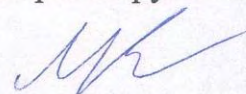


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Калинкин Михаил Олегович

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  $\text{LiMgPO}_4$  ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ  
ДОЗИМЕТРИИ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

1.4.15. – Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Келлерман Дина Георгиевна

Научный консультант

доктор физико-математических наук

Сюрдо Александр Иванович

Екатеринбург – 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕННОЙ ДОЗИМЕТРИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЕТЕКТОРОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	16
1.1 Люминесцентная дозиметрия как метод контроля ионизирующих излучений .....	16
1.2 Основные представления теории люминесцентной дозиметрии .....	19
1.3 Методы анализа кривых ТСЛ.....	24
1.4 Материалы для люминесцентной дозиметрии .....	31
1.5 Кристаллическая структура и методы получения $\text{LiMgPO}_4$ .....	37
1.5 Легирующие добавки в $\text{LiMgPO}_4$ .....	40
1.7 Дозиметрические характеристики чистого и допированного $\text{LiMgPO}_4$ .....	43
1.8 Электронное строение $\text{LiMgPO}_4$ и схемы стимулированной люминесценции .....	48
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	51
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
2.1 Классический твердофазный метод синтеза.....	53
2.2 Синтез методом кристаллизации из расплава .....	54
2.3 Метод спрей-пиролиза .....	55
2.4 Методы структурного анализа .....	56
2.5 Методика измерения ТСЛ и ОСЛ.....	57
2.6 Методики измерения спектров фото-, термо- и рентгенолюминесценции .....	59
2.7 Спектрофотометрия .....	60
2.8 Спектроскопические методы.....	61
2.9 Методы изучения морфологии образцов и определения площади удельной поверхности .....	62
2.10 Квантовохимические расчёты .....	63
ГЛАВА 3. ЛИТИЙ–МАГНИЕВЫЙ ФОСФАТ. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ДЕФЕКТНОСТЬ .....	64
3.1 Электронное строение $\text{LiMgPO}_4$ .....	64
3.2. Люминесцентные свойства $\text{LiMgPO}_4$ .....	70
3.3 Термолюминесценция $\text{LiMgPO}_4$ .....	73
3.4 Рентгенолюминесценция $\text{LiMgPO}_4$ .....	76
3.5 Поверхностные дефекты в $\text{LiMgPO}_4$ .....	78

3.6 Оптимизация морфологии $\text{LiMgPO}_4$ .....	84
Выводы к главе 3 .....	88
ГЛАВА 4. $\text{LiMgPO}_4$ , ДОПИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ .....	89
4.1 Аттестация $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$ .....	89
4.2 Спектры рентгенолюминесценции и термолюминесценции $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$ .....	90
4.3 Энергетический перенос в $\text{LiMgPO}_4$ , допированном РЗЭ.....	94
4.4 Спектры диффузного рассеяния $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$ .....	96
4.5 Первопринципные расчёты $\text{LiMgPO}_4$ , допированного РЗЭ .....	98
4.6 Термолюминесценция $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$ .....	100
4.7 Структурные характеристики $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ .....	101
4.8 Дозиметрические характеристики $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ .....	105
Выводы к главе 4 .....	109
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ $\text{LiMgPO}_4$ , ДОПИРОВАННОГО ИНДИЕМ И СКАНДИЕМ.....	110
5.1 $\text{LiMgPO}_4$ , допированный индием.....	110
5.2 Новые фазы в системах Li-Mg-P-O и Li-Mg-Sc-P-O.....	120
ГЛАВА 6 ИЗУЧЕНИЕ $\text{LiMgPO}_4$ , ДОПИРОВАННОГО НАТРИЕМ И СОДОПИРОВАННОГО НАТРИЕМ И ЭРБИЕМ.....	130
6.1 $\text{LiMgPO}_4$ , допированный натрием .....	130
6.2 $\text{LiMgPO}_4$ , содопированный натрием и эрбием .....	139
Выводы к главе 5 .....	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	163

## ВВЕДЕНИЕ

### 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-магниевый фосфат ( $\text{LiMgPO}_4$ ) со структурой оливина является одним из перспективных материалов для ТСЛ- и ОСЛ- детекторов. Немаловажно, что сравнительно небольшой эффективный атомный номер  $\text{LiMgPO}_4$  делает его пригодным для персональной дозиметрии. Наиболее распространенными допантами для  $\text{LiMgPO}_4$  являются Eu, Tb, Sm, В [2-4]. В [2] отмечается, что ТСЛ- и ОСЛ-детекторы на основе допированного литий-магневого фосфата могут конкурировать с подобными из анионодефицитного корунда [5-6].

Литий-магниевый 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  $\text{LiMgPO}_4$ , имеет техническую направленность, при этом недостаточное внимание уделяется изучению электронной структуры и механизмов термолюминесценции в чистом и дефектном/допированном литий-магниевом 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  $\text{LiMgPO}_4$  экспериментальными и теоретическими методами. Измерение оптических и дозиметрических характеристик  $\text{LiMgPO}_4$ . Разработка оптимального метода синтеза  $\text{LiMgPO}_4$ , позволяющего улучшить его дозиметрические характеристики.
2. Синтез  $\text{LiMgPO}_4$ , 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  $\text{LiMgPO}_4$ .
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  $\text{LiMgPO}_4$ .
2. Впервые проведено исследование электронной структуры  $\text{LiMgPO}_4$ : теоретическими и экспериментальными методами, определены ширина запрещенной зоны в  $\text{LiMgPO}_4$  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  $\text{LiMgPO}_4$ .
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  $\text{LiMgPO}_4$  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  $\text{In}^{3+}$  по катионным позициям при изменении его концентрации. Установлено, что глубина залегания ловушек также зависит от концентрации индия. Показано экспериментально и подтверждено квантовохимическими расчетами, что  $\text{Sc}^{3+}$  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-магниевый 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-магнезиевого фосфата, установленные в рамках настоящей работы, являются фундаментальными справочными данными.
2. Получены новые сведения о влиянии поверхностных дефектов на оптические и термолюминесцентные свойства литий-магнезиевого фосфата, предложен оптимальный способ синтеза  $\text{LiMgPO}_4$ .
3. Предложен новый способ усиления дозиметрических характеристик  $\text{LiMgPO}_4$  путем введения редкоземельных элементов, выступающих в роли сенсibilизатора матрицы.
4. Получены новые сведения о позициях, занимаемых трёхвалентным ионом в структуре литий-магнезиевого фосфата при допировании, а также о дефектах, возникающих в результате такого гетеровалентного замещения.
5. В системах  $\text{Li-Mg-Sc-P-O}$  и  $\text{Li-Mg-P-O}$  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  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$ . Измерены фотолюминесценция и термолюминесценция  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}:\text{Eu}$ .
6. Предложен новый материал детектора для люминесцентной дозиметрии на основе  $\text{LiMgPO}_4$  содопированного натрием и эрбием, сопоставимый по ТСЛ-выходу с серийно выпускаемым дозиметрическим материалом на основе анионодефицитного корунда.

#### **Методология и методы исследования**

В рамках настоящего исследования были использованы различные современные способы синтеза, экспериментальные методы изучения структурных, физико-химических, оптических и функциональных свойств, теоретические методы изучения электронного строения и дефектной структуры.

Синтез поликристаллических образцов проведен при помощи классического твердофазного метода. Дополнительно использовались отжиги в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода, метод спрей-пиролиза и закалка из расплава.

Аттестация фазового состава и исследование кристаллической структуры проведено с помощью порошковой рентгеновской дифракции и нейтронных исследований. Рентгенограммы получены на дифрактометрах XRD-7000 (Shimadzu) и STADI-P (STOE). Нейтронные исследования проведены на дифрактометре HRPD с источником нейтронов ISIS, Лаборатория Резерфорда, Англия. Фазовый состав определялся при помощи программного пакета WinXPOW.

Для изучения кристаллической структуры, результаты рентгеновских и нейтронных исследований обработались методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программных пакетов «PCW» и «GSAS».

Оценка микроструктуры проведена с помощью электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 (JEOL). Площадь удельной поверхности оценена методом БЭТ (Gemini VII 2390).

Ширина запрещенной зоны и электронное строение определены при помощи ряда экспериментальных методов: спектрофотометрия (Shimadzu UV-3600), фотоэлектронная спектроскопия (VG ESCALAB МК II), спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (CMS-8400). Полученные данные были дополнены и подтверждены результатами расчётов в рамках метода функционала электронной плотности (DFT) с использованием программного пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).

Дозиметрические характеристики в режимах термически и оптически стимулированной люминесценции исследованы при помощи исследовательского комплекса, разработанного на кафедре экспериментальной физики УрФУ. В качестве источника ионизирующего излучения использована рентгеновская трубка Eclipse IV Lab Rh X-ray tube (Oxford Instruments). Для оптической стимуляции применены светодиоды с синим свечением FYLP-1W-UBB и FYLP-1W-PGB.

Спектральный состав фото-, термо- и рентгенолюминесценции изучался при помощи спектрофлуориметра Cary Eclipse (Agilent Technologies). Кинетика распада возбужденных состояний регистрировалась с помощью наносекундного оптического генератора импульсов NLS-UV-40 (InTech, Россия) TCC2 (Edinburgh Instruments Ltd) с охлаждаемым детектором H10720-01 (Hamamatsu). При регистрации спектров рентгенолюминесценции (РЛ) использовано возбуждающее рентгеновское излучение, которое генерировалось аппаратом Eclipse IV Lab Rh X-ray tube.

Дополнительная информация о структуре и состоянии поверхности была получена методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (Agilent 400WB) при вращении под магическим углом (MAS) и спектроскопии комбинационного рассеяния (Renishaw-1000).

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Усиление собственной термолюминесценции  $\text{LiMgPO}_4$  путем оптимизации условий получения порошкообразных и компактированных образцов.
2. Электронное строение  $\text{LiMgPO}_4$ . Влияние дефектов и допантов.
3. Результаты исследования термолюминесцентных свойств чистого и допированного (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, In, Na)  $\text{LiMgPO}_4$ . 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  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ).

5. Создание дозиметрического материала на основе  $\text{LiMgPO}_4$ , обладающего значительными выходами оптически и термически стимулированной люминесценции и линейной дозовой зависимостью, путем совместного допирования оптической матрицы щелочным и редкоземельным элементом.

#### **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  $\text{LiMgPO}_4$ , 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; 14<sup>th</sup> 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.

### 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:

### Патенты:

1. 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.
2. 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.

### Статьи:

1. Theoretical and experimental evidences of defects in LiMgPO<sub>4</sub> / 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 LiMgPO<sub>4</sub> / 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 LiMgPO<sub>4</sub> / 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 LiMgPO<sub>4</sub> / 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 LiMgPO<sub>4</sub> 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  $\text{LiMgPO}_4$ : 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  $\text{LiMgPO}_4$ : 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  $\text{LiMgPO}_4$  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  $\text{LiMgPO}_4$  / 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  $\text{LiMgPO}_4$  / О. И. Гырдасова, М. О. Калинин, Д. А. Акулов и др. // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68, № 2. – С. 277–282.

#### **Тезисы докладов:**

1. Литий-магниевый фосфат материал для термолюминесценции / М. О. Калинин, Р. М. Абашев, А. Ю. Емельянов // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2018. – С. 180.
2. Парамагнитные центры и термолюминесценция  $\text{LiMgPO}_4$  / М. О. Калинин, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Е. В. Заболоцкая, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы». – Санкт-Петербург, Россия. – 2018. – С. 228.
3. Фотокаталитическая активность  $\text{LiMgPO}_4$  / М. О. Калинин, Д. Г. Келлерман, Л. Ю. Булдакова, М. Ю. Янченко, А. В. Дмитриев // Тезисы докладов всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы». – Санкт-Петербург, Россия. – 2018. – С. 228.
4. Люминесценция в  $\text{LiMgPO}_4$  и в твердых растворах на его основе / М. О. Калинин, Ю. А. Барыкина, В. Г. Зубков, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский Материаловедческий форум». – Улан-Удэ, Россия. – 2018. – С.57.

5. Defects in  $\text{LiMgPO}_4$ , material for radiation dosimetry / Р. М. Абашев, М. О. Калинин, А. И. Сюрдо, Н. И. Медведева, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов 18th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. – Томск, Россия. – 2018. – 535.
6. Влияние дефектности на оптические свойства чистого и допированного  $\text{LiMgPO}_4$  / М. О. Калинин, Р. М. Абашев, Д. Г. Келлерман, А. И. Сюрдо // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2019. – С. 192.
7. Influence of defects on thermoluminescence in pristine and doped  $\text{LiMgPO}_4$  / М. О. Калинин, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов 20<sup>th</sup> International Conference on Radiation Effects in Insulators. – Нур-Султан, Россия. – 2019. – С.120.
8. Oxygen vacancies in  $\text{LiMgPO}_4$ : *ab initio* simulation, optical properties / Н. И. Медведева, Д. Г. Келлерман, М. О. Калинин // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, Россия. – 2019. – С.346.
9. Исследование поверхностных и объемных дефектов чистого и допированного литий-магниевого фосфата / М. О. Калинин, Д. Г. Келлерман, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, // Тезисы докладов III Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам». – Новосибирск, Россия. – 2019. – С.103.
10. Two mechanisms of thermoluminescence in lithium magnesium phosphate / М. О. Калинин, Д. А. Акулов, Д. Г. Келлерман, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо // Тезисы докладов 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects 2020. – Томск, Россия. – 2020. – С.372.
11. Влияние гетеровалентного замещения на термолюминесцентные свойства литий-магниевого фосфата / М. О. Калинин, Д. Г. Келлерман, А. П. Тютюнник, Н. И. Медведева, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо // Тезисы докладов 13 симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск, Россия. – 2020. – С.28.
12. Термически и оптически стимулированная люминесценция  $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$  / М. О. Калинин, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2020. – С. 205.
13. Механизмы термолюминесценции в литий-магниево фосфате, активированном РЗЭ / М. О. Калинин, Д. А. Акулов, Д. Г. Келлерман, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо // Тезисы докладов 13 симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск, Россия. – 2020. – С.87.
14. Собственная и активированная люминесценция  $\text{LiMgPO}_4$ , допированного редкоземельными элементами / Д. А. Акулов, М. О. Калинин, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов XXXI Российской молодежной научной конференции с

международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2021. – С127.

15. Влияние различных РЗЭ на механизм термолюминесценции в литий-магниево фосфате / М. О. Калинин, Д. А. Акулов, Д. Г. Келлерман, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо // Тезисы докладов VIII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ - 2021». – Екатеринбург, Россия. – 2021. – С.229.

16. Участие дефектов в термостимулированной люминесценции  $\text{LiMgPO}_4$  / Д. Г. Келлерман, М. О. Калинин, Д. А. Акулов, Н. И. Медведева, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, А. А. Меленцова, В. Г. Зубков // Тезисы докладов 2-ой Всероссийской конференции с международным участием «Физика конденсированных состояний». – Черноголовка, Россия. – 2021. – С.38.

17. Intrinsic and activated thermoluminescence in  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$  / М. О. Калинин, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов 14<sup>th</sup> international conference on solid state chemistry 2021. – Тренчин, Словакия. – 2021. – С. 38.

18. Получение дозиметрического материала на основе  $\text{LiMgPO}_4$  в виде прозрачной керамики / Д. А. Акулов, М. О. Калинин, О. И. Гырдасова, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2022. – С.140.

19. Влияние натрия на дефектность и термолюминесценцию литий-магниевого фосфата / Д. А. Акулов, М. О. Калинин, Д. Г. Келлерман, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, // Тезисы докладов IX международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ - 2021». – Екатеринбург, Россия. – 2022. – С.123.

20. Чистый и допированный литий-магниевый фосфат как перспективный материал для люминесцентной дозиметрии: синтез, расчеты, функциональные свойства / М. О. Калинин, В. Г. Зубков, Д. А. Акулов, Р. М. Абашев, Н. И. Медведева, А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ – оз. Байкал, Россия. – 2022. – С.283.

21. Intrinsic and dopant-driven luminescence in  $\text{LiMgPO}_4$  / М. О. Калинин, В. Г. Зубков, Д. А. Акулов, Р. М. Абашев, Н. И. Медведева А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. – Томск, Россия. – 2022. –С.378.

22. Создание конкурентоспособного детектора для люминесцентной дозиметрии на основе  $\text{LiMgPO}_4$  / М. О. Калинин, В. Г. Зубков, Д. А. Акулов, Р. М. Абашев, Н. И. Медведева А. И. Сюрдо, Д.Г. Келлерман // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург, Россия. – 2022. –С.148.

23. Влияние фтора на дозиметрические характеристики литий-магниевого фосфата / Д. А. Акулов, М. О. Калинин, О. И. Гырдасова, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Н. И. Медведева, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург, Россия. – 2022. –С.7.

24. Некоторые подходы для усиления термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$  / М. О. Калинин, Д. А. Акулов, Р. М. Абашев, А. И. Сюрдо, Д. Г. Келлерман // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург, Россия. – 2022. –С.150.

Исследования выполнялись в рамках проектов: 1. «Фундаментальные основы создания нового высокоэффективного материала для ОСЛ и ТЛ дозиметрии на основе литий-магниевого фосфата» (РФФИ № 18-08-00093 –а); 2. «Комплексное изучение фосфатов и боратов как оптических матриц для твердотельных радиационных дозиметров» (РНФ № 20-13-00121).

#### **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  $\text{LiMgPO}_4$  проведена к.х.н. И.В. Баклановой. Структурный анализ проведен к.х.н. А.П. Тютюнником. Фотоэлектронные спектроскопические исследования для образцов  $\text{LiMgPO}_4$  выполнены д.х.н. М.В. Кузнецовым. Измерение спектров ядерного магнитного резонанса проведено к.ф-м.н. Н.А. Журавлевым.

**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.

**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.

## ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕННОЙ ДОЗИМЕТРИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЕТЕКТОРОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

### 1.1 Люминесцентная дозиметрия как метод контроля ионизирующих излучений

Дозиметрия ионизирующих излучений – это область прикладной ядерной физики, изучающая физические величины, характеризующие воздействие ионизирующих излучений на среду, в том числе, на биологические объекты (организмы, ткани), а также методы и средства для измерения этих величин [9]. Появление дозиметрии как науки неразрывно связано с открытием радиоактивности и рентгеновского излучения.

Было обнаружено негативное влияние радиационного и рентгеновского излучения на организм, поэтому возникли проблемы качественного и количественного измерения дозы облучения. Можно считать, что появление дозиметрии как науки произошло одновременно с открытием радиоактивности и рентгеновского излучения.

Для регистрации ионизирующих излучений различной физической природы используются методы, основанные на физико-химических эффектах, возникающих при взаимодействии излучения с веществом. С середины XX века наибольшее распространение стали получать методы твердотельной дозиметрии, где в качестве материала детектора излучений используются твердые тела полупроводниковой и диэлектрической природы.

Физические эффекты, наблюдаемые при действии излучения на вещество и положенные в основу методов твердотельной дозиметрии, приведены на рисунке 1.1 [10]. В зависимости от решаемых задач детекторы можно разделить на два класса: работающие в реальном времени и запоминающие. Детекторы, работающие в реальном времени, используются в тех случаях, когда необходимо измерять поле ионизирующего излучения непосредственно в момент его воздействия. В детекторах этого типа используются следующие радиационные эффекты: вспышки люминесценции (сцинтилляционный детектор), индуцированная проводимость (полупроводниковый детектор), выделение тепла (калориметр). В запоминающих детекторах «память» о радиационном воздействии сохраняется длительное время после прекращения действия облучения. Такие детекторы позволяют решать задачи в областях, где применение дозиметров, работающих в реальном времени, встречают технические и принципиальные трудности. Это измерения очень высоких и очень низких поглощенных доз, импульсных излучений и т.д. В запоминающих детекторах под действием излучения образуются свободные носители заряда, которые локализуются на центрах захвата, изменяя их энергетическое



состояние. Возможность непосредственного обнаружения центров в таких неравновесных состояниях используется в дозиметрии, основанной на явлениях электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптического поглощения. Кроме того, возбужденные излучением центры могут быть возвращены в исходное состояние при сообщении им дополнительной энергии (термическая, оптическая стимуляция, растворение материала в жидкости). Наблюдающиеся при этом изменения интенсивности люминесценции, электрической проводимости, экзоэлектронной эмиссии служат мерой поглощенной дозы.



Рисунок 1.1 – Классификация люминесцентных методов дозиметрии [10]

Наибольшее распространение среди всех методов запоминающей дозиметрии получили люминесцентные детекторы. Метод люминесцентной дозиметрии основан на том, что в ряде веществ при воздействии ионизирующего излучения электроны перебрасываются в зону проводимости, при этом в валентной зоне образуется дырки. Дырки и электроны мигрируют по валентной зоне и зоне проводимости, за счет этого происходит перенос энергии возбуждения. В ходе миграции носители заряда могут локализоваться на донорных и акцепторных уровнях (ловушках). В таких ловушках электроны и дырки могут оставаться достаточно долго, сохраняя

в веществе энергию возбуждения. Для получения информации о накопленной дозе необходима дополнительная стимуляция облученного вещества. Это делается двумя способами: термическим и оптическим. При термической стимуляции под действием температуры электроны и дырки покидают ловушки, рекомбинируют с ионизованными при облучении центрами. В результате запасенная при облучении энергия высвобождается в виде люминесценции. Такой вид люминесценции называется термически стимулированной люминесценцией (ТСЛ), а метод считывания – термолюминесценционным. ТСЛ впервые была описана Э. Видеманом и Г. Шмидтом в 1895 г. Второй вид люминесцентной дозиметрии это — это оптически стимулированная люминесценция (ОСЛ), которая была впервые описана Антоновым-Романовским в 1956 г. [11]. Механизм ОСЛ близок к ТСЛ, но в отличие от ТСЛ высвобождение электронов и дырок из ловушек происходит за счет оптического излучения с определенной длиной волны. Основными преимуществами ОСЛ дозиметрии при сравнении ее с традиционной термолюминесцентной (ТСЛ) считают более высокую чувствительность, быстрое считывание, отсутствие необходимости нагрева детекторов и связанных с ним проблем [12].

## 1.2 Основные представления теории люминесцентной дозиметрии

В зависимости от длительности процесса различают два класса люминесценции — флуоресценция и фосфоресценция — линия разграничения этих двух классов по времени жизни возбужденного состояния (около  $10^{-8}$  с) [13]. Стимулированная люминесценция (ТСЛ или ОСЛ) близка по своей природе фосфоресценции. Для описания процессов ТСЛ и ОСЛ существует несколько моделей: модель Яблонского [14], конфигурационная модель [15] и наибольшее распространение получила зонная модель, которая будет описана далее более подробно.

Согласно зонной теории, дефекты, ответственные за люминесценцию в твердых телах, которые образуются в решетке матрицы при термообработке, характеризуются дискретными энергетическими уровнями, находящимися в пределах запрещенной зоны. Они участвуют в излучательной рекомбинации, которая приводит к люминесценции и называются «центрами люминесценции». С другими дефектами кристаллической решетки связаны незанятые энергетические уровни (ловушки), обладающие способностью захватывать носители заряда и задерживать их до рекомбинации в центрах люминесценции. Эти ловушки обозначаются как дырочные ловушки или электронные ловушки (в зависимости от того, являются ли захваченные ими носители дырками или электронами).

Схематическое представление упрощенной зонной модели показано на рисунке 1.2. В том случае если энергия облучения недостаточна для того чтобы перевести электрон из люминесцентного центра  $C$  в зону проводимости, его возвращение из центра  $C'$  в основное состояние будет происходить путем флуоресценции (переходы 1 и 2 относятся к поглощению и излучению соответственно). С другой стороны, если электрон перебрасывается из валентной зоны (переход 3) или из люминесцентного центра (переход 4) в зону проводимости он может свободно двигаться и с большой вероятностью будет захвачен ловушкой  $T$  (переход 5). Электрон может оставаться некоторое время  $\tau$  в ловушке до того, как под действием дополнительного возбуждения (термического или оптического) он не вернется в зону проводимости (переход 6) с последующей излучательной рекомбинацией с люминесцентным центром  $C$ . В этом случае происходит фосфоресценция. Когда под действием ионизирующего излучения электроны перебрасываются в зону проводимости, в валентной зоне образуются дырки. Механизм движения дырок и электронов аналогичен. Дырки захватываются ловушкой  $H$  (переход 7), далее под действием дополнительного возбуждения (термического или оптического) высвобождаются (переход 8) и рекомбинируют с электроном на центрах рекомбинации с испусканием света (переход 9) [16-19]. Прямая рекомбинация свободных электронов и дырок через запрещенную

зону менее вероятно, чем непрямая рекомбинация, особенно в широкозонных полупроводниках или изоляторах.

