

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КЕРАМИКИ $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(2-x)}\text{F}_4$, АКТИВИРОВАННОЙ ВОЛЬФРАМОМ

© 2023 г. В. М. Лисицын^{1, *}, Д. А. Мусаханов³, Т. Г. Коржнева¹, А. В. Стрелкова³,
Л. А. Лисицына², М. Г. Голковский³, А. М. Жунусбеков³,
Ж. Т. Карипбаев³, А. Л. Козловский³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Ленина пр., 30, Томск, 634050 Россия

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия

³Евразийский университет им. Л. Н. Гумилева,
ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, 0100008 Республика Казахстан

*e-mail: lisitsyn@tpu.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Впервые показана возможность радиационного синтеза люминесцирующей керамики из смеси фторидов Ва, Мг и оксида WO_3 . Синтез реализован в мощном потоке электронов с энергией 1.4 МэВ путем прямого воздействия радиации на шихту. Показано, что в спектре фотолюминесценции синтезированных материалов наблюдается характерная полоса, обусловленная введением вольфрама, что свидетельствует о вхождении вольфрама в решетку при радиационном синтезе без использования дополнительных веществ в шихте.

Ключевые слова: керамика, фториды металлов, активатор, радиационный синтез, структура, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0132665122600169, EDN: QDIMEM

ВВЕДЕНИЕ

Активированные поливалентными ионами материалы на основе фторидов металлов перспективны для использования в качестве сцинтилляционных материалов [1], датчиков температуры [2]. Высокая эффективность люминесцирующего материала достигается введением в кристаллическую решетку эффективных центров свечения, активаторов — обычно ионов редкоземельных металлов, поливалентных ионов, электронных центров окраски [3, 4]. Введение активатора в кристаллы облегчается созданием условий для искажения решетки, формирования сложной кристаллической решетки. Примером являются кристаллы LiYF_4 [5, 6], NaYF_4 с активаторами [7–9]. Сложная кристаллической решетка получается при синтезе из LiF (NaF) и YF_3 с решетками кубической сингонии (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и ромбической сингонии (пространственная группа $Pnma$).

Возможным вариантом матрицы для получения активированного поливалентными ионами (W, U, Ti) материала является BaMgF_4 , который получается из BaF_2 с решеткой флюорита и MgF_2 с решеткой рутила. Однако введение таких эффективных активаторов как W, U в решетку затруднено тем, что при высоких температурах термиче-

Таблица 1. Составы исходных веществ в шихте

Образец	Состав шихты, вес. %
BaMgF ₄	BaF ₂ (73.8%), MgF ₂ (26.2%)
BaF ₂ ·W	BaF ₂ (99%), WO ₃ (1%)
MgF ₂ ·W	MgF ₂ (99%), WO ₃ (1%)
BaMgF ₄ ·W	BaF ₂ (73%), MgF ₂ (26%), WO ₃ (1%)
Ba _{0.5} Mg _{1.5} F ₄ ·W	BaF ₂ (48%) + MgF ₂ (51%) + WO ₃ (1%)

ского синтеза образуются летучие соединения гексафторидов W, U, активаторы выводятся из расплава. Поэтому синтез активированных материалов на основе LiF осуществляется в окислительной атмосфере, в шихту добавляются LiOH. Еще сложнее активировать кристаллы фторидов Ba, Mg, температуры плавления которых много выше, чем LiF (~1370 и 1260 против 842°C). Перспективным для получения керамики на основе тугоплавких материалов является радиационный синтез. Возможность использования радиации для синтеза MgF₂ керамики была продемонстрирована в работе [4].

Настоящая работа имеет целью показать возможность синтеза люминесцирующей керамики BaMgF₄, активированной вольфрамом, в мощном потоке жесткой радиации.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ

Для синтеза были использованы промышленные ОСЧ порошки фторидов Ba и Mg. Активатор добавлялся в шихту в виде порошка WO₃ в количестве 1% от общей массы шихты. Исходный состав шихты для синтеза Ba_xMg_(2-x)F₄ содержал Ba в количестве $x = 2, 1, 0.5, 0$, что соответствовало составам BaF₂, BaMgF₄, Ba_{0.5}Mg_{1.5}F₄, MgF₂. Насыпная плотность использованной для синтеза шихты составляла 1.5, 1.4 и 1.0 г/см³ для BaF₂, BaMgF₄, MgF₂ соответственно. Существенным отличием состава шихты MgF₂ в настоящей работе от использованной в работе [4] являлось полное отсутствие LiOH, без добавления которого при термическом синтезе вольфрам в решетку не входит. Составы исходных веществ в шихте сложных фторидов приведены в табл. 1.

