

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-67-76>

УДК 538.91; 538.971; 537.862

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

С. В. Никифоров¹, М. Ф. Герасимов¹, Я. П. Касаткина¹, О. В. Денисова¹, В. М. Лисицын²,
М. Г. Голковский³, А. Т. Акилбеков⁴, А. М. Даулетбекова⁴, Г. М. Аралбаева^{4*}, А. Д. Акылбекова⁴

¹ Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

² Томский политехнический университет, Томск, Россия

³ Институт ядерной физики имени Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилёва, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: agm_555@mail.ru

В работе представлены результаты исследования термолюминесцентные (ТЛ) и дозиметрические свойства керамик моноклинного диоксида циркония двух типов: синтезированных спеканием в электрической печи при $T = 700\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ и в потоке высокоэнергетических электронов (1,4 МэВ) с высокой плотностью мощности. Установлено, что отжиг керамик первого типа при $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к существенному росту размера кристаллитов, что коррелирует со значительным увеличением интенсивности ТЛ пика при 390 К после облучения образцов высокими дозами (порядка кГр) импульсного электронного пучка (130 кэВ). Максимальным ТЛ откликом обладают керамики типа 2, синтезированные электронно-лучевым методом. В работе обсуждаются также закономерности влияния условий синтеза на кинетические параметры ТЛ и коэффициенты нелинейности дозовых зависимостей. Наличие интенсивного изолированного пика ТЛ, сублинейный характер большинства дозовых зависимостей и пренебрежимо малый фединг свидетельствуют о перспективности синтезированных в настоящей работе керамик для измерения высоких доз (единицы-десятки кГр).

Ключевые слова: монокристаллы, диоксид цирконий, термолюминесценция, высокоэнергетические электроны, спектры поглощения, быстрые тяжелые ионы.

ВВЕДЕНИЕ

Керамики на основе диоксида циркония (ZrO_2) различного фазового состава являются перспективными материалами для применения в различных устройствах фотоники, опто- и наноэлектроники [1]. Они характеризуются рядом ценных для использования в этих областях свойств: высокой химической и фотохимической стабильностью, механической и термической устойчивостью, высоким коэффициентом преломления. В этой связи открываются возможности их применения в качестве светочувствительных датчиков, сцинтилляторов и термолюминесцентных (ТЛ) детекторов ионизирующих излучений [2, 3]. При этом для регистрации высоких доз радиации (более 100 Гр) наиболее перспективными являются ультрадисперсные керамики с размером кристаллитов десятки-сотни нанометров ввиду их повышенной радиационной стойкости [4, 5].

Для получения ультрадисперсных керамик из нанопорошков используют различные методы их высокотемпературного спекания, которые классифицируются в зависимости от приложенного давления, атмосферы при синтезе и т.д. С ростом температуры отжига увеличивается диффузионная подвижность компонентов материала керамик, вызывающая ускорение процесса рекристаллизации наночастиц [6]. Известно, что люминесцентные свойства керамических материалов на основе диоксида циркония существенно образом зависят от способа синтеза и морфологического состояния образцов [7–12]. Законо-

мерности изменения люминесцентных свойств керамик ZrO_2 в зависимости от температуры отжига и размера кристаллитов изучались другими авторами [13–17]. Так, в работе [13] в наноструктурном диоксиде циркония, облученном ионами Si^{7+} (100 МэВ), при увеличении температуры отжига от 850 до 1450 $^\circ\text{C}$ наблюдались рост интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) при 490 нм и изменение структуры кривых ТЛ. Аналогичный рост интенсивности ФЛ при 400 нм при отжиге образцов от 200 до 500 $^\circ\text{C}$ регистрировался в работе [14]. Корреляция интенсивности ФЛ и размера наночастиц установлена в работе [15]. Детальное исследование изменения интенсивности ФЛ при 480 нм и ТЛ при $T = 20\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ моноклинного диоксида циркония при вариации температуры отжига в широком диапазоне (600–1550 $^\circ\text{C}$) проведено другими авторами [7]. Установлен рост величины интенсивностей максимума ФЛ при 480 нм и пиков ТЛ при 50 и 120 $^\circ\text{C}$ с увеличением температуры отжига. Однако в указанной работе не производилась оценка размеров кристаллитов в отожженных образцах, а наблюдаемые изменения люминесценции связывались с перезарядкой примесных ионов титана. В статье [16] обнаружено, что при отжиге (600–900 $^\circ\text{C}$) нанолуминофора $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ (2%) происходит увеличение размера наночастиц с 54 до 73 нм. Установлен также рост выхода ТЛ в пике при 175 $^\circ\text{C}$ с увеличением температуры отжига в образцах, облученных УФ-излучением. Показано, что синтезированные авторами керамики являются перспективны-

ми для применения в дозиметрии высоких доз (порядка 1 кГр) гамма-излучения [16]. Следует отметить, что целенаправленного исследования влияния размера кристаллитов в керамиках номинально чистого моноклинного диоксида циркония на весь комплекс их ТЛ свойств не проводилось. При этом в литературе практически отсутствуют данные о влиянии температуры отжига и размера наночастиц на важнейшие дозиметрические характеристики (дозовые зависимости ТЛ и фединг). В практическом плане такая информация была бы полезной для выбора оптимальных режимов синтеза керамик с целью получения образцов с наилучшими дозиметрическими характеристиками (максимальной чувствительностью к тестовой дозе ионизирующего излучения, линейной дозовой зависимостью ТЛ, минимальным федингом).

Наряду с традиционными методами спекания керамик путем отжига в печах большой перспективой обладают радиационные методы их синтеза. К данной группе методов можно отнести спекание в пучках ускоренных заряженных частиц, с применением плазмы и лазерного излучения [17–19]. Авторами работы [20] был разработан метод получения керамик на основе тугоплавких материалов путем спекания порошков в поле мощного потока высокоэнергетических электронов. Электронно-лучевой метод синтеза был успешно реализован для получения керамик на основе $MgF_2:W$, $YAG:Ce$, MgO [20–22]. Керамики синтезировались посредством прямого воздействия потока быстрых электронов на порошки фторидов и оксидов металлов за время, меньшее 1 с. Особенностью данного метода является тот факт, что, наряду с тепловыми, большую роль в процессе синтеза керамик играют ионизационные процессы, вызывающие распад электронных возбуждений на первичные продукты радиолиза и протекание реакций между ними. К достоинствам метода можно отнести высокую производительность (около 2 г/с в лабораторных условиях), а также отсутствие необходимости добавления каких-либо веществ и дополнительных технологических операций, которые в традиционном методе синтеза используют для облегчения процесса формирования новой фазы. В этой связи важной задачей является выяснение возможности синтеза керамик ZrO_2 электронно-лучевым методом и сравнение их ТЛ и дозиметрических свойств с керамиками, полученными традиционным методом спекания в электрической печи.

