

05.6;09.1

Люминесцентные и дозиметрические свойства керамик оксида магния, синтезированных в потоке высокоэнергетических электронов

© С.В. Никифоров¹, В.М. Лисицын², Д.В. Ананченко¹, Я.П. Касаткина¹, М.Г. Голковский³, А.В. Ищенко¹¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия² Томский политехнический университет, Томск, Россия³ Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ananchenko.daria@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 30 марта 2022 г.

Принято к публикации 11 апреля 2022 г.

Впервые получены образцы керамики оксида магния методом, основанным на облучении шихты потоком быстрых электронов. Исследованы и идентифицированы центры свечения в полученных образцах, связанные с собственными и примесными дефектами. Проведен сравнительный анализ кривых термолюминесценции (ТЛ) и дозовых зависимостей ТЛ керамик MgO, полученных радиационным и термохимическим методами. Показано, что основным достоинством синтезированных радиационным методом керамик, важным для их использования в высокодозной ТЛ-дозиметрии, является линейная дозовая зависимость пика ТЛ при 370 К при облучении импульсным электронным пучком (130 keV, 1.5–30 kGy). Обсуждаются возможные причины улучшения линейности дозовой характеристики вновь созданных керамик по сравнению с аналогами.

Ключевые слова: оксид магния, термолюминесцентная дозиметрия, дозовая характеристика, кислородные вакансии, импульсная катодолюминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.11.52605.19174

Люминофоры на основе керамик номинально чистого и легированного оксида магния (MgO) в настоящее время широко применяются в лазерной технике, оптоэлектронике, а также в люминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений [1]. Для достижения оптимального сочетания рабочих люминесцентных и оптических характеристик указанных материалов совершенствуются существующие и разрабатываются новые методы синтеза. Перспективным методом получения керамик на основе тугоплавких материалов является их синтез в поле мощного потока высокоэнергетической радиации. Радиационный метод синтеза был успешно реализован для получения керамик на основе MgF₂:W и YAG:Ce [2,3]. Керамики синтезировались посредством прямого воздействия потока электронов на смеси порошков фторидов и оксидов металлов стехиометрического состава за время, меньшее 1 с. К достоинствам метода можно отнести отсутствие необходимости добавления каких-либо веществ и дополнительных технологических операций для облегчения процесса формирования новой фазы, а также высокую производительность (около 2 g/s в лабораторных условиях). Представляет интерес выяснение возможности синтеза керамики MgO радиационным методом. По своим свойствам такая керамика, очевидно, должна отличаться от полученной другими способами.

Исследование люминесцентных свойств керамик MgO представляет интерес с точки зрения оценки возможностей применения данного материала для высокодозной (более 1 kGy) термолюминесцентной дозиметрии иони-

зирующих излучений. К таким излучениям, в частности, относятся электронные пучки с энергией 130 keV, используемые в радиационных технологиях поверхностной стерилизации медицинских инструментов и пищевых продуктов, а также при проведении научных исследований [4,5]. В настоящей работе люминесцентные и дозиметрические свойства керамик MgO, синтезированных радиационным методом (керамики типа 1), исследовались в сравнении с аналогичными свойствами других керамик MgO (керамики типа 2), полученных путем термохимического окрашивания наноструктурных компактов MgO при высоких температурах в вакууме в восстановительных условиях для создания в них анионных дефектов [6].

Целью настоящей работы являются синтез керамик MgO в поле радиации, исследование их люминесцентных свойств и оценка возможности применения в термолюминесцентной дозиметрии ионизирующих излучений.

