристики показано на рис. 10, где представлена зависимость соотношения «зеленой» и «синей» полос в спектрах радиолуминесценции от соотношения вюрцитной и сфалеритной фаз для трех серий радиолуминофоров.

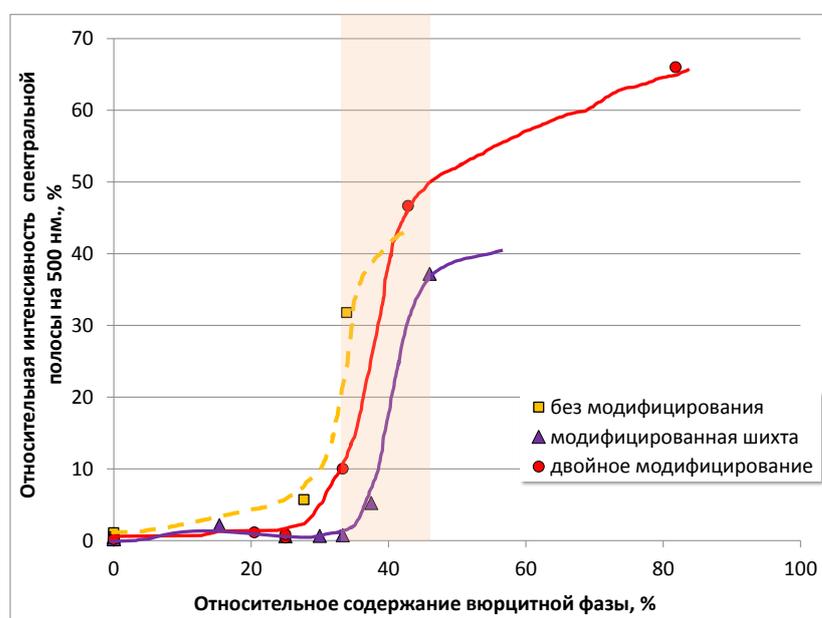


Рисунок 10 – Изменения спектрального состава радиолуминесценции в зависимости от фазового состава при различных сценариях электронного модифицирования

Для всех серий прослеживаются S-образные кривые возрастания относительной интенсивности «зеленой» спектральной компоненты при увеличении относительного

соотношения вюрцита. Процесс наиболее интенсивно протекает при достижении содержания вюрцита 30-40%. Это позволяет предположить, что изменение фазового состава, спровоцированное электронной обработкой, приводит к перераспределению активирующих примесей (Cu и Br) между объемом и поверхностью люминофора, к изменению интенсивности спектральных полос и, соответственно, к росту яркости, поскольку радиолуминесценция является поверхностным процессом.

Для исследования влияния электронно-лучевой обработки на свойства поверхности люминофоров был сделан анализ распределения кислотно-основных центров адсорбции (РЦА). На рисунке 11 показано содержание центров Q_{pKa} с различными значениями кислотно-основной силы pK_a .

