

На правах рукописи



Калинкин Михаил Олегович

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ LiMgPO_4 ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ
ДОЗИМЕТРИИ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

1.4.15. – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научный руководитель:

Келлерман Дина Георгиевна

доктор химических наук
главный научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН

Научный консультант:

Сюрдо Александр Иванович

доктор физико-математических наук
главный научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН

Официальные оппоненты:

Полисадова Елена Федоровна

доктор физико-математических наук
профессор
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

Шкерин Сергей Николаевич

доктор химических наук
главный научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки **Институт геологии и
геохимии им. академика А.Н. Заварицкого**
Уральского отделения РАН

Защита состоится 12 июля 2023 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>.

Автореферат разослан «____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.х.н., в.н.с



Дьячкова
Татьяна Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

В настоящее время источники ионизирующих излучений широко применяются во многих областях человеческой деятельности: в энергетике, промышленности, медицине и научных исследованиях. Кроме того, обостряются проблемы, связанные с утилизацией ядерных отходов, демонтажем боевых ядерных зарядов, ликвидацией и анализом последствий масштабных радиационных аварий и экологических катастроф, а также возможностью террористических атак. В связи с этим необходим постоянный дозиметрический контроль персонала, окружающей среды и населения.

Среди большого числа методов индивидуального дозиметрического контроля широкое распространение получили методы люминесцентной дозиметрии. К ним в первую очередь относятся методы, основанные на эффектах термически- и оптически стимулированной люминесценции (ТСЛ и ОСЛ). В люминесцентной дозиметрии существенную роль играет материал детектора. Наиболее часто ТСЛ- и ОСЛ-детекторы изготавливают из неорганических широкозонных диэлектриков. Такие детекторы пришли на смену фотографической пленке и относятся к накопительному типу, то есть позволяют накапливать и сохранять энергию, полученную от ионизирующего излучения достаточно длительное время. К материалу детектора для люминесцентной дозиметрии предъявляются комплекс определенных требований [1] – это высокая чувствительность, широкий диапазон регистрируемых доз, тканеэквивалентность, малый фединг и др. К настоящему времени предложено большое число таких материалов, обладающих достаточно хорошим, но не идеальным сочетанием функциональных свойств, поэтому поиск более совершенных дозиметрических материалов для ТСЛ- и ОСЛ-детекторов не прекращается.

Недавние исследования показали [2], что литий-магний фосфат (LiMgPO_4) со структурой оливина является одним из перспективных материалов для ТСЛ- и ОСЛ- детекторов. Немаловажно, что сравнительно небольшой эффективный атомный номер LiMgPO_4 делает его пригодным для персональной дозиметрии. Наиболее распространенными допантами для LiMgPO_4 являются Eu , Tb , Sm , B [2-4]. В [2] отмечается, что ТСЛ- и ОСЛ-детекторы на основе допированного литий-магниевого фосфата могут конкурировать с подобными из анионодефицитного корунда [5-6].

Литий-магний фосфат уже зарекомендовал себя в качестве полифункционального материала. Помимо дозиметрических приложений он может найти применение при изготовлении многослойных печатных плат на керамической основе [7]. Из-за прозрачности в широком диапазоне длин волн, данный материал возможно использовать при создании светодиодных структур [8].

Следует отметить, что основная часть работ, посвященных LiMgPO_4 , имеет техническую направленность, при этом недостаточное внимание уделяется изучению электронной структуры и механизмов термолюминесценции в чистом и дефектном/допированном литий-магний фосфате, влиянию морфологии материала на формирование функциональных характеристик фосфата, кроме того представленный в литературе список допантов ограничен. Таким образом, систематическое изучение структурных, физико-химических и люминесцентно-оптических свойств чистого и допированного литий-магниевого фосфата является важной научной задачей.

Цель и задачи работы

Настоящая работа направлена на установление закономерностей влияния дефектов и допантов на структурные, физико-химические, функциональные свойства литий-магниевого фосфата и на разработку материала для люминесцентной дозиметрии на его основе. Поставленная цель достигалась решением ряда конкретных задач:

1. Изучение электронного строения LiMgPO_4 экспериментальными и теоретическими методами. Измерение оптических и дозиметрических характеристик LiMgPO_4 . Разработка

оптимального метода синтеза LiMgPO_4 , позволяющего улучшить его дозиметрические характеристики.

2. Синтез LiMgPO_4 , допированного редкоземельными элементами (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), и установление механизма влияния редкоземельных элементов на оптические и функциональные характеристики литий-магниевого фосфата.
3. Синтез и всестороннее исследование литий-магниевого фосфата, допированного индием и скандием. Определение роли трехвалентных оптически неактивных ионов в формировании структуры и дозиметрических свойств LiMgPO_4 .
4. Синтез и исследование твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$. Установление закономерностей изменения дефектности и термолюминесцентных свойств при образовании твердых растворов с изовалентным замещением.
5. Исследование возможности использования двойного допирования для улучшения дозиметрических характеристик литий-магниевого фосфата на примере $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$.

Научная новизна

1. Впервые предложены методы синтеза литий-магниевого фосфата, позволяющие усиливать дозиметрический отклик материала. Показано влияние парциального давления кислорода в атмосфере отжига и величины удельной поверхности на стимулированную люминесценцию в LiMgPO_4 .
2. Впервые проведено исследование электронной структуры LiMgPO_4 : теоретическими и экспериментальными методами, определены ширина запрещенной зоны в LiMgPO_4 и энергетические состояния собственных дефектов. Установлено, что глубины залегания ловушек, определенная из кривых высвечивания, согласуется с теоретически оцененным положением энергетических уровней кислородных вакансий в запрещенной зоне.
3. Обнаружена и впервые описана рентгенолюминесценция и фотолюминесценция чистого литий-магниевого фосфата. Показана связь наблюдаемых эффектов с собственными дефектами в LiMgPO_4 .
4. Впервые проведены синтез и детальное исследование допированных фосфатов $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}^{3+}$ (RE - Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Установлено влияние каждого из РЗЭ на термолюминесцентные свойства. Впервые показано, что редкоземельные элементы можно разделить на две группы: при допировании Sm, Gd, Tb, Dy, Tm спектры рентгенолюминесценции и термолюминесценции облученных фосфатов состоят из узких интенсивных линий, отражающих 4f-4f переходы в редкоземельном элементе, а в спектрах LiMgPO_4 с Nd, Ho, Er присутствуют только широкие полосы, характерные для фосфатной матрицы, но многократно усиленные. Для объяснения обнаруженного нового эффекта предложена и обоснована модель переноса энергии от редкоземельного элемента к дефектам матрицы.
5. Впервые исследовано влияние оптически неактивных трехвалентных ионов на структурные и дозиметрические свойства литий-магниевого фосфата. Обнаружено перераспределение In^{3+} по катионным позициям при изменении его концентрации. Установлено, что глубина залегания ловушек также зависит от концентрации индия. Показано экспериментально и подтверждено квантовохимическими расчетами, что Sc^{3+} не может входить в структуру оливина. В системах Li-Mg-Sc-P-O и Li-Mg-P-O обнаружены неизвестные ранее фазы $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$. На основании структурного анализа с привлечением рентгено- и нейтронографии установлены их структуры.
6. Впервые синтезированы и исследованы твердые растворы с изовалентным замещением $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$. Определена дефектная структура и изучены термолюминесцентные свойства этих твердых растворов. Показано, что максимальная интенсивность термолюминесценции достигается при 6% натрия.
7. Впервые синтезирован и исследован литий-магний фосфат, содопированный щелочным и редкоземельным элементом. Обнаружена возможность увеличения концентрации эрбия в

присутствии натрия. Детально исследованы дозиметрические характеристики $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$.

Теоретическая и практическая значимость

1. Особенности электронного строения и дефектной структуры чистого и допированного литий-магниевого фосфата, установленные в рамках настоящей работы, являются фундаментальными справочными данными.
2. Получены новые сведения о влиянии поверхностных дефектов на оптические и термолюминесцентные свойства литий-магниевого фосфата, предложен оптимальный способ синтеза LiMgPO_4 .
3. Предложен новый способ усиления дозиметрических характеристик LiMgPO_4 путем введения редкоземельных элементов, выступающих в роли сенсibilизатора матрицы.
4. Получены новые сведения о позициях, занимаемых трёхвалентным ионом в структуре литий-магниевого фосфата при допировании, а также о дефектах, возникающих в результате такого гетеровалентного замещения.
5. В системах Li-Mg-Sc-P-O и Li-Mg-P-O обнаружены неизвестные ранее фазы $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$.
6. Предложен новый материал детектора для люминесцентной дозиметрии на основе LiMgPO_4 содопированного натрием и эрбием, сопоставимый по ТСЛ-выходу с серийно выпускаемым дозиметрическим материалом на основе анионодефицитного корунда.

Положения, выносимые на защиту

1. Усиление собственной термолюминесценции LiMgPO_4 путем оптимизации условий получения порошкообразных и компактированных образцов.
2. Электронное строение LiMgPO_4 . Влияние дефектов и допантов.
3. Результаты исследования термолюминесцентных свойств чистого и допированного (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, In, Na) LiMgPO_4 . Зависимость интенсивности и параметров термолюминесценции от дефектной структуры и морфологии матрицы, от положения энергетических уровней редкоземельных элементов, от типа дефектов, образующихся в результате допирования.
4. Энергетическая модель, объясняющая наличие двух механизмов термолюминесценции в $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$ (RE=Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).
5. Создание дозиметрического материала на основе LiMgPO_4 , обладающего значительными выходами оптически и термически стимулированной люминесценции и линейной дозовой зависимостью, путем совместного допирования оптической матрицы щелочным и редкоземельным элементом.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования была проведена совместно с научным руководителем – д.х.н. Д.Г. Келлерман. Синтез чистого и допированного литий-магниевого фосфата был выполнен лично автором. Структурная аттестация образцов, определение площади удельной поверхности, микроскопические и спектрофотометрические исследования были выполнены лично автором. Исследования методом электронного парамагнитного резонанса были выполнены при непосредственном участии автора совместно с к.х.н. М.А. Мелкозеровой и инженером Е.В. Заболоцкой (ИХТТ УрО РАН). Кривые и спектры термически- и оптически стимулированной люминесценции, спектры рентгенолюминесценции, дозиметрические свойства исследовались совместно с к.ф.-м.н. Р.М. Абашевым, а их анализ и математическая обработка были выполнены автором совместно с д.ф.-м.н. А.И. Сюрдо. Обработка, анализ и интерпретация всей совокупности экспериментальных данных, обобщение результатов, подготовка научных докладов и публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений диссертации выполнены лично автором совместно с научным руководителем – д.х.н. Д.Г. Келлерман и научным консультантом, д.ф.-м.н. А.И. Сюрдо.