Для синтеза керамик использовалась шихта, которая представляла собой белый порошок с размерами частиц около 10 μm. Массовая доля основного вещества (MgO) в шихте составляла не менее 98.0%. Исходная шихта содержала примеси Cl (не более 0.1%), SO₄ (не более 1%), As (не более 0.0003%), CaO (не более 0.1%), Pb (не более 0.002%), Fe (не более 0.05%). Для получения керамик шихта подвергалась воздействию потока электронов с энергией 1.4 MeV и плотностью мощности 20–25 kW/cm², генерируемого ускорителем ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Шихта насыпалась в медные тигли размером 120 × 60 × 40 mm, насыпная

плотность шихты составляла $0.9\text{--}1\text{ g/cm}^2$, толщина слоя шихты — 7 mm . Тигель перемещался со скоростью 1 cm/s относительно плоскости сканирующего с частотой 50 Hz пучка электронов с сечением 1 cm^2 . Таким образом, каждый участок поверхности шихты подвергался облучению в течение 1 s . Полное время сканирования всей поверхности шихты составляло 10 s . Электроны с энергией 1.4 MeV в шихту MgO , использованную в экспериментах, проникают на глубину 5.7 mm . Максимум плотности потерь энергии электронами приходится на глубину 2.5 mm .

Синтезированные описанным методом керамики имели вид стеклообразных непрозрачных пластин толщиной 2.5 mm . Для проведения измерений люминесцентных свойств пластины разрезались на кусочки неправильной формы массой 0.03 g .

Для возбуждения термолюминесценции (ТЛ) образцы синтезированных керамик облучались при комнатной температуре импульсным электронным пучком (60 A/cm^2 , 2 ns) ускорителя „РАДАН ЭКСПЕРТ“ с энергией электронов 130 keV . Доза облучения составляла 1.5 kGy за один импульс [7]. Данный ускоритель использовался также для возбуждения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ). Следует отметить, что энергия используемых для возбуждения ИКЛ и ТЛ электронов (130 keV) существенно отличается от энергий, используемых для синтеза керамик (1.4 MeV). При этом она существенно ниже пороговой энергии образования радиационных дефектов в MgO , которая составляет около 300 keV [8]. В силу этого при возбуждении ИКЛ и ТЛ в исследуемых керамиках не образуется новых центров, а только изменяются зарядовое состояние существующих центров и заселенность ловушек носителями заряда. ТЛ измерялась при линейном нагреве со скоростью 2 K/s с помощью ФЭУ-142 с областью спектральной чувствительности $112\text{--}365\text{ nm}$.

На рис. 1 приведены спектры ИКЛ керамик MgO двух типов. Видно, что спектры ИКЛ близки по своей структуре. В них наблюдается узкая полоса при 1.75 eV , а также свечение при $2.0\text{--}3.5\text{ eV}$. Согласно литературным данным, свечение при 1.75 eV может быть обусловлено релаксацией возбужденных состояний примесных ионов, в частности Cr^{3+} [9] и Fe^{3+} [10]. В пользу последнего предположения свидетельствует присутствие в исследуемых образцах заметной примеси железа в количестве до 0.05% . Разница в ширине полосы при 1.75 eV в керамиках, синтезированных термохимическим и радиационным методами, может быть обусловлена разной дефектностью и разупорядоченностью структуры керамик. Так, в работах [11,12] были обнаружены эффекты уширения, смещения и возникновения асимметрии R -линии Cr^{3+} в $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ со значительными радиационными повреждениями, вызванными ионным облучением. Уширение R -линии Cr^{3+} наблюдалось также в нанокристаллическом $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$, авторы связали его с высокой концентрацией дефектов в материале.