Особый интерес вызывает исследование ТЛ свойств керамик диоксида циркония, облученных высокими дозами (порядка 1–10 кГр) импульсных электронных пучков низких энергий (100–300 кэВ). Указанные пучки используются в радиационных технологиях, в частности, для поверхностной стерилизации пищевых продуктов и медицинских инструментов, а также при проведении научных исследований [23]. Следует отметить, что задача разработки коммерческих ТЛ детекторов данных излучений до сих пор не решена и является актуальной научной проблемой.

Таким образом, целью данной работы является исследование ТЛ и дозиметрических свойств керамик ZrO_2 , синтезированных различными методами и облученных высокими дозами импульсного электронного пучка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования представляли собой керамики диоксида циркония, изготовленные из нанопорошка с размером частиц 80–140 нм. Порошок предоставлен фирмой ОРМЕТ (Екатеринбург, Россия). По данным производителя, массовая доля примесей в порошке не превышала 1%. Образцы керамик были синтезированы двумя различными методами.

Керамики типа 1 были изготовлены путем термического отжига компактов диаметром 5 мм и толщиной 1 мм, полученных из нанопорошка методом одноосного холодного прессования при удельном давлении 120 МПа на ручном гидравлическом прессе ПРГ-1. Для приготовления одного компакта брали 65 г порошка. Взвешивание производилось на электронных лабораторных весах AND HR-100А. Полученные компакты отжигались на воздухе в течение 1 часа при температурах 700–900 °С в муфельной печи СНОЛ, а при $T = 1000\text{--}1700$ °С в камерной печи Generaltherm LHT 04.1800.

Керамики типа 2 были получены методом электронно-лучевого синтеза с использованием ускорителя электронов ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия). Исходные нанопорошки были помещены в медный тигель, на который воздействовал электронный пучок с энергией 1,4 МэВ и плотностью мощности 23 кВт/см². Пучок сканировал тигель с порошком со скоростью 1 см/с. Поперечное сечение пучка на поверхности тигля составляло около 1 см². Синтезированные данным методом керамики имели вид непрозрачных пластин. Для проведения измерений ТЛ пластины разрезались на кусочки неправильной формы массой 0,03 г.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом. Количественный фазовый анализ проводился с использованием полнопрофильного метода Ритвельда с применением программного обеспечения X'Pert HighScore Plus (PANalytical, Нидерланды).

Для возбуждения ТЛ использовался электронный пучок ускорителя РАДАН-ЭКСПЕРТ (длительность импульса 2 нс, средняя энергия электронов (130 ± 1) кэВ, плотность тока 60 А/см²). При этом поглощенная доза от одного импульса ускорителя составляла величину 1,5 кГр. ТЛ регистрировалась с помощью ФЭУ-130 со спектральным диапазоном чувствительности от 200 до 600 нм. Нагрев производился от 325 до 525 К с постоянной скоростью 2 К/с. Сравнительный анализ интенсивностей ТЛ для различных образцов керамик проводился с учетом поправки на значение их массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение фазового состава керамик ZrO_2 , синтезированных в различных условиях, проводилось методом рентгеновской дифракции. На рисунке 1 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов типа 1, отожженных при различных температурах, и керамик типа 2. Анализ полученных данных показал, что все исследуемые образцы на 100% состоят из моноклинной фазы ZrO_2 . Указанной фазе, в частности, принадлежат три наиболее интенсивных рефлекса, соответствующие кристаллографическим плоскостям $(-1\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ 1)$ и $(0\ 0\ 2)$ (JCPDS 13-0307).

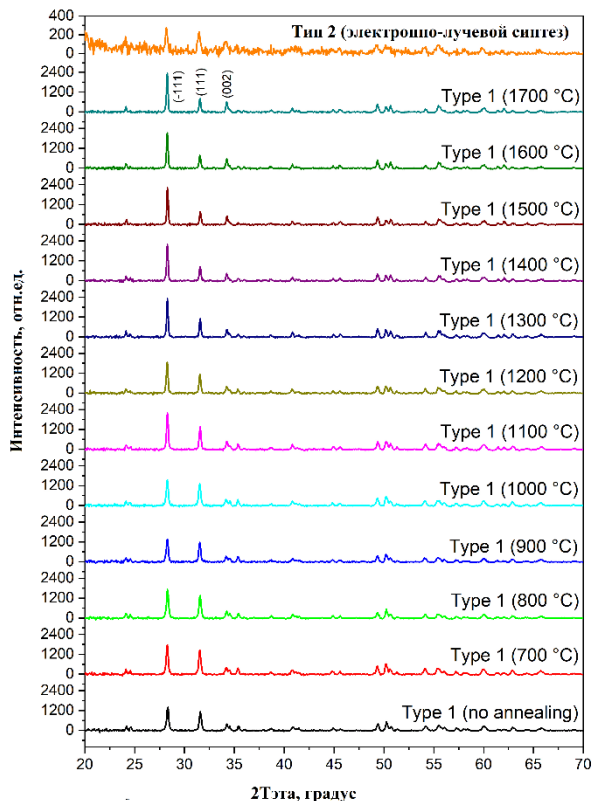


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов керамик диоксида циркония, синтезированных в различных условиях

Из рисунка 1 видно, что с ростом температуры отжига в керамиках типа 1 наблюдается увеличение интенсивности дифракционных рефлексов, что связано с увеличением степени кристалличности образцов. Керамики типа 2 характеризуются существенно меньшей величиной дифракционных пиков, что указывает на значительное разупорядочение кристаллической структуры образцов, подвергнутых высокоэнергетическому радиационному воздействию.

По результатам измерения рентгеновской дифракции была проведена оценка размера кристаллитов в синтезированных керамиках. Их размеры рассчитывались по уширению пиков на дифрактограммах по формуле Шеррера [24] в предположении сферически симметричных частиц. Для расчета использовались значения полуширины самого интенсивного

рефлекса при $2\theta, 28^\circ$, соответствующего индексам Миллера $(-1\ 1\ 1)$. На рисунке 2 приведена зависимость полуширины указанного рефлекса от температуры отжига. Результаты расчета размера кристаллитов представлены на рисунке 3. Видно, что при $T = 700\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ не наблюдается существенных изменений полуширины дифракционного пика и размера кристаллитов. Дальнейший рост температуры отжига приводит к увеличению размера зерна до величины порядка 500 нм. Наиболее интенсивный его рост наблюдается при $T = 1000\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$.