Отдельные экспериментальные исследования выполнены соавторами опубликованных статей. Спектры фотолюминесценции получены д.ф-м.н. В.Г. Зубковым. Квантовохимические расчёты проведены д.ф-м.н. Н.И. Медведевой. Спектроскопия комбинационного рассеяния для образцов LiMgPO_4 проведена к.х.н. И.В. Баклановой. Структурный анализ проведен к.х.н. А.П. Тютюнником. Фотоэлектронные спектроскопические исследования для образцов LiMgPO_4 выполнены д.х.н. М.В. Кузнецовым. Измерение спектров ядерного магнитного резонанса проведено к.ф-м.н Н.А. Журавлевым.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность полученных результатов определяется большой совокупностью полученных экспериментальных и теоретических данных, дополняющих и подтверждающих друг друга. Кроме того, многие особенности электронного строения, дефектной структуры, и функциональных свойств чистых и допированных фосфатов LiMgPO_4 , ранее опубликованные в литературе, хорошо согласуются с результатами настоящей работы. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, в их числе: XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, Россия, 2018; Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы», Санкт-Петербург, Россия, 2018, XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, Россия, 2019; 20th International Conference on Radiation Effects in Insulators, Нур-Султан, Казахстан, 2019; 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и Материаловедение», Новосибирск, Россия, 2020; VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ - 2021», Екатеринбург, Россия, 2021; 14th International Conference on Solid State Chemistry, Тренчин, Словакия, 2021; IV Всероссийская научная конференция с международным участием «Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ – оз. Байкал, Россия 2022; 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Томск, Россия 2022; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, Россия 2022.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. – Химия твердого тела в пунктах: п. 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; п. 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; п. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; п. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро-и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; п. 9. Структура и динамика дефектов.

Публикации

Основные результаты настоящей работы опубликованы в 38 работах, в том числе в 2 патентах, 12 статьях в изданиях, включенных в отечественные и международные системы цитирования и список ВАК, 24 тезисах докладов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из нескольких разделов: введения, основной части, содержащей 6 глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Материал изложен на 176 страницах, текст работы содержит 43 таблицы, 98 рисунков и 238 наименований в списке литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов. Приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных источников по теме диссертационного исследования. Рассмотрены основы методов твердотельной люминесцентной дозиметрии, способы анализа кривых термолюминесценции и основные характеристики люминесцентных дозиметрических материалов. Приведены сведения о кристаллической структуре, электронном строении, дозиметрических характеристиках чистого и допированного литий-магниевого фосфата LiMgPO_4 и легирующих добавках, применяющихся для усиления термически- и оптически стимулированной люминесценции в LiMgPO_4 . На основе анализа литературных данных сделан вывод о современном состоянии исследований, касающихся соединения LiMgPO_4 , отмечены проблемы, требующие решения, конкретизированы задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны использованные методики синтеза и основные методы исследования чистого и допированного литий-магниевого фосфатов LiMgPO_4 .

Синтез исследуемых соединений. Недопированный LiMgPO_4 получен: 1. классическим твердофазным способом (температура синтеза $900\text{ }^\circ\text{C}$, атмосферы синтеза: воздух, кислород, аргон), 2. методом кристаллизации из расплава (нагрев до $1250\text{ }^\circ\text{C}$, закалка между двумя медными пластинами), 3. методом спрей-пиролиза. Литий-магниевого фосфаты, допированные неодимом, самарием, гадолинием, тербием, диспрозием, гольмием, эрбием, туллийем, индием и натрием, получены классическим твердофазным методом, отжиг проводился в температурном интервале $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве исходных реагентов использовались следующие соединения: Li_2CO_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , TbCl_3 , Na_2CO_3 , In_2O_3 .

Структурный анализ. Фазовый и структурный анализ проводился при помощи дифрактометров Shimadzu XRD-7000 и STOE STADI-P. Для определения фазового состава полученных образцов использовали программный пакет WinXPOW. Структурный анализ выполнялся с использованием пакетов программ PCW и GSAS методом Ритвельда. Нейтронографические данные времяпролетным методом с высоким разрешением были получены на дифрактометре HRPD с источника нейтронов ISIS (лаборатория Резерфорда, Англия).

Измерение термически- и оптически стимулированной люминесценции. Кривые ТСЛ и ОСЛ были получены при помощи исследовательского комплекса, разработанного на кафедре экспериментальной физики УрФУ. Кривые ТСЛ регистрировались фотоумножителем ФЭУ-130 при скорости нагрева $\beta=2\text{--}4\text{ K/s}$ в диапазоне $T=30\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$. Кривые затухания ОСЛ при непрерывной оптической стимуляции были зарегистрированы при помощи ФЭУ-142, в качестве источника излучения при возбуждении ОСЛ использовались светодиоды FYLP-1W-UBB и FYLP-1W-PGB. Для облучения образцов непрерывным рентгеновским излучением была использована рентгеновская трубка Eclipse IV Lab Rh X-ray tube (Oxford Instruments, Rh-анод, $U=30\text{ кВ}$, $I=1\text{--}40\text{ мА}$).

Измерения спектров фото-, термо- и рентгенолюминесценции. Спектры фото-, рентгено- и термолюминесценции измерялись на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent Technologies). Кинетики релаксации возбужденных состояний в LiMgPO_4 изучались с помощью наносекундного оптического генератора импульсов NLS-UV-40 (InTech, Россия) и счетчика импульсов TCC2 (Edinburgh Instruments Ltd) с охлаждаемым детектором H10720-01 (Hamamatsu). Спектры ТСЛ регистрировались в диапазоне температур $30\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$. Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) измерялись в диапазоне $200\text{--}800\text{ нм}$ при мощности дозы рентгеновского излучения $\sim 0.07\text{ Гр/с}$ (рентгеновская трубка Eclipse IV Lab Rh X-ray tube, Oxford Instruments, Rh-анод, $U=30\text{ кВ}$, $I=1\text{--}40\text{ мА}$).

Спектрофотометрия. Регистрация спектров диффузного проводилась на спектрофотометре UV-3600 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенном приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Съёмку проводили стандартным методом, в качестве эталона использовали сульфат бария (99.8 %). Спектры пропускания измерялись на спектроскопическом комплексе McPherson VuVAS 1000PL в диапазоне 120 - 500 нм с шагом 1 нм.

Спектроскопические методы. Спектры электронного парамагнитного резонанса получены на приборе CMS-8400. Съёмку проводили в полях от 140 до 510 мТл при модуляции 400 мкТл с ослаблением СВЧ 10 дБ, скорость развертки составляла 180 с. Для получения спектров комбинационного рассеяния применялся КР спектрометр Renishaw-1000 (HeNe – лазер, $\lambda=633\text{нм}$, $P=5\text{мВт}$). При изучении образцов время накопления сигнала составляло 600 с, спектральное разрешение – 1 см^{-1} . В качестве внешнего стандарта использовали оксид иттрия. Фотоэлектронные спектры измерялись на спектрометре VG ESCALAB MK II. Сканирование проводилось в диапазоне энергий связи 0–1000 эВ с шагом 0.1 – 0.5 эВ. Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^7Li , ^{31}P , ^{45}Sc регистрировались в режиме вращения под магическим углом (MAS) на импульсном спектрометре Agilent 400WB во внешнем магнитном поле 9.4 Тл. Химические сдвиги определялись относительно тетраметилсилана (ТМС). Форму спектральных линий ЯМР рассчитывали в программном пакете DMFIT.

Электронная микроскопия. Поверхность образцов исследована на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6390 LA. Энергодисперсионный микроанализ проводился с помощью энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300.

Измерение площади удельной поверхности. Площадь удельной поверхности определялась методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Тейлора) при помощи прибора Gemini VII 2390.

Квантовохимические расчеты. Для определения электронного строения проведены первопринципные расчеты с использованием программного пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) и обобщенного градиентного приближения GGA (Generalized Gradient Approximation) в представлении PBE (Perdew-Burke-Ernxerhof) для обменно-корреляционного функционала. Для LiMgPO_4 расчеты проведены для элементарной ячейки, содержащей 28 атомов, а для дефектного LiMgPO_4 использовалась 112-атомная суперячейка (1x2x2).

В третьей главе описаны результаты исследования электронного строения и термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата, обсуждается связь люминесцентных и оптических характеристик с дефектностью LiMgPO_4 .

Для оценки ширины запрещенной зоны в LiMgPO_4 была получена методом кристаллизации из расплава прозрачная пленка, электронно-микроскопическое изображение которой представлено на вставке рисунка 1. В приведенном на рисунке 1 модифицированном спектре поглощения, полученном методом Таука [9] из спектра пропускания, наблюдаются три четко различимые ступени. Первая ступень с энергией около 6.9 эВ соответствует краю фундаментального поглощения и позволяет определить ширину запрещенной зоны в LiMgPO_4 . Близкое значение энергетической щели получено в работе из данных фотоэлектронной спектроскопии: $E_g = 7\text{ эВ}$. Две другие менее выраженные ступени при 4.4 эВ и 5.5 эВ (рисунок 1) соответствуют, по нашему мнению, поглощению, связанному с поверхностными и объемными дефектами соответственно. Дефектами в LiMgPO_4 , как и в большинстве оксидных соединений являются кислородные вакансии, которые могут находиться в трех неэквивалентных позициях и иметь различный заряд [10].

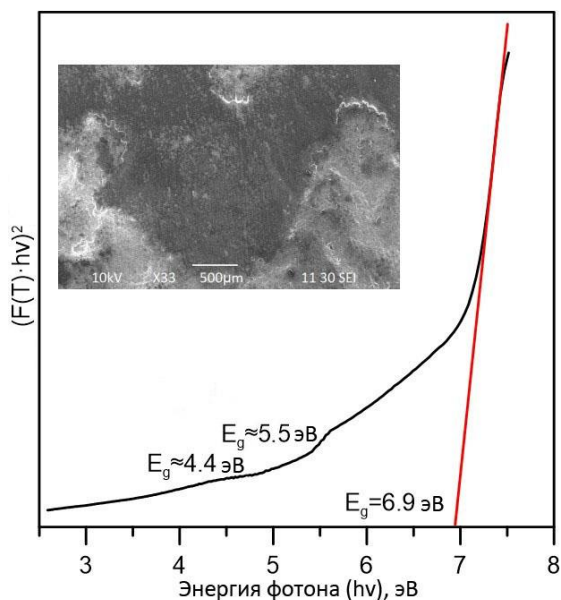


Рисунок 1 – Модифицированный спектр поглощения LiMgPO₄; Вставка. СЭМ изображение пленки LiMgPO₄

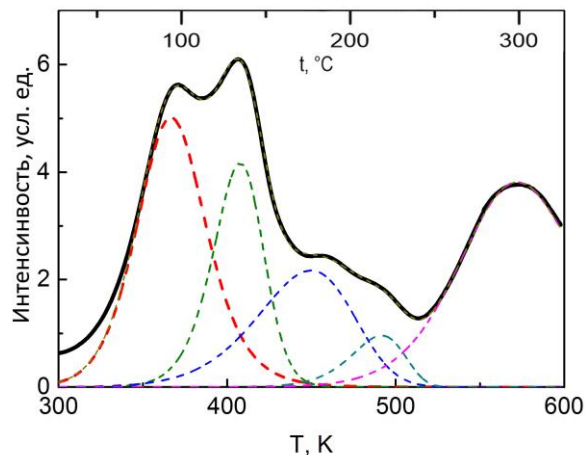


Рисунок 2 – Кривая ТСЛ LiMgPO₄ после облучения рентгеновским излучением дозой 2 Гр и результаты разложения, скорость нагрева составляла 2 К/с

На рисунке 2 показана типичная кривая термолюминесценции образца LiMgPO₄, полученного классическим твердофазным методом и облученного рентгеновским излучением дозой 2 Гр. Из рисунка видно, что кривая ТСЛ в диапазоне температур 27-327 °С состоит из 5 перекрывающихся пиков. Три из них при 93, 129 и 297 °С достаточно интенсивны, а два пика при ~190 и ~210 °С имеют меньшую интенсивность и трудно разделимы. Для определения кинетических параметров кривая термолюминесценции была разложена на компоненты методом Китиса [11] с использованием уравнения кинетики общего порядка. Результаты разложения приведены на рисунке 2, а рассчитанные кинетические параметры – в таблице 1.