Шихта насыпалась в массивный медный тигель с размерами 120 × 50 × 40 мм. Синтез осуществлялся путем прямого воздействия на шихту потока электронов с энергией 1.4 МэВ и плотностью мощности 18–25 кВт/см² у поверхности шихты от ускорителя ЭЛВ-6. Пучок электронов с гауссовым распределением в пространстве с сечением 0.5 см² сканировал по поверхности шихты поперек тигля с частотой 50 Гц. Тигель смещался относительно сканирующего пучка со скоростью 1 см с⁻¹. Полное время облучения всей шихты в тигле — 10 с. В результате облучения получалась керамика, вид образцов которой в тигле приведена на рис. 1.

Радиационный синтез осуществляется только за счет поглощенной энергии потока высокоэнергетических электронов. Распределение поглощенной энергии в зоне облучения имеет сложный характер. С использованием программы Casino v2.51 выполнено численное моделирование потерь энергии электронами при прохождении через кристаллы MgF₂, BaF₂, BaMgF₄ при условиях: энергия электронов — 1.4 МэВ; диаметр пучка — 7.5 мм; плотность кристаллов MgF₂, BaF₂, BaMgF₄ — 3.18, 4.89, 4.45 г/см³ соответственно. Полная картина распределения потерь энергии электронов в шихте стехиометрического состава с насыпной плотностью 1.4 г/см³ для синтеза BaMgF₄ приведена на рис. 2. Распределение поглощенной энергии в веществе ограниченного в пространстве пучка электронов имеет сложный характер. Линиями показаны контуры

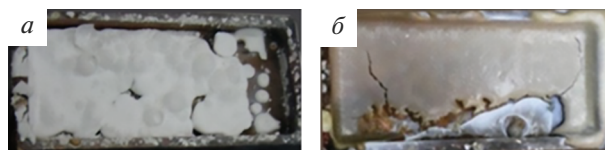


Рис. 1. Вид синтезированных образцов в тигле: $\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_{1.5}\text{F}_4\text{:W}$ (а), $\text{BaF}_2\text{:W}$ (б).

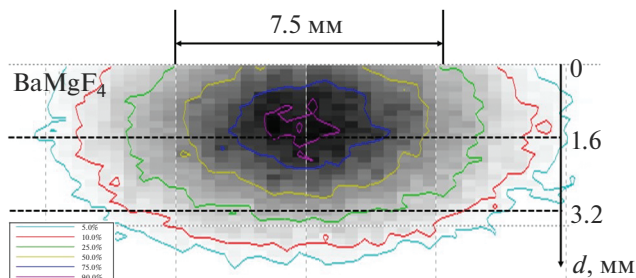


Рис. 2. Распределение потерь энергии потока электронов в шихте BaF_2 (73.8%), MgF_2 (26.2%) с насыпной плотностью 1.4 г/см^3 .

сечения вещества, плотности потерь энергии на которых относительно 100% в центре обозначены во вставке. Как следует из приведенной картины, часть энергии передается и за пределы пучка потока электронов.

Как следует из приведенных на рис. 2 результатов, в шихте распределение потерь энергии имеет вид кривой с максимумом в сечениях параллельном и перпендикулярном направлению потока падающих электронов. Плотность поглощенной энергии потока по глубине в шихте с насыпной плотностью 1.5 г/см^3 (BaF_2), 1.0 г/см^3 (MgF_2) и 1.4 г/см^3 (BaMgF_4) возрастает, достигает максимума в зависимости от состава на глубине $1.4\text{--}2.2 \text{ мм}$, полностью поглощается на глубине $4.0\text{--}5.5 \text{ мм}$. Максимальная энергия потока электронов поглощается в области диаметром $\approx 4 \text{ мм}$ в сечении, перпендикулярном направлению падения пучка электронов и на глубине пробега 1.5 мм . Наибольшая плотность потерь энергии оказывается внутри вещества, как это видно выделенными контурными линиями для областей, которые не выходят к поверхности. Очевидно, следует ожидать влияние неоднородного распределения поглощенной энергии в веществе на процессы радиационного синтеза. Картины распределения поглощенной энергии в шихте MgF_2 , BaF_2 подобны, имеют место только количественные отличия.

