

Радиационный синтез тугоплавкой оптической керамики

*В.М. Лисицын**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

**lisitsyn@tpu.ru*

Аннотация. Эффективные люминесцирующие керамики, люминофоры – это широкий круг тугоплавких диэлектрических материалов. Существующие методы их синтеза сложны, разнообразны, постоянно совершенствуются, разрабатываются новые. Перспективным представляется использование радиационной стимуляции обмена элементами между частицами исходных порошков для формирования новых структурных фаз. Необходимы разработка технологических приемов для радиационного синтеза, установление основных закономерностей, обеспечивающих формирование оптимальных структур, изучение стимулированных реакций в исходных веществах. Настоящая работа посвящена обобщению результатов радиационного синтеза группы материалов на основе фторидов и оксидов металлов, изложению развитых представлений о совокупности процессов в материалах в поле мощных потоков радиации.

Ключевые слова: радиационный синтез, керамика, люминесценция, оксиды, фториды.

1. Введение

Синтез тугоплавких материалов представляет собою сложную задачу: нужны высокие температуры, давления, многоступенчатый высокотемпературный отжиг, использование способствующих процессу дополнительных материалов. Воздействие потоков жесткой радиации в процессе синтеза может содействовать протеканию необходимых реакций между элементами среды, повышению эффективности формирования новой структуры [1–3].

В [4–6] впервые была показана возможность синтеза материалов на основе фторидов и оксидов металлов с использованием мощного электронного облучения. В настоящей работе будет сделано обобщение полученных результатов радиационного синтеза в потоке высокоэнергетических электронов высокой мощности керамических образцов различных составов из исходных порошков с высокими температурами плавления, обсуждается природа процессов, обеспечивающих высокую эффективность формирования новых структурных фаз с новыми свойствами.

2. Синтез материалов

Синтез материалов реализовывался посредством прямого воздействия потока электронов на исходную смесь заданного состава на ускорителе электронов ЭЛВ6 ИЯФ им. Будкера СО РАН. Энергия электронов могла варьироваться в диапазоне 1.4–2.5 МэВ, мощность пучка до 90 кВт. Выведенный через систему дифференциальной откачки пучок имеет в сечении гауссову форму с площадью на поверхности мишени 1 см². Электронный ускоритель как источник мощного потока жесткой радиации обеспечивает высокий КПД преобразования в энергию, имеет простую конструкцию, прост в управлении.

Для синтеза готовилась шихта, представляющая собою смесь порошков веществ в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу предполагаемой керамики. Шихта объемом 20 см³ насыпалась в углубление с размерами 100×40×6 мм³ в массивном медном тигле, который размещался на столе под выходным отверстием ускорителя. Пучок сканировал поверхность с частотой 50 Гц в поперечном направлении тигля. Тигель смещался в перпендикулярном направлении относительно сканирующего пучка со скоростью 1 см/с. Полное время воздействия потока электронов на всю поверхность шихты составляло 10 с.

Выполнен успешный цикл работ по синтезу керамических тугоплавких материалов с целью продемонстрировать возможность синтеза из исходных веществ материалов с новой

структурой и составом (новой фазой): $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, MgAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 , MgWO_4 , MgGa_2O_4 , CaWO_4 , PbWO_4 , ZnWO_4 , $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(2-x)}\text{F}_4$; показать возможность синтеза из порошков исходных веществ объёмных образцов керамики, стеклообразных материалов (MgF_2 , BaF_2 , Ga_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , MgO); показать возможность синтеза из исходных веществ материалов той же структуры с новым составом (с активаторами, модификаторами): $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Gd}$, Ce , Cr , Eu , Er ; $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$, Cr , Eu , Er ; $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(2-x)}\text{F}_4:\text{W}$; $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Ce}$, Eu . Используемые для синтеза исходные материалы имеют температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) в диапазоне от 940 °C (Mn_2O_3), 1263 °C (MgF_2), 1368 °C (BaF_2), 2044 °C (Al_2O_3), 2410 °C (Y_2O_3), 2715 °C (ZrO_2). Оптимальные значения плотностей потоков электронов для получения перечисленных материалов составляли 18–25 кВт/см². Установлено, что синтез реализуется из исходных материалов, различающихся температурой плавления $T_{\text{пл}}$: иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) из Al_2O_3 (2044 °C), Y_2O_3 (2410 °C); шпинель MgAl_2O_4 из Al_2O_3 (2044 °C), MgO (2825 °C), вольфрамат магния MgWO_4 из WO_3 (1473 °C), MgO (2825 °C). На Рис.1 приведены фотографии образцов керамики разных составов в тиглях после синтеза.