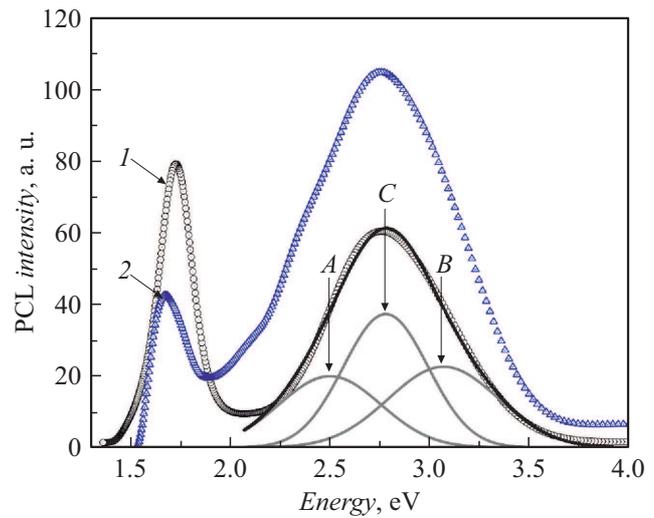


Рис. 1. Спектры ИКЛ керамик MgO , синтезированных радиационным (1) и термохимическим [6] (2) методами.

Результаты разложения спектра ИКЛ (рис. 1, кривая 1) на гауссианы

Пик	Положение максимума, eV	Полуширина, eV
A (F -центр)	2.50	0.60
B (F^+ -центр)	3.07	0.65
C (?)	2.78	0.50

Люминесценция оксида магния в диапазоне $2.0\text{--}3.5\text{ eV}$ может быть связана с релаксацией центров F -типа [13]. Так, F -центры, представляющие собой кислородные вакансии с двумя захваченными электронами, характеризуются полосой свечения при 2.5 eV , затухающей в течение достаточно длительного времени ($\sim 10^3\text{ s}$) [13,14]. Люминесценция F^+ -центров (кислородных вакансий с одним захваченным электроном) имеет максимум свечения при 3.1 eV с малым временем затухания ($\sim 10\text{ ns}$) [13].

Для доказательства присутствия в исследуемых образцах центров люминесценции, связанных с кислородными вакансиями, спектр ИКЛ керамик типа 1 (рис. 1, кривая 1) был разложен на элементарные компоненты (гауссианы). Результаты разложения приведены в таблице и на рис. 1.

Видно, что полоса свечения при $2.0\text{--}3.5\text{ eV}$ является сложной и состоит из трех элементарных пиков: A (2.5 eV), B (3.07 eV) и C (2.78 eV). Пики A и B близки по своим параметрам (положению максимума и полуширине) к описанным в литературе полосам свечения F - и F^+ -центров соответственно [13]. О природе полосы люминесценции при 2.78 eV нет единого мнения. Есть точка зрения, что полоса люминесценции при 2.81 eV (время затухания $22\text{--}25\text{ ms}$) связана с наличием агрегатных центров F_2 -типа [15] либо с присутствием ин-

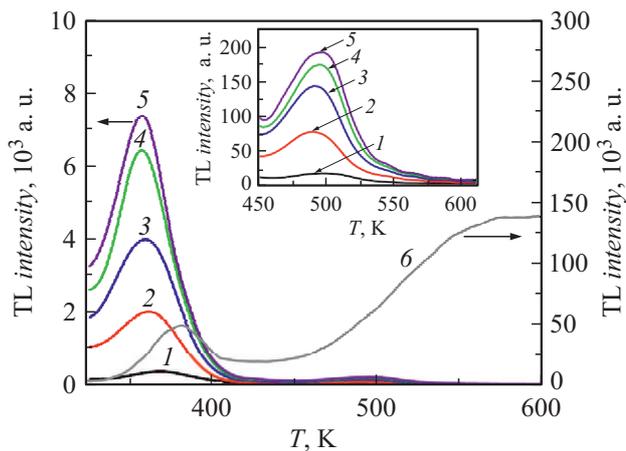


Рис. 2. Кривые ТЛ образцов MgO, синтезированных радиационным методом и облученных дозой 1.5 (1), 7.5 (2), 15 (3), 30 (4), 60 kGy (5). 6 — кривая ТЛ термохимически окрашенных образцов, облученных дозой 30 kGy [6]. Скорость нагрева 2 K/s.

дуцированных деформацией комплексных вакансионных дефектов [16].