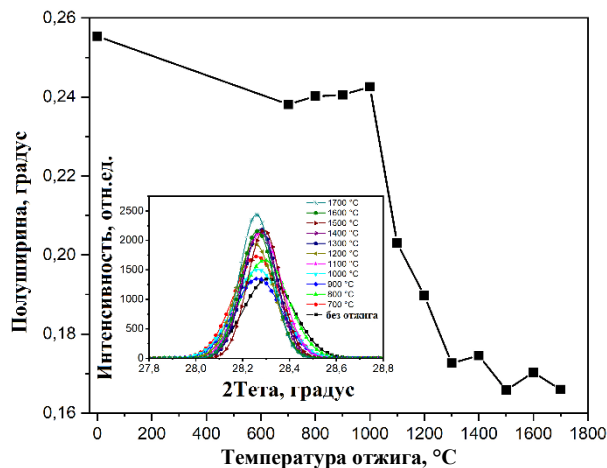


Рисунок 2. Зависимость полуширины дифракционного пика при $2\theta, 28^\circ$ от температуры отжига керамик типа 1

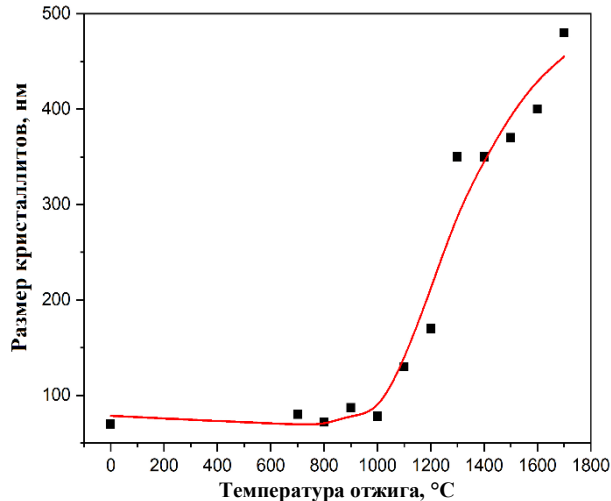


Рисунок 3. Зависимость размера кристаллитов в керамиках типа 1 от температуры отжига

Метод Шеррера также использовался и для определения размера кристаллитов в керамиках типа 2, синтезированных электронно-лучевым способом. Полученное в результате значение (порядка 100 нм) с учетом погрешности измерений практически не отличается от размера кристаллитов в исходном нанопорошке. Известно, что при реализации метода электронно-лучевого синтеза керамик температура образца может достигать значений $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [20]. При данной температуре в керамиках типа 1 наблюдается

существенный рост размера кристаллитов (рисунок 3). Полученный результат показывает, что в образцах, синтезированных в потоке быстрых электронов, несмотря на наличие высоких температур, существенно снижается эффективность процессов рекристаллизации по сравнению с традиционным отжигом в печи, благодаря чему сохраняется исходный размер кристаллитов. Данный факт можно объяснить существенно меньшей длительностью процесса спекания нанопорошка в потоке быстрых электронов, что в целом характерно и для других радиационных методов синтеза керамик [17].

На рисунке 4 приведены кривые ТЛ исследуемых керамик, облученных тестовой дозой импульсного электронного пучка (15 кГр). Для устранения влияния ТЛ мелких ловушек образцы после облучения выдерживали 30 секунд при $T = 323$ К. Из рисунка 4 видно, что во всех образцах наблюдается пик ТЛ при 390 К. В керамиках типа 2 обнаруживается также менее интенсивный пик при 480 К. Указанные пики после облучения электронным пучком (130 кэВ) ранее были зарегистрированы и в других образцах наноструктурного моноклинного диоксида циркония [25], синтезированных плазменным методом и характеризующихся несколько меньшим размером наночастиц (40–65 нм). При этом, в отличие от наших образцов, наблюдаемый в работе [25] пик ТЛ при 480 К являлся доминирующим. Близкие по температурному положению максимумы ТЛ при 110 и 205 °С (383 и 478 К) регистрировались в работах [26, 27]. Существуют литературные данные о связи природы ловушек, обуславливающих пик ТЛ при 480 К, с кислородными вакансиями [26, 27].

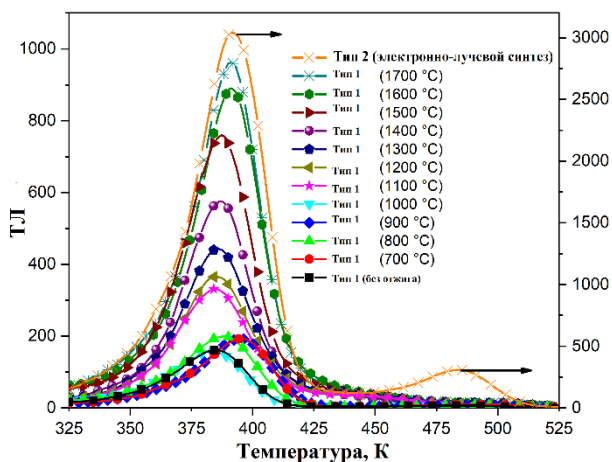


Рисунок 4. Кривые ТЛ керамик, синтезированных различными методами, после облучения тестовой дозой импульсного электронного пучка (15 кГр)

На рисунке 5 приведена зависимость интенсивности максимума ТЛ в пике при 390 К от температуры отжига керамик типа 1. Видно, что при $T > 1000$ °С начинается резкое возрастание интенсивности, что коррелирует с динамикой роста размера кристаллитов (рисунок 3).

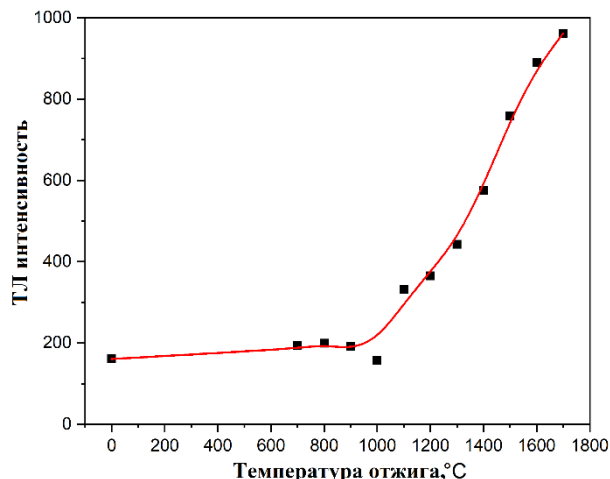


Рисунок 5. Зависимость интенсивности максимума ТЛ пика при 390 К от температуры отжига керамик типа 1

Из рисунка 4 видно также, что максимальной интенсивностью ТЛ в пике при 390 К характеризуются образцы керамик типа 2, синтезированные электронно-лучевым методом. При этом ее значение в этих керамиках в 3 раза превышает интенсивность максимума ТЛ в керамиках типа 1, отожженных при 1700 °С и имеющих существенно больший размер наночастиц (около 500 нм по сравнению со 100 нм для керамик типа 2). Данный результат свидетельствует о том, что в керамиках типа 2 определяющую роль в формировании ТЛ отклика играет не размер кристаллитов, а условия синтеза. Известно, что при облучении оксидных диэлектриков высокоэнергетическими электронами с большой плотностью мощности в них образуются радиационно-индуцированные дефекты [28–30]. Можно предположить, что указанный эффект имеет место и в наших образцах ZrO_2 . Такими радиационными дефектами могут являться кислородные вакансии и вакансионно-примесные комплексы, которые образуют центры захвата и свечения, ответственные за формирование ТЛ пика при 390 К. Согласно литературным данным [31], в спектре ТЛ указанного пика доминирует полоса при 2,5 эВ, природа которой окончательно не установлена. Есть точка зрения о связи свечения при 2,5 эВ с релаксацией комплексных центров, в состав которых входят кислородные вакансии и примесные ионы титана [27]. При этом рост концентрации указанных комплексных дефектов при облучении быстрыми электронами может являться причиной увеличения интенсивности ТЛ в образцах типа 2 по сравнению с керамиками типа 1. Косвенным подтверждением возможности образования кислородных вакансий в образцах, синтезированных электронно-лучевым методом, является появление нового пика при 480 К, связь которого с дефектами вакансионного типа обсуждалась несколькими авторами [26, 27].