Таблица 1 Кинетические параметры кривых ТСЛ для LiMgPO₄ при рентгеновском облучении дозой 2 Гр

$T_m, K (^{\circ}C)$	366 (93)	402 (129)
$E, эВ$	0.70 ± 0.03	1.03 ± 0.03
b	1.42 ± 0.06	1.67 ± 0.06
S	$1.1 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^{12}$

Для установления электронного строения литий-магниевого фосфата были проведены первопринципные расчеты электронной структуры для LiMgPO₄, содержащего заряженные и нейтральные вакансии. Показано, что положения уровней дефектов относительно потолка валентной зоны практически равны для $F^0(O1)$, $F^0(O2)$ и $F^0(O3)$ (~1.3 эВ). Заполненные состояния $F^+(O1)$, $F^+(O2)$ и $F^+(O3)$ со спином вверх расположены на 0.3, 0.7 и 0.9 эВ выше потолка валентной зоны, тогда как пустые состояния со спином вниз на 1.8, 2.2 и 2.3 эВ выше, потолка валентной зоны соответственно. Двукратно заряженные кислородные вакансии $F^{2+}(O1)$ расположены на 2.6 эВ и 4.4 эВ выше потолка валентной зоны. Уровни вакансий $F^{2+}(O2)$ расположены при более близких энергиях (2.9 эВ и 3.4 эВ) в запрещенной зоне, тогда как дефектные уровни для $F^{2+}(O3)$ находятся вблизи дна зоны проводимости и имеют энергию 5.2-5.5 эВ. Схема энергетических уровней LiMgPO₄ представлена на рисунке 3.

Сопоставляя расчетные данные энергетической структуры с ТСЛ-данными, а именно со значениями энергии активации (см. таблица 1), рассчитанными для отдельных пиков и отражающими положение ловушек относительно дна зоны проводимости, можно заключить, что последние хорошо согласуются с энергиями нейтральных и однократно заряженных кислородных вакансий в LiMgPO₄ (см. рисунок 3).

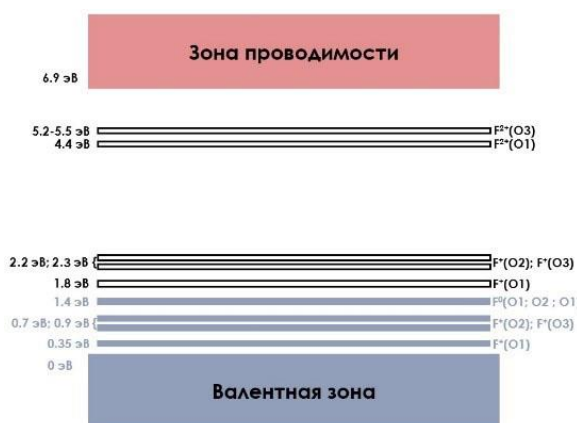


Рисунок 3 – Схема энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне LiMgPO₄

Для лучшего понимания механизма термолюминесценции в LiMgPO₄ были впервые записаны спектры ТСЛ рисунок 4. Во всем температурном диапазоне спектр состоит из двух эмиссионных полос с центрами 350 нм (УФ диапазон) и 650 нм (красный диапазон), интенсивность которых меняется в соответствии с кривой свечения ТСЛ (рисунок 4). Важно понять, что вызывает высвечивание в красной и ультрафиолетовой области. В настоящей работе, предполагается, что термолюминесценция литий-магниевого фосфата обусловлена кислородными вакансиями с захваченными электронами, (центры F-типа). Вероятной представляется следующая схема энергетических переходов: рекомбинация

электронов и дырок на дефектах V_{O2}^+ , которая может быть ответственна за полосу УФ-излучения, а рекомбинация на дефектных состояниях V_{O2}^{2+} может создавать полосу излучения при 650 нм. Здесь O2 обозначает одно из трех кристаллографически неэквивалентных положений кислорода в структуре оливина. Такая схема была подтверждена первоприципными расчетами, выполненными авторами работы [12].

Более детально эффекты, связанные с объемными и поверхностными дефектами, обнаруженные на спектре поглощения (рисунок 1), были исследованы нами с помощью преобразованных спектров диффузного рассеяния, которые показаны на рисунке 5. Для этого была получена серия образцов литий-магниевого фосфата, синтезированных классическим твердофазным методом и дополнительно обработанных в атмосферах аргона и кислорода в течении 1 часа. Данные рентгенофазового анализа подтвердили, что все образцы однофазны. Образцы, обработанные в атмосферах с разным p_{O2} , структурно и морфологически идентичны, но обработка в кислородной атмосфере препятствует образованию поверхностных кислородных вакансий, а атмосфера аргона должна этому способствовать.

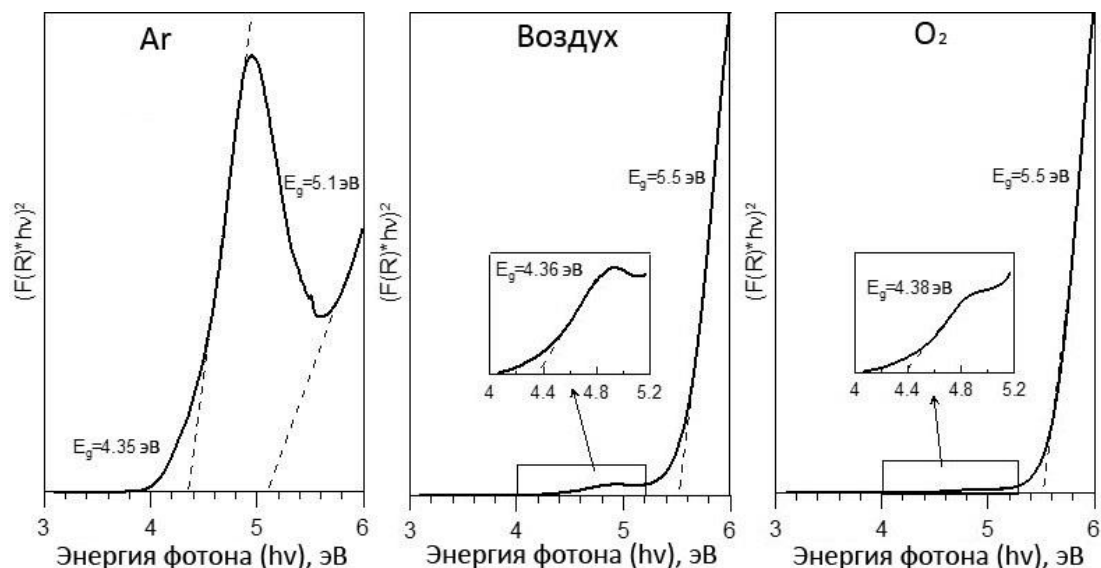


Рисунок 5 – Спектры диффузного рассеяния, преобразованные методами Кубелки–Мунка и Таука, для LiMgPO₄, полученного при различных парциальных давлениях кислорода

Характерной особенностью всех спектров является наличие двух стадий поглощения с энергиями ~4.4 и ~5.5 эВ, которые также наблюдаются на спектре, показанном на рисунке 1, интенсивность этих полос зависит от атмосферы, в которой образцы отжигались. Чем меньше содержание кислорода, тем более выражена низкоэнергетическая область в спектре диффузного

рассеяния, которая связана с поверхностными дефектами. Для образца, обработанного в атмосфере аргона, это особенно заметно. Следовательно, уменьшение парциального давления кислорода способствует увеличению концентрации поверхностных кислородных дефектов в LiMgPO_4 .

Поверхностные дефекты, наблюдаемые на модифицированных спектрах диффузного рассеяния (рисунок 5), влияют на термостимулированную люминесценцию облученного LiMgPO_4 . На рисунке 6 представлены кривые свечения ТСЛ для порошкообразного LiMgPO_4 , отожженного при различных парциальных давлениях кислорода. Хорошо видно, что интенсивность ТСЛ облученного LiMgPO_4 коррелирует с содержанием кислорода в атмосфере. Чем выше парциальное давление кислорода p_{O_2} , тем выше интенсивность пиков в диапазоне 27-327 °С, так как повышенное парциальное давление кислорода подавляет генерацию поверхностных кислородных вакансий.

Поскольку поверхностные дефекты ослабляют термолюминесценцию LiMgPO_4 , улучшения дозиметрических характеристик фосфата можно добиться путем оптимизации морфологии материала. Для подтверждения данного предположения синтезирована серия образцов LiMgPO_4 . Синтез проводили классическим твердофазным способом, методом кристаллизации из расплава с последующей закалкой и методом спрей-пиролизом. Все образцы по данным рентгенофазового анализа однофазны.

На рисунке 6 представлены кривые термолюминесцентного свечения LiMgPO_4 , синтезированного в различных условиях. Образцы были облучены дозой 2 Гр. Образцы имеют один состав и радикально различаются площадью удельной поверхности, которая была измерена методом БЭТ. Для твердофазного и спрей-пиролизного LiMgPO_4 удельная поверхность составляет 0.52 м²/г и 8.00 м²/г соответственно. Для образца, полученного плавлением порошка, эта величина пренебрежимо мала (~0.09 м²/г). Форма кривой термолюминесценции в LiMgPO_4 не зависит от метода синтеза, однако, наблюдается многократное усиление сигнала и перераспределение интенсивности между компонентами для образца, полученного методом кристаллизации из расплава, по сравнению с твердофазным и особенно спрей-пиролизным.