На рис. 2 (кривые 1–5) приведены кривые ТЛ керамик типа 1, облученных различными дозами. Сравнительный анализ кривых ТЛ керамик MgO двух типов позволил выявить следующее. В керамиках обоих типов наблюдается дозиметрический пик ТЛ при 360–380 К, который в образцах типа 2 незначительно смещен в высокотемпературную область. Главная особенность кривых ТЛ керамик типа 1, синтезированных с помощью быстрых электронов, заключается в том, что дозиметрический пик при 360–380 К является доминирующим и изолированным, что служит несомненным преимуществом при дозиметрических измерениях. ТЛ глубоких ловушек при $T = 450–600$ К в керамиках типа 1 характеризуется более низкой интенсивностью. Кривая ТЛ глубоких ловушек в образцах типа 2 имеет более сложный вид (кривая 6) и содержит горизонтальные участки, где интенсивность ТЛ слабо зависит от температуры. Как показано в работе [6], последняя особенность обусловлена процессами туннельной рекомбинации электронов и дырок, которая наблюдается при высоких концентрациях ловушек и центров свечения в термохимически окрашенных образцах.

На рис. 3 приведены дозовые зависимости интенсивности пика ТЛ при 370 К керамик двух типов (кривые 1 и 3), а также пика ТЛ глубокой ловушки при 500 К керамик типа 1 (кривая 2). Видно, что наиболее близкая к линейной зависимость наблюдается для пика ТЛ при 370 К керамик типа 1 (кривая 1). В диапазоне доз 1.5–30 kGy коэффициент нелинейности этой зависимости k , определяемый как тангенс угла наклона кривой, построенной в двойных логарифмических координатах, близок к 1.0 (равен 0.98). Следует отметить, что в указанном диапазоне дозовая зависимость ТЛ этого же

пика в керамиках типа 2, окрашенных термохимически, имеет ярко выраженный нелинейный (сублинейный) характер с коэффициентом нелинейности k , меньшим единицы и равном 0.49 (рис. 3, кривая 3). Дозовая зависимость ТЛ глубокой ловушки керамик типа 1 также характеризуется выраженной сублинейностью ($k = 0.81$, кривая 2).

Известно, что линейная зависимость ТЛ от дозы ($k = 1.0$) является наиболее предпочтительной с точки зрения использования материала в ТЛ-дозиметрии, поскольку обеспечивает наиболее простую калибровку измерительного прибора. Следует отметить, что дозовые зависимости ТЛ керамик двух типов (рис. 3, кривые 1 и 3) получены для одного и того же типа возбуждающего излучения в практически идентичном диапазоне поглощенных доз для одного и того же пика ТЛ при 370 К. Поэтому можно сделать вывод, что керамики типа 1, впервые синтезированные в настоящей работе радиационным методом, в большей степени удовлетворяют требованиям к ТЛ-детекторам с точки зрения линейности дозовых характеристик по сравнению с керамиками типа 2.

Нелинейность дозовых зависимостей ТЛ в различных материалах при высоких дозах чаще всего обусловлена насыщением заселенности ловушек носителями заряда, рост которой ограничивается их концентрацией. Согласно литературным данным, ловушки пика ТЛ при 370 К имеют дырочную природу и связаны с дефектами V-типа, которые представляют собой катионные вакансии с одной или несколькими захваченными дырками [17]. Указанные дефекты могут возникать в исследуемых образцах при радиационном синтезе, а также за счет компенсации заряда из-за присутствия в исследуемых образцах трехвалентной примеси железа. Можно предположить, что при используемых в настоящей работе режимах синтеза в керамиках типа 1 достигается довольно высокая концентрация ловушек, ответственных за дозиметрический пик ТЛ, что приводит к линейной