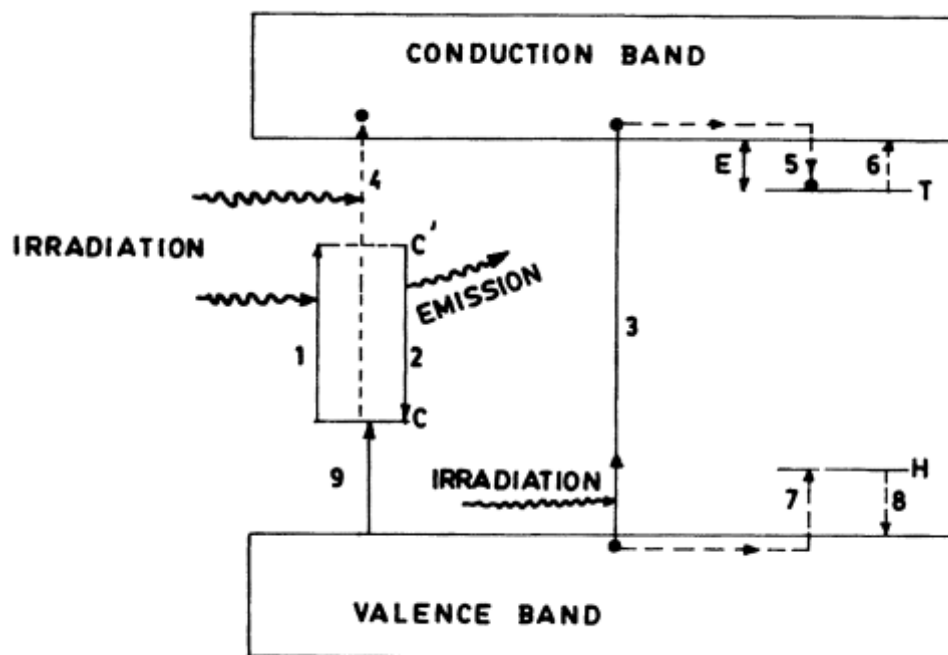


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение процессов ТСЛ и ОСЛ в рамках зонной теории [13]

В случае неглубоких ловушек их освобождение и рекомбинация могут происходить со значительной скоростью вблизи комнатной температуры (температура, при которой обычно облучают материал), вызывая фосфоресценцию, которая представляет собой не что иное, как ТСЛ при комнатной температуре. Если ловушки достаточно глубоки, носители заряда (электроны/дырки) могут находиться в них длительное время даже после прекращения облучения. Для их освобождения и последующей рекомбинации с люминесцентными центрами требуется дополнительная тепловая энергия. Интенсивность термостимулированной люминесценции вначале увеличивается с повышением температуры (поскольку носители заряда начинают покидать свои ловушки), достигает максимума и затем уменьшается по мере истощения ловушек, и сводится к нулю, когда все ловушки пусты. Температура, при которой ТСЛ достигает максимума, рисунок 1.3 [13], связана с глубиной ловушки  $E$ . Площадь под кривыми свечения пропорциональна количеству заполненных ловушек и, следовательно, дозе облучения, которой подвергся материал.

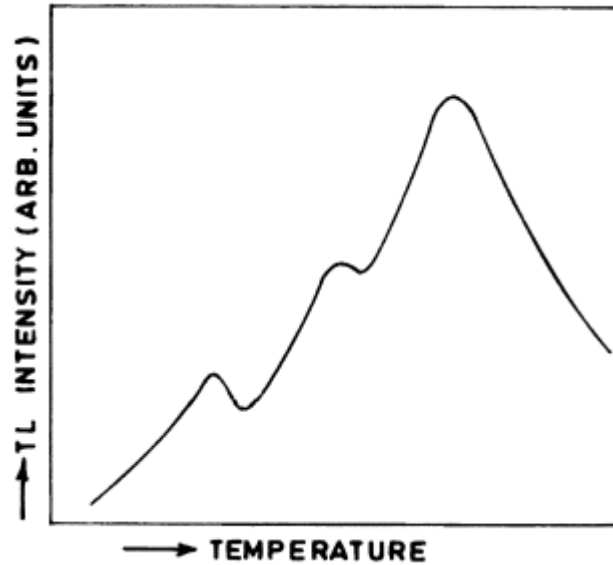


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение кривой свечения ТСЛ [13]

Глубину ловушки можно рассчитать, зная температуру максимума термолюминесценции. Наличие более чем одного максимума на кривой ТСЛ означает, что ловушки распределены в отдельных группах на разных глубинах, каждый максимум представляет собой определенный набор уровней захвата. С помощью ТСЛ можно регистрировать фотоны с высокой эффективностью, поэтому она является чувствительным методом контроля доз облучения.

В [20-22] теоретическими и экспериментальными методами простая зонная модель была модифицирована с учетом явления фотопроводимости, происходящего одновременно с ТСЛ, [20-23]. Авторы [24] описали модели процесса ТСЛ, происходящего в результате теплового высвобождения электронов и их рекомбинации с захваченными дырками, а также тепловое высвобождение захваченных дырок и их рекомбинации с захваченными электронами.

Уравнения, описывающие процесс термолюминесценции, были предложены Рэндалом и Вилкинсом [25], Галиком и Гибсоном [26] и Мэем и Партриджем [27] для первого, второго и общего порядка соответственно (уравнения (1.1) – (1.3)):

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = nse^{-\frac{E}{kt}}, \quad (1.1)$$

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} se^{-\frac{E}{kt}}, \quad (1.2)$$

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' e^{-\frac{E}{kt}}, \quad (1.3)$$

где  $E$  – энергия активации или глубина ловушки (эВ),  $k$  – константа Больцмана (эВ·К<sup>-1</sup>),  $t$  – время (с),  $T$  – абсолютная температура (К),  $n$  – концентрация захваченных электронов

( $\text{м}^{-3}$ ),  $s$  – константа, характеризующая вероятность высвобождения электрона из ловушки и называемая частотным фактором ( $\text{с}^{-1}$ ). Этот параметр пропорционален частоте столкновений электронов с фононами решетки. Обычно максимальные значения константы  $s$  соответствуют значениям частоты колебания решетки  $10^{12}$ - $10^{14}$   $\text{с}^{-1}$ ,  $s' = s/N$  – эффективный частотный фактор для кинетики общего порядка ( $\text{м}^{3(b-1)} \text{с}^{-1}$ ),  $N$  – общая концентрация ловушек ( $\text{м}^{-3}$ ).

В стандартном эксперименте по измерению ТСЛ используется нагрев образца с линейной скоростью  $\beta$  (К/с), при этом температура изменяется по закону  $T = T_0 + \beta t$ , где  $\beta$  – линейная скорость нагрева (К),  $T_0$  – температура во время  $t=0$  (К). Уравнения (1.1) – (1.3) могут быть проинтегрированы, в предположении линейной скорости нагрева  $\beta$ . Получены уравнения (1.4) – (1.6) [28]:

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{e}{kT'}\right) dT'\right], \quad (1.4)$$

$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{e}{kT'}\right) dT'\right]^{-2}, \quad (1.5)$$

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{e}{kT'}\right) dT'\right]^{-\frac{b}{b-1}}, \quad (1.6)$$

В уравнениях (1.4) – (1.6) дополнительные параметры:

$n_0$  – концентрация захваченных электронов в момент времени  $t=0$  ( $\text{м}^{-3}$ );

$b$  – порядок кинетики процесса;

$s'' = s' n_0^{b-1}$  – эмпирический параметр, выступающий в качестве «эффективного» частотного фактора для кинетики общего порядка ( $\text{с}^{-1}$ ).

Механизм оптически стимулированной люминесценции аналогичен механизму термически стимулированной люминесценции, только при ОСЛ дополнительное возбуждение облученного люминофора осуществляется за счет возбуждения фотонами света с определённой длиной волны. При оптической стимуляции вероятность освобождения носителя заряда (электрона или дырки) из ловушки  $p$  равна произведению потока фотонов  $\varphi$  (фотонов в единицу времени на единицу площади) и сечения фотоионизации  $\sigma$ , которая описывает вероятность взаимодействия фотона с энергией  $h\nu$  с определенным дефектом (уравнение (1.7)) [12]:

$$p = \sigma \varphi, \quad (1.7)$$

Если считывание ОСЛ производится при непрерывном освещении образца светом определенной длины волны [12, 29], зависимость интенсивности ОСЛ от времени стимуляции в случае кинетики первого порядка (рисунок 1.4 [30]), может быть получена путем решения уравнения (1.1) с использованием уравнения (1.7) и постоянной интенсивности стимуляции  $\varphi$  и описана уравнением (1.8):

$$I_{OSL}(t) \propto n_0 \sigma \phi e^{-\sigma \phi t}, \quad (1.8)$$

Поскольку вероятность освобождения ловушки постоянна, интенсивность ОСЛ имеет экспоненциальный спад. Вклад от разных уровней захвата проявляется как суперпозиция экспоненциальных спадов.

На рисунке 1.4 [30] показаны кривые ОСЛ при различной интенсивности стимуляции. При большой интенсивности стимуляции вероятность  $p = \sigma\phi = 0.05 \text{ c}^{-1}$ , начальная интенсивность ОСЛ выше и спадает быстрее, чем ОСЛ, полученная при меньшей интенсивности стимуляции ( $p = \sigma\phi = 0.01 \text{ c}^{-1}$ ). Интегрирование уравнения (1.8) приводит к уравнению  $\int I_{OSL}(t) dt \propto n_0$ , из которого следует, что интегрированный сигнал ОСЛ пропорционален начальной концентрации захваченного заряда  $n_0$  (т. е. поглощенной дозе радиации) и не зависит от мощности стимуляции. Начальная интенсивность ОСЛ пропорциональна как  $n_0$  (т.е. поглощенной дозе радиации), так и потоку фотонов  $\phi$  (т. е. мощности стимуляции).

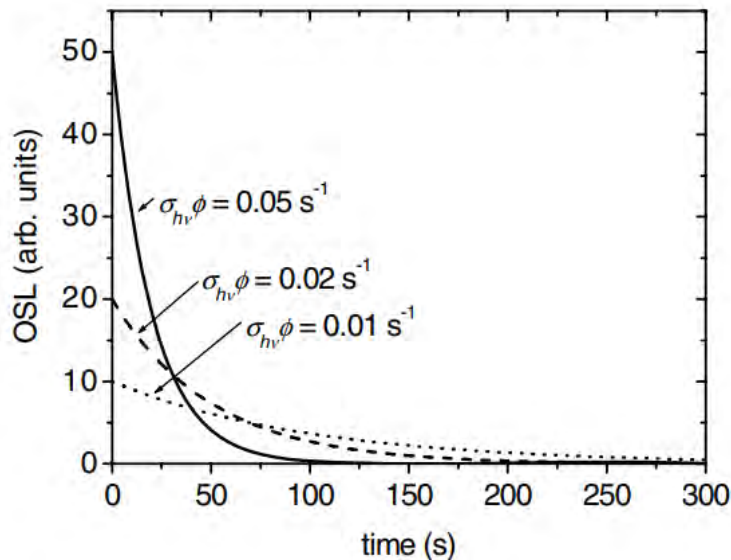


Рисунок 1.4 – Интенсивность сигнала ОСЛ в зависимости от времени стимуляции при различной интенсивности света [30]

В реальных материалах редко наблюдается чисто экспоненциальный спад кривой ОСЛ. Факторы, которые могут повлиять на форму кривой ОСЛ и/или общий сигнал ОСЛ включают следующее:

- захват конкурирующими ловушками (глубокие и мелкие);
- тепловая стимуляция захваченных носителей зарядов из неглубоких ловушек;
- перезахват дозиметрической ловушкой;
- одновременная стимуляция с нескольких уровней захвата;
- рекомбинация в нескольких центрах рекомбинации;
- фотоперенос зарядов с глубоких на дозиметрические и мелкие энергетические уровни.

### 1.3 Методы анализа кривых ТСЛ

Следует отметить, несмотря на то, что уравнения (1.4), (1.5) могут быть получены из простой модели термолюминесценции при использовании нескольких простых допущений, уравнение кинетики общего порядка (1.6) является полностью эмпирическим и имеет слабое отношение к реальным физическим величинам [28]. Определенные интегралы типа  $\int \exp(-1/x)dx$ , имеющиеся в уравнениях (1.4) – (1.6), не могут быть рассчитаны с использованием элементарных функций, но могут быть решены методами численного интегрирования. В качестве альтернативы обычно используется аппроксимирующая процедура с использованием разложения в ряд.

Из анализа пиков может быть определено не более трех параметров. Отдельные пики ТСЛ могут быть проанализированы с использованием нескольких методов для определения кинетических параметров ТСЛ, таких как энергия активации  $E$ , частотный фактор  $s$  и порядок кинетики  $b$ . В экспериментальной практике интерес представляют такие величины, как температура  $T_M$ , при которой достигается максимальное значение интенсивности ТСЛ  $I_M$ , и полуширина пика ТСЛ. Существует большое количество методов анализа кривых ТСЛ и расчета кинетических параметров, основные из которых представлены далее.

#### Метод начального подъема

Для кривых ТСЛ с четко различимыми пиками, описываемыми кинетикой первого порядка ( $b=1$ ) [26]. Количество захваченных электронов в низкотемпературной части пика ТСЛ можно считать постоянным, так как зависимость концентрации заполненных ловушек от температуры в этой области пренебрежимо мала. В этом случае высвечивание при термолюминесценции может быть описано уравнением 1.9 [28].

$$I(T) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.9)$$

На рисунке 1.5 [28] выделен жирным начальный подъем единичного пика на кривой термолюминесценции. При перестроении подъема кривой ТСЛ в координатах  $1/kT - \ln(I)$ , в случае кинетики первого порядка получается прямая линия (рисунок 1.6) [28]. По углу ее наклона  $\alpha$  оценивается энергия активация данной ловушки:  $\operatorname{tg}\alpha=E$ , при этом не требуется знание частотного фактора.



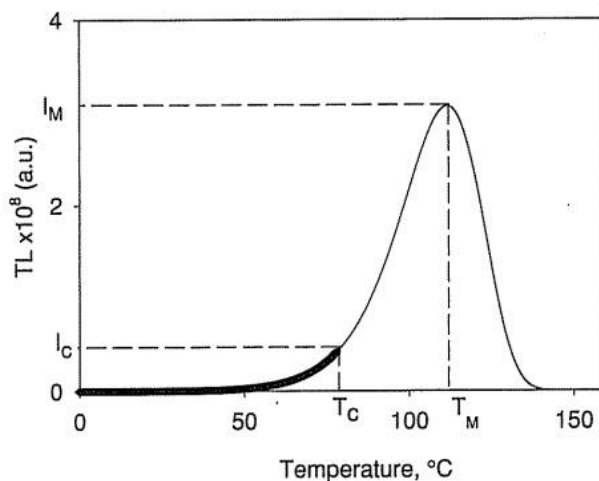


Рисунок 1.5 – Участок начального подъема кривой термолюминесценции ( $I_C$  – интенсивность начального подъема,  $T_C$  – температура начального подъема) [28]

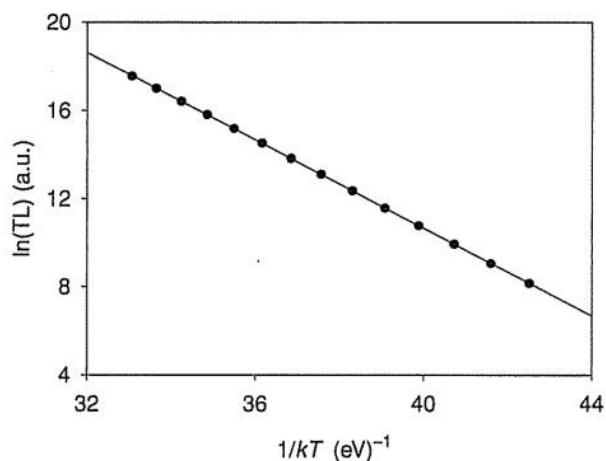


Рисунок 1.6 – Применение метода начального подъема к начальному участку кривой ТСЛ [28]

Таким образом, метод начального подъема позволяет достаточно точно определить энергию активации ловушки без определения других кинетических параметров, таких как частотный фактор и порядок кинетики, но такой метод подходит только для неперекрывающихся пиков термолюминесценции при  $b=1$ , например для кальцитов, NaCl, KCl,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> , MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Gd, Li и др. [31-36].

#### Метод анализа ТСЛ, основанный на температуре максимума

Рэндалл и Вилкинс [25] установили, что максимальная температура пика свечения ТСЛ соответствует температуре несколько ниже той, при которой вероятность выхода электрона из ловушки равна единице. Эти авторы нашли очень простое выражение 1.10 для энергии активации ( $E$ ), используя значение частотного фактора  $s=2.9 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ .

$$E = 25 \cdot kT_m, \quad (1.10)$$

Урбах [37] предложил похожее выражение 1.11 для  $s=10^9 \text{ c}^{-1}$

$$E = \frac{T_m}{500} = 23 \cdot kT_m, \quad (1.11)$$

Числовые коэффициенты в обоих уравнениях зависят от значения частотного фактора и, следовательно, значения энергии активации являются приблизительными.

### Метод анализа ТСЛ, основанный на вариации скорости нагрева

При изменении линейной скорости нагрева  $\beta$  изменяется и температура  $T_M$  (максимума интенсивности пика ТСЛ): более высокие скорости нагрева вызывают сдвиг температуры в сторону более высоких значений  $T_M$ . Такой эффект показан на рисунке 1.7 [28].

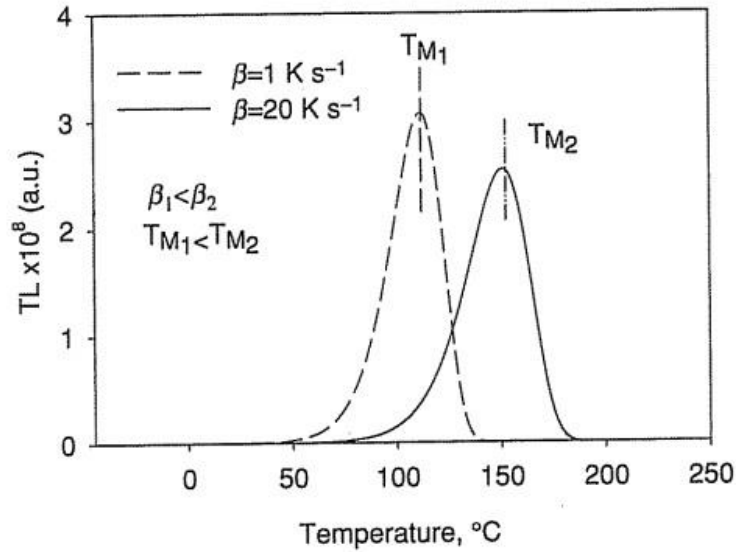


Рисунок 1.7 – Зависимость температуры  $T_M$  от скорости нагрева [28]

Для ТСЛ-пика первого порядка Боум [38], Парфиянович [39] и Бут [40] предложили метод расчета энергии активации  $E$ , который основывается на смещении максимума пика от  $T_{M1}$  до  $T_{M2}$  при изменении скорости нагрева от  $\beta_1$  до  $\beta_2$ . Тогда значение  $E$  может быть найдено как

$$E = k \frac{T_{M1} T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln \left[ \frac{\beta_1}{\beta_2} \left( \frac{T_{M2}}{T_{M1}} \right)^2 \right], \quad (1.12)$$

Если  $T_M$  может быть измерена с точностью  $1^\circ\text{C}$ , данный метод позволяет вычислить энергию активации  $E$  с погрешностью около 5% только для пиков первого порядка.

Другой метод, в котором используется две скорости нагрева, предложен в работе [41]. Данный метод аналогичен подходу Боума, Парфияновича и Бута, но применим, для пиков ТСЛ не только первого порядка, данный метод основан на изменении значения интенсивности максимума термолюминесценции  $I_M$  от скорости нагрева  $\beta$ . Энергия активации определяется при помощи уравнения 1.13.

$$E = \frac{k T_{M1} T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} \ln \frac{I_{M1}}{I_{M2}}, \quad (1.13)$$

Максимальная систематическая ошибка энергии активации  $E$  при использовании уравнения 1.13 составляет менее 1% для любого порядка реакции ( $1.1 \leq b \leq 2.5$ ).

Таким образом, рассмотренные методы вариации скоростей нагрева позволяют с достаточно высокой точностью определять энергии активации пиков ТСЛ сложной формы с любым порядком кинетики [34, 36, 42-43].

### Метод изотермического затухания

Стандартная экспериментальная процедура метода изотермического затухания состоит из быстрого нагрева облученного образца до конкретной температуры и выдержки образца при данной температуре. Затухание термолюминесценции измеряется как функция от времени. Зависимость интенсивности термолюминесценции от времени  $t$  при постоянной температуре называют изотермической кривой затухания ТСЛ (рисунок 1.8) [44].

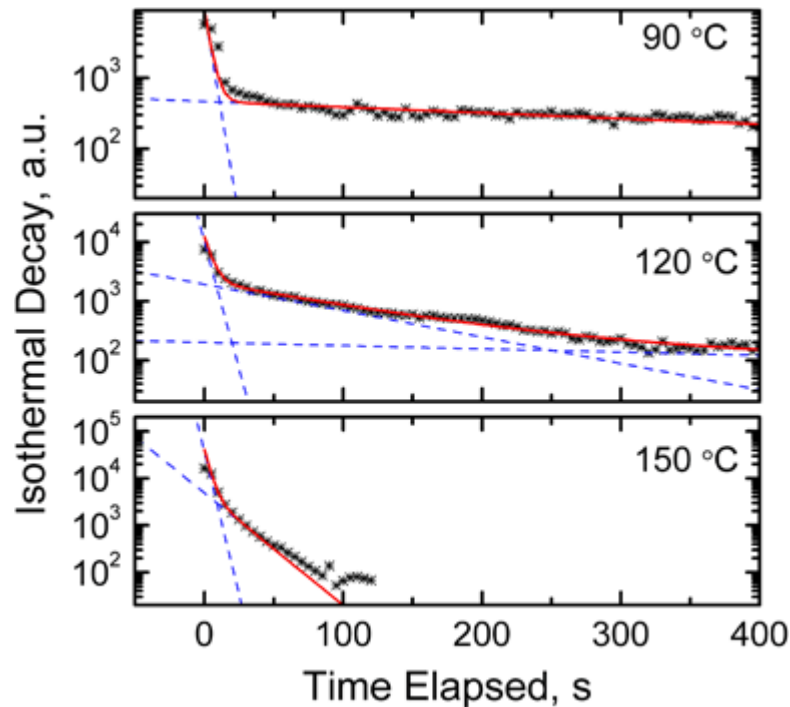


Рисунок 1.8 – Изотермические кривые затухания ТСЛ монокристалла КВг:0,5%Sm при разных температурах [44]

Применение изотермического анализа затухания ТСЛ для кинетики общего порядка обсуждается в работах [27, 45]. При использовании изотермического анализа в случае кинетики общего порядка возможно определить порядок кинетики процесса термолюминесценции  $b$  (уравнение 1.14).

$$\left(\frac{I_t}{I_0}\right)^{\frac{1-b}{b}} = \left[1 + s'n_0^{b-1}(b-1)t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right], \quad (1.14)$$

где  $I_t$  – интенсивность ТСЛ (усл. ед.) в момент времени  $t$  (с),  $I_0$  – начальная интенсивность ТСЛ (усл. ед.).

Уравнение 1.14 показывает, что график  $(I_t/I_0)^{(1-b)/b}$  от времени  $t$  должен быть прямой линией, когда подходящее значение порядка кинетики  $b$  найдено.

При использовании различных температур изотермического затухания получают набор наклонных прямых, и энергия активации  $E$  может быть определена из зависимости  $\ln(m)$  от  $1/kT$ , где  $m$  – наклон кривой, который описывается уравнением 1.15.

$$m = s^{m_0^{b-1}} (b - 1) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1.15)$$

Метод изотермического затухания интенсивности ТСЛ позволяет с высокой точностью определить глубину ловушек  $E$  и порядок кинетики  $b$  [36, 46-52].

### Метод анализа, основанный на форме кривых ТСЛ

Популярным методом анализа кривых высвечивания ТСЛ для установления кинетических параметров является рассмотрение формы пика термолюминесценции. Пики кривых высвечивания, принадлежащих ко второму порядку кинетики характеризуются почти симметричной формой, в то время как пики, относящиеся к первому порядку, являются ассиметричными. Форма пика ТСЛ описывается следующими параметрами, показанными на рисунке 1.9 [28].

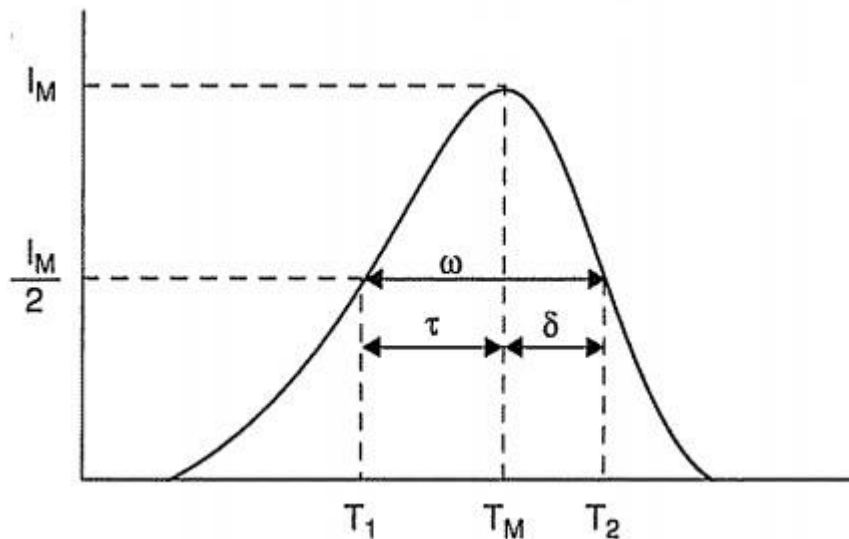


Рисунок 1.9 – Величины геометрической формы  $\tau$ ,  $\delta$ ,  $\omega$  [28]

где:  $T_M$  – температура максимума пика (К),  $T_1$  и  $T_2$  – температуры с обеих сторон от  $T_M$ , соответствующие половине интенсивности (К),  $\tau = T_M - T_1$  – полуширина на низкотемпературной стороне пика (К),  $\delta = T_2 - T_M$  – полуширина на высокотемпературной стороне пика (К),  $\omega = T_2 - T_1$  – полная полуширина (К),  $\mu = \delta/\omega$  – фактор геометрической формы (симметричный фактор).