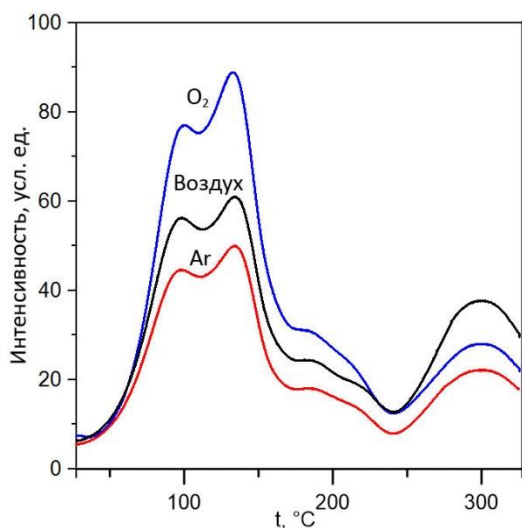


Рисунок 6 – Кривые ТСЛ образцов LiMgPO_4 , отожженных в атмосферах с различным содержанием кислорода при рентгеновском облучении дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 2 К/с

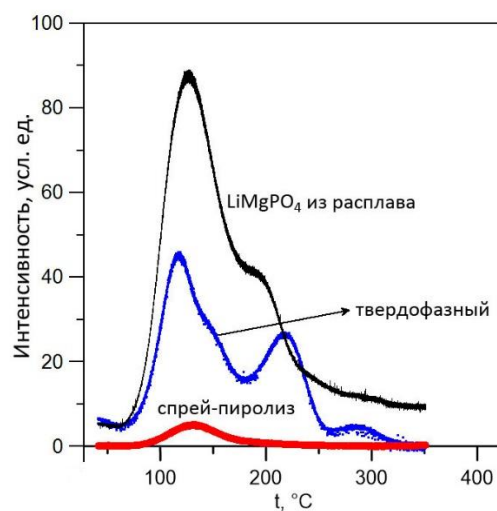


Рисунок 7 – Кривые ТСЛ LiMgPO_4 , полученного различными методами, после облучения рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 2 К/с

Из рисунка 7 хорошо видно, что максимальная интенсивность термолюминесценции наблюдается для расплавленного и закаленного образца, а минимальная интенсивность – для наноразмерного образца, полученного методом спрей-пиролиза. Эффект, по нашему мнению, связан с двумя факторами. Первый, это снижение концентрации поверхностных дефектов из-за уменьшения площади удельной поверхности. Второй фактор — это изменение морфологии, чем крупнее частицы, тем меньше рассеяние полезного дозиметрического сигнала на границах зерен.

В четвертой главе приведены и проанализированы результаты исследования термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата, допированного редкоземельными элементами (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).

Несмотря на то, что с помощью различных методов синтеза и дополнительной обработки можно существенно усилить термолюминесценцию чистого LiMgPO_4 , интенсивность ТСЛ недостаточна для его применения в дозиметрии. Одним из методов усиления люминесцентного отклика является введение в матрицу редкоземельных элементов (РЗЭ). Для оценки влияния РЗЭ на оптические и дозиметрические характеристики LiMgPO_4 классическим твердофазным методом были синтезированы образцы состава $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$ (RE - Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Концентрация редкоземельного иона, равная 0.25%, является максимальной, которой нам удалось достичь. Это объясняется большой разницей ионных радиусов и зарядов между трехвалентными РЗЭ и элементами матрицы. Все образцы LiMgPO_4 с концентрацией РЗЭ не более 0.25% получились однофазными.

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) для чистого и допированного ионами редкоземельного элемента литий-магниевого фосфата, зарегистрированные при комнатной температуре в диапазоне 200–800 нм, представлены на рисунке 8. В спектрах РЛ наблюдается несколько особенностей. Первая из них, вполне ожидаемая, это появление характерного набора линий, отражающих люминесценцию редкоземельных элементов в результате $f-f$ переходов из возбужденного в основное состояние. Эта особенность наблюдается в спектрах $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ ($^5\text{D}_3 - ^7\text{F}_6, 5, 4, 5, ^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_6, 5, 4$), $\text{LiMgPO}_4:\text{Sm}$ ($^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2}$), $\text{LiMgPO}_4:\text{Tm}$ ($^1\text{I}_6 - ^3\text{H}_6, ^1\text{G}_2 - ^3\text{H}_6, ^3\text{P}_0 - ^3\text{F}_4, ^3\text{P}_0 - ^3\text{H}_5, ^1\text{D}_2 - ^3\text{F}_4, ^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$), $\text{LiMgPO}_4:\text{Dy}$ ($^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{9/2, 11/2}$) и $\text{LiMgPO}_4:\text{Gd}$ ($^6\text{P}_{7/2} - ^8\text{S}_{7/2}$).

Неожиданным явилось то, что для некоторых элементов, таких как Er, Ho и Nd, характерные для РЗЭ эмиссионные линии на спектрах отсутствуют. Это означает, что девозбуждение редкоземельных ионов происходит по механизму, не приводящему к образованию спектра, характерного для данного иона. Еще более интересным является тот факт, что две широкие эмиссионные полосы, относящиеся к матрице литий-магниевого фосфата, не только сохраняются в спектрах допированных образцов, но и существенно усиливаются, особенно это касается полосы с максимумом при длине волны 350 нм. Для LiMgPO_4 с тербием, гадолинием, диспрозием, самарием и тулием, спектры РЛ представляют собой суперпозицию эмиссионных спектров матрицы и соответствующих редкоземельных ионов. В случае Tb и Tm эффект усиления спектра матрицы LiMgPO_4 частично маскируется, т.к. некоторые эмиссионные линии редкоземельного иона находятся в диапазоне 300–400 нм и перекрываются с широкой полосой высвечивания матрицы, расположенной в той же волновой области.

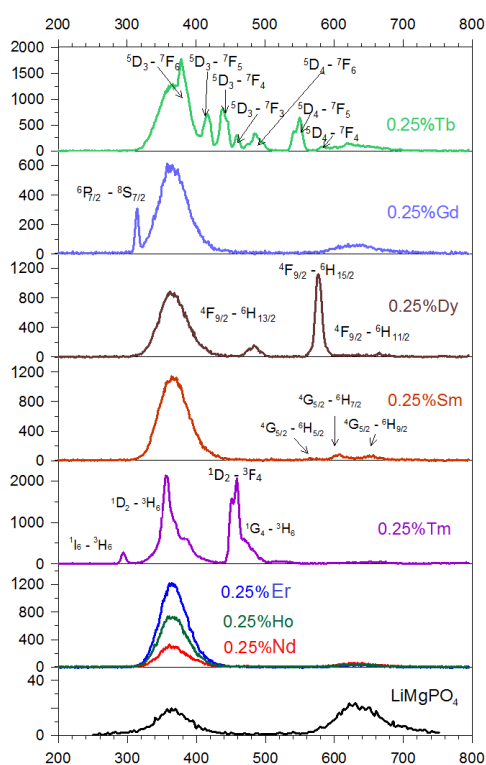


Рисунок 8 – Спектры РЛ $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}_{0.25\%}$ (RE - Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)

Спектры ТСЛ имеют те же особенности, которые были описаны для спектров РЛ. Для LiMgPO_4 , допированного Er, Ho, Nd, наблюдаются спектры с двумя широкими линиями. Они имеют ту же форму, что и у чистого фосфата, но значительно более интенсивны. Во всех остальных случаях к спектрам с двумя максимумами добавляются линии, отражающие переходы $4f-4f$ в соответствующем редкоземельном элементе. Для тербия и тулия спектр матрицы практически не заметен.

На наш взгляд, отсутствие в спектрах рентгено- и термолюминесценции особенностей, характерных для РЗЭ, а также усиление сигналов от фосфатной матрицы в присутствии РЗЭ

может быть связано с миграцией энергии. Миграция энергии обычно понимается как безызлучательный обмен энергией между возбужденным состоянием донора и основным состоянием акцептора [13]. Процесс может происходить как между состояниями одного типа, так и между разными состояниями в направлении от более высокого к более низкому или тому же энергетическому уровню [14-16]. Наиболее вероятный механизм передачи энергии в данном случае заключается в девозбуждении редкоземельного иона за счет безызлучательного энергетического перехода от него к определенной «молекулярной группе». В LiMgPO_4 она, по-видимому, включает в себя дефекты матрицы. Для прохождения процесса должны выполняться три условия, сформулированные Форстером [16]: донор энергии (в нашем случае РЗЭ) должен быть способен к флуоресценции; спектр излучения донора должен перекрываться со спектром поглощения акцептора; донор и акцептор должны быть сближены на расстояния, определяемые отношением вероятности донорной люминесценции и вероятности передачи энергии акцептору. В результате возникает сенсibilizированная люминесценция, при которой энергия, поглощаемая одним центром, может излучаться другим центром. Как видно из рисунка 8, рентгеновское облучение $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$, $\text{LiMgPO}_4:\text{Ho}$ и $\text{LiMgPO}_4:\text{Nd}$ не приводят к появлению характерных спектральных линий для этих редкоземельных элементов, но при этом происходит значительное усиление интенсивности эмиссионных полос, вызванных дефектами в фосфатной матрице. Если это связано с передачей энергии, то должна быть какая-то особенность в расположении излучающих уровней Er, Ho и Nd в запрещенной зоне фосфатной матрицы, которая характерна для этих редкоземельных элементов и отсутствует у других.

Для объяснения рассматриваемого эффекта, нами предложена энергетическая схема, которая приведена на рисунке 9. На схеме показаны положения 4f уровней Ln^{3+} в запрещенной зоне LiMgPO_4 . Диаграммы Дике [17] на схеме ограничены верхними излучательными уровнями.

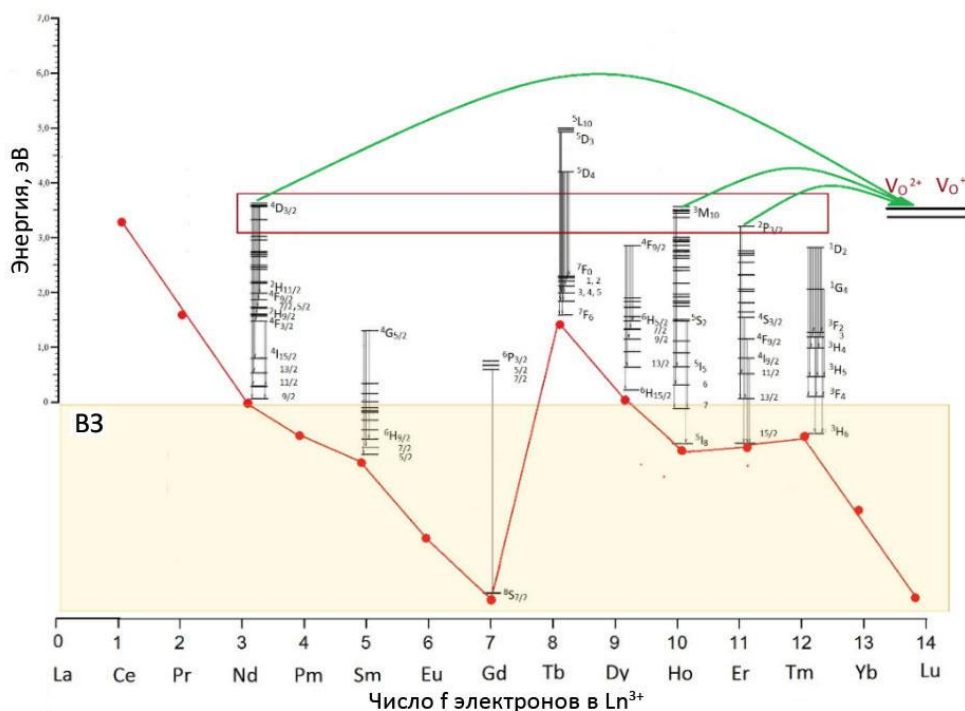


Рисунок 9 - Положение энергетических уровней Ln^{3+} относительно потолка валентной зоны (B3) в LiMgPO_4 [18]. Взаимное расположение верхних излучательных уровней РЗЭ и кислородных дефектов

Данные о положении основных уровней редкоземельных элементов относительно потолка валентной матрицы LiMgPO_4 взяты из работы [18]. На этой же диаграмме нанесены энергетические уровни кислородных дефектов в LiMgPO_4 . Они указаны в соответствии с энергией возбуждения фотолюминесценции и начала оптического поглощения, которая, как нами показано, обусловлена дефектами и находится в пределах 3-4эВ. Как видно из рисунка 9, верхние излучательные уровни эрбия, гольмия и неодима энергетически близки с кислородными дефектами матрицы литий-магниевого фосфата. Энергия, полученная этими редкоземельными

элементами при ионизирующем облучении, передается дефектам матрицы с последующим их высвечиванием при термо- и рентгенолюминесценции. В этом случае реализуется механизм сенсбилизации матрицы редкоземельным элементом, при котором усиление термолюминесценции достигается за счет увеличения интенсивности эмиссионных полос матрицы LiMgPO_4 с длинами волн 350 и 650 нм. Для других РЗЭ (Sm, Gd, Tb, Dy, Tm) верхние излучательный уровни не совпадают по энергиям с кислородными дефектами матрицы LiMgPO_4 , поэтому возбужденные ионизирующим излучением редкоземельные элементы высвечиваются сами, создавая характерный спектр. В этом случае усиление термолюминесценции литий-магниевого фосфата достигается за счет действия иона активатора.