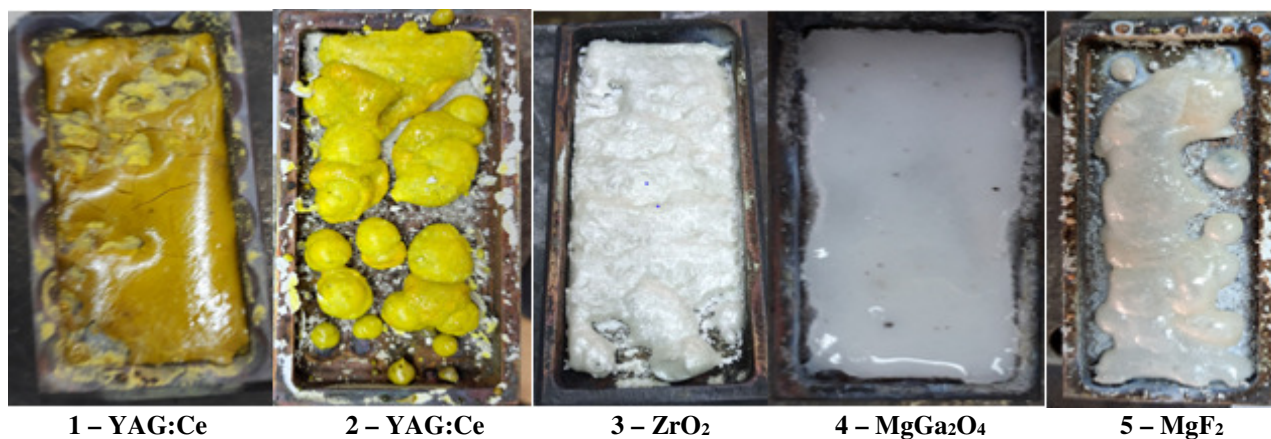


Рис.1. Фотографии образцов керамики разных составов и видов в тиглях после синтеза.

Совокупность образцов одной серии, полученных в результате однократного воздействия на шихту потока радиации, имеют вид расплавленной и застывшей затем массы, образец может состоять из единой пластины или отдельных полых шаров разных размеров. Плотность полученных образцов зависит от свойств исходных материалов, морфологии исходных частиц порошка. Образцы 1 и 2 YAG:Ce различаются тем, что получены при синтезе из шихты одного состава, но разной насыпной плотности. Все образцы пористые, могут быть прозрачными.

Синтезированные в поле радиации образцы имеют характерные для соответствующих керамических материалов свойства. Спектры возбуждения, фотолюминесценции, катодолуминесценции, времена затухания хорошо совпадают с известными характеристиками люминесцирующих материалов, полученных другими методами. Примеры основных люминесцентных характеристик синтезированных в поле радиации образцов YAG:Ce показаны на Рис.2.

Совокупность результатов проведенных исследований позволяет утверждать, что посредством радиационного воздействия возможен синтез тугоплавких люминесцирующих материалов. Основными свойствами радиационного синтеза являются следующие. Синтез реализуется:

- только за счет энергии радиации,
- только из материалов шихты,

- без добавок любых других материалов, облегчающих синтез,
- за время, меньшее 1 с.

Установлено, что синтез керамики на основе фторидов металлов (1300–1400 °C), оксидов металлов: YAG (2044–2410 °C), шпинели MgAl_2O_4 (2044–2825 °C) реализуется при использовании близких плотностей мощности выше 15 кВт/см², хотя температуры плавления исходных материалов различаются.

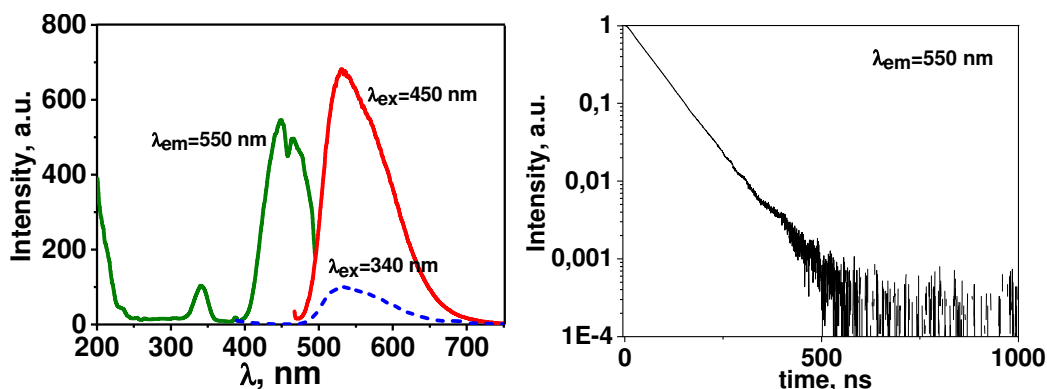


Рис.2. Спектры возбуждения, люминесценции, кинетика затухания люминесценции образцов YAG:Ce синтезированной керамики.