Нами был проведен расчет кинетических параметров ТЛ пика при 390 К (энергии активации E , частотного фактора S и порядка кинетики b) в образцах,

синтезированных в различных условиях. Расчет проводился методом формы ТЛ-пика [32]. Согласно методике, использовались три точки кривой ТЛ: максимум при T_m , низко- и высокотемпературные полувысоты при T_1 и T_2 . В расчетах учитывались полуширина пика ($\omega = T_2 - T_1$), низкотемпературная полуширина ($\tau = T_m - T_1$) и высокотемпературная полуширина ($\omega = T_2 - T_m$). Энергию активации рассчитывали следующим образом:

$$E_\alpha = c_\alpha \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_m), \quad (1)$$

где α означает τ , δ и ω , k — постоянная Больцмана. Значения c_α и b_α в уравнении (1) для конкретного пика свечения можно определить из следующей системы уравнений:

$$c_\tau = 1,51 + 3(\mu_g - 0,42), \quad b_\tau = 1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42) \quad (2)$$

$$c_\delta = 0,976 + 7,3(\mu_g - 0,42); \quad b_\delta = 0 \quad (3)$$

$$c_\omega = 2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42); \quad b_\omega = 1. \quad (4)$$

В качестве конечного значения энергии активации принималось среднее значение трех величин, рассчитанных по формуле (1). Кинетический порядок оценивался по коэффициенту формы μ_g согласно работе [32]. Частотный фактор рассчитывался по формуле [33]:

$$S = \frac{\beta E}{kT_m^2} \cdot \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) / \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right], \quad (5)$$

где β — скорость нагрева.

Результаты расчета представлены на рисунках 6–8. Видно, при $T = 700$ – 1000 °C изменения энергии активации и частотного фактора находятся в пределах погрешности эксперимента ($\pm 0,1$ эВ и один порядок величины, соответственно). При этом ТЛ описывается кинетикой первого порядка, что свидетельствует о незначительной роли повторного захвата носителей заряда в ловушки при высвечивании ТЛ пика при 390 К в керамиках, синтезированных при $T < 1000$ °C. При $T = 1000$ – 1200 °C наблюдается существенный рост величин E и S (на 0,3 эВ и четыре порядка, соответственно). Порядок кинетики при этом возрастает до 1,6. Следует отметить, что при $T > 1000$ °C начинается резкое увеличение размера кристаллитов в исследуемых образцах (рисунок 3). При $T > 1200$ °C энергия активации и частотный фактор изменяются незначительно. Наблюдается также уменьшение порядка кинетики до значений 1,1–1,3. Значения энергетической глубины ловушек, ответственных за формирование ТЛ пика при 390 К, и частотного фактора в керамиках типа 2 (1,12 эВ и $4,6 \cdot 10^{13}$ с⁻¹) близки к величинам этих параметров в керамиках типа 1, отожженных при 1200 °C. При этом ТЛ керамик типа 2 характеризуется порядком кинетики 1,4.

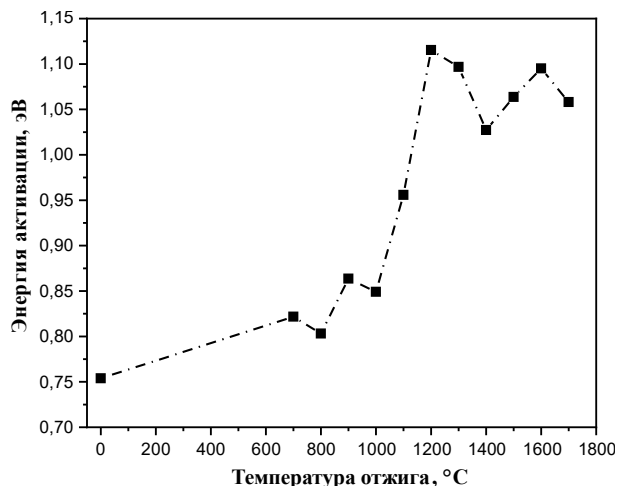


Рисунок 6. Зависимость энергии активации ТЛ при 390 К от температуры отжига керамик типа 1

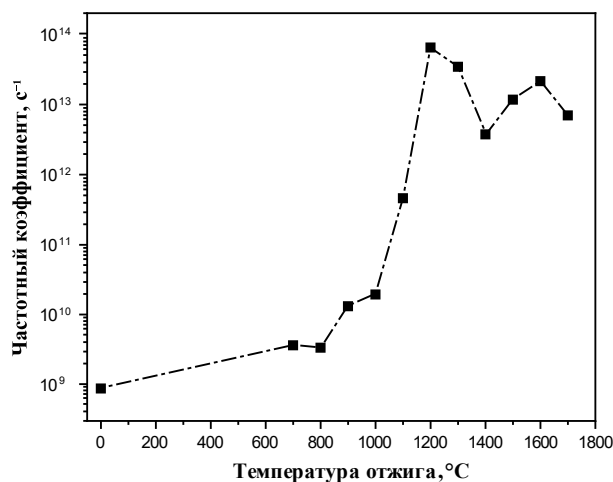


Рисунок 7. Зависимость величины частотного фактора от температуры отжига керамик типа 1.