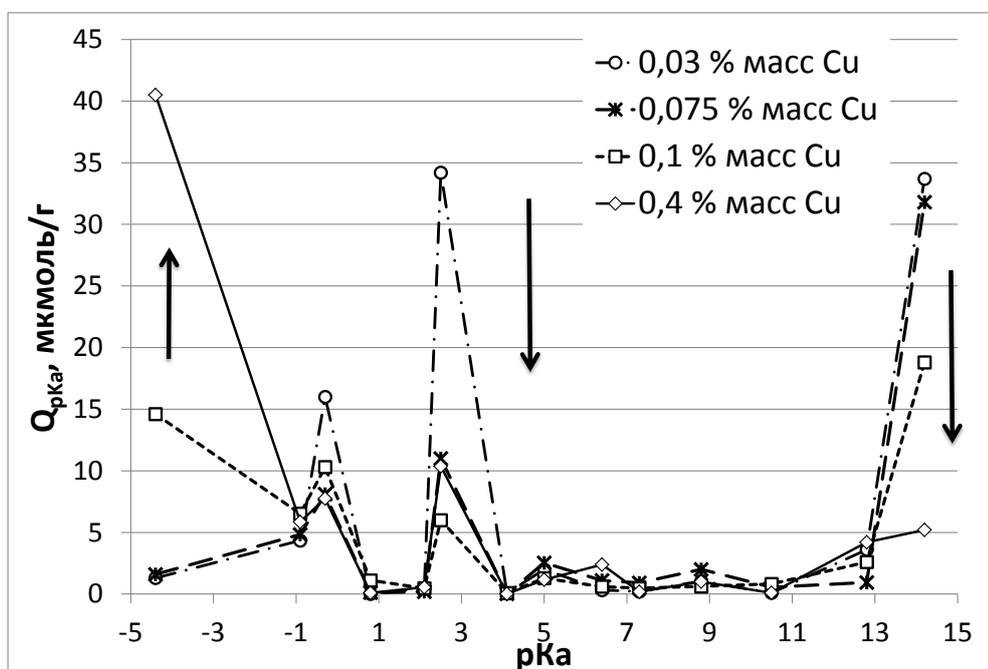


Рисунок 11 – Распределение центров адсорбции на поверхности электронно-модифицированных люминофоров ZnS:Cu,Br с различным содержанием меди

В таблице 1 приведены коэффициенты корреляции содержания кислотно-основных центров с фазовым составом образцов и характеристиками люминесценции. Данные таблицы показывают, что количество центров с pK_a -0,3... 2,5 и 14,2 коррелирует с содержанием вюрцитной фазы в люминофорах, а центров с pK_a -4,4 и 6,4...8,8 – сфалеритной. Таким образом, сфалерит имеет более кислую поверхность, с повышенным количеством вакансий цинка [3], а вюрцит – более основную, с повышенным количеством вакансий серы.

Таблица 1 – Коэффициенты корреляции ключевых центров адсорбции со структурными и спектрально-яркостными характеристиками люминофоров

Тип центров*	Центры адсорбции	Содержание сфалерита	Содержание вюрцита	Яркость	Относительная интенсивность полосы при 500нм
ЛОЦ	pKa -4,4	0,70			
	pKa -0,3		0,70	0,7	0,9
БКЦ	pKa 2,5		0,95	0,9	0,97
	pKa 6,4	0,90			
БОЦ	pKa 7,3	0,84			
	pKa 8,8	0,40			
ЛКЦ	pKa 14,2		0,70	0,6	0,6

*ЛОЦ – Льюисовские основные центры, БКЦ – Бренстедовские кислотные центры, БОЦ – Бренстедовские основные центры, ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры

Совокупность изложенных данных позволяет сделать вывод, что имеет место активированная электронным облучением и фазовым переходом трансформация «синих» центров люминесценции в «зеленые» (уравнения 1-6).

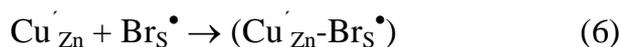
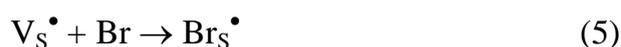
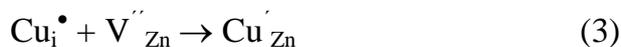
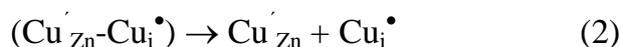


Схема поверхности радиолуминофора с распределением центров по кислотно-основной силе показана на рисунке 12, где цветом отмечены сфалеритная структура и включения вюрцитной фазы, а также выделены синие и зеленые центры люминесценции.

Модифицирование люминофора стимулирует диссоциацию донорно-акцепторных пар $(\text{Cu}'_{\text{Zn}}-\text{Cu}_i^{\bullet})$ увеличивает содержание гексагональной фазы число вакансий серы заполняющихся ионами брома, что приводит к формированию центров зеленой люминесценции вида $(\text{Cu}'_{\text{Zn}}-\text{Br}_\text{S}^{\bullet})$.

что значительная часть воды присутствует в образцах в кристаллической форме, что гарантирует прочность связывания трития в форме сверхтяжелой воды.