Чен [53] вывел общие выражения для оценки  $E$ . Его метод полезен для широкого диапазона энергий от 0.1 до 2.0 эВ и для значений частотного фактора в диапазоне от  $10^5 \text{ с}^{-1}$  до  $10^{23} \text{ с}^{-1}$ . Кроме того, метод Чена не использует никаких специальных процедур и не требует знания порядка кинетики  $b$ , который определяется с помощью коэффициента симметрии  $\mu$  по форме пика. Уравнение Чена записывается как 1.16:

$$E_\alpha = c_\alpha \left( \frac{kT_M^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_M), \quad (1.16)$$

где  $c_\alpha, b_\alpha$  – константы, учитывающие порядок кинетики,  $\alpha = \tau, \delta$  или  $\omega$ . Значения  $c_\tau, b_\tau, c_\delta, b_\delta, c_\omega, b_\omega$ , вычисляются согласно уравнениям 1.17:

$$\begin{aligned} c_\tau &= 1.510 + 3.0(\mu - 0.42) & b_\tau &= 1.58 + 4.2(\mu - 0.42), \\ c_\delta &= 0.976 + 7.3(\mu - 0.42) & b_\delta &= 0, \\ c_\omega &= 2.52 + 10.2(\mu - 0.42) & b_\omega &= 1, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где  $\mu=0.42$  в случае кривой высвечивания ТСЛ первого порядка и  $\mu=0.52$  в случае пиков ТСЛ второго порядка.

Чен [53] теоретически вывел зависимость симметричного фактора  $\mu$ , находящегося в пределах от 0.36 до 0.55, для значений порядка кинетики процесса ТСЛ  $b$  между 0.7 и 2.5. Такая зависимость может быть использована для оценки порядка кинетики  $b$  из измеренного симметричного фактора  $\mu$ , как показано на рисунке 1.10 [28]. Другая зависимость была предложена Балариным [54], в которой кинетический порядок  $b$  функционально связывается с параметром  $\gamma = \delta/\tau$  (см. рисунок 1.10)[28].

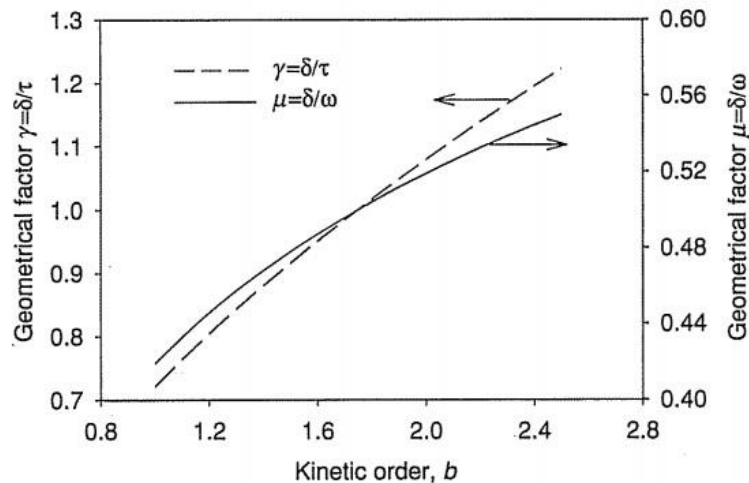


Рисунок 1.10 – Отношение между кинетическим порядком  $b$  и геометрическим фактором  $\mu = \delta/\omega$  и  $\gamma = \delta/\tau$  [28]

Метод анализа формы ТСЛ пика позволяет с высокой точностью определить значения глубины ловушки  $E$  и порядка кинетики  $b$  для неперекрывающихся пиков термолюминесценции, [34, 49, 55-59].

### **Аппроксимация экспериментальной кривой ТСЛ**

Особую группу методов анализа кривых ТСЛ составляют методы компьютерной аппроксимации экспериментальных кривых известной теоретической зависимостью, например, уравнением кинетики общего порядка 1.6 [28].

Варианты применения метода аппроксимации экспериментальной кривой ТСЛ, использующие различные уравнения для описания ТСЛ-кривых представлены в работах [34, 49, 50, 57, 60-67]. Наиболее распространенным является метод, предложенный Китисом [68], который позволяет путем аппроксимации при помощи уравнения 1.18 получить значения энергии активации  $E$  и порядка кинетики  $b$ .

$$I(T) = I_M b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) \cdot \left[ (b-1) \frac{T^2}{T_M^2} \cdot \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_M}{T_M}\right) + 1 + (b-1) \frac{2kT_M}{E} \right]^{-\frac{b}{b-1}}, \quad (1.18)$$

Чен и МакКивер [69] обобщили процедуры аппроксимации кривых, которые обычно используются для анализа многопиковых кривых свечения ТСЛ. Они подчеркивают первостепенную важность использования тщательно измеренной кривой ТСЛ, поскольку любые ошибки в измерении кривой свечения могут привести к неверным результатам в компьютеризированных процедурах. Такие процедуры с большей вероятностью дадут более точные результаты в случае линейной суперпозиции математических выражений типа Рэндалла - Уилкинса первого порядка.

### 1.4 Материалы для люминесцентной дозиметрии

Явления ТСЛ и ОСЛ можно наблюдать во многих материалах. Однако лишь немногие из них обладают свойствами, необходимыми для дозиметрии. Эти требования зависят от дозиметрического применения. Дозиметры ТСЛ и ОСЛ применяются в различных областях, каждая из которых имеет свои требования и ограничения (таблица 1.1 из [70]). В этом разделе приведены некоторые основные характеристики материалов ТСЛ и ОСЛ.

Таблица 1.1 – Дозиметрические требования в некоторых основных областях применения [70]

Сфера применения	Диапазон доз (Гр)	Эквивалентность тканям человеческого тела
Персональная дозиметрия	$10^{-5}$ –10	+
Дозиметрия окружающей среды	$10^{-6}$ –10	-
Клиническая дозиметрия		
Радиотерапия	$10^{-1}$ – $10^2$	++
Диагностическая радиология	$10^{-6}$ –10	+
Радиационная обработка	$10^1$ – $10^6$	-

Одной из главных характеристик люминесцентного дозиметрического материала является чувствительность к облучению. Чувствительность конкретного материала термолюминесцентного дозиметра (TLD) определяется как сигнал ТСЛ (высота пика или интенсивность ТСЛ), нормированный на единицу поглощенной дозы и на единицу массы. В случае ОСЛ, в выражении для чувствительности используется интенсивность сигнала ОСЛ. Следует понимать, что чувствительность зависит от системы считывания, используемой при измерении. Это включает в себя множество параметров, таких как скорость нагрева – в случае ТСЛ, мощность излучения и длина волны – в случае ОСЛ, характеристики системы обнаружения света и т. д. В частности, эффективность системы обнаружения света (включая геометрическую эффективность сбора света, оптические фильтры и эффективность детектора) трудно измерить в абсолютном значении. Поэтому обычно определяют относительную чувствительность. В случае ТСЛ, сигнал от интересующего материала сравнивается с сигналом ТСЛ от LiF (TLD-100), поскольку этот материал широко используется. При ОСЛ- дозиметрии в качестве материала сравнения используют  $\alpha$ - $Al_2O_3 \cdot \delta$  (TLD -500). Помимо свойств аппаратуры регистрации ТСЛ и ОСЛ и условий считывания, сигнал будет зависеть от самого дозиметрического материала.

Вторым важным свойством дозиметрического люминесцентного дозиметрического материала является форма кривой дозовой зависимости. Сигнал ТСЛ или ОСЛ является функцией интенсивности ( $I$ ) от поглощенной дозы  $D$ . В идеальном случае функция  $I(D)$  должна быть линейна в обычных или в двойных логарифмических координатах. Линейность  $I(D)$  желательна в широком диапазоне доз или, по крайней мере, в интересующем диапазоне применения.

Третьим основным свойством люминесцентного дозиметрического материала является энергетический отклик. Во многих практических сферах применения люминесцентных дозиметров основной целью является определение дозы, поглощенной тканями человека, таблица 1.1 [70]. По этой причине желательно, чтобы ТСЛ и ОСЛ детектор имел энергетический отклик, равный или пропорциональный отклику ткани человеческого тела. Чтобы охарактеризовать энергетический отклик было введено понятие эффективного атомного номера  $Z_{eff}$ , определяемого уравнением 1.19 [70]:

$$Z_{eff} = \sqrt[m]{\sum_i a_i Z_i^m}, \quad (1.19)$$

где  $a_i$  — доля электронов элемента  $i$  с атомным номером  $Z_i$ . Значение  $m$  обычно находится в диапазоне от 3 до 4, при этом согласно [71] значение  $m=3.5$  является разумным. Эффективные атомные номера для ряда распространенных материалов, рассчитанные по уравнению (1.19) с  $m=3.5$  приведены в таблице 1.2 [70]. Значение эффективного атомного номера для ткани человеческого тела равняется 7.35. ТСЛ и ОСЛ материалы со значением  $Z_{eff}$ , равным или близким к этому числу, называются тканеэквивалентными. Следует отметить, что в литературе используются различные определения  $Z_{eff}$ . Состав ткани также не всегда одинаков, поэтому значения  $Z_{eff}$  из [70], приведенные в таблице 1.2, могут немного отличаться от аналогичных, полученных другими авторами.

Таблица 1.2 – Эффективный атомный номер распространенных материалов [70]

Материал	$Z_{eff}$	Материал	$Z_{eff}$
Ткань человеческого тела	7.35	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7.32
Жир	6.38	$\text{LiF}$	8.31
Кость	13.59	$\text{Al}_2\text{O}_3$	11.28
$\text{H}_2\text{O}$	7.51	$\text{SiO}_2$	11.75
Воздух	7.77	$\text{CaSO}_4$	15.62
$\text{BeO}$	7.21	$\text{CaF}_2$	16.90



Четвертым важным свойством люминесцентного дозиметрического материала является предел обнаружения. В большинстве случаев «предел обнаружения» используется для обозначения самого низкого уровня обнаружения. Однако его также можно использовать для указания самого высокого обнаруживаемого уровня. Для материалов ТСЛ и ОСЛ максимальный отклик определяется дозой, при которой заполняются все имеющиеся в образце центры захвата. Трудно указать однократное значение дозы как самое высокое обнаруживаемое, поскольку кривая доза-эффект показывает сублинейное поведение при приближении к насыщению. Конечная точка линейного диапазона может рассматриваться как наивысший предел обнаружения, хотя более высокие дозы в сублинейном диапазоне также могут быть определены путем тщательной калибровки. Нижний предел обнаружения важен при измерениях малых доз, когда сигнал облученного люминесцентного дозиметра почти такой же, как сигнал фона. Он определяется как наименьшая поглощенная доза, которую можно обнаружить с помощью аналитического процесса с заданным уровнем достоверности и численно равен двум стандартным отклонениям от сигнала необлученного дозиметра [70].

Последним наиболее важным свойством люминесцентного дозиметрического материала является фединг. Фединг – это непреднамеренная потеря дозиметрической информации, которая приводит к недооценке поглощенной дозы. Фединг может быть вызван несколькими причинами. Термический фединг возникает из-за того, что даже при комнатной температуре существует определенная вероятность выхода носителей заряда из своих центров захвата. Фединг может быть также вызван оптическим возбуждением детектора, например, солнечным светом. Некоторые материалы с высокой чувствительностью, такие как  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaSO}_4$ , чрезвычайно чувствительны к свету, и их фединг значительно усиливается. В целом материалы с высокой чувствительностью следует обрабатывать, использовать и хранить в непрозрачных контейнерах, чтобы предотвратить фединг от воздействия света.

В таблице 1.3 [72] показаны наиболее распространенные материалы для ОСЛ дозиметрии. Хорошо известными ОСЛ материалами являются галогениды щелочных металлов [73-81], сульфидные [82-86] и оксидные [87-89] монокристаллы и керамика.

Таблица 1.3 – Список наиболее распространенных материалов для ОСЛ дозиметрии [72]

Тип	ОСЛ материал	Длина волны ОСЛ (нм)	Длина волны стимуляции (нм)	Ссылки
Галогениды щелочных металлов	BaFBr:Eu	390	500 600	[73]
	BaFBrI:Eu	410	500, 610, 690	[74]
	NaCl:Cu	353, 420	470	[75]
	KCl:Eu	420	560	[76]
	KBr:Eu	420	600	[77]
	RbBr:Eu	360	700	[78]
	CsBr:Eu	470	690	[79-80]
	BaBr <sub>2</sub> :Ce	360	500	[81]
Сульфиды	CaS:Eu:Sm	640	1180	[82]
	CaS:Ce,Sm	510, 560	1180	[83]
	SrS:Eu,Sm	600	1020	[84]
	MgS:Ce,Sm	510	1050	[85]
	MgS:Eu,Sm	590	1180	[86]
Оксиды	MgO:Fe	400	1064	[87]
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	420	530	[88]
	BeO	350	435	[89]

Среди ОСЛ-материалов, показанных в таблице 1.3, анионодефицитный  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> ), является наиболее распространенным [88], такими детекторами оснащены персональные дозиметры Landauer. Технология производства  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  основана на выращивании монокристаллов корунда в сильнейших восстановительных условиях, обусловленных присутствием графита, что приводит к созданию высокой концентрации вакансий. Основным источником ОСЛ в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> , допированном углеродом, является F-центр (два электрона, захваченные на кислородной вакансии), который проявляет эмиссию около 400 нм, и F<sup>+</sup>- центр (один электрон, захваченный кислородной вакансией) который проявляет эмиссию около 300 нм. Открытие  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  как дозиметрического материала, произошло в 1990-е годы, и он впервые был использован в качестве материала для ТСЛ [90].  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> , который используется в ТСЛ, называется TLD-500.

BeO также используется в качестве коммерческого дозиметра (Dosimetrics GmbH), давно известно, что он обладает запасящими люминесцентными свойствами [90]. Основными преимуществами BeO является то, что его  $Z_{eff}$  (7.2) близок к таковому для тканей человеческого тела, и он обладает относительно низкой себестоимостью производства. Основным источником эмиссии для дозиметрии ОСЛ, которая проявляется в УФ-диапазоне (~ 360 нм) [91-92] является F-центр. Детектор на основе BeO обычно стимулируют сине-зеленым светом. Авторами [93]

была отработана методика считывания ОСЛ-сигнала. Характеристики ТСЛ в оксиде бериллия изучались [94].

В таблице 1.4 [72] приведены наиболее распространенные материалы для применения в термолюминесцентных дозиметрах. В отличие от материалов, предназначенных для ОСЛ, большинство ТСЛ-материалов используются только для индивидуального дозиметрического контроля, поэтому эти материалы состоят из легких химических элементов. В дополнение к дозиметрическим приложениям, термолюминесценция является полезным инструментом для анализа глубины залегания ловушек.

Таблица 1.4 – Список наиболее распространенных материалов для ТСЛ дозиметрии [72]

Материал ТСЛ	Температура максимума кривой ТСЛ (°С)	Ссылки
LiF:Mg, Ti	200	[95-96]
LiF:Mg, Cu, P	210	[97-98]
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Cu	205	[99]
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Mn	220	[100]
MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy	190	[101]
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Tb	200	[102]
CaSO <sub>4</sub> :Dy	220	[103-104]
CaSO <sub>4</sub> :Tm	220	[103-104]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr	190	[51, 95]
CaF <sub>2</sub> :Dy	190	[105]
CaF <sub>2</sub> :Tm	280	[106]
CaF <sub>2</sub> :Mn	310	[107]

LiF [96-99] является одним из самых распространенных материалов для дозиметров ТСЛ. Эффективный атомный номер  $Z_{eff}$  для фторида лития (8.2) очень близок к тканям человеческого тела. В коммерческих дозиметрах используется LiF, допированный различными ионами. В случае LiF, допированного Mg и Ti и содержащего природный Li, детектор называется TLD -100. При обогащении фторида лития изотопами <sup>6</sup>Li или <sup>7</sup>Li детекторы обозначаются как TLD -600 или TLD -700 соответственно. В TLD -100H, TLD -600H и TLD -700H допантами являются Mg, Cu и P.

Эффективный атомный номер  $Z_{eff}$  для Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [100] также близок к тканям человеческого тела, и этот материал иногда используется для нейтронной дозиметрии, так как <sup>6</sup>Li и <sup>10</sup>B имеют высокое сечение ионизации для тепловых нейтронов. Для допированного ионами Mn<sup>2+</sup> Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> температура максимума ТСЛ составляет 180 – 220 °С [101], и детектор обозначается как TLD-800.

$\text{MgB}_4\text{O}_7$ , допированный ионами  $\text{Dy}^{3+}$  [102], используется в дозиметрах Harshaw. Автоматизированная система TLD модели 2271 в которой в качестве детектора используется  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ , известный как TLD -MSO-S [103] используется для космической дозиметрии. Дозиметры на основе  $\text{CaSO}_4$ , допированного ионами редкоземельных элементов [104], выпускается Panasonic USA. Наиболее распространенными допантами для  $\text{CaSO}_4$  для термолюминесцентных дозиметров являются  $\text{Tm}^{3+}$  или  $\text{Dy}^{3+}$ . Допирование ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  также приводит к высокому ТСЛ выходу в  $\text{CaSO}_4$  [105]. TLD-900 представляет собой сульфат кальция, допированный  $\text{Dy}^{3+}$ , и он имеет высокую чувствительность от 1 мкГр до 100 Гр.

Как описано выше,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ , изначально был разработан для дозиметра TLD (TLD-500) [49], и на сегодняшний день это один из стандартных материалов для дозиметрии ОСЛ.  $\text{CaF}_2$  так же является эффективной матрицей для люминофоров и при допировании редкоземельным ионом активатором используется в дозиметрах ТСЛ. При введении иона  $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  температура максимума ТСЛ составляет около 190 °С, а материал известен как TLD-200 [106].  $\text{CaF}_2$ , допированный ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , называется TLD-300, а пик термолюминесценции имеет температуру максимума около 280 °С [107]. В случае допирования ионами  $\text{Mn}^{2+}$  фторид кальция называется TLD-400, и максимум пика свечения соответствует 310 °С [108].

В последнее время в качестве оптической матрицы для люминесцентной дозиметрии стал рассматриваться  $\text{LiMgPO}_4$  со структурой оливина. Впервые это было сделано в работе [2]. В этой работе Bhushan Dhabekar и соавторы показали, что  $\text{LiMgPO}_4$ , допированный тербием и бором, может быть использован при в качестве детектора ОСЛ. Интенсивность сигнала ОСЛ  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ , В при облучении  $\beta$ -излучением ( $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  с мощностью дозы 1.22 Гр/мин) в течении 5 секунд превосходит таковую для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  (Landauer) в 1.5 раза при стимуляции длиной волны 470 нм. Последующие работы [109-112] подтвердили выводы сделанные в [2] и показали, что для  $\text{LiMgPO}_4$  характерна также высокая интенсивность термолюминесценции.

## 1.5 Кристаллическая структура и методы получения $\text{LiMgPO}_4$

$\text{LiMgPO}_4$  имеет орторомбическую структуру с пространственной группой  $Pnma$  и принадлежит к семейству упорядоченных оливинов [113]. Для фосфатов с общей формулой  $\text{ABPO}_4$ , где А и В чаще всего щелочные или щелочноземельные элементы, в зависимости от размеров катионов характерны несколько типов структур. Основные из них: тип  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [114], в котором катионы А и В достаточно велики для того, чтобы занять восьми- или девятикратно координированные позиции, например,  $\text{KSrPO}_4$  [115]; наполненные тридимиты, содержащие небольшой ион В в тетра-позициях, например,  $\text{LiZnPO}_4$  [116]; оливины, в которых оба катиона находятся в октаэдрических позициях, например,  $\text{LiMgPO}_4$ .

Кристаллическая структура  $\text{LiMgPO}_4$  была впервые описана авторами [113]. Фрагмент структуры и параметры элементарной ячейки для  $\text{LiMgPO}_4$  представлены на рисунке 1.11 и в таблице 1.5 [113] соответственно.

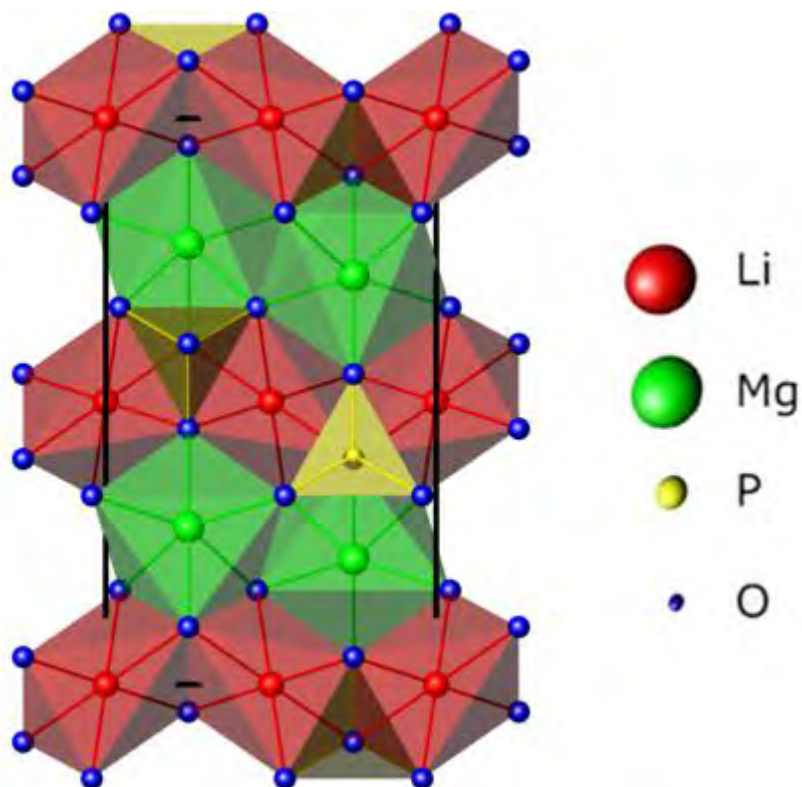


Рисунок 1.11 – Кристаллическая структура  $\text{LiMgPO}_4$ , вид вдоль оси с. Красные, зеленые и желтые многогранники обозначают  $\text{LiO}_6$ ,  $\text{MgO}_6$  и  $\text{PO}_4$ , соответственно. Черные линии показывают элементарную ячейку

Таблица 1.5 – Параметры элементарной ячейки LiMgPO<sub>4</sub> [113]

Параметр элементарной ячейки	Значение
<i>a</i> , нм	10.147(2)
<i>b</i> , нм	5.909(2)
<i>c</i> , нм	4.692(2)
<i>V</i> , нм <sup>2</sup>	281.326(2)

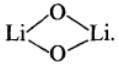
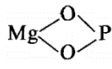
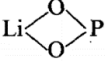
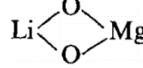
В литий-магниевом фосфате ионы Li<sup>+</sup> занимают позиции в центрах симметрии, а ионы Mg<sup>2+</sup> занимают позиции на зеркальных плоскостях. Кислород в структуре фосфата имеет три неэквивалентные кристаллографические позиции. Координаты атомов в LiMgPO<sub>4</sub> показаны в таблице 1.6 [113]. Структура содержит тетраэдрический PO<sub>4</sub> и октаэдрические группы MgO<sub>6</sub> и LiO<sub>6</sub> с общими ребрами и углами. Октаэдры LiO<sub>6</sub> образуют полосы, идущие зигзагообразно вдоль оси *b*. Общие ребра типа  лежат параллельно зеркальной плоскости под углом 29.74(3)° к [001]. Полоски октаэдров LiO<sub>6</sub> связаны между собой октаэдрами MgO<sub>6</sub> и тетраэдрами PO<sub>4</sub>. Средние длины связей Li—O, Mg—O и P—O (2.143, 2.105, и 1.541·10<sup>-10</sup> м соответственно) внутри полиэдров LiO<sub>6</sub>, MgO<sub>6</sub> и PO<sub>4</sub> хорошо согласуются с ожидаемыми межатомными расстояниями в идеальных полиэдрах: 2.140, 2.100 и 1,550·10<sup>-10</sup> м ( $r^{VI}Li^+ = 0.76$ ,  $r^{VI}Mg^{2+} = 0.72$ ,  $r^{IV}P^{5+} = 0.17$ ,  $r^{IV}O^{2-} = 1.38 \cdot 10^{-10}$  м) [113, 117]. Средняя длина ребра O—O в полиэдрах LiO<sub>6</sub>, MgO<sub>6</sub> и PO<sub>4</sub> равна 3.015, 2.921 и 2.512·10<sup>-10</sup> м соответственно, при ожидаемых значениях 3.026, 2.970 и 2.531·10<sup>-10</sup> м для идеальных многогранников. Кратчайшими расстояниями O—O в многогранниках являются те, которые образуют общие грани типа  [2.432(1)·10<sup>-10</sup> м],  [2.479(1)·10<sup>-10</sup> м], и  [2.883(1) 10<sup>-10</sup> м]. Автором [118] было предположено, что образование мостиковых групп и укорочение общего ребра O—O способствуют стабильности структуры оливина. Такого рода деформация встречается во всех соединениях типа оливина [113].

Таблица 1.6 – Координаты атомов в элементарной ячейке LiMgPO<sub>4</sub> [113]

Элемент	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Li	0	0	0
Mg	0.27832(5)	1/4	0.98200(10)
P	0.09515(3)	1/4	0.41693(6)
O(1)	0.10172(9)	1/4	0.74100(20)
O(2)	0.45367(9)	1/4	0.19862(19)
O(3)	0.16636(6)	0.04424(10)	0.28039(13)

По литературным данным, для синтеза порошкообразного литий-магниевый фосфата наиболее распространенным является классический твердофазный метод [3-4, 119-120], при котором исходными реагентами являются: карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), или гидроксид лития ( $\text{LiOH}$ ) в качестве источника лития, шестиводный нитрат магния ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), или магниевый углекислый основной водный ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве источника магния и дигидроортофосфат аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) в качестве источника фосфора. Все исходные реагенты берут в стехиометрических количествах и перетирают в агатовых ступках с двумя промежуточными стадиями термообработки. Финальный отжиг обычно производят в таблетках при температуре 750-950 °С.