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Выполнены исследования кристаллической структуры синтезированных образцов керамики. Изучение структурных параметров проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance ECO. Параметры кристаллической решетки определялись с помощью стандартных программ DiffracEVA v.4.2 (Bruker, Mannheim, Германия). Для определения фазового состава использовалась база данных PDF-2 (2016). Соотношение фаз определяли по формуле $V_{\text{admixture}} = \text{RI}_{\text{phase}} / (\text{I}_{\text{admixture}} + \text{RI}_{\text{phase}})$,

Таблица 2. Характеристика основных структурных фаз керамики: значения доли основной фазы (Δ , %), параметров решетки (abc , Å) степени кристалличности (γ , %).

Образец	Основная фаза	Δ , %	abc , Å	γ , %
BaF ₂ –WO ₃	BaF ₂ – кубическая	89.1	$a = 6.12329$	80.9
MgF ₂ –WO ₃	MgF ₂ – тетрагональная	98.7	$a = 4.60590, c = 3.04651$	86.6
BaMgF ₄	BaMgF ₄ – орторомбическая	100	$a = 4.14461, b = 14.48669, c = 5.83356$	49.4
BaMgF ₄ –WO ₃	BaMgF ₄ – орторомбическая	76.6	$a = 4.08474, b = 14.41267, c = 5.79475$	67.4
Ba _{0.25} Mg _{0.75} F ₄ –WO ₃	BaMgF ₄ – орторомбическая	34.5	$a = 4.11548, b = 14.58347, c = 5.85638$	38.9

где I_{phase} и $I_{\text{admixture}}$ – интенсивности рефлексов доминирующей и примесной фаз, а $R = 1.45$ – структурный параметр.

В образцах керамики, полученной радиационным синтезом из порошков фторидов BaF₂ и MgF₂ формируется керамика, кристаллическая фаза которой имеет параметры решетки, равные известным для кристаллов BaF₂ и MgF₂. В BaMgF₄ формируется структура пространственной группы симметрии $CmC21$, подобная описанной в [11].

Результаты анализа полученных рентгеновские дифрактограммы приведены в табл. 2. Приведены значения доли основной фазы (Δ , %), параметров решетки (abc , Å) степени кристалличности (γ , %).

Введение вольфрама в решетку BaF₂, MgF₂ при радиационном синтезе керамики сказывается на эффективности формирования характерной для этого материала фазы. Доля основной фазы в BaF₂:W составляет ~89%, MgF₂:W почти 99%, доля кристаллических фаз составляла ~81 и 87%. В BaMgF₄ без активатора при синтезе формируется 100% кристаллической фазы. При синтезе BaMgF₄:W доминирующей фазой остается та же BaMgF₄ фаза, в Ba_{0.25}Mg_{0.75}F₄ – этой фаза содержится около 35%.

Для измерений фотолюминесценции (ФЛ) образцы измельчались для того, чтобы получить усредненную информацию о свойствах люминесценции конкретного образца. Спектры люминесценции и возбуждения были измерены с помощью спектрометра CM2203 SOLAR при комнатной температуре. В обобщенном виде спектры представлены на рис. 3 и 4, на вставках приведены спектры возбуждения.

На рис. 3 представлены результаты исследования ФЛ образцов BaMgF₄ с разным соотношением Ba/Mg с активатором и без него.

В неактивированном вольфрамом BaMgF₄ люминесценция возбуждается УФ излучением с $\lambda < 250$ нм, в активированных образцах – с $\lambda < 280$ нм. Поэтому на рис. 3 приведены результаты измерения люминесценции в неактивированном BaMgF₄ при возбуждении излучением с длиной волны 220 нм, в активированных образцах – при 260 нм. Интенсивность возбуждаемой излучением с длиной волны 260 нм люминесценции активированных образцов много выше, чем в неактивированных. В неактивированных образцах максимум полосы приходится на 430 нм, в активированных – на 450–470 нм.

На рис. 4 приведены результаты измерений спектров люминесценции и возбуждения ФЛ образцов BaF₂, BaF₂:W, MgF₂ и MgF₂:W.