При использованном мощном радиационном воздействии обеспечивается высокая эффективность смешивания элементов частиц, используемых исходных материалов: синтез материалов из шихты объемом 20 см³ завершается за 10 с.

Синтез всех изученных материалов на основе тугоплавких фторидов и оксидов металлов реализуется при использовании плотностей мощности в диапазоне 15–23 кВт/см². Для сопоставления были выполнены исследования воздействия мощного потока электронов на сталь. Сталь (1450–1520 °C) хорошо плавится при плотности мощности 27 кВт/см², при 20 кВт/см² от воздействия пучка остаются заметные нарушения поверхности, при 15 кВт/см² – только следы окисления без нарушений. Таким образом, фазовые изменения в металле ($T_{пл}$ 1450–1520 °C) происходят при воздействии потоков радиации с плотностями мощности выше, чем в диэлектрических тугоплавких материалах ($T_{пл}$ 2044–2825 °C).

Следовательно, совокупность процессов, обеспечивающих радиационный синтез диэлектрических и металлических материалов, различается. Различаются процессы в диэлектрических и металлических материалах релаксацией возбужденных состояний после ионизации потоком радиации [4–6].

3. Передача поглощенной энергии потока высокоэнергетических электронов веществу

Распределение поглощенной энергии в веществе ограниченного в пространстве пучка электронов имеет сложный характер. Например, в шихте стехиометрического состава с насыпной плотностью 1.4 г/см³ для синтеза BaMgF_4 максимум энергии потока электронов диаметром 7.5 мм поглощается в области диаметром порядка 4 мм в сечении, перпендикулярном направлению падения пучка электронов и на глубине пробега 1.5 мм, как это показано на Рис. 3. Наибольшая плотность потерь энергии оказывается внутри вещества плотность потерь энергии в центральной части по крайней мере в 5 раз выше, чем в среднем по объему.

Очевидно, следует ожидать проявление такого неоднородного распределения поглощенной энергии в веществе в процессах радиационного синтеза. Качественно картины

распределения поглощенной энергии совершенно подобны и в других материалах, есть различия в глубине проникновения.

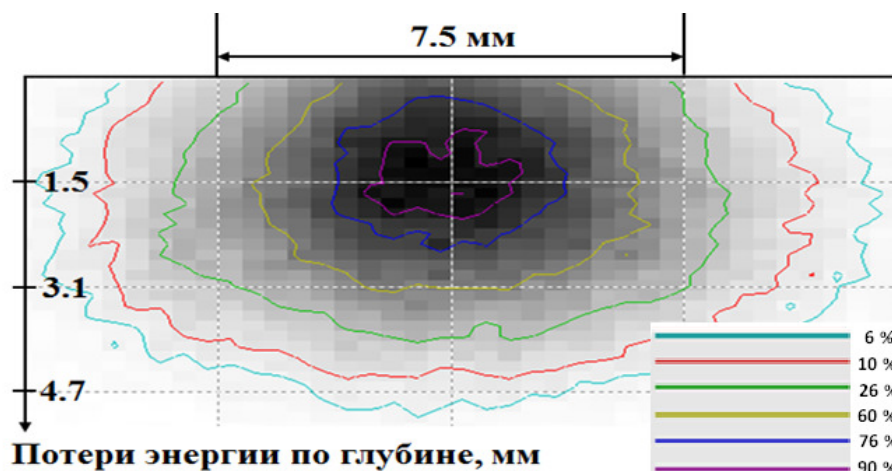


Рис.3. Распределение потерь энергии потока 1.4 МэВ электронов в шихте BaF₂ (73.8%), MgF₂ (26.2%) с насыпной плотностью 1.4 г/см³.