Независимо от допанта все облученные образцы при температурах 100–300°C проявляют термолюминесценцию, которая по интенсивности значительно превышает ТСЛ чистого LiMgPO_4 . На рисунке 10 (а) представлены кривые ТСЛ, полученные для LiMgPO_4 , $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$, $\text{LiMgPO}_4:\text{Ho}$ и $\text{LiMgPO}_4:\text{Nd}$, т. е. для тех составов, которые характеризуются спектрами РЛ и ТСЛ с двумя широкими полосами и для которых не обнаружено 4f-4f-переходов редкоземельных элементов. Интенсивность сигналов ТСЛ для $\text{LiMgPO}_4:\text{Ho}$ и особенно для $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ многократно увеличена по сравнению с интенсивностью ТСЛ $\text{LiMgPO}_4:\text{Nd}$, которая, тем не менее, значительно превышает таковую для чистого фосфата. На рисунке 10 (b) показаны кривые ТСЛ для $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$, $\text{LiMgPO}_4:\text{Sm}$, $\text{LiMgPO}_4:\text{Tm}$, $\text{LiMgPO}_4:\text{Dy}$ и $\text{LiMgPO}_4:\text{Gd}$, для которых на спектрах РЛ и ТСЛ наблюдаются характерные 4f-4f-переходы. Введение всех этих РЗЭ приводит к увеличению интенсивности термолюминесценции в LiMgPO_4 , наиболее высокий ТСЛ – выход среди ряда РЗЭ (Sm, Gd, Tb, Dy, Tm) зарегистрирован для $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$. Следует отметить, что оба механизма усиления термолюминесценции позволяют получить термолюминесцентный материал с высокой интенсивностью свечения, наиболее высокий выход ТСЛ наблюдается для литий-магниевого фосфата допированного эрбием (рисунок 10 (а)) и тербием (рисунок 10 (b)).

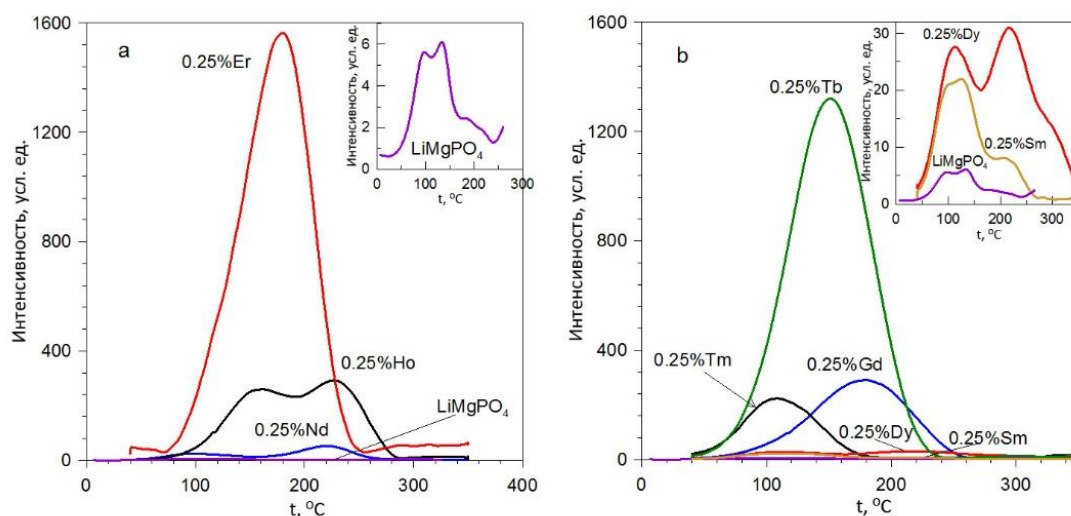


Рисунок 10 – Кривые ТСЛ для $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$. а. RE – Er, Ho, Nd; б. RE – Tm, Tb, Gd, Dy, Sm; вставка - Увеличенные зависимости для LiMgPO_4 , $\text{LiMgPO}_4:\text{Sm}$, $\text{LiMgPO}_4:\text{Dy}$. Все образцы предварительно облучены рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

Поскольку термолюминесцентные характеристики литий-магниевого фосфата, допированного эрбием, являются наилучшими в сравнении с таковыми для того же фосфата, допированного любым из остальных рассмотренных редкоземельных элементов, остановимся более подробно на его дозиметрических свойствах.

Зависимость интенсивности термолюминесценции от дозы облучения линейна в диапазоне измерений для всех рассматриваемых концентраций эрбия в литий-магниевого фосфате. На рисунке 11 в качестве примера показаны данные для $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ (0.25 мол.%). Дозовый коэффициент $k = \text{tg}(\alpha)$, где α — наклон зависимости (в двойных логарифмических

координатах), равен 1.02. Это свидетельствует о достаточно высокой дифференциальной чувствительности образца.

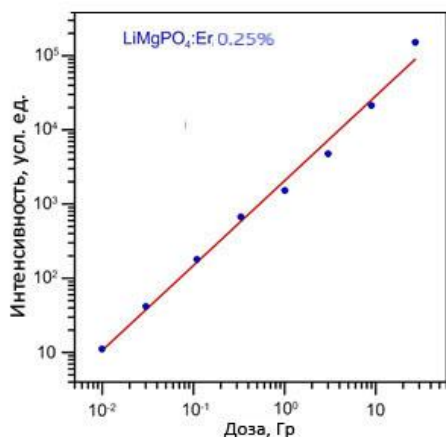


Рисунок 11 – ТСЛ отклик в зависимости от дозы для $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ (0.25 мол.%)

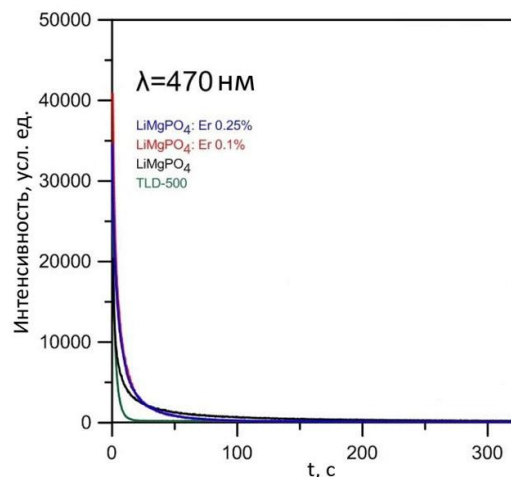


Рисунок 12 – Кривые ОСЛ для LiMgPO_4 , $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ и TLD-500, полученные при длине волны стимуляции 470 нм

На рисунке 12 представлены кривые оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) для образцов чистого и допированного эрбием LiMgPO_4 , предварительно облученных рентгеновским излучением дозой 3 Гр. ОСЛ образцов исследовали при стимуляции синим светодиодным излучением (470 нм). Интенсивность ОСЛ исследованных образцов сравнивали со стандартным дозиметрическим материалом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\delta$ (TLD 500) [19], для корректного сравнения были использованы образцы, имеющие одинаковое сечение (20 мм^2). Обнаружено, что эрбий многократно усиливает интенсивности сигнала ОСЛ литий-магниевого фосфата. Наибольший выход ОСЛ достигается при концентрации эрбия 0.25 %, при этом содержании допанта интенсивность сигнала ОСЛ в LiMgPO_4 выше чем у серийно выпускаемого дозиметрического материала $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\delta$ (TLD 500) в исследованном диапазоне доз.

В пятой главе описаны результаты исследования кристаллической структуры и термолюминесцентных свойств литий-магниевого фосфата, допированного индием и скандием.

При введении редкоземельных элементов в матрицу литий-магниевого фосфата усиление дозиметрических характеристик достигается в основном за счет действия самого иона РЗЭ (активатор или сенсбилизатор). Однако следует учесть, что ионные радиусы лития и магния (0.760 \AA и 0.720 \AA соответственно [20]) существенно меньше, чем радиусы рассмотренных в настоящей работе редкоземельных элементов, которые лежат в диапазоне от 0.880 \AA (Tm^{3+}) до 0.983 \AA (Nd^{3+}). Кроме того, при гетеровалентном замещении лития или магния на РЗЭ для сохранения электронейтральности происходит образование катионных вакансий. Вакансии, зарядовый и размерный факторы могут оказывать существенное влияние на термолюминесцентные свойства фосфата. Для выделения кристаллохимического аспекта гетеровалентного допирования фосфата и определения влияния дефектов на термолюминесцентные свойства LiMgPO_4 , были выбрали в качестве допантов трехвалентные ионы индия и скандия, ионные радиусы которых близки к РЗЭ (0.800 \AA и 0.885 \AA) [20], однако в отличие от РЗЭ они не проявляют оптической активности.

Образцы литий-магниевого фосфата, допированного индием, синтезированы классическим твердофазным методом. Полученные твердые растворы имеют широкую область гомогенности (до 7 мол. % индия). Дифрактограммы недопированного LiMgPO_4 и образцов с содержанием индия не более 7 ат. % хорошо согласуются со стандартными данными ICDD (0-084-0342).

Кривые ТСЛ чистого и допированного индием LiMgPO_4 представлены на рисунке 13. Наиболее интересной особенностью полученных результатов является то, что температура,

соответствующая максимальной интенсивности, резко возрастает при малых концентрациях индия и для состава с 1% In достигает 350 °С, а затем уменьшается. Немонотонное изменение положения пика ТСЛ с ростом концентрации индия может быть вызвано либо изменением глубины залегания ловушек данного типа, либо появлением альтернативных ловушек за счет изменения положения индия в структуре LiMgPO_4 . Для выяснения причин наблюдаемых изменений температур максимумов термолюминесценции была уточнена кристаллическая структура $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$ и проведены первопринципные расчеты электронной структуры.