Для определения максимального значения влагоемкости цеолитов, проводили насыщение парами воды образцов Beta, Beta-PDD. Результаты представлены графически в виде зависимости величины сорбционной емкости паров воды $a=f(\tau)$ при заданном $p/p_s=0,99$, где $a= \Delta m/m_0$, масс. % (рис 14). Наибольшая сорбционная емкость у цеолита Beta-PDD, почти в два раза больше, чем у цеолита Beta, значения соответствуют 49,1 и 22,7 масс.%. Скорее всего, это обусловлено мезопористостью. Полученные данные по влагопоглотительной емкости вдвое превосходят аналогичные значения, полученные для природных цеолитов, использованных для создания ТРИС.

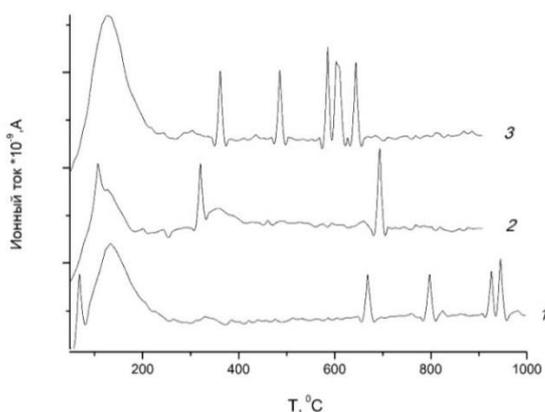


Рисунок 13 – Масс-спектры водонасыщенных цеолитов: 1- RhO, 2 - Beta-PDD, 3- Beta

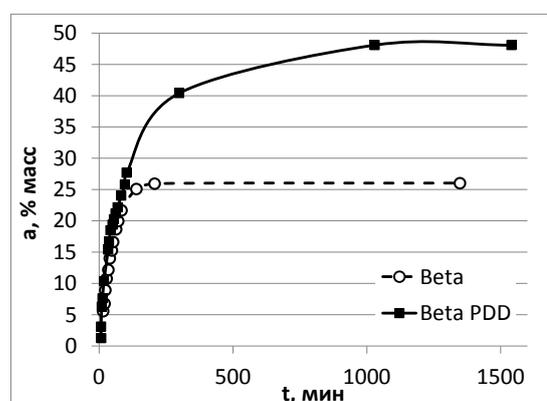


Рисунок 14 – Кинетические кривые насыщения образцов цеолитов парами воды

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 $0,32 \cdot 10^7$ Ки/л. В таблице 2 дано сравнение параметров ТРИС на цеолите Beta с аналогом цеолитового ТРИС [4].

Таблица 2 – Сравнение параметров цеолитовых матриц

Характеристики цеолитовых матриц	Природный цеолит (аналог)	Синтетический цеолит типа Beta-PDD
Сорбционная емкость по воде, %	26	49,1
Удельная активность, Ки/мг	0,7	1,6
Масса цеолита для 1 Ки активности, мг	1,5	0,6

Для создания ТРИС на цеолите Beta-PDD 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, раз-

работанная нами матрица позволяет повысить удельную закладную активность более чем вдвое, что позволит аккумулировать одинаковую закладную активность в меньшем объеме цеолита, и изготавливать более компактные ТРИС. Установленная эффективность связывания кристаллической воды в цеолитовых матрицах типа Beta позволит повысить безопасность ТРИС.

Далее была разработана методика изготовления люминофорных экранов для радиолуминесцентных источников света с использованием золь-гель процесса. Экспериментальным путем установлены оптимальные концентрации связующего и коагулятора в составе суспензии. Изготовленные экраны имели равномерный слой люминофора и демонстрировали прочное сцепление с подложкой. Толщина люминофорного экрана регулировалась массой люминофора в суспензии. По данной методике были изготовлены образцы люминофорных покрытий различной толщины (поверхностной плотности). Для них были получены спектральные и яркостные характеристики при возбуждении тритиевым источником излучения и установлена оптимальная толщина люминофорного покрытия (рис. 15), составляющая 3,5-4,5 мг/см².