Литий-магниевый фосфат возможно получить и в виде монокристаллов. Авторами [113] был использован флюсовый способ получения монокристаллов  $\text{LiMgPO}_4$ . Монокристаллы были получены медленным охлаждением флюса  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , насыщенного  $\text{LiMgPO}_4$  от температуры 900 °С, скорость охлаждения составляла 10 °/час. Авторы [111, 121] получали монокристаллы  $\text{LiMgPO}_4$  методом микровытягивания из расплава. В качестве исходного материала был использован порошкообразный литий-магниевый фосфат, полученный классическим твердофазным методом. Далее свежеприготовленный материал загружали в графитовый тигель (в количестве около 1 г) и расплавляли в индукционной печи. Процесс роста проводили при скорости вытягивания 5 мм/мин в атмосфере аргона. Полученные кристаллы стержневидной формы имели диаметр около 3 мм и длину до 50 мм, которые далее разрезались на диски толщиной 3 мм (рисунок 1.12) [121].



Рисунок 1.12 – Монокристалл  $\text{LiMgPO}_4$ , полученный методом микровытягивания из расплава [121]

## 1.5 Легирующие добавки в $\text{LiMgPO}_4$

Недопированный литий-магниевый фосфат обычно не может быть использован в качестве материала детектора для люминесцентной дозиметрии, так как он имеет низкий световыход как в режиме ТСЛ, так и ОСЛ-считывания. Для увеличения интенсивности дозиметрического сигнала в  $\text{LiMgPO}_4$  вводят различные легирующие добавки, чаще всего это ионы редкоземельных элементов (РЗЭ). Материалы, допированные РЗЭ, занимают важное место в современных оптических технологиях.

Основные свойства ионов  $\text{РЗЭ}^{3+}$ , связанные с процессами поглощения света или с процессами излучения света, то есть люминесценцией, ТСЛ и ОСЛ определяются внутриконтинуальными переходами между  $4f^n$ -состояниями, а также межконтинуальными переходами между  $4f^n$  и  $5d$ -состояниями. Благодаря наличию у ионов РЗЭ заполненных  $5s^2$ - и  $5p^6$ - оболочек, электроны, находящиеся на уровнях  $4f^n$ - оболочки, практически полностью экранированы от влияния внешнего кристаллического поля. Кроме того электроны  $4f$ -оболочки имеют достаточно малый радиус волновых функций [122]. На сегодняшний день накоплены экспериментальные спектроскопические данные практически для всех ионов РЗЭ. Исключение составляет лишь прометий (Pm), который является радиоактивным элементом, в связи с чем его спектроскопические исследования весьма ограничены. Из электронной конфигурации ионов  $\text{РЗЭ}^{3+}$  однозначно определяется полная схема энергетических уровней. Вывод возможных термов для всех электронных  $4f^n$ -конфигураций был рассмотрен Герхардом Дике. Герхард Дике впервые в 60-х годах, построил схемы энергетических уровней всех  $4f^n$ -конфигураций в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра, называемые диаграммами Дике [123]. Данные диаграммы справедливы для ионов РЗЭ в различных кристаллических матрицах из-за малого вклада величины расщепления кристаллическим полем. На рисунках 1.13 и 1.14 приведены схемы энергетических уровней всех  $4f^n$ -конфигураций РЗЭ в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра для кристалла  $\text{CaF}_2:\text{RE}^{3+}$  [124]. Стрелками показаны излучательные  $f \rightarrow f$ -переходы и  $d \rightarrow f$  в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ .



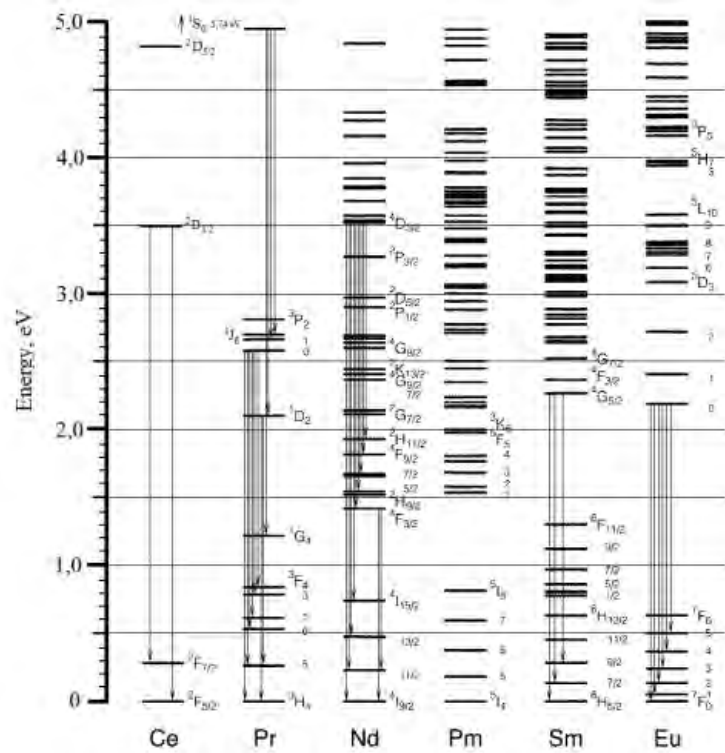


Рисунок 1.13 Схема энергетических уровней  $4f^n$ -конфигураций РЗЭ от  $\text{Pr}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$  и уровней смешанной  $4f^{n-1}5d$ - конфигурации иона  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  [124]

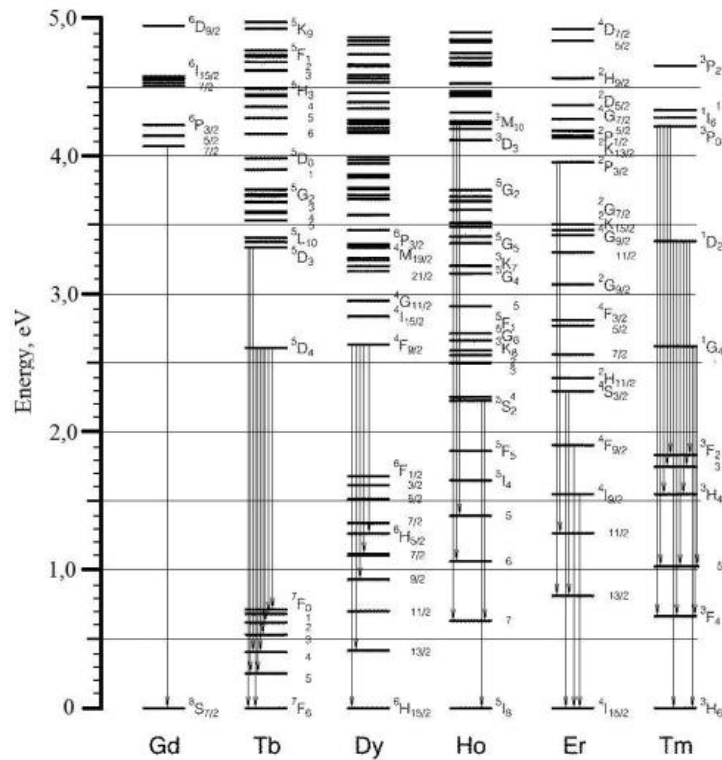


Рисунок 1.14 Схема энергетических уровней  $4f^n$ -конфигураций РЗЭ от  $\text{Gd}^{3+}$  до  $\text{Tm}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  [124]

Одним из наиболее популярных допирующих элементов в  $\text{LiMgPO}_4$  является тербий [125-127]. Авторы [125] утверждают, что оптимальной концентрацией иона активатора является 0.01 моля тербия. Есть сведения [127], не подтвержденные другими авторами, о том что в литий-магниевый фосфат можно ввести до 10%  $\text{Tb}^{3+}$ . Часто в  $\text{LiMgPO}_4$  наряду с тербием дополнительно вводят бор [2, 119, 128]. В статьях сообщается о положительном влиянии бора на дозиметрические свойства  $\text{LiMgPO}_4$  хотя и не обсуждается механизм усиления сигнала и позиция, занимаемая данной легирующей добавкой. В работах [2, 119] приведена оптимальная концентрация бора для увеличения сигнала ОСЛ, составляющая 0.005 моль. Согласно [128], присутствие бора вызывает сдвиг кривой высвечивания ТСЛ фосфата, допированного ионами  $\text{Tb}^{3+}$ , в сторону более высоких температур, но практически не влияет на кривую ОСЛ. Для увеличения сигнала ТСЛ и ОСЛ в  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$ , В авторы [129-130] дополнительно ввели тулий. Имеются данные о совместном допировании  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$  другими редкоземельными элементами, например, европием, гадолинием, эрбием и самарием [120, 121, 129].

В литературе существует три мнения по поводу кристаллографических позиций, занимаемых допирующими элементами. Авторами [110, 126] высказано предположение, что при введении тербия и бора в  $\text{LiMgPO}_4$  они занимают позиции магния, при этом не учитывается зарядовая компенсация при введении трехвалентного иона тербия на позиции магния. Структурная формула литий-магниевого фосфата, допированного тербием и бором, приведенная в работах [110, 126], выглядит следующим образом:  $\text{LiMg}_{(1-x-y)}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}_x\text{B}_y$ . Авторами [131] изучался  $\text{LiMgPO}_4:\text{Eu}$ , они предполагают, что  $\text{Eu}^{2+}$  замещает ион  $\text{Li}^+$ , создавая катионные вакансии  $V'_{\text{Li}}$ . Структурная формула литий-магниевого фосфата, предложенная авторами [131]:  $\text{Li}_{(1-2x)}\text{Eu}_x\text{MgPO}_4$ . Другой позиции придерживаются авторы [132], ими был исследован  $\text{LiMgPO}_4$ , допированный трехвалентным ионом индия, проведен расчет энергетики гетеровалентного замещения в оливине  $\text{LiMgPO}_4$  и высказано предположение, что замена  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{In}^{3+}$  является наиболее эффективным способом введения литиевых вакансий. По результатам эксперимента авторов [132] могут быть синтезированы материалы с содержанием литиевых вакансий до 17%. При этом структурная формула имеет вид:  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mg}_{(1-x)}\text{In}_x\text{PO}_4$ .

### 1.7 Дозиметрические характеристики чистого и допированного $\text{LiMgPO}_4$

В недопированном литий-магниевом фосфате, несмотря на отсутствие ионов активаторов, наблюдается собственная термически и оптически стимулированная люминесценция. Авторами [111] были получены кривые ТСЛ и ОСЛ для  $\text{LiMgPO}_4$ , выращенного методом вытягиванием из расплава, которые показаны на рисунке 1.15, аналогичные результаты были получены и в других работах [133-134].

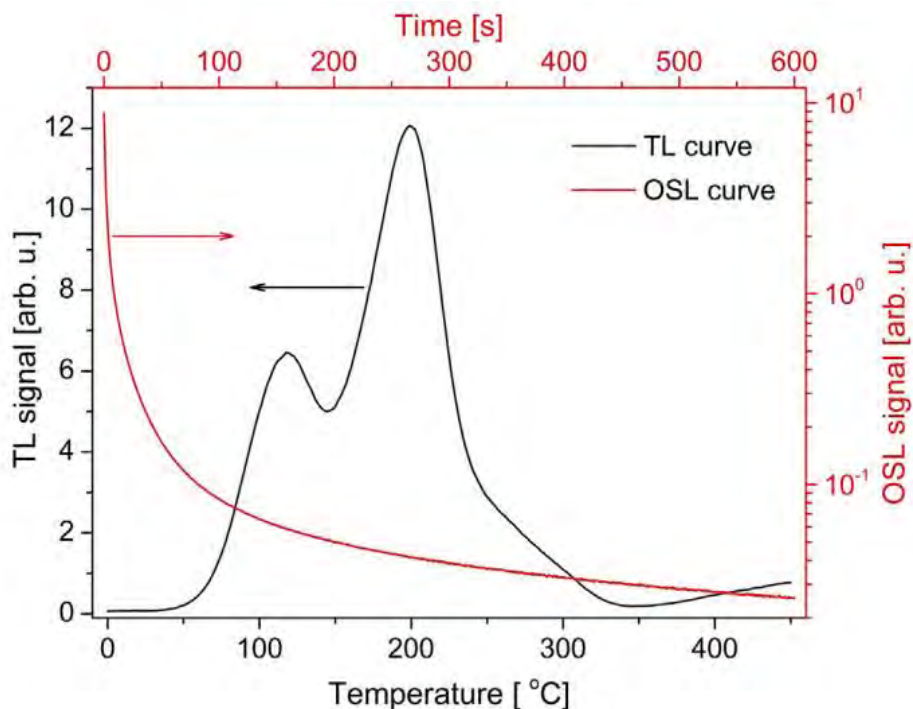


Рисунок 1.15 – Кривые свечения ТСЛ и ОСЛ монокристаллического образца  $\text{LiMgPO}_4$ , облученного бета-излучением дозой 1 Гр [111]

Для определения кинетических параметров кривой ТСЛ  $\text{LiMgPO}_4$  и глубины залегания ловушек авторами [134] была изучена кривая термолюминесценции для недопированного фосфата тремя различными способами: методом изотермического затухания, комбинированным с анализом начального подъема, методом аппроксимации экспериментальной кривой и методом изменения скорости нагрева. Обобщенные результаты анализа кривых ТСЛ представлены в таблице 1.7 [134]. Методом изотермического затухания и методом аппроксимации экспериментальной кривой были определены температуры максимальной интенсивности ТСЛ для семи одиночных компонентов (рисунок 1.16) [134]. Диапазон энергий активации, связанных с каждой отдельной компонентой спектра, был определен при помощи анализа начального подъема. С помощью метода аппроксимации показано, что ТСЛ в  $\text{LiMgPO}_4$  имеет порядок кинетики отличный от первого. Значения энергии активации, оцененные всеми предложенными

методами, сопоставимы. Относительно небольшие различия в энергиях активации ( $E$ ) приводят к огромным различиям частотного фактора ( $s$ ) (из-за экспоненциальной функции). Наблюдаемые различия могут быть связаны с несовершенством применяемых методов анализа данных.

Таблица 1.7 – Кинетические параметры, полученные для  $\text{LiMgPO}_4$  с использованием различных методов [134]

Пик	$T_m$ - $T_{\text{stop}}$	Метод анализа начального подъема		Метод аппроксимации		Метод изменения скорости нагрева	
	$T_m$ , К	$E$ , эВ	$s$ , $\text{c}^{-1}$	$E$ , эВ	$s$ , $\text{c}^{-1}$	$E$ , эВ	$s$ , $\text{c}^{-1}$
1	410±1	0.76±0.04	$2.31 \cdot 10^8$	0.73±0.02	$1.10 \cdot 10^9$	0.39±0.01	$6.52 \cdot 10^3$
2	435±1	0.85±0.08	$7.34 \cdot 10^8$	0.60±0.03	$8.50 \cdot 10^6$	0.48±0.01	$3.99 \cdot 10^4$
3	489±2	1.10±0.06	$2.32 \cdot 10^{10}$	0.84±0.02	$2.63 \cdot 10^8$	0.65±0.01	$5.92 \cdot 10^5$
4	512±2	1.14±0.02	$1.68 \cdot 10^{10}$	0.80±0.02	$4.69 \cdot 10^7$	0.69±0.01	$6.89 \cdot 10^5$
5	538±2	1.09±0.04	$1.42 \cdot 10^9$	0.93±0.03	$2.79 \cdot 10^8$	0.83±0.01	$5.27 \cdot 10^6$
6	577±2	0.86±0.09	$1.95 \cdot 10^6$	1.11±0.03	$2.85 \cdot 10^9$	1.05±0.01	$2.35 \cdot 10^8$
7	606±2	0.67±0.08	$1.58 \cdot 10^4$	1.23±0.02	$8.45 \cdot 10^9$	1.16±0.01	$6.06 \cdot 10^8$

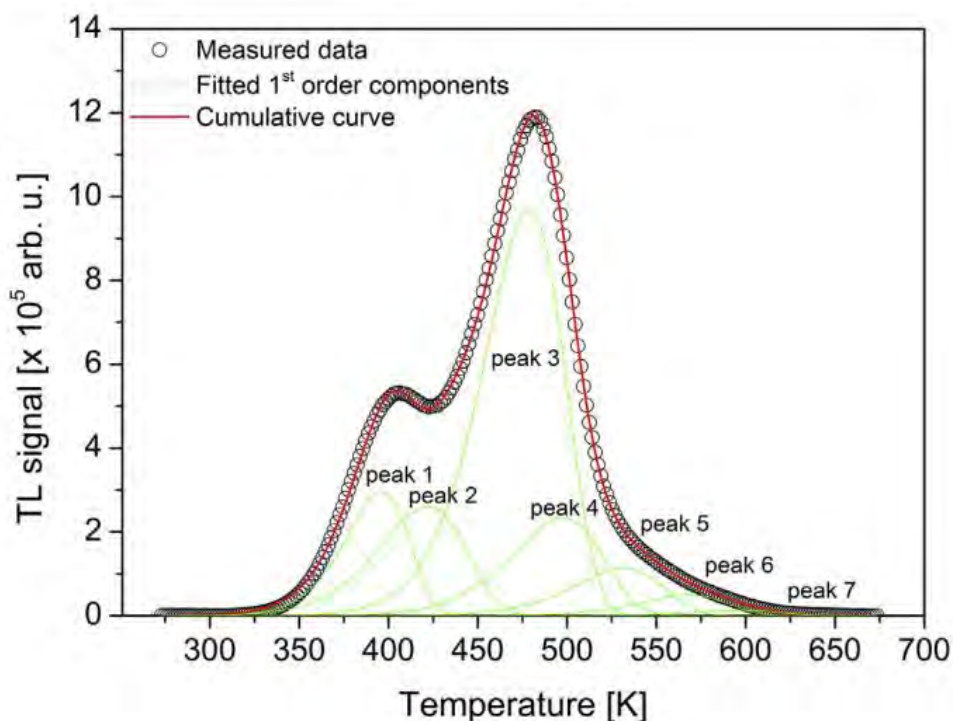


Рисунок 1.16 – Результат разложения ТСЛ кривой для  $\text{LiMgPO}_4$  [134]

Для недопированного  $\text{LiMgPO}_4$  характерна линейная дозовая зависимость до дозы бета-излучения 1 кГр, независимо от применяемого метода стимуляции, рисунок 1.17 [111]. Через 24 ч

после облучения сигнал люминесценции стабилизируется на уровне около 73% по сравнению с сигналом, измеряемым сразу после облучения. В дальнейшем потери сигнала ОСЛ практически не наблюдается, что благоприятно с точки зрения создания хорошего дозиметрического материала. При ТСЛ уровень сигнала не стабилизируется и снижается до 69% через 2 недели после облучения [111, 133].

Интенсивность ТСЛ и ОСЛ в чистом литий-магниевом фосфате недостаточна для его практического применения, поэтому обычно для увеличения интенсивности сигналов вводят дополнительные ионы.

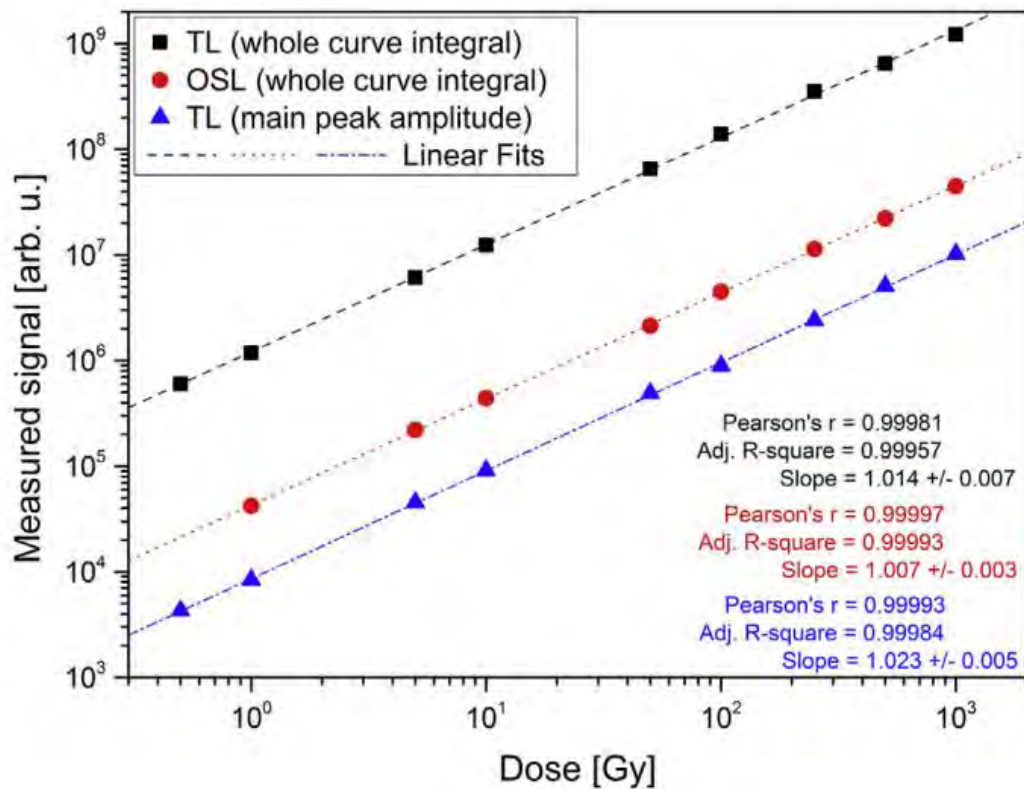


Рисунок 1.17 – Дозовые зависимость интенсивности ТСЛ и ОСЛ в LiMgPO<sub>4</sub> [111]

Из литературных данных следует, что чаще всего в качестве легирующих добавок в LiMgPO<sub>4</sub> используют тербий и бор [2, 112, 119, 135-138]. По дозиметрическим характеристикам LiMgPO<sub>4</sub>:Tb, В сопоставим с серийно выпускаемым дозиметрическим материалом  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> . Кривая свечения ТСЛ для LiMgPO<sub>4</sub>:Tb,В представлена на рисунке 1.18 [2]. На кривой присутствует три заметных, хорошо разделенных пика ТСЛ. Сигнал, появляющийся при температуре около 230°C, достаточно стабилен и может быть назван «дозиметрическим пиком», если люминофор будет использоваться в качестве детектора ТСЛ. Кривая термолюминесценции была разложена на пять пиков. Различные кинетические параметры всех этих пиков перечислены в таблице 1.8 [2]. При этом спектральный состав ТСЛ и ОСЛ в LiMgPO<sub>4</sub>:Tb, В не рассматривался.

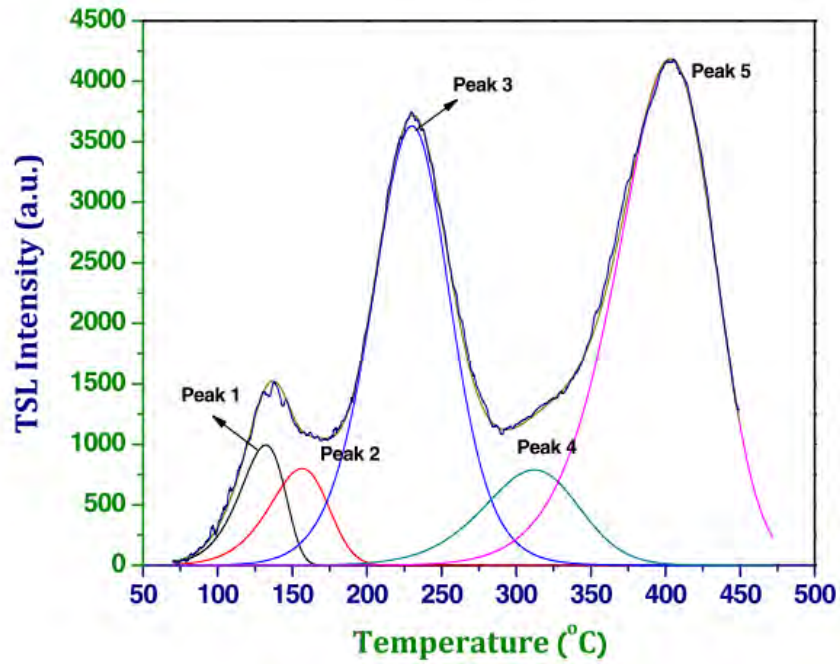


Рисунок 1.18 – Кривая ТСЛ  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$  после облучения  $\gamma$ -излучением тестовой дозой 1 Гр, вместе с результатом разложения [2]

Таблица 1.18 – Кинетические параметры пиков ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$  [2]

	Пик 1	Пик 2	Пик 3	Пик 4	Пик 5
$T_m$ (°C)	132	156.2	229.8	311.6	403.1
$b$	1.001	1.13	1.567	1.29	1.17
$E$ (эВ)	0.912	0.828	1.016	1.004	1.268
$s$ (с <sup>-1</sup> )	$1.82 \cdot 10^{10}$	$3.14 \cdot 10^{10}$	$4.71 \cdot 10^8$	$3.32 \cdot 10^6$	$7.95 \cdot 10^6$

Кривые ОСЛ для  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$  в сравнении с таковыми для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  (Landauer, Inc.), при стимуляции излучением с длиной волны 470 нм показаны на рисунке 1.19 [2]. Для измерения были использованы люминофоры одинаковой массы в виде порошка, которые сначала облучали бета-источником. ( $^{90}\text{Sr}\text{-}^{90}\text{Y}$  с мощностью дозы 1.22 Гр/мин) в течение 5 с. Чувствительность ОСЛ сравнивалась двумя разными методами. В первом методе сравнивали ОСЛ в течение первой секунды. Во втором методе использовалась общая площадь под кривой ОСЛ. В первом методе чувствительность ОСЛ люминофора  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb,B}$  оказалась примерно в 1.8 раза больше, чем у  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ , а во втором примерно в 1.3 раза больше, чем у  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ .

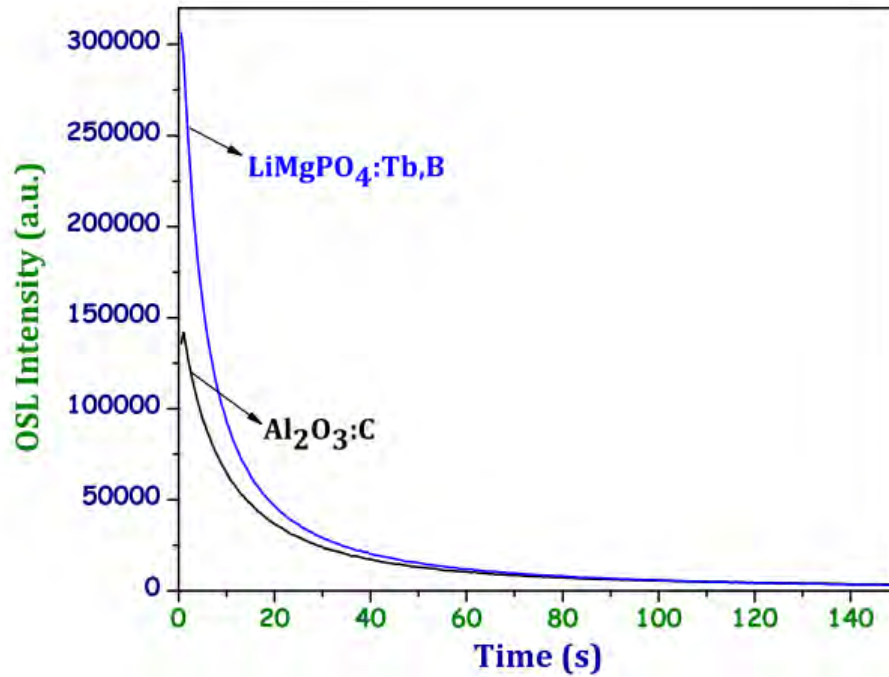


Рисунок 1.19 – Кривые ОСЛ для люминофоров  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb, B}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , стимулированных светом длиной волны 470 нм (тестовая доза 101 мГр) [2]

Для  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb, B}$  были определены другие параметры, такие как возможность повторного использования, фединг, минимальная обнаруживаемая доза. Авторами [2] показано, что  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb, B}$  можно повторно использовать в течение 50 циклов без каких-либо изменений. Потеря дозиметрического сигнала при хранении составляет около 16% в течение 4 дней, после чего интенсивность стабилизируется. Высокий фединг может быть вызван низкой температурой ТСЛ пиков в данном люминофоре. Изменение сигнала ОСЛ при хранении нежелательно для люминофора, если он будет использоваться для мониторинга персонала или любого другого дозиметрического применения, однако авторами [139] было показано, что предварительный нагрев до заданной температуры сразу после облучения, может значительно понизить фединг. Минимальная обнаруживаемая доза для  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb, B}$  составляет 20 мкГр.

Установлено, что при введении других допантов, таких как европий, самарий, гадолиний, диспрозий, а также комбинации РЗЭ [3-4, 121, 129, 140] наблюдается существенное увеличение дозиметрического сигнала по сравнению с недопированным литий-магниевым фосфатом.

## 1.8 Электронное строение LiMgPO<sub>4</sub> и схемы стимулированной люминесценции

Электронное строение литий-магниевого фосфата стала обсуждаться только в последнее время, и начало было положено в публикациях авторов данной работы [140]. Р. Modak и В. Modak [142] первопринципным методом исследовали влияние различных вакансионных дефектов на оптические свойства недопированного LiMgPO<sub>4</sub>. Рассмотрены все возможные нейтральные вакансии в LiMgPO<sub>4</sub>, такие как литиевые вакансии ( $V_{Li}^{\circ}$ ), магниевые вакансии ( $V_{Mg}^{\circ}$ ); вакансии фосфора ( $V_P^{\circ}$ ), и кислородные вакансии для трех неэквивалентных узлов решетки ( $V_{O1}$ ;  $V_{O2}$ ;  $V_{O3}$ ). Обсуждены нейтральные вакансии ( $V_{O1}^{\circ}$ ;  $V_{O2}^{\circ}$ ;  $V_{O3}^{\circ}$ ), положительно заряженные ( $V_{O1}^{+}$ ;  $V_{O2}^{+}$ ;  $V_{O3}^{+}$ ) и дважды ионизованные кислородные вакансии ( $V_{O1}^{2+}$ ;  $V_{O2}^{2+}$ ;  $V_{O3}^{2+}$ ), отрицательно заряженные литиевые вакансии ( $V_{Li}^{-}$ ) и вакансионные кластерные дефекты, содержащие как литиевые, так и кислородные вакансии ( $V_{Li}^{\circ} + V_{O}^{\circ}$ ), ( $2V_{Li}^{\circ} + V_{O}^{\circ}$ ), и магниевые и кислородные вакансии ( $V_{Mg}^{\circ} + V_{O}^{\circ}$ ). На основе расчётов методом функционала электронной плотности авторы сделали вывод, что формирование вакансий кислорода и лития требуют меньшей энергии по сравнению с вакансиями магния и фосфора. Среди смешанных решеточных вакансий, самую низкую энергию образования имеют ( $2V_{Li}^{\circ} + V_{O}^{\circ}$ ). В расчётах была получены ширина запрещенной зоны 8.2 эВ.

На основе расчётных данных в [142] была предложена схема термолюминесценции для недопированного литий-магниевого фосфата (рисунок 1.20). Сделан вывод о том, что сигналы на спектрах ТСЛ обусловлены рекомбинацией стимулированных электронов на дефектах ( $V_{O2}^{+}$ ) и ( $V_{O2}^{2+}$ ), при этом ловушками при облучении являются ( $V_{O1}^{2+}$ ), ( $V_{O3}^{2+}$ ) для электронов и ( $V_{Li}^{\circ}$ ), ( $V_{O1}^{\circ}$ ), ( $V_{O2}^{\circ}$ ), ( $V_{O3}^{\circ}$ ), ( $V_{Mg}^{\circ}$ ) для дырок.

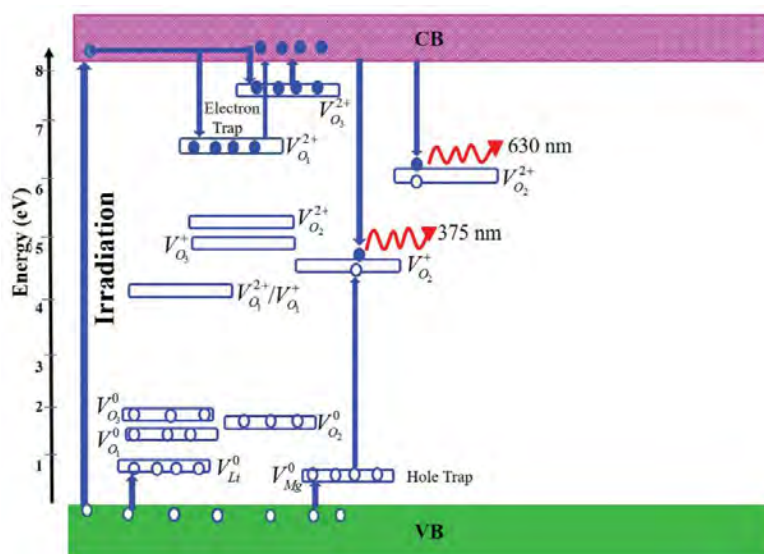


Рисунок 1.20 – Возможный механизм ТСЛ в LiMgPO<sub>4</sub> [142]



Имеется несколько работ, в которых обсуждаются влияние допантов на механизм стимулированной люминесценции литий-магниевого фосфата. Авторы [128] обнаружили существование характерных наборов линий в спектрах ТСЛ  $\text{LiMgPO}_4$ , допированного ионами тербия и тулия. Однако эффект от одновременного присутствия нескольких допантов не всегда является аддитивным. Так в  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tm},\text{Tb},\text{V}$  обнаружено, что в спектрах термолюминесценции отсутствуют линии, связанные с ионом  $\text{Tb}^{3+}$ , а есть только, характерные для иона  $\text{Tm}^{3+}$ . Для объяснения наблюдаемого эффекта авторами была предложена схема, построенная на основе модели Доренбоса [143], рисунок 1.21 [129]. Синяя и красная кривые обозначают основные состояния 4f для  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{2+}$  соответственно. Кривые дополнены диаграммами возбужденных состояний 4f электронов для  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ .

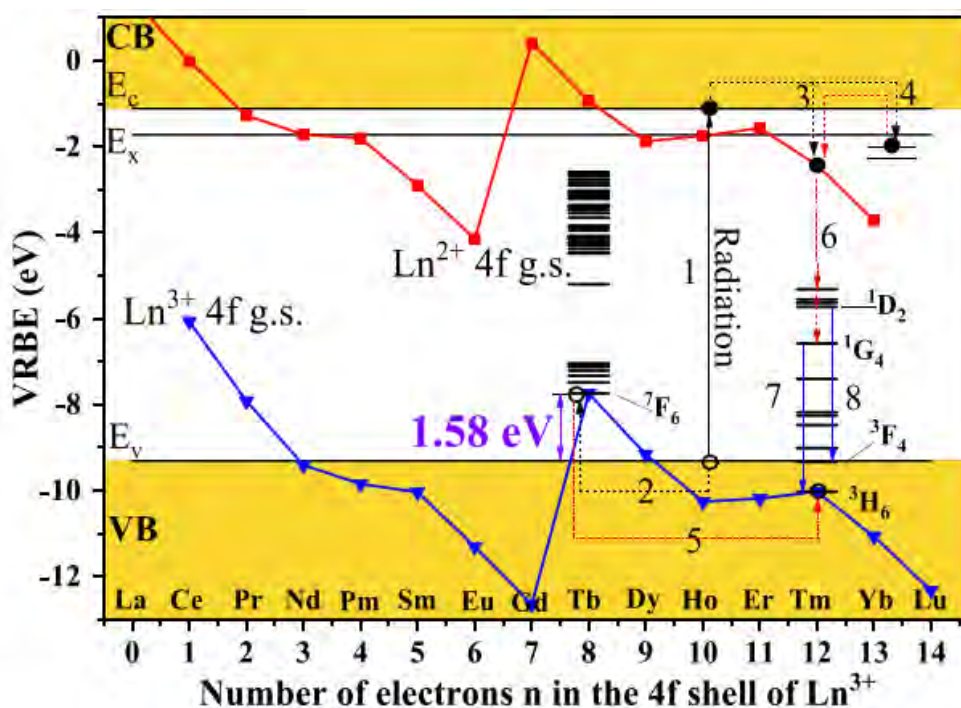


Рисунок 1.21 – Энергетическая схема для  $\text{LiMgPO}_4$  с расположением основных состояний 4f для  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{2+}$ , «CB» и «VB» обозначают зону проводимости и валентную зону соответственно [129]

Процесс термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tm}, \text{Tb}$  авторами [129] описывается следующим образом. После облучения  $\beta$ -излучением электроны перебрасываются в зону проводимости, в то время как в валентной зоне остаются дырки (стрелка 1). Основное состояние  ${}^7\text{F}_6$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  действуют как устойчивая дырочная ловушка и, следовательно, может формировать связанные состояния « $\text{Tb}^{3+}$  + дырка» (аналог  $\text{Tb}^{4+}$ ) (стрелка 2). С другой стороны, свободные электроны могут быть захвачены ионом  $\text{Tm}^{3+}$ , находящемся в основном состоянии с образованием пары « $\text{Tm}^{3+}$  + электрон» ( $\text{Tm}^{2+}$ ) (стрелка 3). Кроме того, носители могут быть захвачены дефектами

матрицы  $\text{LiMgPO}_4$  (стрелка 4). При термической стимуляции захваченные дырки освобождаются и мигрируют через валентную зону в основное состояние  $4f$  иона  $\text{Tm}^{3+}$  ( $^3\text{H}_6$ ) (стрелка 5), в то время как электроны, высвобожденные из основного состояния  $\text{Tm}^{2+}$ , попадают на возбужденный уровень состояния  $4f$   $\text{Tm}^{3+}$  (стрелка 6). Окончательно, дырки и электроны рекомбинируют на ионе  $\text{Tm}^{3+}$  (стрелки 7 и 8), поэтому в спектрах ТСЛ наблюдается только типичный эмиссионный набор  $\text{Tm}^{3+}$ .

Подводя итог, можно сказать, что работы, рассматривающие электронную структуру, дефектную структуру, позиции, занимаемые допантами в  $\text{LiMgPO}_4$ , механизм их воздействия на оптические и дозиметрические свойства, являются редкими исключениями [128, 142]. Основные работы по чистому и допированному литий-магниевому фосфату носят в основном описательный характер и имеют чаще всего технологическую направленность. Дополнительные экспериментальные и теоретические исследования чистых и допированных фосфатов  $\text{LiMgPO}_4$  позволят расширить фундаментальные представления о механизмах стимулированной люминесценции в этих объектах и будут способствовать получению материалов с улучшенными функциональными свойствами.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенный анализ литературы показал, что, хотя исследование  $\text{LiMgPO}_4$  в качестве материала для люминесцентной дозиметрии началось относительно недавно, за это время был накоплен большой объем экспериментальных данных. Показано, что литий-магниевый фосфат является одной из наиболее перспективных матриц для люминесцентной дозиметрии, и при допировании редкоземельными элементами его функциональные характеристики сопоставимы с характеристиками серийно выпускаемых дозиметрических материалов. Однако большинство работ, посвященных  $\text{LiMgPO}_4$ , носит технологический характер, и многие особенности физико-химических, оптических свойств и электронной структуры практически не изучены. Так, в литературных данных недостаточное внимание уделяется исследованию механизмов формирования оптических и дозиметрических свойств чистого литий-магниевого фосфата, отсутствуют экспериментальные данные о фотолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$ , ширина запрещенной зоны в фосфате определена только косвенными методами. Кроме того, набор используемых допантов сильно ограничен и представлен в большинстве случаев тербием и тербием в комбинации с бором, отсутствуют экспериментальные данные о положении допантов в структуре литий-магниевого фосфата. Не проводились исследования дефектности, ее связи с условиями синтеза, нет данных о влиянии структурных и поверхностных дефектов на дозиметрические характеристики литий-магниевого фосфата.

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:

- Изучение электронной структуры  $\text{LiMgPO}_4$  экспериментальными и теоретическими методами. Измерение оптических и дозиметрических характеристик  $\text{LiMgPO}_4$ . Разработка оптимального метода синтеза  $\text{LiMgPO}_4$ , позволяющего улучшить его дозиметрические характеристики.
- Синтез  $\text{LiMgPO}_4$ , 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.
- Синтез и всестороннее исследование литий-магниевого фосфата, допированного индием и скандием. Определение роли трехвалентных оптически неактивных ионов в формировании структуры и дозиметрических свойств  $\text{LiMgPO}_4$ .

- 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.
- Синтез и всестороннее исследование твердых растворов  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$ . Исследование возможности использования двойного допирования для улучшения дозиметрических характеристик литий-магниевого фосфата.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Классический твердофазный метод синтеза

Одним из методов синтеза чистого и допированных литий-магниевых фосфатов, который применялся<sup>1</sup> в данной работе, является классический твердофазный метод. В качестве исходных реагентов были использованы: карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), карбонат магния основной водный ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), дигидроортофосфат аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ). Для допирования исходной матрицы  $\text{LiMgPO}_4$  применялись: оксиды редкоземельных элементов ( $\text{RE}_2\text{O}_3 = \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3$ ), хлорид тербия ( $\text{TbCl}_3$ ), карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), оксид индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Все использованные реактивы имеют квалификацию осч.

Перед началом синтеза все реагенты прокаливались в печи при температуре  $150^\circ\text{C}$  для удаления адсорбированной влаги, после чего в агатовой ступке все реагенты перетирались в течение 20 минут и подвергались термообработке при  $300^\circ\text{C}$ . Аналогично происходило второе перетирание, но температура отжига составляла  $600^\circ\text{C}$ . Конечная температура синтеза для чистых и допированных тербием образцов составила  $900^\circ\text{C}$ , для составов, допированных натрием и индием,  $950^\circ\text{C}$ , а для  $\text{LiMgPO}_4$ , допированного другими редкоземельными элементами,  $1000^\circ\text{C}$ . Для чистого литий-магниевого фосфата были использованы различные газовые среды финального отжига: воздух, кислород ( $\text{O}_2$ ) и аргон ( $\text{Ar}$ ).

---

<sup>1</sup> Синтез проведен лично автором совместно с инженером Д.А. Акуловым (ИХТТ УрО РАН)

## 2.2 Синтез методом кристаллизации из расплава

Для получения компактированного литий-магниевого фосфата в виде полупрозрачной и прозрачной керамики был использован метод кристаллизации из расплава. В качестве исходного реактива использовали свежеприготовленный классическим твердофазным методом  $\text{LiMgPO}_4$ , который был нагрет выше температуры плавления до  $1250^\circ\text{C}$  в алундовом тигле. Конечной стадией синтеза является закалка расплава между двумя массивными медными пластинами, предварительно подогретыми до  $100^\circ\text{C}$  для минимизации растрескивания получившихся прозрачных и полупрозрачных пластин литий-магниевого фосфата. Схема синтеза чистого  $\text{LiMgPO}_4$  методом кристаллизации из расплава представлена рисунке 2.1.

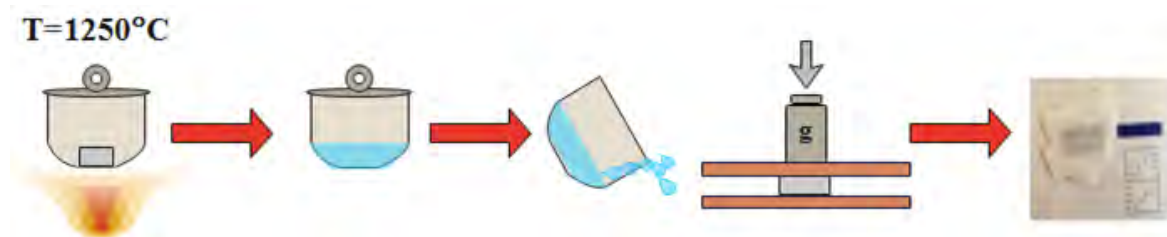


Рисунок 2.1 – Схема процесса получения  $\text{LiMgPO}_4$  методом кристаллизации из расплава

### 2.3 Метод спрей-пиролиза

Для получения наноразмерного  $\text{LiMgPO}_4$  был использован<sup>1</sup> метод спрей-пиролиза. Для приготовления исходного раствора все реагенты (карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), карбонат магния основной водный ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), дигидроортофосфат аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )) растворялись в стехиометрическом количестве азотной кислоты. Далее полученный раствор помещался в установку для спрей-пиролиза, рисунок 2.2.

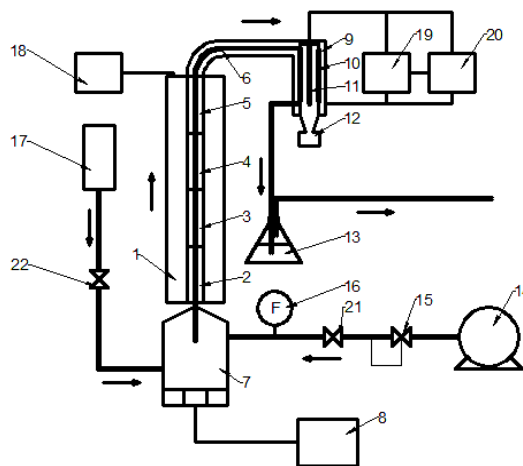


Рисунок 2.2 – Установка для спрей-пиролиза

где: 1 – термохимический реактор; 2–6 – нагреватели; 7 – ёмкость ультразвукового распылителя; 8 – высокочастотный генератор; 9 – электрофильтр; 10 – осадительный электрод; 11 – коронирующий электрод; 12 – бункер для сбора порошка; 13 – гидродозатор; 14 – компрессор; 15 – регулятор давления; 16 – расходомер; 17 – емкость с прекурсором; 18 – источник питания нагревателей; 19 – управляемый источник ВН; 20 – система поддержания напряжения; 21 – игольчатый вентиль; 22 – дозирующий клапан.

После ультразвукового распыления капли раствора, проходят через нагретую трубчатую печь, в результате чего растворитель испаряется и появляется твердая фаза растворенного вещества, которая затем высушивается. Дальнейшая термообработка приводит к образованию пористых частиц, которые в ходе спекания уплотняются.

<sup>1</sup> Синтез проведен совместно с к.ф.-м.н А.В. Дмитриевым (ИХТТ УрО РАН)

## 2.4 Методы структурного анализа

Для аттестации фазового состава чистого и допированных литий-магниевых фосфатов и расчета параметров их кристаллической решетки использовался рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.

Фазовый состав порошковых образцов контролировался методом рентгеновской порошковой дифракции с помощью аппарата Shimadzu XRD-7000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) в интервале брегговских углов  $(2\theta) = 5 - 70^\circ$  с шагом сканирования  $0.03^\circ$ , с экспозицией 3 секунды на точку при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Для определения фазового состава полученных образцов использовали программный пакет WinXPOW. Рентгенограммы сравнивались с моделями из базы данных PDF2 (ICDD, USA, выпуск 2016). Структурный анализ спектров рентгеновской дифракции полученных с помощью диффрактометра STOE STADI-P проводился<sup>1</sup> с использованием пакетов программ PCW и GSAS методом Ритвельда [144].

Нейтроннографические данные времяпролетным методом с высоким разрешением были получены<sup>2</sup> на диффрактометре HRPD с источника нейтронов ISIS (лаборатория Резерфорда, Англия).

---

<sup>1</sup> Исследования проведены совместно с к.х.н А.П. Тютюнником

<sup>2</sup> Съёмка нейтроннограмм проведены PHD A.D. Fortes и PHD A.S. Gibbs



## 2.5 Методика измерения ТСЛ и ОСЛ

Для регистрации и исследования стимулированной люминесценции (ТСЛ и ОСЛ) был использован<sup>1</sup> исследовательский комплекс, разработанный на кафедре экспериментальной физики УрФУ (рисунок 2.3). Он состоит из двух функциональных блоков, предназначенных для отдельного измерения термически- и оптически стимулированной люминесценции исследуемых объектов.

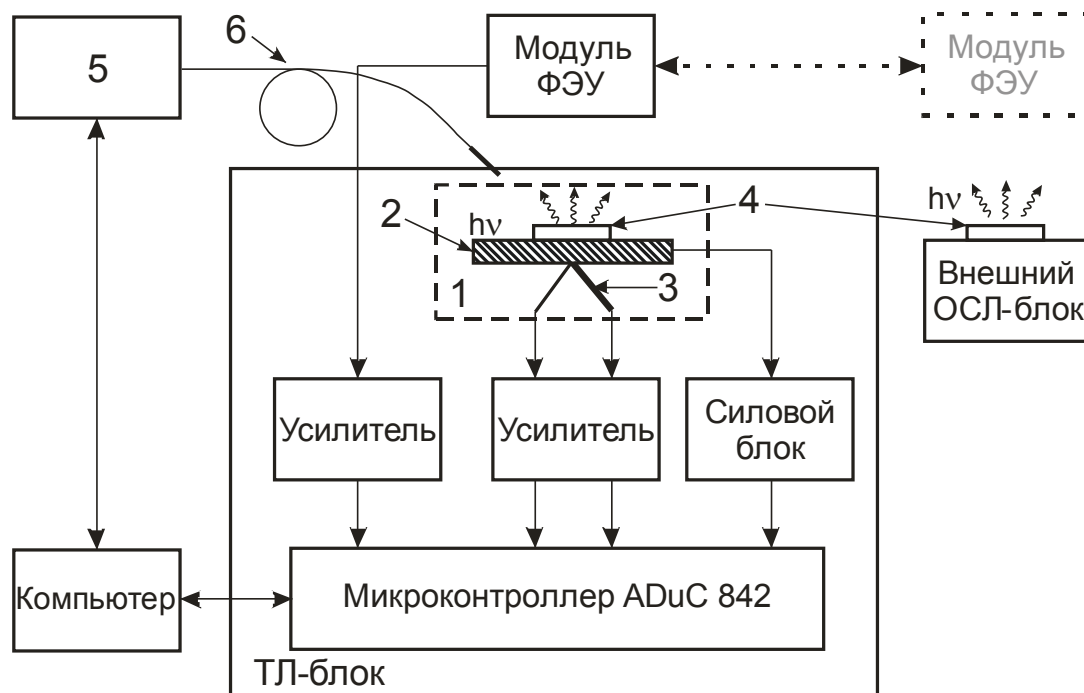


Рисунок 2.3 Блок-схема исследовательского комплекса

где 1 – нагревательное отделение; 2 – нагревательный элемент; 3 – термопара; 4 – образец, 5 – спектрофлуориметр Cary Eclipse, 6 – оптоволоконный зонд.

Исследовательский комплекс обеспечивает: линейный нагрев и изотермическую выдержку образцов в диапазоне температур  $T=30-900\text{ }^{\circ}\text{C}.$ ; изменение скорости линейного нагрева образцов  $\beta$  от 0.3 до 16 K/c; регистрацию сигнала ОСЛ с возможностью изменения интенсивности и спектрального состава стимулирующего излучения. Для решения части поставленных задач вместо модуля ФЭУ в исследовательском комплексе размещался волоконно-оптический зонд, присоединенный к спектрофлуориметру Cary Eclipse, который позволял с рекордно высокой скоростью снимать спектры ТСЛ непосредственно в ходе нагрева образца. Методика съемки спектров ТСЛ описана в следующем разделе.