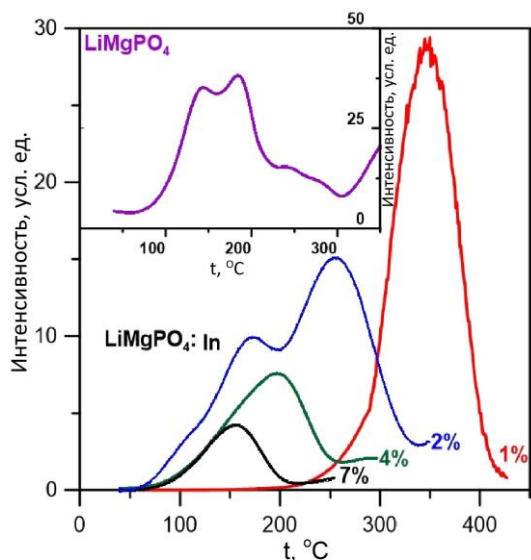


Рисунок 13 – Кривая ТСЛ LiMgPO_4 (вставка) и $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$ после рентгеновского облучения 2 Гр, скорость нагрева составляла 2 К/с

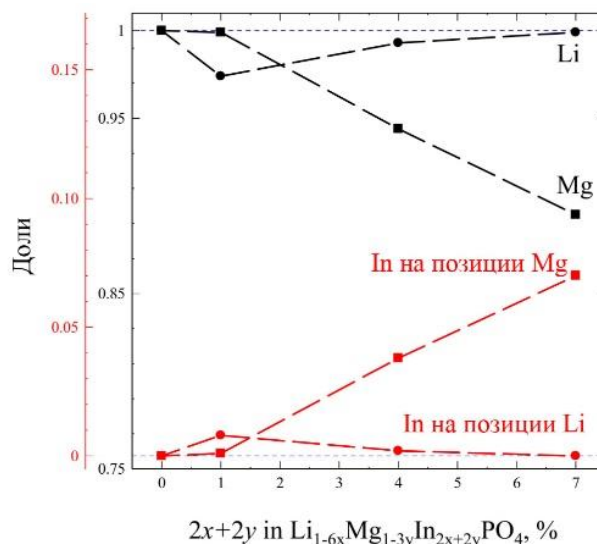


Рисунок 14 – Доли лития и магния (черные) и индия (красные) в двух позициях металлов: 4a – позиция Li и 4c – позиция Mg, в $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$ ($2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$)

Уточнение структуры показало, что индий в количестве до 1 ат.% занимает позиции лития и отсутствует на позициях магния (в пределах погрешности эксперимента). При увеличении концентрации индия от 1 до 7 ат.% его доля на позициях лития уменьшается до 0, и весь индий занимает позиции магния (рисунок 14).

Таким образом, немонотонное изменение положения максимума на кривых ТСЛ можно связать с позициями индия в структуре LiMgPO_4 . При низких концентрациях индий занимает позицию лития, а при более высоких – позицию магния в структуре LiMgPO_4 . В обоих случаях замещение одновалентного (Li^+) и двухвалентного (Mg^{2+}) катионов на трехвалентный индий должно компенсироваться образованием вакансий. Однако априори нельзя сказать, в какой из подрешеток они возникнут и как повлияют на положение ловушек. Ответы на эти вопросы были получены из *ab initio* расчетов.

Проведен анализ изменения электронной структуры LiMgPO_4 при различных типах замещения. Рассчитанные полные плотности состояний (рисунок 15) показывают, что положение вакансионного пика в пределах запрещенной зоны зависит от типа замещений. Как видно, этот пик на 3.3 и 3.9 эВ выше потолка валентной зоны для $\text{In}_{\text{Li}^+}^{3+} + V_{\text{Mg}}$ и $\text{In}_{\text{Li}^+}^{3+} + 2V_{\text{Li}}$ соответственно, тогда как для $\text{In}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+} + \frac{1}{2}V_{\text{Mg}}$ и $\text{In}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+} + V_{\text{Li}}$ положение вакансионного пика составляет 4.7 и 4.8 эВ соответственно. Согласно расчетам из первых принципов, глубина ловушек в случае замещения лития на индий гораздо выше, чем при замещении магния. Следовательно, при преимущественном заполнении индием позиций магния термически стимулированная люминесценция возникает при более низких температурах. Именно это и наблюдается экспериментально: чем выше концентрация индия в твердом растворе, тем ниже температура пика ТСЛ (рисунок 13).

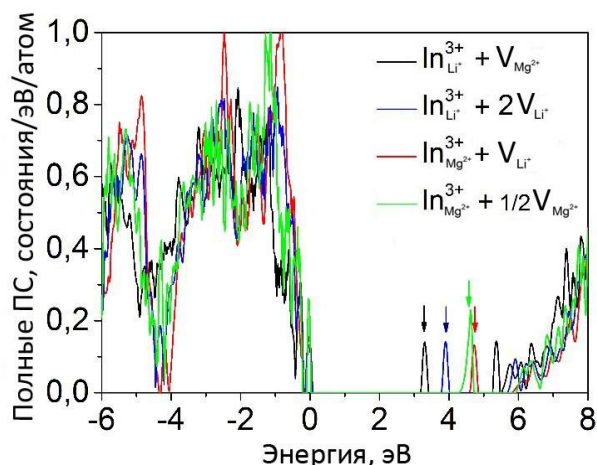


Рисунок 15 – Полная плотность состояний (ПС) для различных типов замещения ионом In^{3+} . DFT расчеты

Резкий рост температуры эмиссии по сравнению с чистым LiMgPO_4 , скорее всего, свидетельствует о том, что природа электронных ловушек в чистом и допированном индием фосфатах различна. В первом случае это дважды ионизованные кислородные вакансии, а во втором – катионные вакансии с локализованными на них дырками.

Несмотря на невысокий уровень интенсивности термолюминесценции в литий-магниевом фосфате, допированном индием, дозовая зависимость ТСЛ линейна в диапазоне $0.1\text{--}10^3$ Гр. Дозовый коэффициент $k = \text{tg}(\alpha)$ равен 1.88. Это свидетельствует о

высокой дифференциальной чувствительности $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$.

Ионные радиусы трехвалентных ионов In и Sc близки (0.800 \AA и 0.885 \AA соответственно [20]). Однако, наши исследования показали, что скандий, в отличие от индия и редкоземельных элементов, не может растворяться в решетке LiMgPO_4 . Вместо ожидаемых твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{ScPO}_4$ обнаружены неизвестные фазы: $\text{Li}_{1.25}\text{Sc}_{0.25}\text{Mg}_{5.90}\text{P}_5\text{O}_{19.40}$ и $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$, которые были проиндексированы как орторомбические с пространственной группой $Pnma$ (#62), $Z = 4$.

Для объяснения, почему не существует LiMgPO_4 , допированного Sc , со структурой оливина, в то время как $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$, допированный Sc , стабилен, проведено сравнение энтальпии образования E_f обоих недопированных и допированных фосфатов. В расчетах были учтены полные энергии составляющих элементов, рассчитанные для их устойчивых структур. Расчеты проводились для суперячейки, содержащей 16 элементарных ячеек, один атом Sc в позиции Mg и одну литиевую вакансию. Изменение E_f при допировании оливина Sc (ΔE_f), оцениваемое как $E_f = E_{\text{tot}}(\text{Li}_{15}\text{Mg}_{15}\text{ScP}_{16}\text{O}_{64}) - E_{\text{tot}}(\text{Li}_{16}\text{Mg}_{16}\text{P}_{16}\text{O}_{64}) - E(\text{Sc}) + E(\text{Li}) + E(\text{Mg})$, составляет $+1.12 \text{ eV}$, а для нового фосфата $\Delta E_f = E_{\text{tot}}(\text{Li}_5\text{Mg}_{22}\text{ScP}_{20}\text{O}_{76}) - E_{\text{tot}}(\text{Li}_4\text{Mg}_{24}\text{P}_{20}\text{O}_{76}) - E(\text{Sc}) - E(\text{Li}) + 2 * E(\text{Mg}) = -0.98 \text{ eV}$. Таким образом, допирование скандием резко дестабилизирует структуру оливина, а в новом фосфате скандий является стабилизирующей примесью.

В шестой главе рассмотрено изовалентное допирование литий-магниевого фосфата натрием. Установлена связь между дефектностью в $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ и термолюминесцентными свойствами. Предложен перспективный материал для персонального твердотельного люминесцентного дозиметра: $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4:\text{Er}_{0.4\%}$.

Нас интересовало, как изменятся свойства LiMgPO_4 при введении иона с большим радиусом на позиции щелочного металла ($\text{R}_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$, $\text{R}_{\text{Na}^+} = 1.02 \text{ \AA}$ [20]). Литий-магниевый фосфат, допированный ионами Na^+ , был синтезирован классическим твердофазным методом, и общая формула твердых растворов может быть записана как $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$. Примесных фаз не было обнаружено. Все рефлексы на дифрактограмме могут быть индексированы в орторомбической структуре LiMgPO_4 типа оливина с пространственной группой $Pnma$. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации натрия в $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ представлена на рисунке 16. Для измерения площади удельной поверхности в $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.15$) был использован метод БЭТ, полученные значения составляют $0.25\text{--}0.3 \text{ м}^2/\text{г}$, для всех образцов.

Замена лития в LiMgPO_4 на натрий приводит к закономерному увеличению объема элементарной ячейки. Это объясняется тем, что радиус Li^+ гораздо меньше, чем радиус Na^+ . Образуется широкий ряд твердых растворов с областью гомогенности до $x=0.15$. При $x=0.20$ не обнаружено следов второй фазы, однако отклонение концентрационной зависимости объема

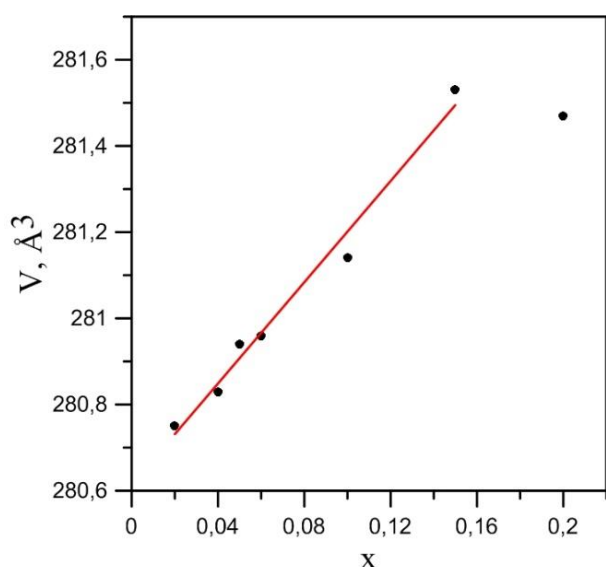


Рисунок 16 – Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации Na в $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$

термолюминесценция, определяемая в данном случае дефектами, не должна быть на первый взгляд столь чувствительной к изовалентному замещению. Немонотонная зависимость интенсивности ТСЛ в твердых растворах $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ может быть связана с изменением природы или количества дефектов, а также с концентрационным тушением люминесценции. На то, что природа дефектов в твердых растворах $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ не зависит от соотношения щелочных элементов указывает неизменность формы всех кривых свечения (рисунок 17 (a)). Кроме того, остается неизменным и спектральный состав термолюминесценции твердых растворов (рисунок 17 (b), (c)). Допирование литий-магниевого фосфата ионами Na^+ не приводит к появлению дополнительных полос люминесценции в спектрах ТСЛ, а наблюдаются только широкие сигналы, характерные для чистого LiMgPO_4 с центрами при 360 и 650 нм. Следовательно, можно предположить, что одни и те же ловушки участвуют в процессе термолюминесценции в чистом и допированном Na^+ LiMgPO_4 . Этот вывод подтвержден результатами разложения кривых термолюминесценции.