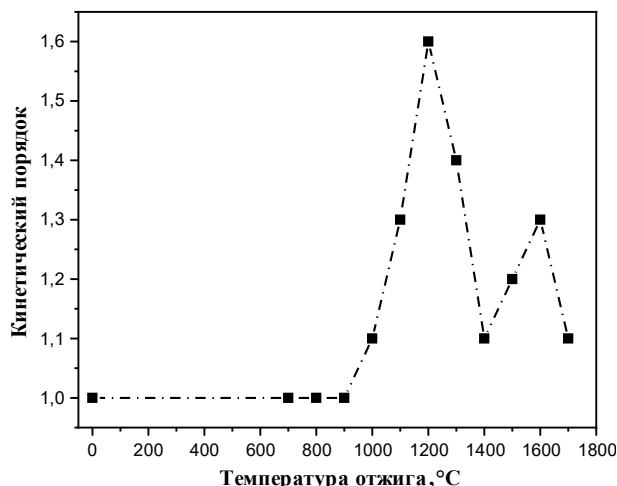


Рисунок 8. Зависимость порядка кинетики ТЛ от температуры отжига керамик типа 1

Кинетические параметры ТЛ пика при 390 К в образцах моноклинного диоксида циркония определялись и другими авторами. Полученные нами значе-

ния энергии активации достаточно близки к размерам (0,96–0,97 эВ), которые были измерены методами Tm-Tstop и начального подъема в наноструктурированном ZrO₂, синтезированном золь-гель методом [26]. В работе [31] кинетические параметры рассчитывались методами анализа формы пика, вариации скоростей нагрева и изотермического затухания ТЛ. Установлено, что ТЛ пик при 125 °С (398 К) обусловлен опустошением моноэнергетической ловушки с параметрами $E = 0,90$ эВ, $S = 4 \cdot 10^{10}$ с⁻¹. При этом порядок кинетики составил 1,0. Данные значения близки к полученным в настоящей работе для образцов керамики типа 1, отожженных при низких температурах (до 1000 °С). В работе [34] для образцов ZrO₂:Er кинетический анализ пика при 112 °С, близкого по температурному положению к пику при 390 К в наших образцах было выполнено с использованием методов начального подъема, полного пика свечения и аппроксимации кривой. Порядок кинетики был определен как первый порядок. Энергия активации составила 0,71 эВ, что несколько меньше энергетической глубины ловушек в образцах типа 1, отожженных при T < 1000 °С (0,75–0,86 эВ).

Эффект падения ТЛ отклика с уменьшением размера кристаллитов наблюдался ранее во многих материалах, перспективных для использования в ТЛ дозиметрии (Al₂O₃, CaSO₄:Eu, NaLi₂PO₄:Eu, BeO и др.) [35–38]. В работе [39] на основе обобщения результатов других авторов показано, что указанный эффект является общей закономерностью для многих ТЛ материалов. Анализ литературных данных, проведенный авторами работы [39], показал отсутствие заметных изменений кинетических параметров ТЛ при вариации размера кристаллитов. В отличие от результатов работы [39], нами были зарегистрированы изменения энергии активации, частотного фактора и порядка кинетики ТЛ при 390 К с ростом температуры отжига, хотя они и являются менее существенными по сравнению с изменением интенсивности ТЛ. Указанные вариации кинетических параметров могут быть обусловлены тем, что изменение размера кристаллитов влияет на энергетическую структуру ловушек [40].

Физическая природа эффекта падения выхода ТЛ с уменьшением размера кристаллитов до сих пор надежно не установлена и требует дополнительных исследований. В работе [35] при исследовании керамики на основе оксида алюминия было высказано предположение, что одной из причин его проявления может являться возрастание вероятности безызлучательных переходов при уменьшении размера наночастиц, в частности, за счет локализованных переходов электронов и дырок между центрами захвата и свечения. К другим возможным причинам падения интенсивности ТЛ относятся снижение концентрации ловушек [39], а также увеличение in the surface-to-volume ratio [41] с уменьшением размера кристаллитов.

На рисунке 9 представлены дозовые зависимости интенсивности ТЛ пика при 390 К исследуемых керамики. Полученные зависимости аппроксимировались линейными функциями в различных диапазонах изменения дозы. При этом углы наклона полученных зависимостей представляли собой величины коэффициентов нелинейности k [32]. Результаты аппроксимации приведены в таблице 2. Видно, что большинство дозовых зависимостей носят сублинейный характер ($k < 1$), за исключением керамики типа 1, синтезированной при 1100 °С. В указанных керамиках в диапазоне 1,5–7,5 кГр зависимость ТЛ от дозы является сверхлинейной ($k = 1,2$, $k > 1$). Сверх- и сублинейный характер дозовых зависимостей может быть связан с процессами конкуренции в захвате носителей заряда между дефектами различных типов [42, 43]. Известно, что вероятность таких конкурирующих процессов возрастает в наноструктурных материалах по сравнению с объемными аналогами [44].

Дозовую зависимость, максимально близкую к линейной ($k = 1$), имеют керамики типа 1, отожженные при 1400 °С. Для них $k = 0,89$ в диапазоне 1,5–7,5 кГр. Максимальным диапазоном регистрируемых доз, в котором $k = const$, характеризуются образцы типа 1, синтезированные при 1300 °С. Для них $k = 0,46$ при изменении дозы более чем на порядок величины (от 1,5 до 30 кГр). Следует отметить, что по данным таблицы 2 отсутствует какая-либо заметная корреляция коэффициентов нелинейности и размера кристаллитов в исследуемых керамиках.

Важной характеристикой ТЛ материала при его использовании в практической дозиметрии является фединг, определяющий уменьшение ТЛ отклика при хранении детектора. Результаты исследования фединга ТЛ пика при 390 К в керамиках различных типов приведены на рисунке 10. Для получения этих результатов образцы после облучения тестовой дозой электронного пучка (15 кГр) выдерживались различное время в темноте при комнатной температуре. Далее измерялась ТЛ со скоростью нагрева 2 К/с. Из рисунка 10 видно, что при хранении образцов типа 1 и 2 в пределах 1 часа не наблюдается заметного уменьшения интенсивности ТЛ в пике при 390 К. При этом ее величина случайным образом изменяется в пределах 10–15%, что сравнимо с погрешностью дозы облучения. Небольшие вариации интенсивности ТЛ пика при 390 К могут также быть обусловлены влиянием ТЛ мелких ловушек, опустошающихся при 325–350 К (врезка на рисунке 10). Следует отметить, что, в отличие от керамики оксида алюминия, описанных в работе [35] и синтезированных по методике, аналогичной керамикам ZrO₂ типа 1, в наших образцах отсутствует аномальный фединг и зависимость его величины от размера кристаллитов. Данный факт может свидетельствовать о несущественной роли квантово-механического туннелирования и локализованных переходов носителей заряда в формировании ТЛ при 390 К в исследуемых нами керамиках ZrO₂.