<sup>1</sup> Измерения ТСЛ ОСЛ проведены к.ф.-м.н Р.М. Абашевым (ИФМ УрО РАН)

Для облучения образцов чистого и допированных литий-магниевого фосфатов непрерывным рентгеновским излучением была использована рентгеновская трубка Eclipse IV Lab Rh X-ray tube (Oxford Instruments, Rh-анод,  $U=30$  кВ,  $I=1-40$  мА). Значения поглощенной дозы  $D$  при непрерывном и импульсном рентгеновском облучении определялись по показаниям калиброванных на водяном фантоме детекторов TLD -100 на основе LiF:Mg, Ti [69, 145-146].

Кривые ТСЛ регистрировались на экспериментальной установке (рисунок 2.5.1) при скорости нагрева  $\beta=4$  К/с в диапазоне  $T=30-350$  °С. Для измерения образец массой 10 мг помещался в серебряный тигель. Сигнал ТСЛ регистрировался фотоумножителем ФЭУ-130.

Кривые затухания ОСЛ при непрерывной оптической стимуляции были исследованы при помощи экспериментальной установки (рисунок 2.5.1). Исследуемые образцы помещались на специальную площадку между источником стимулирующего излучения и фотодетекторным модулем с ФЭУ-142 и встроенным в него оптическим фильтром УФС-2. В качестве источника излучения при возбуждении ОСЛ использовался светодиод FYLP-1W-UBB с  $\lambda_{\max}=520$  нм и плотностью мощности излучения  $P=13.3$  мВт/см<sup>2</sup> и светодиод FYLP-1W-PGB с синим свечением ( $\lambda_{\max}=470$  нм) и плотностью мощности излучения  $P=10$  мВт/см<sup>2</sup>. Полосовой фильтр УФС-2, пропускающий в диапазоне 260-400 нм с максимумом пропускания вблизи 330 нм, применялся для более качественного отделения полезного ОСЛ-сигнала от стимулирующего излучения.

## 2.6 Методики измерения спектров фото-, термо- и рентгенолюминесценции

Спектры фото-, рентгено- и термоллюминесценции (ФЛ, РЛ и ТСЛ) чистого и допированных литий-магниевых фосфатов измерялись на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent Technologies). Он позволяет измерять спектры излучения и возбуждения центров люминесценции с микросекундным временным разрешением. Источником излучения в Cary Eclipse является импульсная ксеноновая лампа (длительность импульса  $\tau = 2$  мкс, частота импульсов  $\nu = 80$  Гц). Для решения поставленных задач в спектрофлуориметре нами использовались следующие режимы измерения: фосфоресценция, хеми- и биоллюминесценция. Для регистрации собственной и вызванной допантами фотолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$  использован<sup>1</sup> режим импульсного возбуждения с задержкой 100 мс. Кинетика распада возбужденных состояний в  $\text{LiMgPO}_4$  регистрировались с помощью наносекундного оптического генератора импульсов NLS-UV-40 (InTech, Россия) с длиной импульса  $\tau = 1,2$  нс и счетчика импульсов ТСС2 (Edinburgh Instruments Ltd) с охлаждаемым детектором H10720-01 (Hamamatsu). С использованием спектрофлуориметра Cary Eclipse и присоединенного к нему специализированного волоконно-оптического зонда получали<sup>2</sup> также спектры ТСЛ в диапазоне температур 300 – 600 К. Входное окно зонда располагалось на расстоянии 1 см от образца. Для защиты зонда от излучения нагревателя и максимального светосбора информационного ТСЛ-сигнала использовался специальный переходник с кварцевой линзой. Спектры ТСЛ регистрировались в режиме линейного нагрева образцов ( $\beta = 4$  К/с). Они измерялись в непрерывно-периодическом режиме в диапазоне 220-750 нм (5.5 – 1.6 эВ) со скоростью 90 нм/с и со спектральной шириной входной и выходной щелей монохроматора 10 нм. При указанных режимах нагрева и скорости сканирования в области основного дозиметрического пика регистрировалось ~14 спектров.

При регистрации спектров рентгенолюминесценции (РЛ) был использован режим хемиллюминесценции на Cary Eclipse. Возбуждающее рентгеновское излучение генерировалось рентгеновской трубкой Eclipse IV Lab Rh X-ray tube (Oxford Instruments, Rh-анод,  $U=30$  кВ,  $I=1-40$  мА) мощность дозы которой составляла ~0.07 Гр/с. Спектры РЛ измерялись в диапазоне 200-800 нм (6.20 – 1.55 эВ).

---

<sup>1</sup> Фотолюминесцентные измерения проведены д.ф.-м.н. В.Г. Зубковым (ИХТТ УрО РАН)

<sup>2</sup> Измерения спектров ТСЛ и РЛ проведены к.ф.-м.н Р.М. Абашевым (ИФМ УрО РАН)

## 2.7 Спектрофотометрия

Регистрация спектров диффузного отражения для чистого и допированных литий-магниевых фосфатов проводилась на спектрофотометре UV-3600 фирмы Shimadzu (Япония), оснащённом приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Прибор обладает двулучевой оптической схемой, оснащён галогеновым (видимая и ближняя ИК-области) и дейтериевым (ультрафиолетовая область) источниками света. Для регистрации применяются два вида детекторов: для измерений в УФ и видимой области используется высокочувствительный фотоэлектронный умножитель ФЭУ типа R928, для измерений в ближней ИК области – охлаждаемое PbS фотосопротивление. Съёмку проводили стандартным методом, в качестве эталона использовали сульфат бария (99.8 %).

Спектры пропускания для недопированного литий-магниевого фосфата получены<sup>1</sup> при помощи спектроскопического комплекса McPherson VuVAS 1000PL. Система оснащена турбомолекулярными насосами, обеспечивающими вакуум  $\sim 10^{-4}$  Па. Измерения проводились в спектральном диапазоне от 120 до 500 нм с шагом 1 нм.

---

<sup>1</sup> Измерения выполнены в физико-технологическом институте УрФУ

## 2.8 Спектроскопические методы

Для изучения дефектной структуры, свободных радикалов, парамагнитных ионов, радиационных дефектов и других парамагнитных частиц в чистом и допированных литий-магниевых фосфатах получены<sup>1</sup> спектры электронного парамагнитного резонанса на приборе CMS–8400. Данный прибор оснащен системой термостатирования, которая работает на жидком азоте и обеспечивает интервал температур от 90 до 473 °С. Съемку 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 LiMgPO<sub>4</sub> нами<sup>2</sup> применялся КР спектрометр Renishaw–1000 (HeNe – лазер,  $\lambda=633\text{нм}$ , P=5мВт). При изучении образцов время накопления сигнала составляло 600 с, спектральное разрешение – 1 см<sup>-1</sup>. В качестве внешнего стандарта использовали оксид иттрия.

Измерения фотоэлектронных спектров чистого LiMgPO<sub>4</sub> проводились<sup>3</sup> на спектрометре VG ESCALAB МК II с немонохроматическим Mg K $\alpha$  источником. Во время измерений, вакуум в камере анализатора спектрометра поддерживался на уровне 10<sup>-8</sup> Па. Сканирование проводилось в диапазоне энергий связи 0–1000 эВ с шагом 0.5 эВ. Для получения спектров основных уровней Li 1s, Mg 2p, P 2p, O 1s и C 1s использовали шаг 0.1 эВ, а спектров валентной зоны был использован шаг 0.2 эВ. Коррекция заряда производилась с помощью пика C 1s при 284.5 эВ.

Спектры ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>31</sup>P, <sup>45</sup>Sc регистрировали<sup>4</sup> в режиме вращения под магическим углом (MAS) на импульсном спектрометре Agilent 400WB во внешнем магнитном поле 9.4 Тл с использованием ротора диаметром 4 мм при частоте вращения 10 кГц. Химические сдвиги определяли относительно тетраметилсилана (ТМС). Форму спектральных линий ЯМР рассчитывали в программном пакете DMFIT.

---

<sup>1</sup> Исследования проведены лично автором совместно с инженером Е.В. Заболоцкой и к.х.н. М.А. Мелкозеровой (ИХТТ УрО РАН)

<sup>2</sup> Измерения проведены к.х.н И.В. Баклановой (ИХТТ УрО РАН)

<sup>3</sup> Измерения проведены д.х.н. М.В. Кузнецовым (ИХТТ УрО РАН)

<sup>4</sup> Исследования проведены к.ф.-м.н Н.А. Журавлевым

## 2.9 Методы изучения морфологии образцов и определения площади удельной поверхности

Поверхность образцов чистого и допированных литий-магниевых фосфатов исследована<sup>1</sup> на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6390 LA. На данном микроскопе существует возможность съёмки во вторичных (обзор поверхности образца) и в отраженных электронах (изучение химического состава образца). Контроль работы микроскопа, а также изменение рабочих параметров осуществляется с использованием программного пакета SEM control program, Version 8.29 [147]. Для микроскопических исследований были использованы порошкообразные образцы, которые наносились на специальный углеродистый скотч. Напряжение на катоде составляло от 10 до 20 кВ. Энергодисперсионный микроанализ, в основе которого лежит анализ характеристического рентгеновского излучения, проводился с помощью энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Контроль работы энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300, изменение рабочих параметров и анализ полученных данных осуществлялся с использованием программного пакета Analysis Station, JED series, Version 3.7 [147].

Измерение площади удельной поверхности методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Тейлора) для чистого и допированных литий-магниевых фосфатов проводилось<sup>2</sup> на приборе Gemini VII 2390. Общий принцип измерения состоит в том, что прибор шаг за шагом повышает давление над предварительно дегазированным образцом от нулевого до давления насыщенного пара. В таком эксперименте измеряются два параметра – равновесное давление и соответствующий объем адсорбированного газа.

---

<sup>1</sup> Микроскопические исследования проведены лично автором

<sup>2</sup> Исследование выполнено лично автором

## 2.10 Квантовохимические расчёты

Для определения электронной структуры чистого и допированного литий-магниевых фосфатов проведены<sup>1</sup> первопринципные расчеты с использованием программного пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [148-149] и обобщенного градиентного приближения GGA (Generalized Gradient Approximation) в представлении PBE (Perdew-Burke-Ernxerhof) [150] для обменно-корреляционного функционала. Для LiMgPO<sub>4</sub> расчеты проведены для элементарной ячейки, содержащей 28 атомов, а для дефектного LiMgPO<sub>4</sub> использовалась 112-атомная суперячейка (1x2x2). Для всех исследуемых структур проведена оптимизация геометрии с варьированием атомных координат с критерием сходимости по энергии  $10^{-5}$  eV и с максимальным значением атомных сил 0.02 eV/Å при фиксированных параметрах решетки.

---

<sup>1</sup> Теоретические расчёты выполнены д.ф.-м.н. Н.И. Медведевой (ИХТТ УрО РАН)

## ГЛАВА 3. ЛИТИЙ–МАГНИЕВЫЙ ФОСФАТ. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ДЕФЕКТНОСТЬ

### 3.1 Электронное строение $\text{LiMgPO}_4$

Литий-магниевый фосфат – широкозонный полупроводник, важной характеристикой которого является ширина запрещенной зоны. Ее значение в данной работе впервые оценено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рисунок 3.1). Измерения проведены на образце, полученном классическим твердофазным методом. На рисунке 3.2 представлена рентгенограмма поликристаллического  $\text{LiMgPO}_4$ , которая хорошо согласуется со стандартными данными ICDD (0-084-0342). Примесей обнаружено не было, и все рефлексы хорошо индицируются в орторомбической структуре типа оливина с пространственной группой  $R\bar{3}m$  и параметрами решетки  $a = 10.125(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.897(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.682(2) \text{ \AA}$ ,  $V=279.6(1) \text{ \AA}^3$ . Порошок состоит из частиц неправильной формы с широким распределением по размерам (рисунок 3.3).

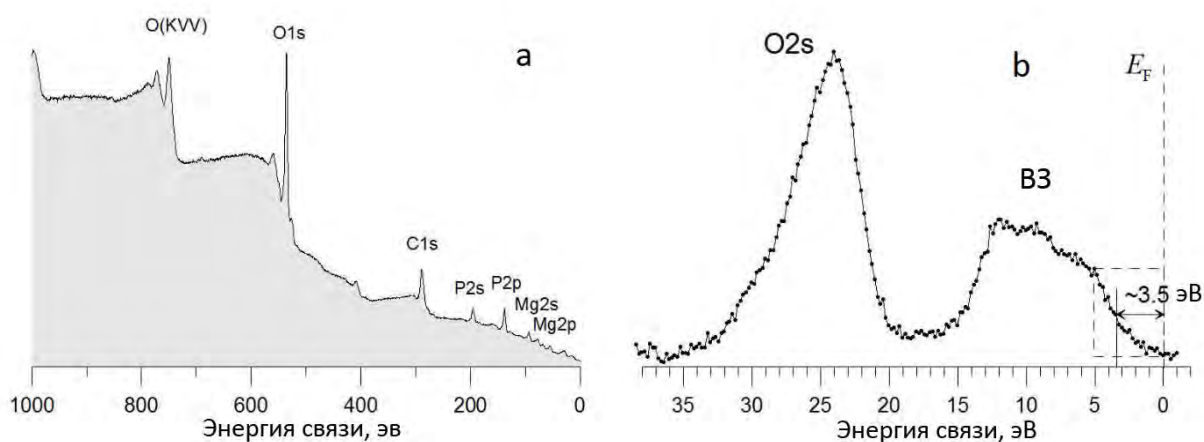


Рисунок 3.1 – Обзорный спектр РФЭС  $\text{LiMgPO}_4$  (a); РФЭС - спектр валентной полосы  $\text{LiMgPO}_4$  (b)



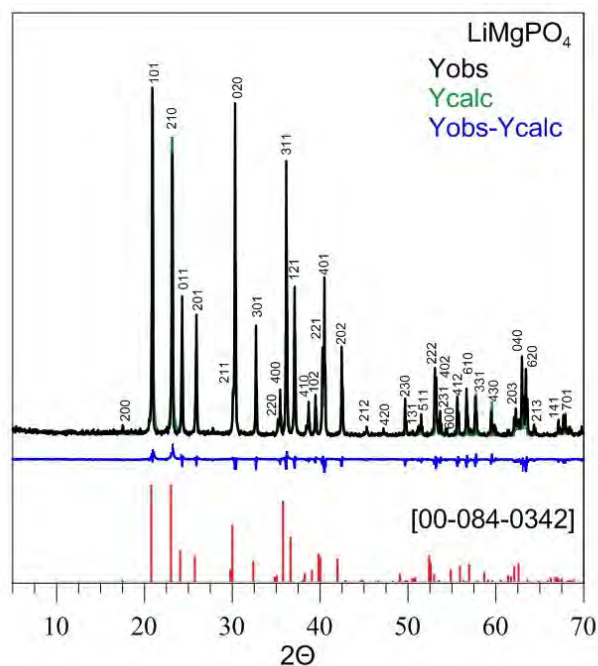


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного твердофазным методом

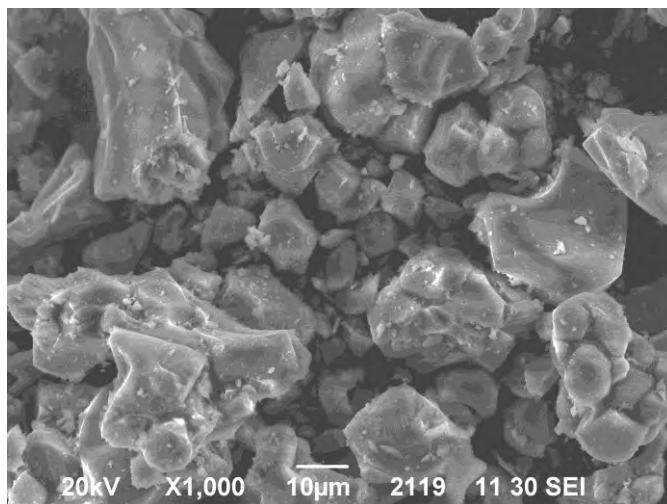


Рисунок 3.3 – СЭМ изображение  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного твердофазным методом

На рисунке 3.1 (а) показан обзорный спектр РФЭС для  $\text{LiMgPO}_4$ . Спектр содержит фотоэлектронные линии всех элементов, входящих в состав образца, а также линии углерода от поверхностных загрязнений. Часть спектра РФЭС от 0 до 37 эВ ниже уровня Ферми, содержащая как локализованные остовные электронные состояния  $\text{O}2s$ , так и полосу гибридных валентных состояний, представлена на рисунке 3.1 (б). Край валентной зоны лежит на  $\approx 3,5$  эВ ниже уровня Ферми. Это значение определяется как точка перегиба на половине высоты первого максимума [151]. Удвоенное расстояние от этой точки до уровня Ферми дает значение ширины запрещенной зоны при комнатной температуре  $\approx 7$  эВ.

Кроме того, для определения величины щели нами использован метод просвечивающей спектрофотометрии. При построении спектра пропускания для недопированного фосфата, приведенном на рисунке 3.4, использовано преобразование Таука (3.1).

$$[F(T)hv]^{1/n} = f(hv), \quad (3.1)$$

где,  $T$  – коэффициент пропускания,  $n=1/2, 3/2, 2$  и  $3$  для прямого разрешенного, прямого запрещенного, непрямого разрешенного и непрямого запрещенного перехода соответственно,  $hv$  – энергия фотона [152]. Для  $\text{LiMgPO}_4$  как было показано в работе [153],  $n=1/2$ . Для записи спектра пропускания нами была специально получена методом кристаллизации из расплава прозрачная пленка литий-магниевого фосфата, микрофотография которой показана на вставке рисунка 3.4. В спектре наблюдаются три четко различимые ступени. Первая ступень с энергией около 6.9 эВ определяется краем фундаментального поглощения и позволяет оценить ширину запрещенной зоны в  $\text{LiMgPO}_4$ . Мы полагаем, что две другие ступени с энергиями около 4.4 и 5.5 эВ соответствует поглощению, связанному с различными дефектами, в первую очередь кислородными вакансиями.

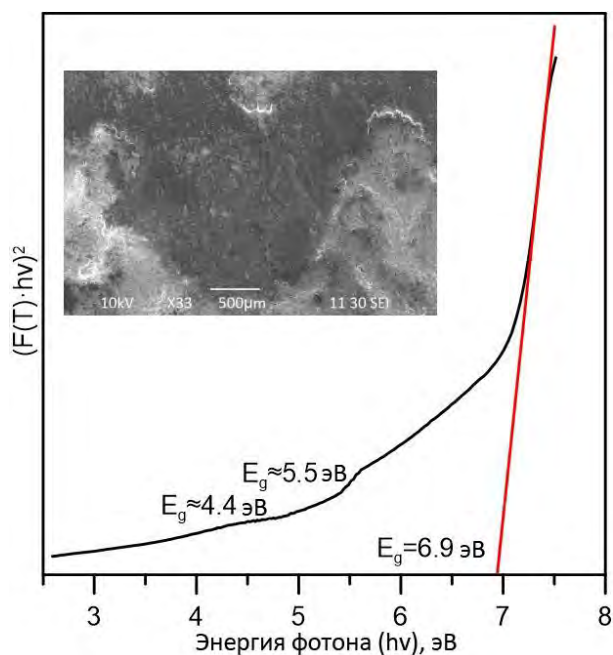


Рисунок 3.4 – Модифицированный спектр поглощения  $\text{LiMgPO}_4$ ; Вставка. СЭМ изображение пленки  $\text{LiMgPO}_4$

Значение ширины запрещенной зоны в  $\text{LiMgPO}_4$  равно 6.9 эВ, полученное методом спектрофотометрии в режиме пропускания, хорошо совпадает со значением определенным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (см. рисунок 3.1).

В данной работе были проведены первопринципные расчеты электронной структуры для идеального литий-магниевого фосфата и  $\text{LiMgPO}_4$ , содержащего заряженные и нейтральные вакансии. Полная и парциальные плотности состояний (TDOS и PDOS) для  $\text{LiMgPO}_4$  показаны

на рисунке 3.5. Низкоэнергетическая часть валентной зоны от  $-8$  эВ до  $-4$  эВ состоит в основном из состояний P  $3p$  и O  $2p$ , тогда как верхняя часть от  $-4$  эВ до  $0$  эВ обусловлена состояниями O  $2p$ . Состояния Li  $2s2p$  и Mg  $3s3p$  обеспечивают гораздо меньшие вклады в TDOS в пределах валентной зоны. Ширина запрещенной зоны ( $E_g = 5.53$  эВ) соответствует переходам между высшими занятыми O  $2p$ -состояниями и вакантными  $s$  и  $p$  состояниями Li, Mg и P, с примесью антисвязывающих состояний O  $2p$ , которые образуют дно зоны проводимости. Следует отметить, что наши расчеты LiMgPO<sub>4</sub> с поправкой на самовзаимодействие в рамках гибридного функционала HSE предсказывают  $E_g = 7.60$  эВ, что лучше согласуется с экспериментом. Моделирование дефектов в LiMgPO<sub>4</sub> проводилось в рамках локального функционала, поскольку использование гибридных функционалов слишком ресурсозатратно для многоатомных ячеек.

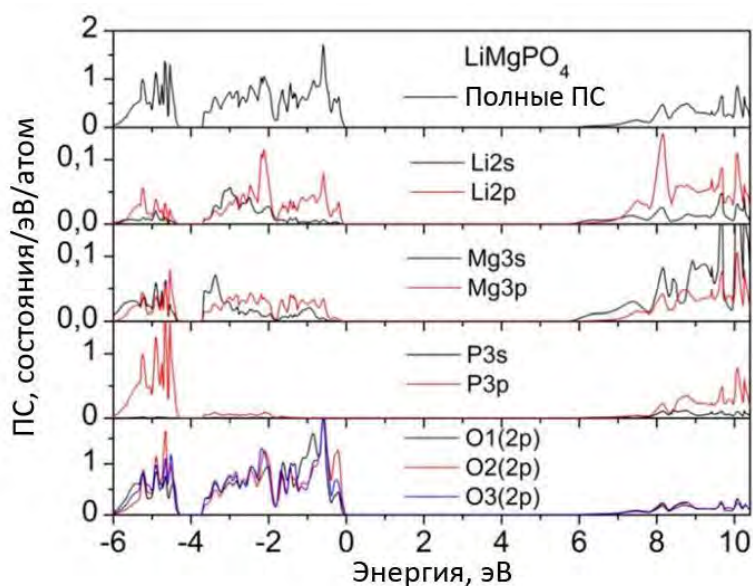


Рисунок 3.5 – Полная и парциальная плотности состояний (ПС) для LiMgPO<sub>4</sub>. Уровень Ферми соответствует нулю эВ

Нейтральные кислородные вакансии в LiMgPO<sub>4</sub> приводят к появлению локализованных уровней дефектов в запрещенной зоне, которые заняты двумя электронами (рисунок 3.6). Положения уровней дефектов относительно потолка валентной зоны практически равны для  $F^0(O1)$ ,  $F^0(O2)$  и  $F^0(O3)$  ( $\sim 1.3$  эВ). Однократно положительно заряженная вакансия  $F^+$  имеет дублетное основное состояние и один электрон на два спиновых канала (рисунок 3.7). В результате для кислородной вакансии с зарядом  $+1$  ( $F^+$ ) в запрещенной зоне появляются два состояния дефектов. Положение обоих дефектных уровней зависит от позиции вакансии. 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 (без релаксации появляется

только один пик) (рисунок 3.8). Для  $F^{2+}(O2)$  два пика 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  $LiMgPO_4$  представлена на рисунке 3.9.

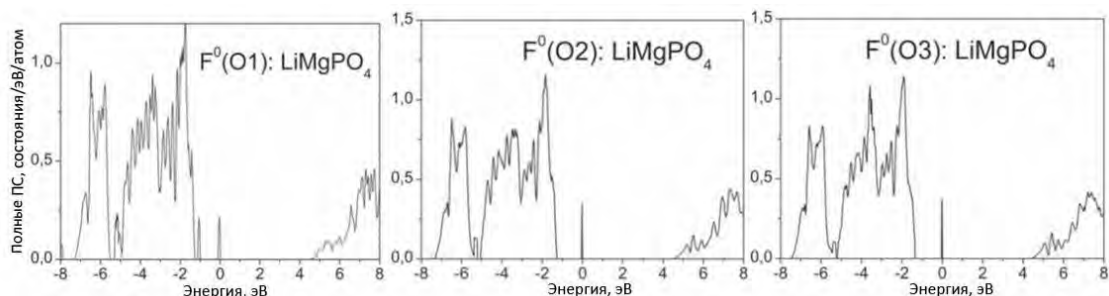


Рисунок 3.6 – Полная плотность состояний (ПС) для  $LiMgPO_4$  с нейтральными вакансиями на позициях O1, O2 и O3, которые обозначены как  $F^0(O1)$ ,  $F^0(O2)$  и  $F^0(O3)$ .