При использованных режимах радиационного воздействия в веществе создается высокая плотность ионизации. Например, при плотности мощности потока электронов $P=20$ кВт/см² веществу шихты передается энергия $W=7.8 \cdot 10^{22}$ Дж/см³ за время воздействия, равное 1 с. Этой энергии достаточно для создания $N_{эл.возб} = 10^{22}$ см⁻³ электронных возбуждений в YAG. При указанной плотности мощности за время воздействия потока создается количество электронных возбуждений, превышающее количество молекул ($4.7 \cdot 10^{21}$ см⁻³), элементарных ячеек ($6 \cdot 10^{20}$ см⁻³), достаточно для разложения решетки всего объема вещества. Поскольку ширина запрещенной зоны E_g исследованных материалов имеет величину в пределах от 6 до 12 эВ, то и в других материалах концентрация электронных возбуждений будет отличаться не более, чем в 2 раза.

Следует подчеркнуть, что в облучаемой области из-за неоднородного распределения поглощенной энергии плотности электронных возбуждений могут существенно различаться. Это затрудняет оценку порогов реализации синтеза в разных материалах.

Выделяемое из зоны максимального поглощения энергии потока электронов тепло выводится за его границы относительно медленно. Характерная длина смещения теплового фронта за выбранное время определяется из соотношения:

$$l = \left(\frac{\lambda}{\rho C} \cdot t \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где l – длина смещения температурного фронта, λ – коэффициент теплопроводности; C – теплоемкость; ρ – плотность материала, t – время распространения температуры.

Коэффициенты теплопроводности составляют: сталь – 75 Вт/м·К, медь – 390 Вт/м·К, MgF₂ – 3 Вт/м·К, Al₂O₃ – 30 Вт/м·К, ZrO₂ и YAG – 1.4 Вт/м·К. Теплопроводность шихты из порошка Al₂O₃ и Y₂O₃ с насыпной плотностью 1.15 г/см³ составляет 0.15 – 0.16 Вт/м·К, что на порядок меньше. За 1 с длина смещения фронта l составляет в керамике YAG 0.72 мм, в стали 1.5 мм, в шихте для синтеза YAG с насыпной плотностью 1.15 г/см³ длина смещения температурного фронта 0.28 мм. Возможно, разница в длине смещения фронта тепла в стали

и YAG определяет разницу в проявлениях воздействия мощного пучка. В стали тепло успевает достичь поверхности, в шихте для YAG реализуется обратная ситуация.

4. Диссипация поглощенной энергии радиации в веществе.

В описанных выше режимах синтеза каждая элементарная область поверхности шихты подвергается воздействию сканирующего с частотой 50 Гц и амплитудой 5 см пучка электронов диаметром 1 см. Каждая элементарная облучаемая область смещается в перпендикулярном к плоскости сканирования направлении со скоростью 1 см/с. Таким образом, за время облучения элементарная область поверхности подвергается воздействию последовательности возрастающих, затем затухающих импульсов потока электронов длительностью 2 мс с периодом 10 мс. Энергетические затраты на синтез в таком режиме полностью совпадают с затратами при синтезе в режиме облучения без сканирования. Следовательно, процессы синтеза завершаются за время, меньшее 2 мс.

Все процессы от создания электронно-дырочной пары, ее релаксации, рождения продуктов распада электронных возбуждений, радикалов, обеспечивающих высокую эффективность реакций фазовых преобразований, реализуются за время, меньшее 2 мс.