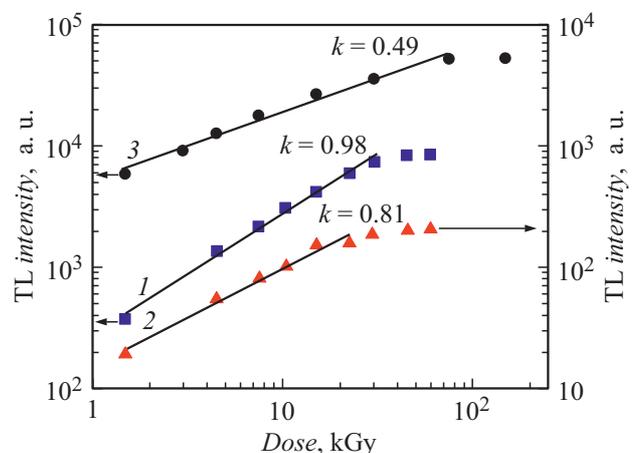


Рис. 3. Дозовые зависимости интенсивности пиков ТЛ при 370 (1, 3) и 500 К (2) керамик MgO, синтезированных радиационным (1, 2) и термохимическим методом [6] (3).

зависимости от дозы их заселенности дырками и, как следствие, интенсивности ТЛ.

Другая возможная причина улучшения линейности дозовой зависимости ТЛ керамик типа 1 может быть связана с влиянием глубоких ловушек. Из рис. 2 видно, что образцы керамик типа 2 характеризуются большей (на два-три порядка величины) интенсивностью ТЛ глубоких центров по сравнению с керамиками тип 1, что может свидетельствовать о более высокой их концентрации. Известно, что конкуренция между ловушками, способными захватывать носители заряда разного знака, приводит к появлению протяженных сублинейных участков дозовых зависимостей ТЛ [18,19], что и имеет место в керамиках типа 2 (рис. 3, кривая 3). В образцах типа 1 из-за малой концентрации глубоких ловушек конкурирующие процессы в захвате носителей заряда протекают менее интенсивно, что может вызывать близкую к линейной дозовую характеристику ТЛ дозиметрического пика при 370 К (рис. 3, кривая 1).