Уровень Ферми 0.0 эВ

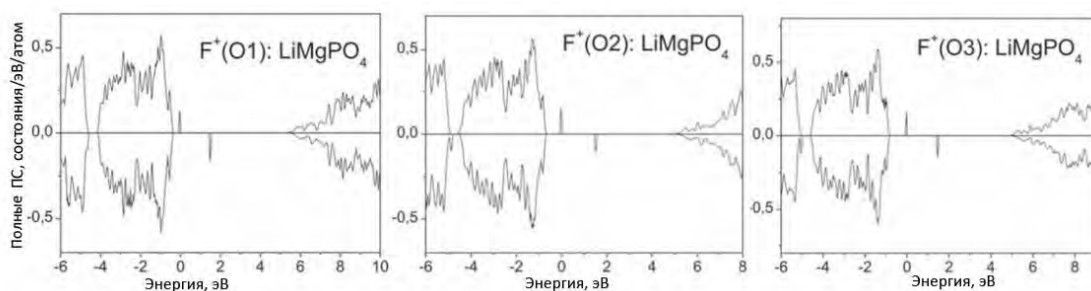


Рисунок 3.7 – Полная плотность состояний (ПС) для  $LiMgPO_4$  с однократно положительно заряженными вакансиями на позициях O1, O2 и O3, которые обозначены как  $F^+(O1)$ ,  $F^+(O2)$  и  $F^+(O3)$ . Уровень Ферми 0.0 эВ

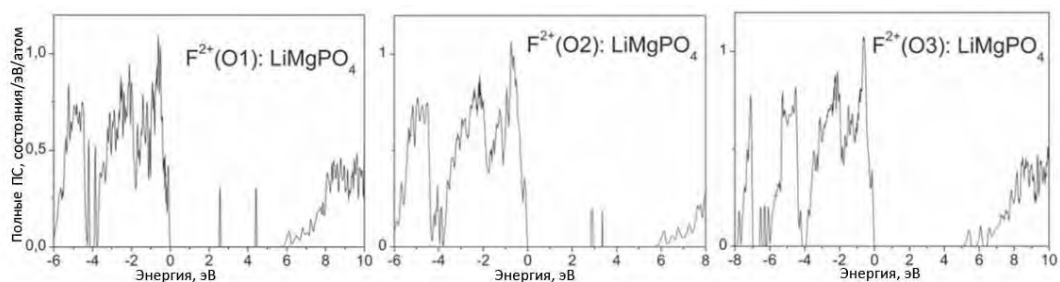


Рисунок 3.8 – Полная плотность состояний (ПС) для  $LiMgPO_4$  с двукратно положительно заряженными вакансиями на позициях O1, O2 и O3, которые обозначены как  $F^{2+}(O1)$ ,  $F^{2+}(O2)$  и  $F^{2+}(O3)$ . Уровень Ферми 0.0 эВ



Рисунок 3.9 – Схема энергетических уровней дефектов в запрещенной зоне  $\text{LiMgPO}_4$

Энергии образования вакансий в трех неэквивалентных кислородных позициях приведены в таблице 3.1. Энергии рассчитаны как для нейтральных, так и заряженных дефектов. Оба заряженных состояния вакансий более стабильны, чем нейтральные дефекты, а заряженная вакансия  $F^{2+}$  имеет наименьшую энергию образования среди всех неэквивалентных кислородных позиций. В отличие от нейтральных и +1 заряженных вакансий, где энергия образования совсем не зависит от места вакансии, энергия значительно меняется для двукратно заряженных вакансий. Результаты расчётов показывают, что дефект  $F^{2+}(\text{O3})$  является наиболее стабильным. Наименьшая энергия образования указывает на то, что концентрация этих дефектов наиболее высока в  $\text{LiMgPO}_4$ .

Таблица 3.1 – Энергии образования (эВ) кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях и позициях в  $\text{LiMgPO}_4$

Позиция	$F^0$	$F^+$	$F^{2+}$
<b>O1</b>	5.31	4.07	3.16
<b>O2</b>	5.44	3.99	2.61
<b>O3</b>	5.65	4.10	1.33

Таким образом, в структуре  $\text{LiMgPO}_4$  может содержаться большое количество дефектов и в первую очередь кислородных вакансий, энергетические уровни которых находятся внутри запрещенной зоны, ширина которой составляет  $\approx 7$  эВ. Это подтверждается экспериментальными данными и теоретическими расчётами. Дефекты являются непосредственным источником оптического сигнала в  $\text{LiMgPO}_4$ . Полученные результаты по данному разделу опубликованы в работах [152-154].

### 3.2. Люминесцентные свойства $\text{LiMgPO}_4$

Для изучения люминесцентных свойств литий-магниевого фосфата использован порошкообразный образец, полученный классическим твердофазным методом (рисунок 3.2). Спектры фотолюминесценции  $\text{LiMgPO}_4$  впервые получены в данной работе. Позднее они были использованы авторами [142] для построения схемы энергетических уровней дефектов в матрице  $\text{LiMgPO}_4$ . Мы обнаружили, что спектры фотолюминесценции (ФЛ) для  $\text{LiMgPO}_4$  имеют довольно сложную форму. Спектр ФЛ, зарегистрированный при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}}=210$  нм, показан на рисунке 3.10. В спектре различимы две группы сигналов. Первая группа, содержит не менее четырех хорошо разрешенных эмиссионных линий, расположенных в ультрафиолетовой области при 363, 378, 387 и 393 нм. Интенсивность эмиссионных линий зависит от длины волны возбуждения, хотя их положение остается неизменным.

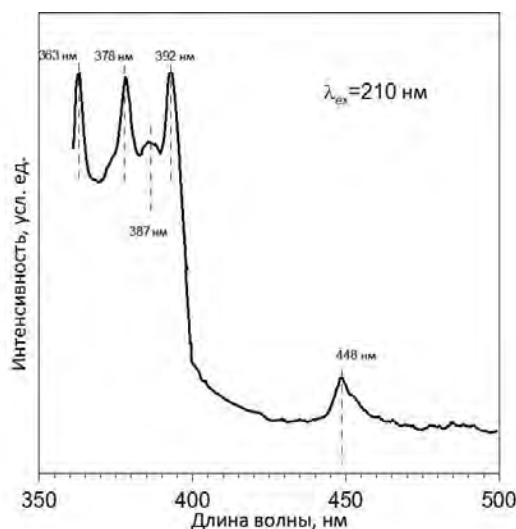


Рисунок 3.10 – Спектр фотолюминесценции  $\text{LiMgPO}_4$ , зарегистрированный при  $\lambda_{\text{ex}}=210$  нм

Помимо этих узких линий, в синей области спектра ФЛ  $\text{LiMgPO}_4$  имеется отдельная широкая линия с центром при 448 нм. Она имеет гораздо меньшую интенсивность по сравнению с сигналами, наблюдаемыми в УФ-диапазоне. Интересно, что в спектрах излучения многих фосфатов часто наблюдается очень близкая линия. Так, в  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  [157] имеется единственная полоса излучения при  $\sim 460$  нм. Авторы данной работы предположили, что люминесценция связана с переносом заряда от центрального иона циркония к кислородному лиганду, тогда как в  $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$  в спектре излучения наблюдается ярко-синяя люминесценция при 435 нм. В последнем случае люминесценция возникает из-за октаэдрических группировок  $\text{GaO}$  [158]. На рисунке 3.11 видно, что люминесцентный сигнал в  $\text{LiMgPO}_4$  с центром при 448 нм состоит из нескольких линий. Кроме того, мы обнаружили широкую полосу излучения, состоящую из

перекрывающихся пиков в ближней инфракрасной области (рисунок 3.11) с центром около 730 нм. Такие многокомпонентные эмиссионные полосы могут свидетельствовать о наличии дефектных состояний в пределах запрещенной зоны, в первую очередь кислородных вакансий. Каждый компонент обусловлен определенным электронным переходом. Аналогичный спектр излучения (УФ-видимый-ИК) был описан для коллоидных нанокристаллов ZnS в работе [159].

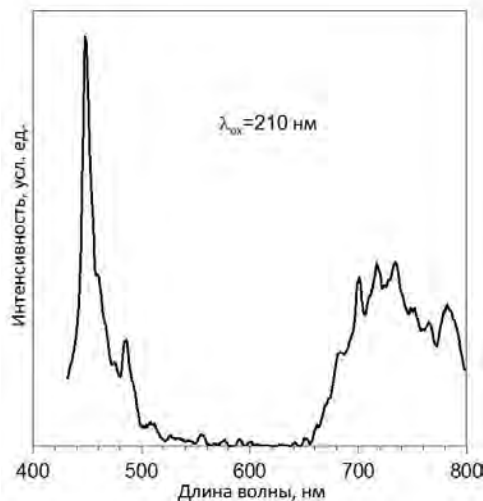


Рисунок 3.11 – Спектр фотолюминесценции  $\text{LiMgPO}_4$ , включая ИК-часть, снятый при  $\lambda_{\text{ex}}=210$  нм

Наиболее заметной особенностью спектра эмиссии (рисунок 3.10) является зона с тонкой структурой в УФ-области. Авторами работы [160] сделан вывод о том, что подобная полоса излучения в коротковолновом диапазоне в ZnS с аналогичной тонкой структурой вызвана переходами, обусловленными энергетическими состояниями вакансий и межузельных дефектов. Как и в нашем случае, полуширина пиков в ZnS составляет  $\sim 5\text{-}10$  нм [160]. Следует отметить, что в большинстве работ, посвященных люминесценции в ZnS, нет доказательств тонкой структуры полосы УФ-излучения [161-163].

Для определения времени жизни возбужденных состояний, был измерен кривые затухания люминесценции при  $\lambda_{\text{ex}}=280$  нм с помощью генератора наносекундных оптических импульсов. Ожидалось, что будет наблюдаться спектр ФЛ, содержащий узкий пик с максимумом вблизи 390 нм; однако полученный спектр представлял собой широкую полосу с центром при 410 нм (рисунок 3.12, вставка). Профиль затухания для  $\lambda_{\text{em}}=410$  нм показан на рисунке 3.12. Кривая затухания оказалась биэкспоненциальной и аппроксимирована уравнением 3.2:

$$I = A_0 + A_1 \exp^{-t/\tau_1} + A_2 \exp^{-t/\tau_2} \quad (3.2)$$

где  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  — величины, полученные в результате подгонки кривой,  $t$  — время, а  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  — значения времени затухания экспоненциальных составляющих. В таблице на рисунке 3.12 приведены константы затухания. Спектр фотолюминесценции, зарегистрированный в условиях

наносекундного возбуждения, отражает короткоживущие возбужденные состояния ( $\tau \approx 16$  нс), которые не проявляются в спектре, представленном на рисунке 3.10. Однако заметное коротковолновое плечо полосы излучения (рисунок 3.12, вставка), по-видимому, отражает вклад ожидаемого пика при 390 нм. Сосуществование возбужденных состояний с разным временем жизни можно рассматривать как еще одно свидетельство сложности электронной структуры  $\text{LiMgPO}_4$  и наличия многочисленных дефектов.

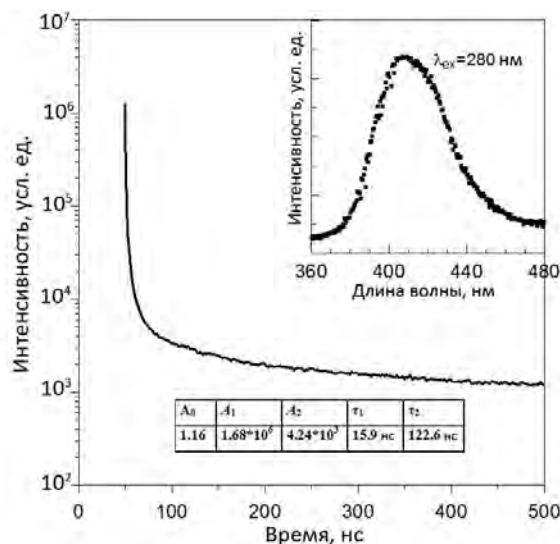


Рисунок 3.12 – Кривая затухания излучения, снятая при  $\lambda_{em}=410$  нм при комнатной температуре. Врезка: полоса излучения при  $\lambda_{ex}=280$  нм

Можно предложить и другую интерпретацию наблюдаемой хорошо разрешенной УФ-части спектра. Наличие узких эмиссионных полос может отражать экситонные свойства вблизи границ зоны, характерные для многих широкозонных полупроводников, например, свободные или захватываемые донорами экситоны в  $\text{ZnO}$  [164-165], в  $\text{MgO}$  [166] и в фосфатах [167] и т. д. Однако, следует, отметить, что тонкая структура УФ-части спектров излучения, обусловленная экситонами, обычно наблюдается при низких температурах [161], тогда как в нашем случае спектры люминесценции получены при комнатной температуре. Чтобы понять природу люминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$  и сделать выводы о ее связи с дефектами, необходимо иметь подробную информацию об энергиях возможных оптических переходов и излучательной рекомбинации свободных экситонов, ионизованных связанных экситонов и нейтральных связанных экситонов. Отметим, что для такого популярного объекта, как  $\text{ZnO}$ , четкая картина является результатом 70-летних исследований в этой области [168], а для  $\text{LiMgPO}_4$  такие исследования до сих пор не проводились. В любом случае, на основании приведенных данных можно предположить, что в  $\text{LiMgPO}_4$  имеет место перенос энергии на собственные или примесные центры люминесценции.



### 3.3 Термолюминесценция LiMgPO<sub>4</sub>

В работе исследована термолюминесценция LiMgPO<sub>4</sub>, не содержащего допантов. В ТСЛ энергия, накопленная на дефектах кристалла, высвобождается при нагреве облученного материала. Положение, форма и интенсивность сигнала ТСЛ отражают свойства ловушек. Поэтому, анализируя кривые термолюминесценции, можно получить дополнительные данные о дефектной структуре недопированного LiMgPO<sub>4</sub>. Кривая ТСЛ LiMgPO<sub>4</sub>, подвергнутого рентгеновскому облучению дозой 2 Гр, показана на рисунке 3.13. Из рисунка видно, что кривая свечения ТСЛ состоит из перекрывающихся пиков в диапазоне температур 27-327 °С. Присутствуют три достаточно интенсивных пика при 93, 129 и 297 °С и два пика меньшей интенсивности при ~190 и ~210 °С, которые трудно отделить. Для определения кинетических параметров кривая термолюминесценции была разложена на компоненты, результаты разложения можно увидеть на рисунке 3.13. Кривая ТСЛ была описана при помощи уравнения кинетики общего порядка (1.6) методом Китиса [28], кинетические параметры приведены в таблице 3.2.

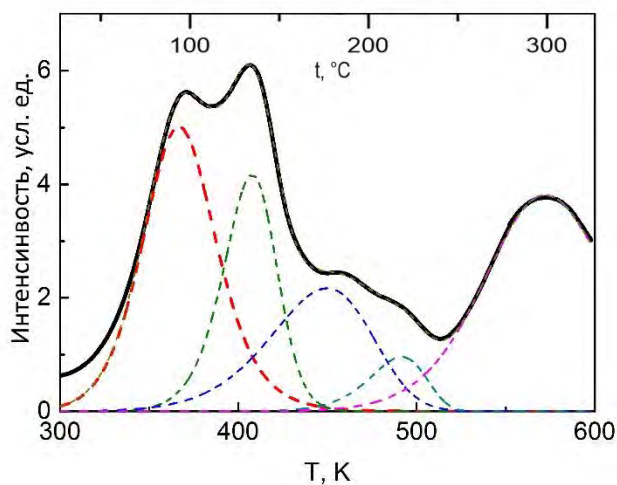


Рисунок 3.13 – Кривая ТСЛ LiMgPO<sub>4</sub> после облучения рентгеновским излучением дозой 2 Гр и результаты разложения, скорость нагрева составляла 2 К/с

Таблица 3.2 Кинетические параметры кривых ТСЛ для LiMgPO<sub>4</sub> при рентгеновском облучении дозой 2 Гр

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

Энергии активации, рассчитанные для отдельных пиков (таблица 3.2), соответствуют положению ловушек внутри запрещенной зоны. Их положение согласуется с энергиями нейтральных и однократно заряженных кислородных вакансий в  $\text{LiMgPO}_4$  (рисунок 3.9) Отметим, что полученные нами кривые термолюминесценции, аналогичны приведенным в [2, 111] для монокристаллов, выращенных методом микровытягивания. Незначительные различия наблюдаются в положении пиков при  $\sim 93$  и  $129$  К и в перераспределении интенсивностей в пользу более высокотемпературного пика.

Для лучшего понимания механизма термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$  были впервые записаны спектры ТСЛ рисунок 3.14. Во всем температурном диапазоне спектр состоит из двух эмиссионных полос с центрами  $350$  нм (УФ) и  $650$  нм (красный), интенсивность которых меняется в соответствии с кривой свечения ТСЛ (рисунок 3.14). Разумно допустить, что переходы, вызывающие термолюминесценцию, обусловлены собственными дефектами в  $\text{LiMgPO}_4$ , которые могут образовываться как при синтезе, так и в процессе облучения. Для разработки однозначного и полного описание механизма термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$  потребуются долгосрочные всесторонние исследования, подобные тем, которые проводились для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZnO}$  на протяжении десятилетий [168], однако, можно предположить, что при синтезе  $\text{LiMgPO}_4$  образуются одновременно кислородные и катионные вакансии и их заряды компенсируют друг друга. При облучении  $\text{LiMgPO}_4$  рентгеновским излучением дважды ионизированные кислородные вакансии захватывают электроны, в то время как однократно ионизированные литиевые или дважды ионизированные вакансии магния захватывают дырки. Такого же мнения о природе ловушек придерживаются и авторы недавней работы [142]. Подобный механизм рассматривался авторами [169] для кристаллического  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Ионизированные анти-сайт дефекты типа  $\text{Li}_M$  можно рассматривать как еще один тип ловушек. Их присутствие установлено в фазах  $\text{LiMePO}_4$  со структурой оливина. ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) [170]. Радиационно-индуцированные электронные и дырочные центры остаются стабильными после облучения до термической или оптической стимуляции. При стимуляции электроны, локализованные на кислородных вакансиях, высвобождаются и рекомбинируют с дырками вблизи катионных вакансий.

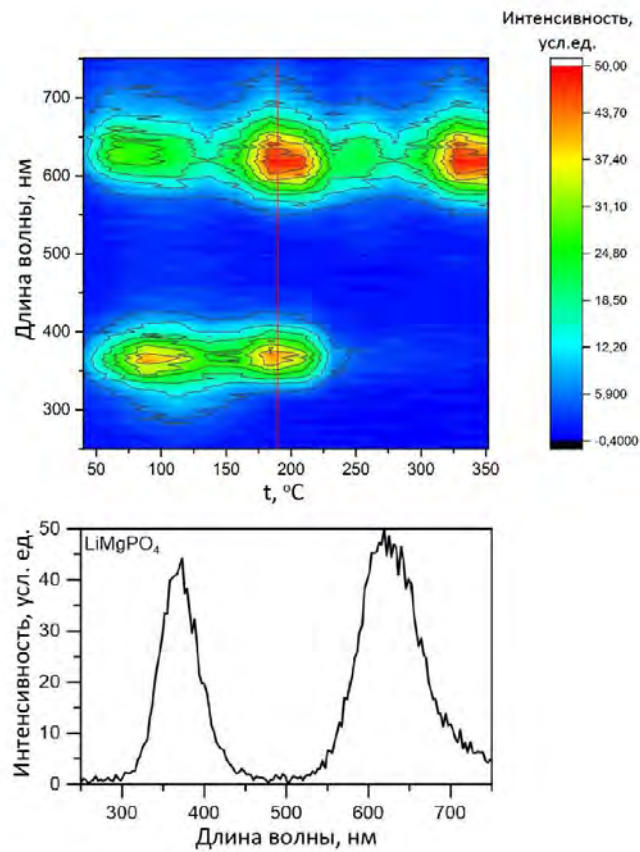


Рисунок 3.14 – Спектр ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4$  после облучения рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 2 К/с

Спектр термолюминесценции (рисунок 3.14) отражает высвобождение энергии, запасенной при облучении, но для  $\text{LiMgPO}_4$  также наблюдается прямой отклик на рентгеновское облучение в виде люминесценции.

### 3.4 Рентгенолюминесценция $\text{LiMgPO}_4$

Был измерен спектр рентгенолюминесценции при комнатной температуре. Он показан на рисунке 3.15. На спектре рентгенолюминесценции наблюдаются два сигнала с длинами волн 350 и 650 нм, аналогичные эмиссионным полосам на спектрах ТСЛ Рисунок 3.14.

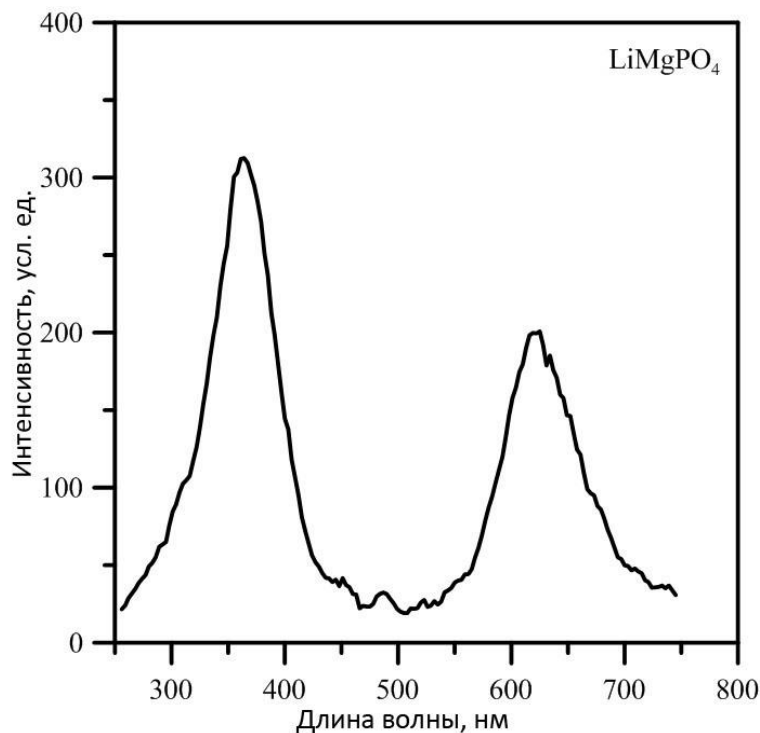


Рисунок 3.15 – Спектр РЛ для  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного твердофазным методом

Важно понять, что вызывает высвечивание в красной и ультрафиолетовой области. В работе [171] авторы предположили, что наблюдаемые линии отражают люминесценцию лития (переходы  $P_{3/2} \rightarrow D_{3/2}$ ,  $P_{3/2} \rightarrow S_{1/2}$ ,  $S_{1/2} \rightarrow P_{1/2}$ ), сенсibilизированную люминесценцию с переносом заряда в паре  $\text{Mg}^+ - \text{O}^{2-}$ , а также  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3D_1$  переход характерный для иона  $\text{Mg}^+$ . Однако в настоящей работе, как и в большинстве других, предполагается, что рентгенолюминесценция и термолюминесценция литий-магниевого фосфата обусловлена дефектами. Наиболее вероятными дефектами являются кислородные вакансии с захваченными электронами, (центры F-типа), которые также могут быть включены в более сложные структурные дефекты [142]. Не исключено, что заряженные анти-сайт дефекты  $\text{Li}_{\text{Mg}}$  и  $\text{Mg}_{\text{Li}}$ , которые характерны для многих соединений со структурой оливина [170], также участвуют в формировании спектра  $\text{LiMgPO}_4$  с двумя максимумами. Тем не менее, наиболее вероятной представляется следующая схема энергетических переходов: рекомбинация электронов и дырок на дефектах  $V_{\text{O}_2}^+$ , которая может быть ответственна за полосу УФ-излучения, а рекомбинация на дефектных состояниях  $V_{\text{O}_2}^{2+}$

может создавать полосу излучения при 650 нм. Здесь O2 обозначает одно из трех кристаллографически неэквивалентных положений кислорода в структуре оливина [113]. Эта схема была предназначена для описания спектра термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$ , однако его основные особенности полностью совпадают с особенностями спектра рентгенолюминесценции. Для того, чтобы адаптировать эту схему к процессу рентгенолюминесценции, необходимо учитывать тот факт, что электронный процесс в типичных F-центрах, к которым можно отнести кислородные вакансии, является нормальным оптическим циклом, состоящим из оптического поглощения, релаксации в возбужденное состояние, оптическое излучение и релаксация обратно в основном состоянии [172]. В связи с этим рекомбинация дырки и электрона является лишь одним из источников энергии, вызывающей излучение определенной длины волны. Переход F-центра в возбужденное состояние с последующим испусканием света также может быть вызван непосредственным воздействием ионизирующего излучения или переносом энергии из другого центра.

Кратко суммируя, можно сказать, что для литий-магниевого фосфата характерен как прямой отклик на оптическое и рентгеновское возбуждение, так и запасание энергии под действием ионизирующего излучения с последующим высвечиванием под действием термической стимуляции. При этом источником сигнала и ловушками при облучении выступают многочисленные дефекты, которыми могут являться как кислородные, так и катионные вакансии. Полученные результаты по данному разделу опубликованы в работах [141, 156].

### 3.5 Поверхностные дефекты в $\text{LiMgPO}_4$

Для изучения поверхностных дефектов в  $\text{LiMgPO}_4$  образцы литий-магниевого фосфата, синтезированные классическим твердофазным методом, были дополнительно обработаны в атмосферах аргона и кислорода. Высокоточный образец был получен методом кристаллизации из расплава.

На рисунке 3.16 представлены рентгенограммы порошков  $\text{LiMgPO}_4$ , обработанных при различном парциальном давлении кислорода и образца, полученного методом кристаллизации из расплава. Никаких примесей обнаружено не было, и все рефлексы могут быть проиндексированы в соответствии со стандартным картотечным файлом ICDD (0-084-0342). Для  $\text{LiMgPO}_4$  с пространственной группой  $Pnma$ . Удельная поверхность порошкообразных образцов составила  $0,525 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ .

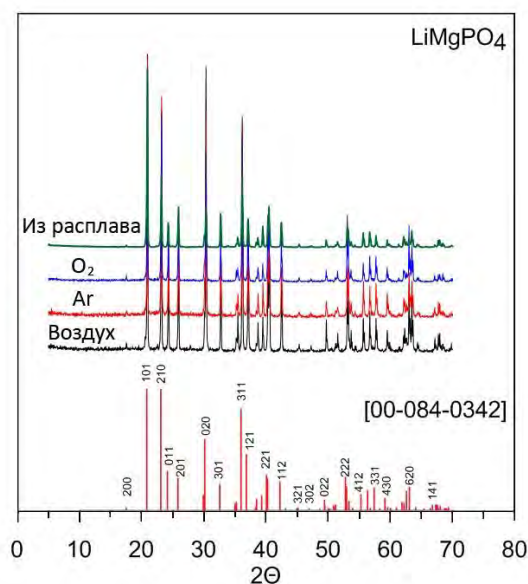


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы порошка и закаленного расплава  $\text{LiMgPO}_4$

Для выяснения влияния парциального давления кислорода в атмосфере отжига на дефектную структуру  $\text{LiMgPO}_4$  нами были зарегистрированы спектры диффузного рассеяния для свежеприготовленного  $\text{LiMgPO}_4$  и порошковых образцов, дополнительно обработанных в атмосферах аргона и кислорода. Образцы, обработанные в атмосферах с разным  $p_{\text{O}_2}$ , структурно и морфологически идентичны, но обработка в кислородной атмосфере препятствует образованию кислородных вакансий, а атмосфера аргона должна этому способствовать. Различия могут быть обнаружены по спектрам диффузного рассеяния. Спектры, преобразованные методами Кубелки–Мунка [173] и Таука [152], имеют вид, показанный на рисунке 3.17.