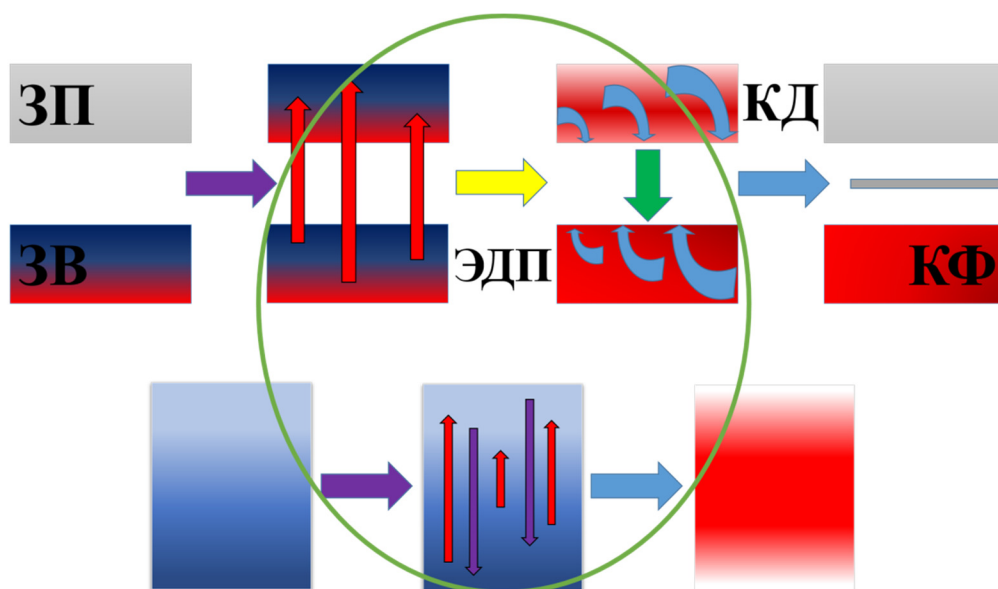


Рис.4. Схематическое представление релаксации энергии возбуждения в диэлектриках (верх) и металлах (низ).

Всю совокупность процессов диссипации энергии радиации в диэлектрических материалах можно представить схематически (Рис.4) и описать следующим образом: 99% энергии потока высокоэнергетической радиации расходуется на ионизацию материала, электроны переходят из валентной зоны (ЗВ) в зону проводимости (ЗП). На 1 акт создания электронно-дырочной пары (ЭДП) расходуется энергия порядка $2-3 E_g$. Время создания ЭДП не более 10^{-15} с. Затем происходит:

- релаксация до нижайших состояний ЭДП с передачей 0.5–0.7 доли энергии решетке на нагрев, время релаксации составляет менее $\tau = 10^{-12}$ с;
- распад электронных возбуждений: излучательный или безызлучательный на пары короткоживущих дефектов (КД), например, пар Френкеля, радикалов, ионов; диапазон времен этих процессов от 10^{-12} до 10^{-9} с; часть энергии передается решетке; распаду электронных возбуждений на пары КД и их преобразованию в устойчивые дефекты способствует высокая температура вещества.

- рекомбинация, либо преобразование первичных пар электронных возбуждений в стабильные, образование устойчивых комплексов, новых фаз (КФ) за время от 10^{-9} до 10^{-3} с; часть энергии передается при этом формирующейся фазе, расходуется на нагрев;
- охлаждение материала (передача энергии окружающей среде путем излучения, теплопроводности, конвекции) происходит за времена более 1 с.

Подчеркнем: в металлах отсутствуют процессы, связанные с распадом электронных возбуждений на пары дефектов, образованием радикалов – подвижных промежуточных компонентов, электронных возбуждений, способных за время их существования принять участие в трансформации структуры (Рис.4, нижняя часть). Процессы релаксации энергии возбуждения в металлах и диэлектриках существенно различаются.

5. Заключение

Показано, что в поле мощных потоков высокоэнергетических электронов возможен синтез новых материалов из тугоплавких оксидов и фторидов металлов. Радиационное воздействие обеспечивает с высокой эффективностью взаимный перенос элементов частиц шихты и формирование новой фазы, той же фазы новой морфологии, введение в организуемую фазу дополнительных элементов от добавляемых частиц (активация). Синтез реализуется только за счет энергии радиации, только из материалов шихты, без любых добавок и других материалов, облегчающих синтез, за время, меньшее 1 с. Обмен элементами между кристаллическими частицами невозможен за 1 с, маловероятен в жидкой фазе после мгновенного расплавления всех частиц. Обмен элементами между частицами возможен за 1 с в электронно-ионной плазме. Предполагается, что при высоких плотностях возбуждения в диэлектрических материалах имеет место образование радикалов, отличающихся высокой реакционной способностью и способных обеспечить формирование новых фаз, соответствующих заданному стехиометрическому составом.

Благодарности

Исследования выполнены в рамках программы развития ТПУ.

6. Литература

- [1] Boldyrev V.V., et al., *Solid State Ionics*, **36**, 1, 1989; doi: 10.1016/0167-2738(89)90051-9
- [2] Rakhimov R.Kh., *Geliotekhnika*, **4**, 87, 2001.
- [3] Винецкий В.Л., Чайка Г.Е., *Физика твердого тела*, **28**, 3389, 1986.
- [4] Lisitsyn V.M., et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **435**, 263, 2018; doi: 10.1016/j.nimb.2017.11.012
- [5] Karipbayev Zh.T., et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **479**, 222, 2020; doi: 10.1016/j.nimb.2020.06.046
- [6] Lisitsyn V.M., et al., *Russian Physics Journal*, **64**, 1067, 2021; doi: 10.1007/s11182-021-02467-3