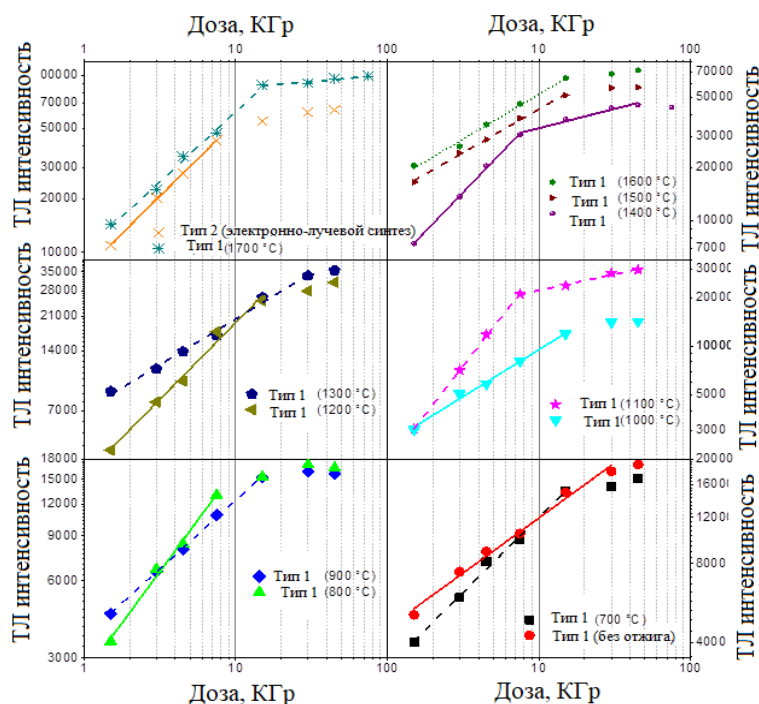


Рисунок 9. Дозовые зависимости интенсивности ТЛ пика при 390 К для образцов, синтезированных в различных условиях

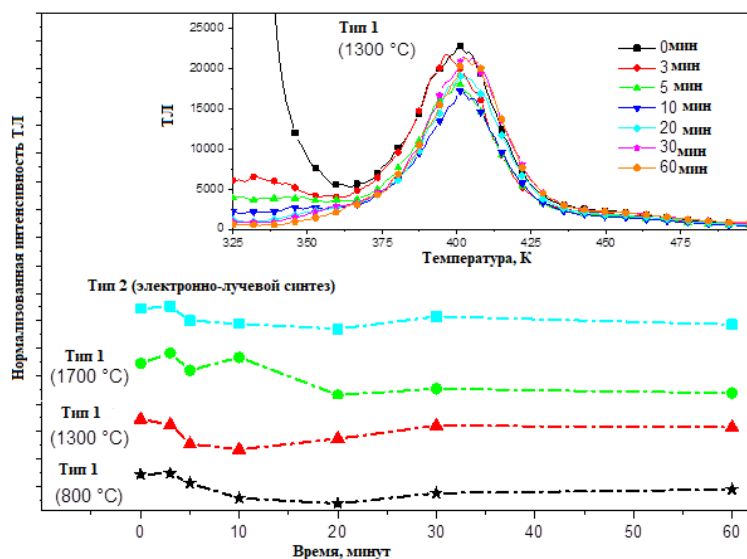


Рисунок 10. ТЛ пик при 390 К керамики, синтезированных в различных условиях

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе синтезированы ультрадисперсные керамики моноклинного диоксида циркония двумя методами. Наряду с традиционным методом отжига наноструктурных компактов в электрической печи, использован новый способ, заключающийся в спекании нанопорошков в поле мощного потока высокоэнергетических электронов (1,4 МэВ). При анализе рентгеновских дифрактограмм методом Шеррера установлено, что при температурах отжига керамики типа 1 более 1000 °С наблюдается существенный рост размера кристаллитов (от 100 до 500 нм). В ука-

занном диапазоне температур также начинают проявляться заметные изменения в ТЛ свойствах исследуемых образцов, облученных высокими дозами (единицы-десятки кГр) импульсного электронного пучка (130 кэВ). В частности, наблюдается значительный рост интенсивности ТЛ пика при 390 К (почти в 5 раз), а также менее существенное увеличение энергии активации, частотного фактора и порядка кинетики ТЛ. Хорошая корреляция зависимостей размера кристаллитов и параметров ТЛ ясно показывает, что наблюдаемые изменения ТЛ свойств в керамиках типа 1 обусловлены именно вариацией разме-

ра наночастиц. Максимальным ТЛ откликом на тестовую дозу импульсного электронного пучка обладают керамики типа 2, синтезированные электронно-лучевым методом, что может быть связано с образованием в них новых радиационных дефектов в процессе синтеза, формирующих центры захвата и свечения.

В настоящей работе также установлено, что размер кристаллитов оказывает влияние на коэффициент нелинейности дозовых зависимостей ТЛ пика при 390 К, хотя какая-либо заметная корреляция этих параметров отсутствует.

Таким образом, наличие интенсивного изолированного пика ТЛ, сублинейный характер большинства дозовых зависимостей и пренебрежимо малый фидинг делают синтезированные в настоящей работе керамики перспективными для измерения высоких доз (порядка кГр) импульсных электронных пучков. Установленные закономерности влияния условий синтеза и размера кристаллитов на ТЛ свойства дают возможность целенаправленной оптимизации дозиметрических характеристик для конкретных практических применений исследуемого материала.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены в рамках грантового проекта АР09260057 «Люминесценция и радиационная стойкость синтезированных при различных условиях микро и наноструктурированных компактов и керамик на основе ZrO_2 ».