Таким образом, в работе впервые показана возможность синтеза керамики MgO с помощью мощного потока высокоэнергетических электронов. По данным ИКЛ установлено, что центрами свечения в них являются кислородные вакансии, а также примесные ионы. Основным достоинством полученных радиационным методом керамик для их использования в высокодозной ТЛ-дозиметрии по сравнению с синтезированными термохимически является линейная дозовая зависимость пика ТЛ при 370 К при облучении импульсным электронным пучком (130 keV) в диапазоне 1.5–30 kGy. Указанная особенность может быть связана с высокой концентрацией дозиметрических ловушек, а также с более низкой интенсивностью процессов конкуренции в захвате носителей заряда глубокими центрами. Полученные нами результаты показывают, что использование радиационного метода синтеза может обеспечить изменение свойств, а также появление новых свойств керамик оксида магния. Это позволяет предполагать, что радиационный синтез может быть использован для получения керамик на основе других тугоплавких оксидных материалов с новыми улучшенными свойствами.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках инициативного научного проекта FEUZ-2020- 0059 Минобрнауки РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Baubekova, A. Akilbekov, A.I. Popov, E. Shablonin, E. Vasil'chenko, M. Zdorovets, A. Lushchik, *Rad. Meas.*, **135**, 106379 (2020). DOI: 10.1016/j.radmeas.2020.106379
- [2] V. Lisitsyn, L. Lisitsyna, A. Dauletbekova, M. Golkovskii, Zh. Karipbayev, D. Musakhanov, A. Akilbekov, M. Zdorovets, A. Kozlovskiy, E. Polissadova, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **435**, 263 (2018). DOI: 10.1088/1757-899X/754/1/012014
- [3] В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына, А.В. Ермолаев, Д.А. Мусаханов, М.Г. Голковский, *Изв. вузов. Физика*, **64** (6), 95 (2021). DOI: 10.17223/00213411/64/6/95 [V.M. Lisitsyn, L.A. Lisitsyna, A.V. Ermolaev, D.A. Musakhanov, M.G. Golkovskii, *Russ. Phys. J.*, **64** (6), 1067 (2021). DOI: 10.1007/s11182-021-02467-3].
- [4] M.R. Cleland, L.A. Parks, S. Cheng, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **208**, 66 (2003). DOI: 10.1016/S0168-583X(03)00655-4
- [5] R. Mehnert, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **105**, 348 (1995). DOI: 10.1016/0168-583X(95)00634-6
- [6] S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, M.O. Petrov, *Rad. Meas.*, **90**, 252 (2016). DOI: 10.1016/j.radmeas.2015.12.018
- [7] В.Н. Афанасьев, В.Б. Бычков, В.Д. Ларцев, В.П. Пудов, В.И. Соломонов, С.А. Шунайлов, В.В. Генералова, А.А. Громов, Приборы и техника эксперимента, № 5, 88 (2005). [V.N. Afanas'ev, V.B. Bychkov, V.D. Lartsev, V.P. Pudov, V.I. Solomonov, S.A. Shunailov, V.V. Generalova, A.A. Gromov, *Instrum. Exp. Techn.*, **48**, 641 (2005). DOI: 10.1007/s10786-005-0114-y].
- [8] A. Lushchik, T. Karner, Ch. Lushchik, K. Schwartz, F. Savikhin, E. Shablonin, A. Shugai, E. Vasil'chenko, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **286**, 200 (2012). DOI: 10.1016/j.nimb.2011.11.016
- [9] E. Shablonin, A.I. Popov, A. Lushchik, A. Kotlov, S. Dolgov, *Physica B*, **477**, 133 (2015). DOI: 10.1016/j.physb.2015.08.032
- [10] S.W.S. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend, *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses* (Nuclear Technology Publ., 1995).
- [11] G. Bujnarowski, V.A. Skuratov, K. Havancsak, Yu.S. Kovalev, *Rad. Eff. Def. Solids*, **164**, 409 (2009). DOI: 10.1080/10420150902949274
- [12] Р.И. Захарченя, А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, Р.С. Мельцер, С.П. Феофилов, ФТТ, **45** (11), 2104 (2003). [R.I. Zakharchenya, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kulinkin, R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, *Phys. Solid State*, **45**, 2209 (2003). DOI: 10.1134/1.1626764].
- [13] G.H. Rosenblatt, M.W. Rowe, G.P. Williams, R.T. Williams, *Phys. Rev. B*, **39**, 10309 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.39.10309
- [14] Y. Uenaka, T. Uchino, *Phys. Rev. B*, **83**, 195108 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195108
- [15] J.M. Bolton, B. Henderson, D.O. O'Connell, *Solid State Commun.*, **38**, 287 (1981). DOI: 10.1016/0038-1098(81)90463-4
- [16] A.I. Popov, L. Shirmane, V. Pankratov, A. Lushchik, A. Kotlov, V.E. Serga, L.D. Kulikova, G. Chikvaidze, J. Zimmermann, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **310**, 23 (2013). DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.017
- [17] A. Lushchik, E. Feldbach, S. Galajev, T. Kärner, P. Liblik, C. Lushchik, A. Maaros, V. Nagirnyi, E. Vasil'chenko, *Rad. Meas.*, **42**, 792 (2007). DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.02.017
- [18] J.L. Lawless, R. Chen, V. Pagonis, *Rad. Meas.*, **44**, 606 (2009). DOI: 10.1016/j.radmeas.2009.03.003
- [19] S.V. Nikiforov, V. Pagonis, A.S. Merezchnikov, *Rad. Meas.*, **105**, 54 (2017). DOI: 10.1016/j.radmeas.2017.08.003