Результаты СЭМ для экранов, приведенные на рис. 16, демонстрируют отсутствие «подушки» 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. Толщина люминофорного покрытия составила 18-25 мкм.

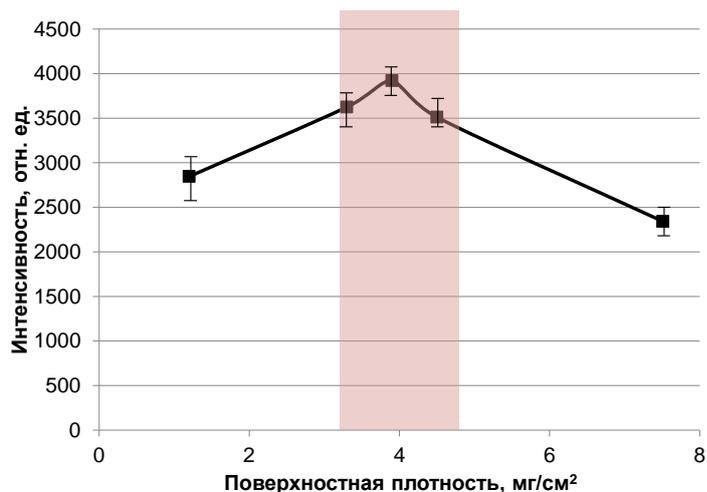


Рисунок 15 – Зависимость интенсивности радиолуминесценции от поверхностной плотности люминофорного покрытия

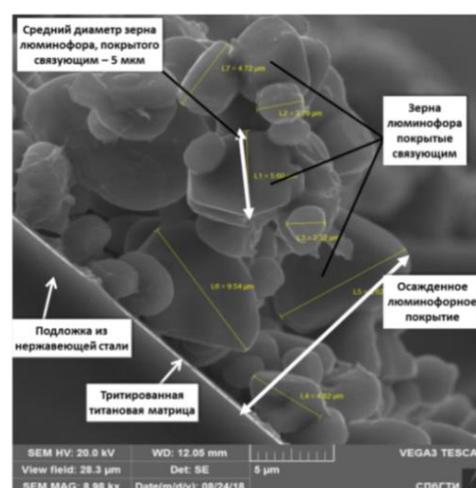


Рисунок 16 – Микрофотография люминофорного покрытия

Далее была разработана конструкция твердотельного РИС, изготовлены опытные образцы с люминофорным экраном оптимальной толщины (рис. 17). В таблице 3 проведено сравнение характеристик полученных образцов ТРИС с применяемыми в настоящее время газонаполненными РИС, выпускаемыми ПО «Маяк» в форме стеклянных трубок.

Таблица 3 – Сравнение характеристик ТРИС с промышленными образцами

Образец	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	0,2	0,15	37

Видно, что при меньшей включенной активности, большей надежности и безопасности, меньших габаритах и при отсутствии газовой радиоактивной фазы, эффективность твердотельных РИС находится на уровне промышленных газовых РИС.

Стабильность ТРИС в процессе эксплуатации может быть охарактеризована кривой (рис. 18) отражающей изменение относительной интенсивности радиолюминесценции, зарегистрированной с момента изготовления ТРИС. Падение интенсивности радиолюминесценции на 15 % в год соответствует снижению активности трития со временем, вследствие его распада, что говорит о том, что в ТРИС не происходит деградации люминофора и разрушения матриц.



Рисунок 17 – Опытные образцы ТРИС

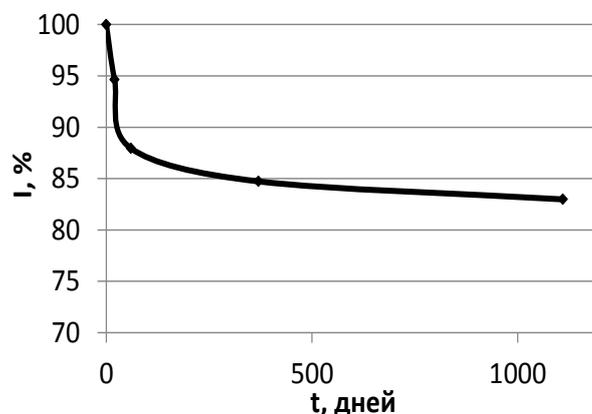


Рисунок 18 – Снижение интенсивности радиолюминесценции ТРИС со временем

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 радиолуминесценции 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 радиолуминесценции.
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 мг/см². 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.