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. C. Barry Carter, M. Grant Norton. Ceramic Materials. Science and Engineering. Springer, 2007. 716 p.
2. Salas-Juárez, Ch.J. Afterglow based detection and dosimetry of beta particle irradiated ZrO_2 / Ch.J. Salas-Juárez, C. Cruz-Vázquez, R. Avilés-Monreal, R. Bernal // Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – Vol. 138. – P. 6–9. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.10.026>
3. Lokesha, H.S. Thermoluminescence of monoclinic ZrO_2 : Kinetic analysis and dosimetric features / H.S. Lokesha, M.L. Chithambo, S. Chikwembani // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 218. – 116864. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116864>.
4. Kortov, V.S. Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection // Radiation Measurements. – 2010. – Vol. 45. – P. 512–515. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.11.009>
5. Salah, N. Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review // Radiation Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 80 (1). – P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08.003>
6. Seid, E.T. Post-heat treatment effect on the properties of indium doped zinc oxide nanocrystals produced by the sol-gel method / E.T. Seid, F.B. Dejene // Optical Materials Express. – 2020. – Vol. 10. – No. 11. – P. 2849–2865. <https://doi.org/10.1364/OME.400912>
7. Z. Wang, J. Zhang, G. Zheng, Y. Liu, Y. Zhao. The unusual variations of photoluminescence and afterglow properties in monoclinic ZrO_2 by annealing // Journal of Luminescence. – 2012. – Vol. 132. – No. 11. – P. 2817–2821.
8. E. Aleksanyan, M. Kirm, E. Feldbach, V. Harutyunyan. Identification of F^+ centers in hafnia and zirconia nanopowders // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 90. – P. 84–89.
9. Paje, S. E., and J. Llopis. Photoluminescence decay and time-resolved spectroscopy of cubic yttria-stabilized zirconia // Applied Physics A. – 1994. – Vol. 59. – No. 6. – P. 569–574.
10. G.M. Phatak, K. Gangadharan, H. Pal, J.P. Mittal. Luminescence properties of Ti-doped gem-grade zirconia powders // Bulletin of Materials Science. – 1994. – Vol. 17. – No. 2. – P. 163–169.
11. Toshihide Ito, Motohiro Maeda, and Kazuhiko Nakamura. Similarities in photoluminescence in hafnia and zirconia induced by ultraviolet photons // Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 97. – No. 5. – P. 054104.
12. Y. Cong, B. Li, S. Yue, D. Fan, X. Wang. Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the one-pot reaction // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – No. 31. – P. 13974–13978.
13. Lokesha, H.S. Effect of annealing on luminescence of ZrO_2 irradiated with 100 MeV Si^{7+} ions / H.S. Lokesha, K.R. Nagabhushana, F. Singh // Optical Materials. – 2020. – Vol. 107. – P. 109984. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109984>
14. Joy, K. Effects of annealing temperature on the structural and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO_2 thin films prepared by sol-gel route / K. Joy, I.J. Berlin, P.B. Nair, J.S. Lakshmi, G.P. Daniel, P.V. Thomas // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – Vol. 72. – Iss. 6. – P. 673–677. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.02.012>
15. shraf, S. Optical influence of annealing in nano- and submicron-scale ZrO_2 powders / S. Ashraf, M. Irfan, D. Kim, J.-H. Jang, W.-T. Han, Y.-D. Jho // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – Iss. 6. – P. 8513–8518. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.063>
16. Tamrakar, R.K. Effect of annealing temperature on thermoluminescence glow curve for UV and gamma ray induced ZrO_2 :Ti phosphor / R.K. Tamrakar, N. Tiwari, R.K. Kuraria, D.P. Bisen, V. Dubey, K. Upadhyay // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. – 2015. – Vol. 8. – Iss. 1. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.10.005>
17. Ghyngazov, S.A. Radiation-Thermal Sintering of Zirconia Powder Compacts Under Conditions of Bilateral Heating Using Beams of Low-Energy Electrons / S.A. Ghyngazov, T.S. Frangulyan, A.V. Chernyavskii, A.K. Goreev, E.P. Naiden // Russian Physics Journal. – 2015. – Vol. 58. – No. 2. – P. 188–191. <https://doi.org/10.1007/s11182-015-0480-2>
18. Suvorov, S.A. Microwave Synthesis of Corundum-Zirconia Materials / S.A. Suvorov, I.A. Turkin, M.A. Dedovets // Refractories and Industrial Ceramics. – 2002. – Vol. 43. – Nos. 9–10. – P. 283–288. <https://doi.org/10.1023/A:1022382431509>
19. Trindade, N.M. Synthesis and thermoluminescence properties of $MgAl_2O_4$:Ca laser-sintered ceramics / N.M. Trindade, E.P. Silva, M.C.S. Nunes, J.M. Munoz, J.C.A. Santos, E.M. Yoshimura, R.S. Silva // Optical Materials. – 2020. – Vol. 108. – P. 110181. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110181>
20. Lisitsyn, V.; Mussakhanov, D.; Tulegenova, A.; Kaneva, E.; Lisitsyna, L.; Golkovski, M.; Zhunusbekov, A. The Optimization of Radiation Synthesis Modes for YAG:Ce

- Ceramics // Materials. – 2023. – Vol. 16. – P. 3158.
<https://doi.org/10.3390/ma16083158>
21. Lisitsyn, V.; Tulegenova, A.; Kaneva, E.; Mussakhanov, D.; Gritsenko, B. Express Synthesis of YAG:Ce Ceramics in the High-Energy Electrons Flow Field // Materials. – 2023. – Vol. 16. – P. 1057. <https://doi.org/10.3390/ma16031057>
 22. Nikiforov, S.V. Luminescent and dosimetric properties of magnesium oxide ceramics synthesized by a high-energy electron beam / S.V. Nikiforov, V.M. Lisitsyn, D.V. Ananchenko, Y.P. Kasatkina, M.G. Golkovski, A.V. Ishchenko // Letters to the Journal of Technical Physics. – 2022. – Vol. 48. – No. 11. – P. 8–11. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.11.52605.19174> (in Russian)
 23. Mehnert, R. Electron beams in research and technology // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1995. – Vol. 105 (1–4). – P. 348–358. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00634-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00634-6)
 24. Nasiri, S. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe₂O₃, TiO₂ and V₂O₅ / S. Nasiri, M. Rabiei, A. Palevicius, G. Janusas, A. Vilkauskas, V. Nutralapati, A. Monshi // Nano Trends. – 2023. – Vol. 3. – P. 100015. <https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2023.100015>
 25. S.V. Nikiforov, V.S. Kortov, D.L. Savushkin, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein. Thermal quenching of luminescence in nanostructured monoclinic zirconium dioxide // Radiat. Meas. – 2017. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.020>
 26. Kiisk, V. Photo-, thermo- and optically stimulated luminescence of monoclinic zirconia / V. Kiisk, L. Puust, K. Utt, A. Maaros, H. Mändar, E. Viviani, F. Piccinelli, R. Saar, U. Joost, I. Sildos // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 174. – P. 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.020>
 27. Nikiforov, S. V., Menshenina, A. A., Konev, S. F., The influence of intrinsic and impurity defects on the luminescent properties of zirconia // J. Lumin. – 2019. – Vol. 212. – P. 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.062>
 28. Popov A.I. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites / A.I. Popov, E.A. Kotomin, J. Maier // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2010. – Vol. 268. – P. 3084–3089.
 29. Electronic excitations and defect creation in wide-gap MgO and Lu₃Al₅O₁₂ crystals irradiated with swift heavy ions / A. Lushchik, T. Karner, Ch. Lushchik, K. Schwartz, F. Savikhin, E. Shablonin, A. Shugai, E. Vasil'chenko // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2012. – Vol. 286. – P. 200–208.
 30. Jean-Marc Costantini, François Beuneu, Didier Gourier, Christina Trautmann, Georges Calas and Marcel Toulemonde "Colour centre production in yttria-stabilized zirconia by swift charged particle irradiations // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. Vol. 16. – No. 23. – P. 3957.
 31. Nikiforov, S.V., Kortov, V.S., Kazantseva, M.G., Petrovykh, K.A. Luminescent properties of monoclinic zirconium oxide // J. Lumin. – 2015. – Vol. 166. – P. 111–116.
 32. Chen, R. and McKeever, S.W.S. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena // World Scientific. – 1997. – 559 p. <https://doi.org/10.1142/2781>
 33. Kitis, G., Gomez-Ros, J.M., Tuyn, J.W.N., 1998. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. J. Phys. D: Appl. Phys. – Vol. 31. – P. 2636–2641. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/037>
 34. Lokesha, H.S. A combined study of the thermoluminescence and electron paramagnetic resonance of point defects in ZrO₂:Er³⁺ / H.S. Lokesha, M.L. Chithambo // Radiation Physics and Chemistry. – 2020. – Vol. 172. – P. 108767. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108767>
 35. Nikiforov, S.V. The effect of annealing temperature on the change in the structure, luminescent and dosimetric properties of ultrafine α -Al₂O₃ ceramics / S.V. Nikiforov, D.V. Ananchenko, G.R. Ramazanov, T.V. Shtang, A.V. Ishchenko, G.A. Yakovlev // Radiation Measurements. – 2023. – Vol. 166. – P. 106981. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2023.106981>
 36. Mandlik, N.T. Effect of size variation and gamma irradiation on thermoluminescence and photoluminescence characteristics of CaSO₄:Eu micro- and nanophosphors / N.T. Mandlik, P.D. Sahare, S.D. Dhole // Applied Radiation and Isotopes. – 2020. – Vol. 159. – P. 109080. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109080>
 37. Saran, M. Thermoluminescence in Eu doped NaLi₂PO₄TLD nanophosphor: Effect of particle size on TL characteristics / M. Saran, P.D. Sahare, V. Chauhan, R. Kumar, N.T. Mandlik // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 238. – P. 118207. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118207>
 38. Altunal, V. A calcination study on BeO ceramics for radiation dosimetry / V. Altunal, V. Guckan, A. Ozdemir, Z. Yegingil // Materials Research Bulletin. – Vol. 130. – 2020. – P. 110921. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110921>
 39. Tsoutsoumanos, E. Nanostructured TLDs: Studying the impact of crystalline size on the Thermoluminescence glow-curve shape and electron trapping parameters / E. Tsoutsoumanos, M. Saleh, P.G. Konstantinidis, V. Altunal, P.D. Sahare, Z. Yengigil, T. Karakasidis, G. Kitis, G.S. Polymeris // Radiation Physics and Chemistry. – 2023. – Vol. 212. – P. 111067. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111067>
 40. J.Z. Zhang. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009, 400 p. <https://doi.org/10.1142/7093>
 41. Salah, N. TL and PL studies on CaSO₄: Dy nanoparticles / N. Salah, P.D. Sahare, S.P. Lochab, P. Kumar // Radiation Measurements. – 2006. – Vol. 41. – Iss. 1. – P. 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2005.07.026>
 42. Lawless, J.L., Chen, R., Pagonis, V. Sublinear dose dependence of thermoluminescence and optically stimulated luminescence prior to the approach to saturation level // Radiation Measurements. – 2009. – Vol. 44. – P. 606–610. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.03.003>
 43. Nikiforov, S.V., Pagonis, V., Merezhnikov, A.S. Sublinear dose dependence of thermoluminescence as a result of competition between electron and hole trapping centers // Radiation Measurements. – 2017. – Vol. 105, – P. 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.08.003>
 44. Blair, M.W., Jacobsohn, L.G., Tornga, S.C., Ugurlu, O., Bennett, B.L., Yukihara, E.G., Muenchausen, R.E. Nanophosphor aluminum oxide: Luminescence response of a potential dosimetric material. J. Lumin. – 2010. – Vol. 130. – P. 825–831. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.12.008>