Так же, как и для неактивированного вольфрамом BaMgF₄, люминесценция BaF₂ и MgF₂ возбуждается излучением с $\lambda < 250$ нм, тогда как в BaF₂:W и MgF₂:W образцах – с $\lambda < 280$ нм. Поэтому измерения люминесценции в BaF₂ и MgF₂ выполнялись при возбуждении с длиной волны на 220 нм, в BaF₂:W и MgF₂:W – при 260 нм. Интенсив-

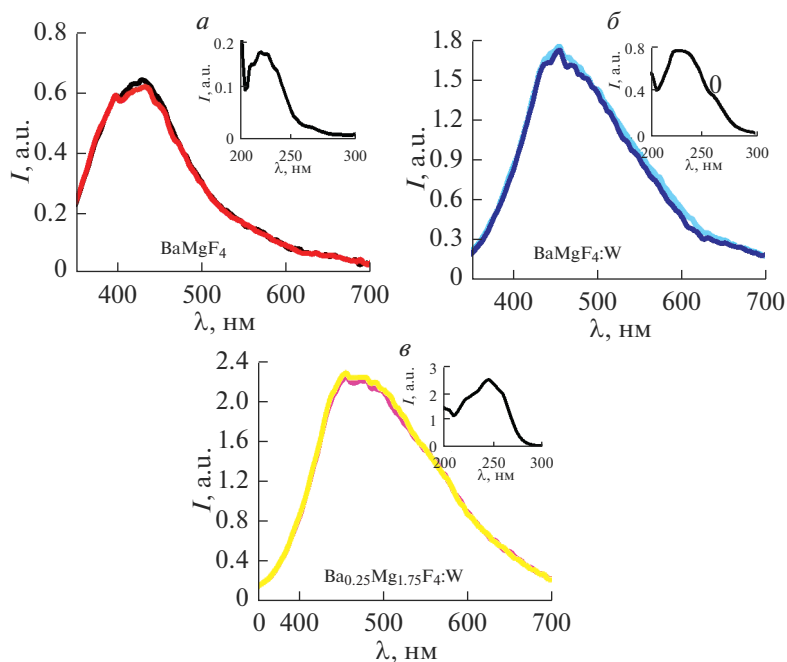


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов BaMgF_4 (а), $\text{BaMgF}_4\text{:W}$ (б), $\text{Ba}_{0,25}\text{Mg}_{1,75}\text{F}_4\text{:W}$ (в).

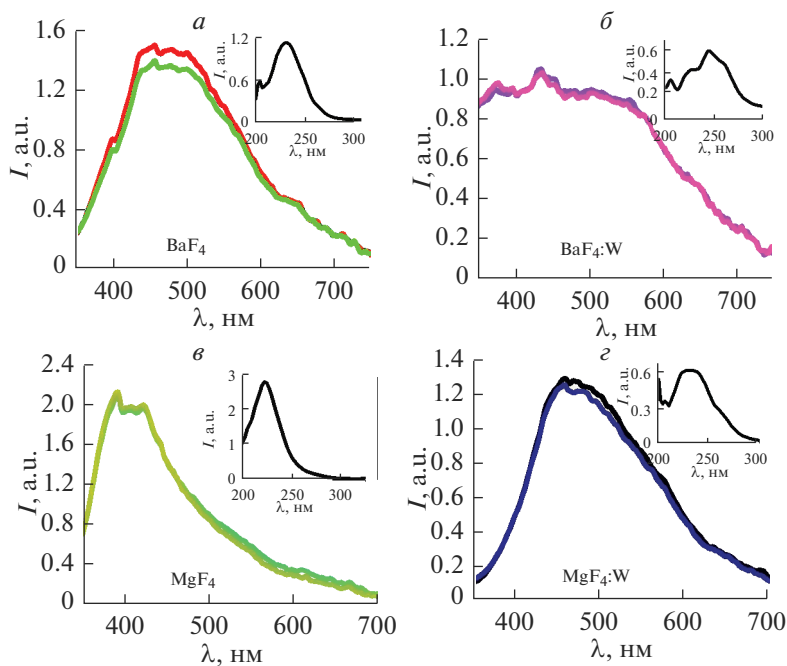


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов BaF_2 (а), $\text{BaF}_2\text{:W}$ (б), MgF_2 (в), $\text{MgF}_2\text{:W}$ (г). ФЛ образцов (а, в) возбуждалась излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 220$ нм, (б, г) с $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм.

ность возбуждаемой излучением на 260 нм люминесценции активированных образцов много выше, чем в неактивированных. В BaF_2 максимум полосы люминесценции приходится на 460 нм, в MgF_2 — на 460 нм, в $\text{BaF}_2\text{:W}$ и $\text{MgF}_2\text{:W}$ — полосы смещены в красную область. В этой же области спектра люминесцируют при УФ возбуждении активированные поливалентными ионами W, U, Ti кристаллы LiF, MgF_2 [3, 4].

ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что в активированных образцах люминесценция возбуждается излучением ниже 280 нм, тогда как в неактивированных — только ниже 250 нм. Интенсивность люминесценции активированных образцов керамики по крайней мере на порядок выше, чем в неактивированных. Наблюдается тенденция смещения полос: полосы люминесценции активированных образцов обычно смещены в красную область или уширяются в длинноволновой области. Очевидно, возбуждаемая излучением на 260 нм люминесценция обусловлена центрами свечения, вводимыми с вольфрамом. Таким образом, воздействие мощных потоков электронов с энергией 1.4 МэВ и плотностью мощности 18–25 кВт/см² на шихту из порошков или смеси BaF_2 и MgF_2 приводит к формированию BaF_2 или BaMgF_4 керамики так же, как это было показано для MgF_2 [4]. Активированная керамика формируется за время, меньшее 1 с, без добавления любых добавок, облегчающих синтез, только за счет энергии потока радиации.

Известно, что введение W в тугоплавкие кристаллы MeF_2 методами, использующими твердофазные реакции, является трудной задачей. Температуры плавления BaF_2 и MgF_2 равны 1370 и 1260°C. При высоких температурах вольфрам образует газообразный гексафторид вольфрама, который улетучивается, вольфрам в формирующемся образце не сохраняется. При радиационном синтезе поглощенная энергия распределяется в объеме материала неоднородно. Основная доля поглощенной энергии радиации передается шихте внутри объема, ограниченного материалом с меньшей (полностью или частично) поглощенной дозой. Синтез с наибольшей вероятностью реализуется внутри объема шихты с максимальной поглощенной энергией. Этот объем можно назвать радиационным реактором.

Время воздействия потока электронов на каждый элементарный объем шихты не превышает 1 с. Этого времени достаточно для синтеза керамики при выбранных плотностях мощности. При такой скорости передачи энергии вольфрам не успевает покинуть зону, в которой реакция синтеза реализуется, и сохраняется в формирующейся решетке. Компенсация разницы в зарядах ионов активатора и матрицы достигается введением в решетку собственных дефектов структуры.

Исследование выполнены в рамках программы развития ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П., Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г. Кристаллы, сцинтилляторы и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Киев: Наук. думка, 1998. 310 с.
2. Kore B.P., Kumar A., Erasmus L., Kroon R.E., Terblans J.J., Dhoople S.J., Swart H.C. Energy Transfer Mechanisms and Optical Thermometry of $\text{BaMgF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Phosphor // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 1. P. 288–299.
3. Lisitsyna L.A., Lisitsyn V.M. Composition nanodefects in doped lithium fluoride crystals // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 11. P. 2297–2303.
4. Lisitsyn V.M., Goltsovskii M.G., Lisitsyna L.A., Dauletbekova A.K., Musakhanov D.A., Vaganov V.A., Tulegenova A.T., Karipbayev Zh.T. MgF_2 — Based Luminescing Ceramics // Russian Physics J. 2019. V. 61. № 10. P. 1908–1913.
5. Renfro G.M., Halliburton L.E., Sibley W.A., Belt R.F. Radiation effects in LiYF_4 // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980. V. 13. № 10. P. 1941–1950.

6. *Morato S.P., Masedo T.C.A.* Fand photochromic centers in $\text{LiYF}_4\text{:Nd}$ crystals // *Rad.eff.* 1983. V. 72 № 2. P. 229–235.
7. *Wang M., Mi C.C., Wang W.X., Liu C.H., Wu Y.F., Xu Z.R., Mao C.B., Xu S.K.* Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ upconversion nanoparticles // *ACS Nano*. 2009. V. 3(6). P. 1580–1586.
8. *Li Z.Q., Zhang Y., Jiang S.* Synthesis of colour tunable lanthanide-ion doped NaYF_4 upconversion nanoparticles by controlling temperature // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4765.
9. *Yagi K., Mori K., Odawara O., Wada H.* Preparation of spherical upconversion nanoparticles $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ by laser ablation in liquid and optical properties // *J. Laser Appl.* 2020. V. 32. 022062.
<https://doi.org/10.2351/7.0000089>
10. *Lisitsyn V.M., Golkovskii M.G., Lisitsyna L.A., Dauletbekova A.K., Musakhanov D.A., Vaganov V.A., Tulegenova A.T., Karipbayev Zh.T.* MgF_2 –Based Luminescing Ceramics // *Russian Physics J.* 2019. V. 61. № 10. P. 1908–1913.
11. *Gingl F.* BaMgF_4 and $\text{Ba}_2\text{Mg}_3\text{F}_{10}$: new examples for structural relationships between hydrides and fluorides // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. P. 705–709.