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

Цитируемая литература

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. 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.
3. Sychoy, M.M. Surface Properties of ZnS and AC Powder Electroluminescent Phosphors / M. M. Sychoy, V. V. Bakhmet'ev, S. V. Mjakin, Y. Nakanishi et al. // Journal of the SID. – 2003. – V.11, N 1. – P. 33–38.
4. Pat. 4997597 United States, Int. Cl. C09K 11/04. Solid-state radioluminescent compositions / R. L. Clough, C. L. Renchler, T. J. Shepodd, H. M. Smith; Assignee: US DOE – № 435,092; PCT Filed 13.11.1989; date: 05.03.1991. – 6 p.

Основные публикации по теме диссертации

1. Зеленина, Е. В. Перспективы создания твердотельных радиoluminesцентных источников света на основе трития / Е. В. Зеленина, М. М. Сычев, А. И. Костылев, К. А. Огурцов // Радиохимия. – 2019 – Т. 61, №1 – P. 51 – 55.
2. Ульянова, Н.Ю. Имобилизация ионов Eu^{3+} в цеолитных матрицах с целью разработки твердотельных радиoluminesцентных источников света / Н.Ю. Ульянова, Е. В. Зеленина, В.Л. Уголков, О.Ю. Голубева // Физика и химия стекла. – 2019 – Т.45, № 6 – С. 536 – 547.
3. Zelenina, E. V. A modified sol–gel technique of phosphor screens preparation for tritium solid-state radioluminescent light sources (SRLS) / E. V. Zelenina, V. V. Bakhmetyev, E. A. Pechertseva, M. M. Sychoy // J. Sol-Gel Sci. Technol.–2019.–V. 92, №.2. – P. 467 – 473.
4. Zelenina, E. V. Synthesis and Electron-Beam Modification of Zinc-Sulphide Phosphors for Solid-State Radioluminescent Light Sources (SRLS) / E. V. Zelenina, V. V. Bakhmetyev, M. M. Sychoy M. A. Shvindin. // Mater. Sci. Forum – 2021 – V. 1040. – P. 35 –40.

5. Bakhmetyev V. V. Synthesis of ZnS:Cu,Br radioluminescent phosphors using the electron-beam treatment and studying their characteristics / V. V. Bakhmetyev, E. V. Zelenina, M. A. Shvindin. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2021 – V. 2056 – Art. 012047. – 8 p.
6. Зеленина, Е. В. Усовершенствованная технология люминофорных экранов для твердотельных радиoluminesцентных источников света / Е. В. Зеленина, Е.А. Печерцева, В.В. Бахметьев, М. М. Сычев // Доклады БГУИР. – 2019. – № 7 (125) – С.59-66.
7. Зеленина, Е. В. Синтез цинксulfидных люминофоров для твердотельных радиoluminesцентных источников света с использованием электронно-лучевого модифицирования / Е. В. Зеленина, М. А. Швиндин, В. В. Бахметьев, М. М. Сычев // Сб. науч. трудов Международного Семинара «Нанofизика и Наноматериалы» 25 - 26 ноября 2020 г. – Санкт-Петербург: РИЦ Санкт-Петербургского горного университета, 2020. – С. 146-152.
8. Зеленина, Е. В. Изучение влияния условий синтеза на рабочие характеристики цинксulfидных люминофоров для радиoluminesцентных источников света / Е.В. Зеленина, М.А. Швиндин, В.В. Бахметьев // Сб. тр. XIV межд. конф. «Прикладная оптика-2020», 15-18 декабря 2020 г. – Т. 1. – Санкт-Петербург: Оптическое общество им. Д.С. Рождественского, 2020. – С. 59-62.