ИМПУЛЬСТІК ЭЛЕКТРОНДЫ СӘУЛЕНІҢ ЖОҒАРЫ ДОЗАЛАРЫМЕН
СӘУЛЕЛЕНГЕН ЦИРКОНИЙ КЕРАМИКАСЫНЫҢ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТТІ
ЖӘНЕ ДОЗИМЕТРИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

С. В. Никифоров¹, М. Ф. Герасимов¹, Я. П. Касаткина¹, О. В. Денисова¹, В. М. Лисицын²,
М. Г. Голковский³, А. Т. Акилбеков⁴, А. М. Даулетбекова⁴, Г. М. Аралбаева^{4*}, А. Д. Акылбекова⁴

¹ Орал федералдық университеті, Екатеринбург, Ресей

² Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей

³ РФА СБ Г.И. Будкер атындағы Ядролық физика институты, Новосибирск, Ресей

⁴ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: agm_555@mail.ru

Жұмыста екі түрдегі моноклинкалық цирконий диоксиді керамикасының термолюминесценттік (ТЖ) және дозиметриялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері берілген: электр пешінде $T = 700\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ және қуат тығыздығы бар жоғары энергиялы электрондар ағынында (1,4 МэВ) агломерациялау арқылы синтезделеді. Бірінші типтегі керамиканы $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ температурада күйдіру кезінде кристаллдардың өлшемі айтарлықтай ұлғайатыны анықталды, бұл үлгілерді импульстік электронды сәуленің (130 кэВ) жоғары дозаларымен (кГр ретімен) сәулелендіруден кейін 390 К ТЛ шыңының қарқындылығының айтарлықтай жоғарылауымен сәйкес келеді. Ал электрондық сәулелік әдіспен синтезделген 2-ші типтегі керамика ең жоғары ТЛ реакциясына ие болды. Сондай-ақ жұмыста синтез жағдайларының ТШ кинетикалық параметрлеріне әсер ету заңдылықтары және дозаға тәуелділіктің сызықтық емес коэффициенттері қарастырылады. Қарқынды оқшауланған ТЛ шыңының болуы, дозаға тәуелділіктің көпшілігінің сызықтық сипаты және елеусіз аз фединг жоғары дозаларды (бірлік-ондаған кГр) өлшеу үшін осы жұмыста синтезделген керамиканың болашағы туралы куәландырады.

Түйін сөздер: монокристалдар, цирконий диоксиді, термолюминесценция, жоғары энергиялы электрондар, абсорбциялық спектрлер, жылдам ауыр иондар.

THERMOLUMINESCENT AND DOSIMETRIC PROPERTIES OF ZIRCONIUM DIOXIDE CERAMICS
IRRADIATED WITH HIGH DOSES OF PULSE ELECTRON BEAM

S. Nikiforov¹, M. F. Gerasimov¹, Ya. P. Kasatkina¹, O. V. Denisova¹, V. M. Lisitsyn²,
M. G. Golkovsky³, A. T. Akilbekov⁴, A. M. Dauletbekova⁴, G. M. Aralbaeva^{4*}, A. D. Akylbekoba⁴

¹ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

² Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

³ Budker Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia

⁴ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

* Email for contacts: agm_555@mail.ru

The paper presents the results of a study of thermoluminescent (TL) and dosimetric properties of monoclinic zirconium dioxide ceramics of two types: synthesized by sintering in an electric furnace at $T = 700\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ and in a flow of high-energy electrons (1.4 MeV) with a high power density. It has been established that annealing of ceramics of the first type at $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ leads to a significant increase in the crystallite size, which correlates with a significant increase in the intensity of the TL peak at 390 K after irradiation of the samples with high doses (on the order of kGy) of a pulsed electron beam (130 keV). Type 2 ceramics synthesized by the electron beam method have the maximum TL response. The work also discusses the patterns of influence of synthesis conditions on the kinetic parameters of TL and the nonlinearity coefficients of dose dependencies. The presence of an intense isolated TL peak, the sublinear nature of most dose dependencies, and negligible fading indicate the promise of the ceramics synthesized in this work for measuring high doses (several to tens of kGy).

Keywords: single crystals, zirconium dioxide, thermoluminescence, high-energy electrons, absorption spectra, fast heavy ions.