элементарной ячейки от линейности говорит о том, что достигнута граница твердых растворов со структурой оливина (рисунок 16).

Кривые термолюминесценции для $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ в сравнении с чистым LiMgPO_4 представлены на рисунке 17 (a). Кривые ТСЛ для твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ имеют те же характерные черты, что и для чистого LiMgPO_4 . Однако их сравнение показывает, что при низких концентрациях допанта частичная замена ионов лития на натрий заметно увеличивает интенсивность термолюминесценции, но при высоком содержании натрия люминесценция ослабевает (вставка на рисунке 17 (a)). Максимум выхода ТСЛ наблюдается для состава $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$, у которого интенсивность увеличивается более чем в 4 раза по сравнению с чистым LiMgPO_4 . Это удивительно, поскольку

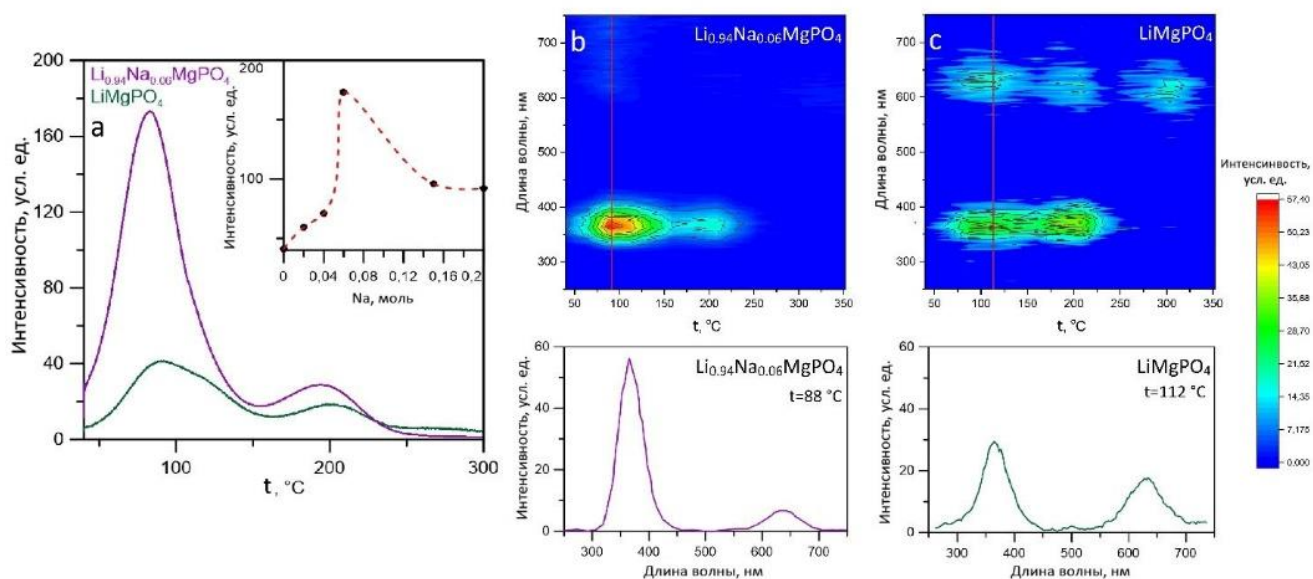


Рисунок 17 – Кривые ТСЛ для LiMgPO_4 и $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ после облучения дозой 2 Гр рентгеновского излучения (a); Вставка зависимость интенсивности первого пика высвечивания от концентрации натрия в $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$). Топограммы спектров ТСЛ для $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$ и LiMgPO_4 и спектры при температурах максимальной интенсивности высвечивания (обозначены красными прямыми) (b, c). Все образцы предварительно облучены рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

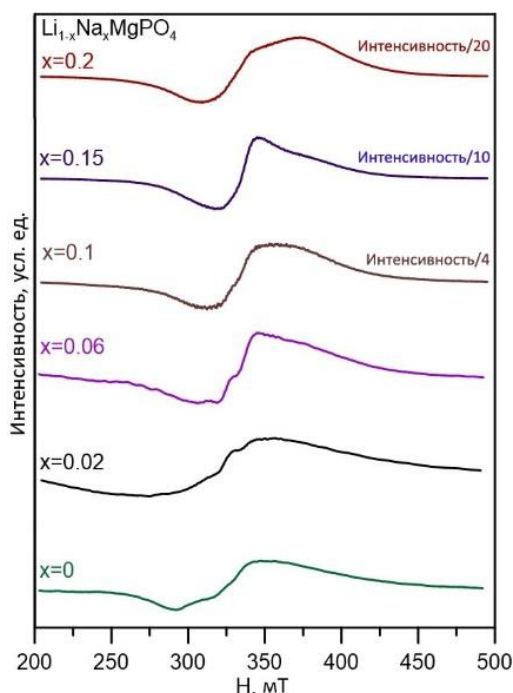


Рисунок 18 – Спектры ЭПР для $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($x=0; 0.02; 0.06; 0.1; 0.15; 0.2$)

их участию в оптических процессах (рисунок 17). При значительном содержании натрия наблюдаются эффекты концентрационного тушения.

Учитывая полученные данные, можно предположить, что расширение элементарной ячейки, происходящее при замещении лития натрием (рисунок 19), даст возможность увеличить концентрацию редкоземельных элементов в LiMgPO_4 . Для проверки этой гипотезы в качестве допанта был выбран эрбий, поскольку он обладает наилучшими дозиметрическими характеристиками среди всех рассмотренных в данной работе РЗЭ. Предельная концентрация эрбия в LiMgPO_4 составляет 0.25 ат.%. Выше этой концентрации в образцах обнаруживается примесь ErPO_4 (рисунок 19). Как видно из данных РФА, представленных на рисунке 19, содержание эрбия может быть увеличено до 0.4% в присутствии 6% натрия, при этом примесь фосфата эрбия отсутствует и образец однофазен.

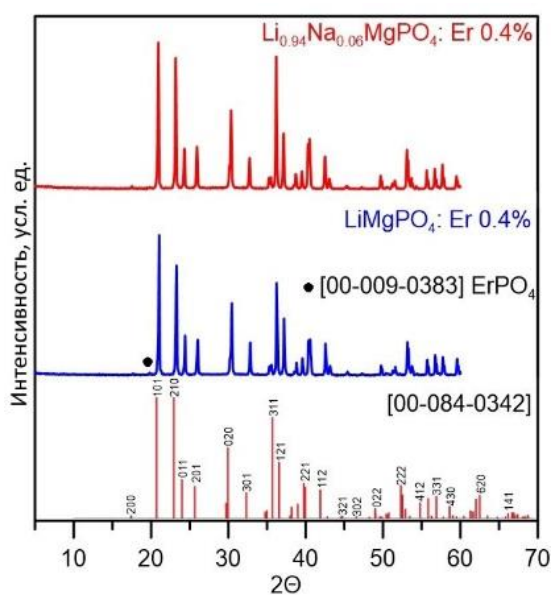


Рисунок 19 – Рентгенограммы $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$

Поскольку как чистый, так и допированный натрием LiMgPO_4 не содержат ионов с неспаренными электронами, единственным источником ЭПР сигнала могут быть дефекты, поэтому метод ЭПР использовался для оценки влияния натрия на природу и количество дефектов в твердом растворе $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$). На рисунке 18 представлены экспериментальные спектры ЭПР для $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($x=0; 0.02; 0.06; 0.1; 0.15; 0.2$). Во всех случаях сигнал ЭПР регистрировался при комнатной температуре. Спектры всех образцов содержат широкие ассиметричные линии с $g=2.0$. Ответственными за парамагнитный резонанс являются ортофосфорные группы, содержащие кислородные вакансии. Сравнение спектров ЭПР, записанных для $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$), ясно показывает, что чем выше концентрация натрия в твердом растворе, тем выше интенсивность сигнала (рисунок 18). Это однозначное свидетельство того, что натрий усиливает дефектность литий-магниевого фосфата.

Таким образом, замена части лития на натрий в LiMgPO_4 способствует как образованию дефектов, так и

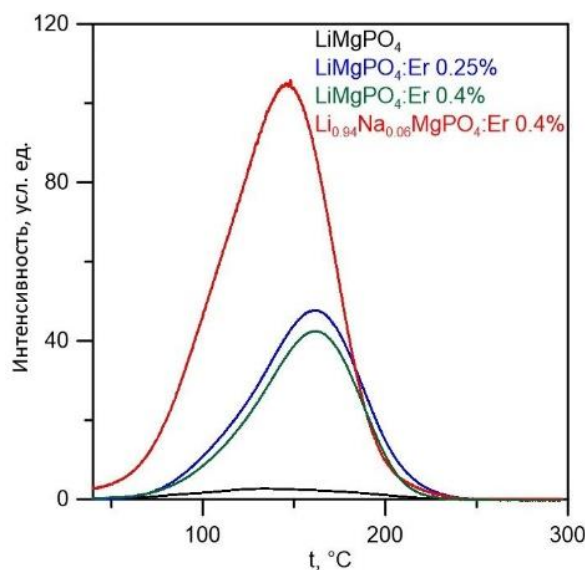


Рисунок 20 – Кривые ТСЛ LiMgPO_4 и $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$ после рентгеновского облучения дозой 2 Гр

Результаты измерения термолюминесценции в $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$ представлены на рисунке 20. Все приведенные кривые ТСЛ однотипны, они ассиметричны и имеют максимум вблизи $150\text{ }^\circ\text{C}$. Однако, наблюдается многократное усиление термолюминесценции для образца, содопированного ионами Er и Na, по сравнению как с чистым LiMgPO_4 , так и с допированным только эрбием. Кроме того дозовая зависимость интенсивности термолюминесценции в $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4:\text{Er}_{0.25\%}$ линейна в широком диапазоне доз от 0.01 Гр до 3 Гр, что позволяет предложить литий-магниевый фосфат содопированный натрием и эрбием в качестве материала детектора для люминесцентной дозиметрии. При этом $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4:\text{Er}_{0.25\%}$ проявляет активность не только при термической стимуляции, но и при оптическом возбуждении.

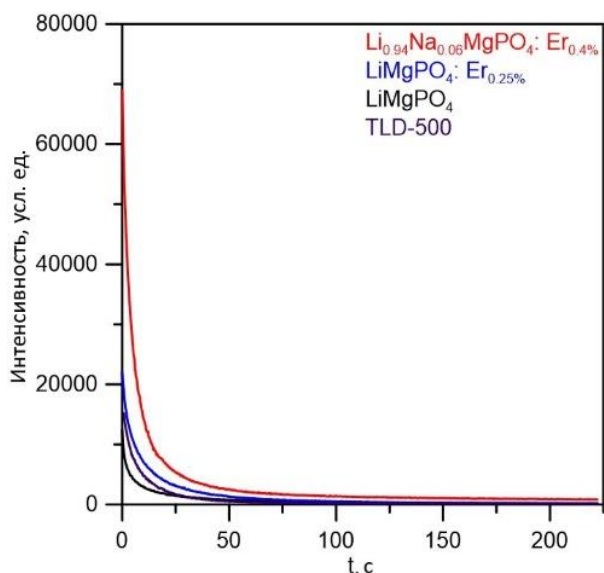


Рисунок 21 – Кривые ОСЛ LiMgPO_4 , $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$ и TLD 500

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ (TLD 500). Следует отметить, что для литий-магниевый фосфата, допированного натрием и эрбием, характерно высвечивание достаточно больших светосумм за короткое время, что очень благоприятно для ОСЛ детекторов, поскольку позволяет ускорить время считывания информации с каждого дозиметра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена синтезу, экспериментальному и теоретическому изучению структурных, физико-химических, люминесцентных свойств чистого и допированного литий-магниевый фосфата. В работе детально изучены механизмы формирования оптических и функциональных свойств в чистом и допированном литий-магниевый фосфате и предложены различные способы усиления дозиметрических характеристик, в том числе изменение условий синтеза и последующей обработки, оптимизация морфологии, улучшение межзеренных контактов, выбор оптимального допирующего элемента или композиции элементов. В работе показано существование двух механизмов усиления термолюминесценции в LiMgPO_4 , допированном редкоземельными элементами. Выполненные исследования показывают перспективность допированного литий-магниевый фосфата в качестве материала детекторов для люминесцентной дозиметрии. Результаты работы, в частности информация об электронной и дефектной структуре LiMgPO_4 , вносят вклад в фундаментальные справочные данные.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Определены основные детали электронного строения литий-магниевый фосфата: ширина запрещенной зоны и энергии дефектов, являющихся ловушками при ТСЛ и ОСЛ.

2. Показано, что дефекты, расположенные на поверхности LiMgPO_4 , уменьшают ТСЛ-выход. Разработаны два способа синтеза, позволяющих улучшить термолюминесцентные свойства за счет снижения концентрации поверхностных дефектов: отжиг в атмосфере с высоким парциальным давлением кислорода и синтез методом кристаллизации из расплава.
3. Впервые установлено наличие двух механизмов усиления термолюминесценции в LiMgPO_4 , допированном редкоземельными элементами. Для Sm, Gd, Tb, Dy, Tm, усиление сигнала происходит за счет высвечивания редкоземельного иона. Второй механизм характерен для ионов Er, Ho, Nd, которые выступают в роли сенсбилизаторов и передают энергию матрице, многократно усиливая собственную термолюминесценцию литий-магниевого фосфата. Предложена модель, объясняющая условия реализации каждого из механизмов. Показано, что оба механизма позволяют получить конкурентоспособный дозиметрический материал. Наилучшие и практически близкие характеристики получены для LiMgPO_4 : Er и LiMgPO_4 : Tb.
4. Синтезирован и детально исследован литий-магниевый фосфат, допированный индием. Показано, что зарядовая компенсация при гетеровалентном замещении происходит за счет образования катионных вакансий. Обнаружен резкий рост интенсивности и температуры ТСЛ при содержании индия до 1% и уменьшение этих параметров при больших концентрациях допанта. Доказано, что это связано с изменением позиций, занимаемых допантом в структуре фосфата. Теоретически и экспериментально показано, что Sc^{3+} в отличие от In^{3+} не может входить в структуру LiMgPO_4 .
5. Установлено, что частичная замена лития на натрий в LiMgPO_4 способствует усилению термолюминесценции фосфата. Доказана связь наблюдаемого эффекта с увеличением концентрации структурных дефектов. Показано, что максимальная интенсивность ТСЛ достигается при 6% натрия. При больших концентрациях натрия возникает концентрационное тушение.
6. Предложен перспективный материал для персонального твердотельного люминесцентного дозиметра: $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$:Er (0.4 мол.%), чувствительный в широком диапазоне доз, имеющий линейную дозовую зависимость и пригодный для ТСЛ и ОСЛ дозиметрии.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. McKeever, S. W. S. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses / S. W. S. McKeever, M. Moscovitch, P. D. Townsend. – Ashford : Nuclear Technology Publishing, 1995. – 210 с.
2. LiMgPO_4 : Tb, B – A new sensitive OSL phosphor for dosimetry / B. Dhabekar, S. N. Menon, E. Alagu et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2011. – V. 269. – №. 16. – P. 1844-1848.
3. Synthesis of LiMgPO_4 : Eu, Sm, B phosphors and investigation of their optically stimulated luminescence properties / M. Q. Gai, Z. Y. Chen, Y. W. Fan et al. // Radiation Measurements. – 2015. – V. 78. – P. 48-52.
4. Investigations of OSL properties of LiMgPO_4 : Tb, B based dosimeters / B. Marczewska, P. Bilski, D. Wróbel et al. // Radiation Measurements. – 2016. – V. 90. – P. 265-268.
5. Yukihiro, E. G. Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications / E. G. Yukihiro, S. W. S. McKeever. – United Kingdom : John Wiley & Sons, 2011. – 384 p.
6. Surdo, A. I. Thermally stimulated transformations of luminescence centers in TLD500 detectors and their correlation with TL properties / A. I. Surdo, R. M. Abashev, I. I. Milman // Radiation Measurements. – 2017. – V. 106. – P. 40-45.
7. Thomas, D. Temperature-compensated LiMgPO_4 : a new glass-free low-temperature cofired ceramic / D. Thomas, M. T. Sebastian // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – V. 93. – №. 11. – P. 3828-3831.

8. Luminescence properties of different Eu sites in LiMgPO₄: Eu²⁺, Eu³⁺ / A. Baran, S. Mahlik, M. Grinberg et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – V. 26. – №. 38. – P. 385401.
9. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *physica status solidi (b)*. – 1966. – V. 15. – №. 2. – P. 627-637.
10. Crystal structure of lithium magnesium phosphate, LiMgPO₄: crystal chemistry of the olivine-type compounds / F. Hanic, M. Handlović, K. Burdova, J. Majling // *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*. – 1982. – V. 12. – №. 2. – P. 99-127.
11. Pagonis, V. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence / V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta. – Springer Science & Business Media, 2006. – 210 p.
12. Modak, P. Exploring the role of vacancy defects in the optical properties of LiMgPO₄ / P. Modak, B. Modak // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22. – №. 28. – P. 16244-16257.
13. Persistent luminescence: an insight / A. Jain, A. Kumar, S. J. Dhoble, D. R. Peshwe // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 65. – P. 135-153.
14. Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids / D. L. Dexter // *The journal of chemical physics*. – 1953. – V. 21. – №. 5. – P. 836-850.
15. Förster, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz / T. Förster // *Annalen der physik*. – 1948. – V. 437. – №. 1-2. – P. 55-75.
16. Sveshnikova, E. B. Inductive-resonant theory of nonradiative transitions in lanthanide and transition metal ions / E. B. Sveshnikova, V. L. Ermolaev // *Optics and Spectroscopy*. – 2011. – V. 111. – №. 1. – P. 34-50.
17. Dieke, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals / G. H. Dieke. – New York : Willey, 1968. – 401 p.
18. High-sensitivity and wide-linear-range thermoluminescence dosimeter LiMgPO₄: Tm, Tb, B for detecting high-dose radiation / H. Tang, L. Lin, C. Zhang, Q. Tang // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 58. – №. 15. – P. 9698-9705.
19. Surdo, A. I. White light-emitting diodes for optical stimulation of aluminium oxide in OSL dosimetry / A. I. Surdo, I. I. Milman, M. I. Vlasov // *Radiation measurements*. – 2013. – V. 59. – P. 188-192.
20. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. – 1976. – V. 32. – №. 5. – P. 751-767.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Theoretical and experimental evidences of defects in LiMgPO₄ / D. G. Kellerman, N. I. Medvedeva, M. O. Kalinkin et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 766. – P. 626-636.
2. Paramagnetic surface defects in LiMgPO₄ / M. O. Kalinkin, R. M. Abashev, E. V. Zabolotskaya et al. // *Materials Research Express*. – 2019. – V. 6. – №. 4. – P. 046206.
3. Medvedeva, N. I. Ab initio simulation of oxygen vacancies in LiMgPO₄ / N. I. Medvedeva, D. G. Kellerman, M.O. Kalinkin // *Materials Research Express*. – 2019. – V. 6. – №. 10. – P. 106304.
4. Influence of defects on thermoluminescence in pristine and doped LiMgPO₄ / M. O. Kalinkin, R. M. Abashev, A. I. Surdo et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2020. – V. 465. – P. 1-5.
5. Photocatalytic activity of LiMgPO₄ in the hydroquinone decomposition and related surface phenomena / M. O. Kalinkin, L. Yu. Buldakova, M. Yu. Yanchenko et al. // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – V. 129. – №. 2. – P. 1061-1076.
6. New Li -Mg phosphates with 3D framework: experiment and ab initio calculations / D. G. Kellerman, A. P. Tyutyunnik, N. I. Medvedeva et al. // *Dalton Transactions*. – 2020. – V. 49. – №. 29. – P. 1069-1083.
7. An insight into indium effect on the crystal structure and thermoluminescence of LiMgPO₄: Combined experiment and ab initio calculations / D. G. Kellerman, M. O. Kalinkin, A. P. Tyutyunnik et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 846. – P. 156242.

8. Unusual intrinsic thermoluminescence in LiMgPO_4 : Er / D. G. Kellerman, M. O. Kalinkin, R. M. Abashev et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22. – №47. – P. 27632–27644.
9. On the energy transfer in LiMgPO_4 doped with rare-earth elements / D. G. Kellerman, M. O. Kalinkin, D. A. Akulov et al. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – V. 9. – №. 34. – P. 11272–11283.
10. Intrinsic defect-related thermoluminescence in $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) / M. O. Kalinkin, D. A. Akulov, N. I. Medvedeva et al. // *Materials Today Communications*. – 2022. – V. 31. – P. 103346.
11. Влияние фтора на термолюминесценцию в LiMgPO_4 / М. О. Калинин, Д. А. Акулов, О. И. Гырдасова и др. // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68, № 2 – С. 265–270.
12. Влияние условий синтеза на термолюминесценцию LiMgPO_4 / О. И. Гырдасова, М. О. Калинин, Д. А. Акулов и др. // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68, № 2. – С. 277–282.
13. **Пат. 2724763 Российская Федерация, МПК C09K11/08 C09K11/55 C09K11/70 G01T1/10.** Дозиметрический материал / Калинин М. О., Келлерман Д. Г., Абашев Р. М., Сюрдо А. И. ; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU). — № 2020105516; заявл. 06.02.2020; опубл. 25.06.2020, Бюл. № 18. — 6 с. : ил.
14. **Пат. 2760455 Российская Федерация, МПК C09K11/71.** Дозиметрический материал / Калинин М.О., Келлерман Д. Г., Акулов Д. А. Абашев Р. М., Сюрдо А. И. ; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU). — № 2021113539; заявл. 13.05.2021; опубл. 25.11.2021, Бюл. № 33. — 6 с. : ил.