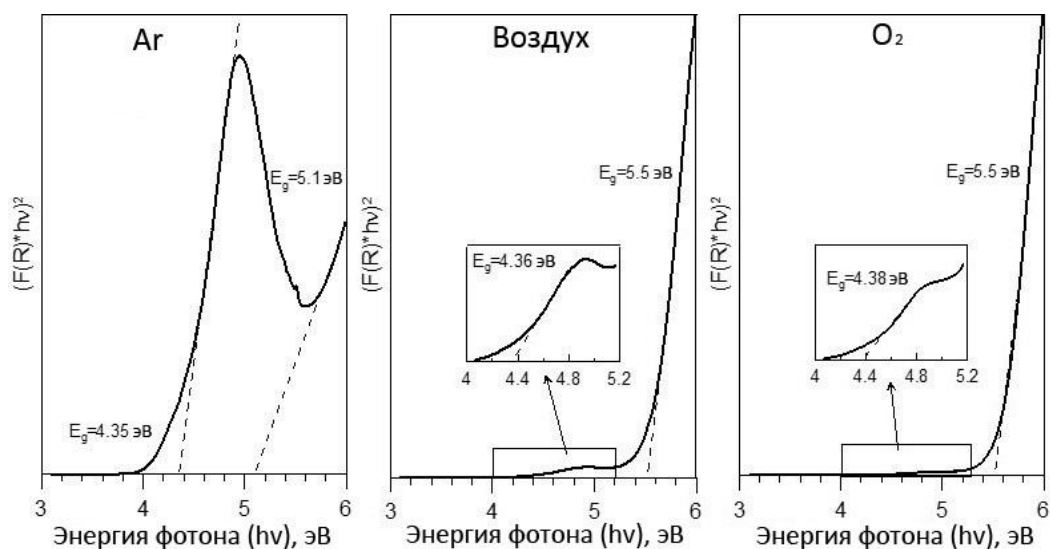


Рисунок 3.17 – Спектры диффузного рассеяния, преобразованные методами Кубелки–Мунка и Таука для  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного при различных парциальных давлениях кислорода

Характерной особенностью всех спектров является наличие двух стадий поглощения с энергиями  $\sim 4.4$  и  $\sim 5.5$  эВ, которые так же наблюдаются на спектрах пропускания (рисунок 3.4), интенсивность этих полос зависит от атмосферы, в которой образцы отжигались. Чем меньше содержание кислорода, тем более выражена низкоэнергетическая область в спектре диффузного рассеяния. Для образца, обработанного в атмосфере аргона, это особенно заметно. Следовательно, это подтверждает наше предположение о том, что уменьшение парциального давления кислорода способствует увеличению концентрации поверхностных кислородных дефектов в  $\text{LiMgPO}_4$ .

Спектр ЭПР, зарегистрированный при комнатной температуре для образца  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного в воздушной атмосфере, показан на рисунке 3.18. Поскольку в  $\text{LiMgPO}_4$  нет ионов с неспаренными электронами, единственным источником наблюдаемых сигналов могут быть дефекты. Мы предполагаем, что заряженные дефекты в  $\text{LiMgPO}_4$  располагаются в основном на поверхности зерен, поскольку для закаленного из расплава образца спектр ЭПР не регистрируется (рисунок 3.18). Концентрация парамагнитных дефектов на поверхности порошкового образца, оцененная по  $\text{CrCl}_3$  в качестве эталона, составляет около  $3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ .

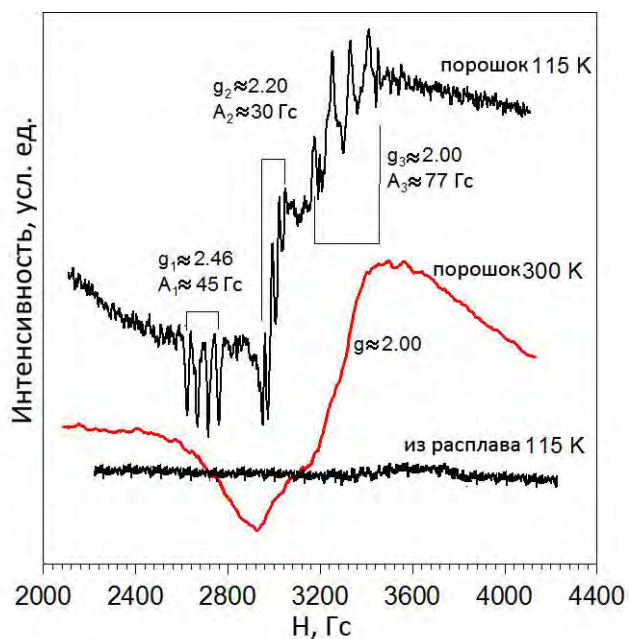


Рисунок 3.18 – Спектры ЭПР для  $\text{LiMgPO}_4$

Спектр ЭПР порошкообразного  $\text{LiMgPO}_4$ , зарегистрированный при комнатной температуре, представляет собой широкую линию сложной формы ( $\Delta H \approx 400\text{--}500$  Гс) с эффективным g-фактором  $g \approx 2.00$ . О подобных спектрах, обусловленных наличием кислородных вакансий в  $\text{MgO}$ , сообщается в работе [174]. Мы полагаем, что такие центры, связанные с кислородными вакансиями, могут существовать и в  $\text{LiMgPO}_4$ , поскольку наличие кислородных вакансий в литий-магниевом фосфате подтверждено нами оптическими методами и первопринципными расчетами. Однако сигнал ЭПР, наблюдаемый в  $\text{LiMgPO}_4$ , может иметь дополнительный источник. Несовершенная поверхность  $\text{LiMgPO}_4$  может адсорбировать некоторые углеродсодержащие группы, такие как радикалы  $\text{CO}_2^-$  или  $\text{CO}_3^-$ . Как показано в работе авторов [175],  $\text{CO}_3^-$  с симметрией  $D_{3h}$  является источником сигнала ЭПР с  $g=2,0023$ . Наличие карбоксилатных радикалов на поверхности нанокристаллов  $\text{MgO}$  обнаружено в работе [176]. Отличие состоит в том, что в этих работах наличие радикалов объясняется условиями синтеза, а в нашем случае – взаимодействием активной поверхности  $\text{LiMgPO}_4$  с атмосферой. Для доказательства наличия углеродсодержащих групп в  $\text{LiMgPO}_4$  нами была использована спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Как видно из рисунка 3.19, спектр  $\text{LiMgPO}_4$  имеет все черты, характерные для спектра оливина, описанного в литературе [177-178]. Однако помимо колебаний, связанных с  $\text{LiMgPO}_4$ , в спектре имеется несколько интенсивных линий в области  $1500\text{--}2000$   $\text{cm}^{-1}$ . Анализ литературных данных позволил интерпретировать наблюдаемые сигналы следующим образом. Линия  $1126$   $\text{cm}^{-1}$  разделена на две интенсивные моды ( $1501$  и  $1543$   $\text{cm}^{-1}$ ) и моды средней интенсивности  $1761$   $\text{cm}^{-1}$ , которые обусловлены валентными колебаниями связей С–О в « $\text{CO}_3$ »-группах ( $\nu_1, \nu_3$ ) [179]. Широкую линию при  $1250$   $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к



деформационным колебаниям  $\delta(\text{OH})$ . Моды выше  $1900\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным или составным колебаниям связи в « $\text{CO}_3$ » [180]. Таким образом, дополнительные линии в спектре КР можно отнести в основном к углеродсодержащим группам. Химический анализ показал, что общее содержание углерода в рассматриваемых образцах не превышает  $\approx 0,01\%$ . Это означает, что эти группы расположены исключительно на поверхности. Тот факт, что поверхность  $\text{LiMgPO}_4$  очень активна, следует из результатов, полученных авторами работы [181], которые обнаружили, что  $\text{LiMgPO}_4$  является катализатором, проявляющим превосходную селективность в превращении циклогексанола в циклогексанон. Следует отметить, что спектры ЭПР могут существенно изменяться при облучении. Как показано в работе [182], спектры ЭПР облученного  $\text{LiMgPO}_4$  обусловлены присутствием  $\text{F}^+$  центров и радикалов  $\text{PO}_2^{2-}$ .

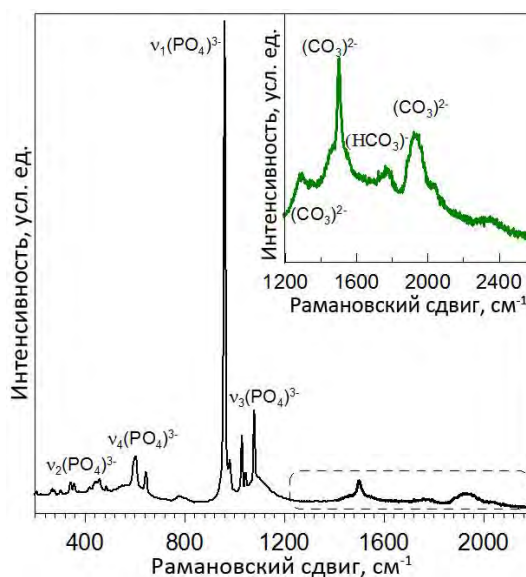


Рисунок 3.19 – Спектр комбинационного рассеяния  $\text{LiMgPO}_4$ . Вставка: колебания, приписываемые углеродсодержащим группам

При низких температурах спектр ЭПР порошкообразного  $\text{LiMgPO}_4$  разрешается (рисунок 3.18) и наблюдается несколько групп линий. Они отличаются эффективным  $g$ -фактором и постоянной сверхтонкой структурой. Сверхтонкая структура является результатом взаимодействия неспаренного электронного спина с близко расположенными магнитными ядрами лития с ядерным спином  $I = 3/2$ . Это взаимодействие приводит к образованию эквидистантных кваттетов. Характер спектра свидетельствует о том, что все группы сигналов относятся к одному и тому же парамагнитному центру (дефекту), расположенному в позиции с трехосной анизотропией. Парамагнитный центр характеризуется  $g$ -фактором с компонентами  $g_1=2.45$ ,  $g_2=2.20$ ,  $g_3=2.00$ . Авторы [183] обнаружили аналогичные парамагнитные центры с  $g=2.2$ , локализованные на поверхности катализатора  $\text{MgO}$  или вблизи нее. Данные авторы описали такие центры как обменно-связанные кластеры электронов и дырок, захваченных кислородными

вакансиями или морфологическими дефектами, образующимися на определенных открытых участках высокоструктурированной поверхности MgO. Большой положительный сдвиг g-фактора указывает на сильную спин-орбитальную связь дырок, захваченных кислородными узлами. Кислородные вакансии, создающие наблюдаемый сигнал ЭПР в LiMgPO<sub>4</sub>, расположены вблизи иона лития, поэтому сигнал имеет сверхтонкую структуру и накладывается на упомянутую выше широкую линию с эффективным g-фактором  $\approx 2,00$ . В то же время нельзя исключать наличие дефектов, связанных с дырками захваченными орто-группами PO<sub>4</sub>, подобные дефекты существуют в фосфатных стеклах. Так, в щелочноземельных и щелочно-фосфатных стеклах [184] описан пик с  $g = 2.23$ . Наблюдаемое значение g-фактора, которое намного больше, чем у свободного электрона, предполагает, что парамагнитный центр имеет избыточный положительный заряд (дырку) и связан с группой «PO<sub>4</sub>», в которой отсутствует один или несколько ионов кислорода. Такие же дефекты, хотя и с меньшим значением g-фактора, описаны в работе [185] для KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Поверхностные дефекты, наблюдаемые методом ЭПР (рисунок 3.18), влияют на термостимулированную люминесценцию облученного LiMgPO<sub>4</sub>. На рисунке 3.20 представлены кривые свечения ТСЛ для порошкообразного LiMgPO<sub>4</sub>, отожженного при различных парциальных давлениях кислорода. Подобные кривые свечения для LiMgPO<sub>4</sub> подробно обсуждались выше (раздел 3.3). Форма всех кривых свечения отражает участие не менее пяти различных ловушек в формировании сигнала ТСЛ. Это могут быть нейтральные или заряженные кислородные вакансии, в том числе входящие в состав PO<sub>2</sub><sup>2-</sup>-радикалов [185], F<sup>+</sup>-центры или другие дефекты.

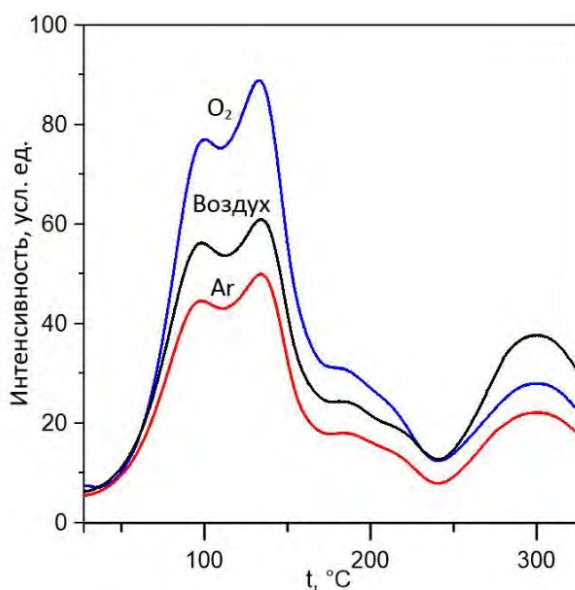


Рисунок 3.20 – Кривые ТСЛ образцов LiMgPO<sub>4</sub>, отожженных в атмосферах с различным содержанием кислорода при рентгеновском облучении дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 2 К/с

После обработки в атмосфере аргона или кислорода структура образцов  $\text{LiMgPO}_4$  не изменилась (рисунок 3.16), но образцы имели разные условия образования поверхностных дефектов, в частности, повышенное парциальное давление кислорода подавляло генерацию кислородных вакансий. Хорошо видно, что интенсивность ТСЛ облученного  $\text{LiMgPO}_4$  коррелирует с содержанием кислорода в атмосфере. Чем меньше парциальное давление кислорода  $p_{\text{O}_2}$ , тем меньше интенсивность пиков в диапазоне 27-327 °С. Обращаем внимание на то, что интенсивность пика при 297 °С максимальна для образца, отожженного на воздухе, и уменьшается при отжиге в атмосферах аргона или кислорода, не содержащих углекислый газ. Возможно, это свидетельствует о том, что упомянутые выше углеродсодержащие группы (рисунок 3.19) каким-то образом влияют на термолюминесценцию  $\text{LiMgPO}_4$ .

Таким образом, можно сделать вывод о том, что на поверхности литий-магниевых фосфатов образуются дефектные состояния, в первую очередь кислородные вакансии, кроме того было обнаружено присутствие различных углеродсодержащих групп. Уменьшение концентрации поверхностных дефектов положительно сказывается на дозиметрических характеристиках литий –магниевых фосфатов. Полученные результаты по данному разделу опубликованы в работе [186].

### 3.6 Оптимизация морфологии LiMgPO<sub>4</sub>

Как показано выше, поверхностные дефекты ослабляют термолюминесценцию LiMgPO<sub>4</sub>. Следовательно, улучшения дозиметрических характеристик фосфата можно добиться путем оптимизации морфологии материала. Для подтверждения данного предположения синтезирована серия образцов LiMgPO<sub>4</sub> классическим твердофазным способом и впервые методами кристаллизации из расплава и спрей-пиролизом. На рисунке 3.21 представлены рентгенограммы поликристаллического LiMgPO<sub>4</sub>, синтезированного различными методами. Все рефлексы относятся к орторомбической структуре типа оливина с пространственной группой *Pnma* (ICDD 0-084-0342). Ни в одном из образцов примесных фаз не обнаружено.

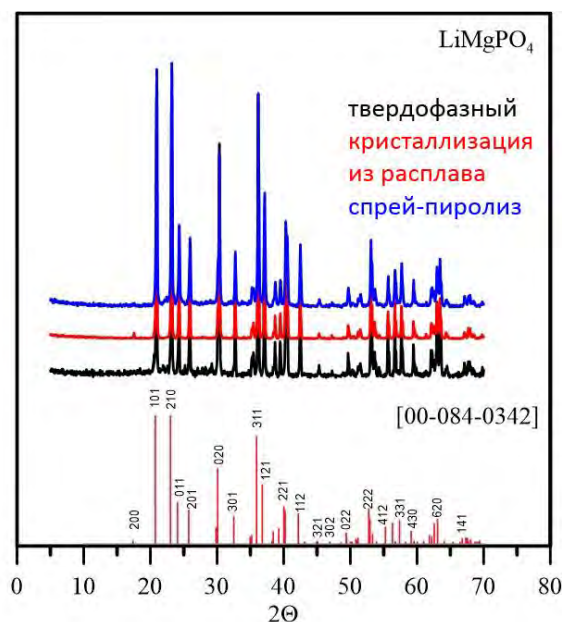


Рисунок 3.21 – Рентгенограммы образцов LiMgPO<sub>4</sub>, синтезированного тремя различными способами

На рисунке 3.22 представлены кривые термолюминесцентного свечения LiMgPO<sub>4</sub>, синтезированного в различных условиях (твердофазная реакция, спрей-пиролиз, плавление). Образцы были облучены дозой 2 Гр. Форма кривой термолюминесценции в LiMgPO<sub>4</sub> не зависит от метода синтеза и подробно обсуждался ранее (раздел 3.3). Однако, наблюдается многократное усиление сигнала и перераспределение интенсивности между компонентами для образца, полученного методом кристаллизации из расплава, по сравнению с твердофазным и спрей-пиролизным.

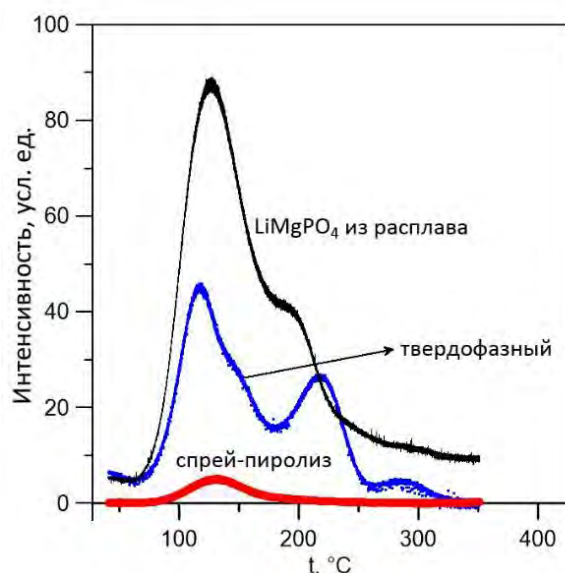


Рисунок 3.22 – Кривые ТСЛ  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного различными методами, после облучения рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

Образцы одного состава радикально различаются площадью удельной поверхности, которая была измерена методом БЭТ. Для твердофазного и спрей-пиролизного  $\text{LiMgPO}_4$  удельная поверхность составляет  $0.525 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $8.001 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. Для образца, полученного плавлением порошка, эта величина пренебрежимо мала ( $\sim 0,0985 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Микрофотографии образцов полученных различными методами представлены на рисунках 3.23 - 3.24. Порошкообразный образец литий магниевого фосфата, полученный твердофазным методом, имеет размер частиц  $\approx 90 \text{ мкм}$ , все частицы имеют четко выраженные грани. Частицы образца, полученного методом спрей пиролиза, имеют форму полых микросфер диаметром около  $2 \text{ мкм}$  с толщиной стенки  $\approx 140 \text{ нм}$ . Благодаря такой форме частиц удельная поверхность образца, полученного методом спрей-пиролиза, значительно выше, чем у материалов, полученных другими методами. Фотография образца, полученного методом кристаллизации из расплава, показана на рисунке 3.25.

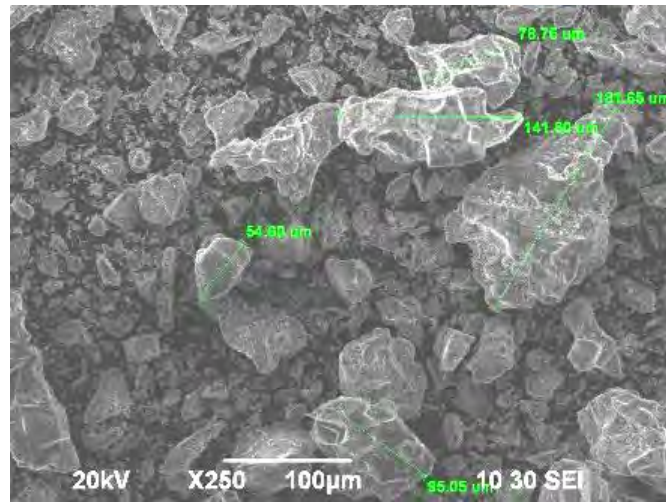


Рисунок 3.23 – Микрофотография  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного твердофазным методом

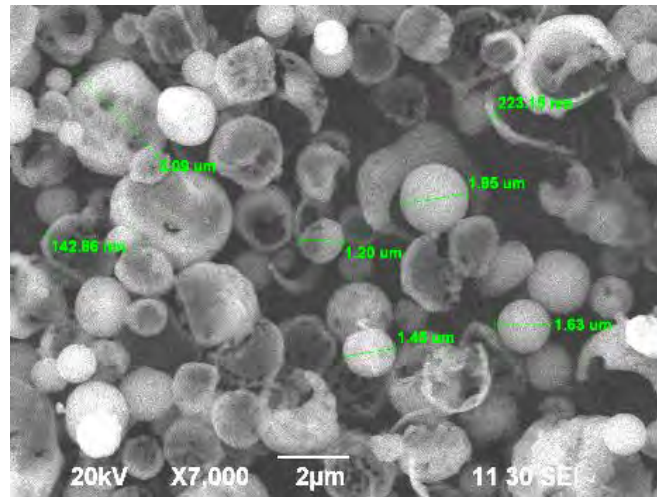


Рисунок 3.24 – Микрофотография  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного методом спрей-пиролиза

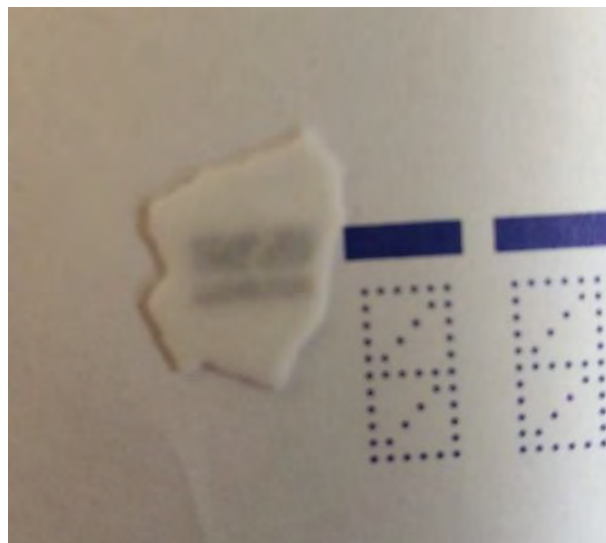


Рисунок 3.25 Фотография  $\text{LiMgPO}_4$ , полученного кристаллизацией из расплава

Из рисунка 3.22 хорошо видно, что максимальная интенсивность термолюминесценции наблюдается для расплавленного и закаленного образца, а минимальная интенсивность – для наноразмерного образца, полученного методом спрей-пиролиза. Нами дано объяснение усиления сигнала ТСЛ при изменении способа синтеза. 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.

Таким образом, оптимизация морфологии образца является эффективным способом улучшения дозиметрических характеристик в  $\text{LiMgPO}_4$ . Основные результаты по данному разделу опубликованы в работе [156].

Побочным результатом, полученным при исследовании поверхностных свойств  $\text{LiMgPO}_4$ , синтезированного различными способами, является обнаружение фотокаталитической и каталитической активности литий-магниевый фосфата в реакции окисления гидрохинона. Увеличение площади удельной поверхности литий-магниевый фосфата приводит к многократному увеличению скорости окисления гидрохинона. Наилучшими свойствами обладает образец, полученный методом спрей-пиролиза, результаты представлены работе [187].

**Выводы к главе 3**

1. Впервые прямыми экспериментальными методами установлена ширина запрещенной зоны в  $\text{LiMgPO}_4$ , энергия которой составляет 6.9 эВ, полученное значение хорошо совпадает с результатами первопринципных расчетов с гибридным функционалом.
2. Доказано существование поверхностных и объемных дефектов в  $\text{LiMgPO}_4$ . Основными дефектами являются кислородные вакансии, находящиеся в трех неэквивалентных структурных позициях и имеющих различный заряд. Впервые рассчитаны энергии образования таких дефектов. Обнаружено наличие углеродсодержащих групп на поверхности  $\text{LiMgPO}_4$ .
3. Показано, что кислородные вакансии являются источником фото-, рентгено- и термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$ .
4. Установлено, что уменьшение концентрации поверхностных дефектов в  $\text{LiMgPO}_4$  приводит к усилению термолюминесценции. Разработаны методики, позволяющие снизить концентрацию поверхностных дефектов: отжиг в атмосфере кислорода, получение высокоплотного образца методом кристаллизации из расплава.



## ГЛАВА 4. $\text{LiMgPO}_4$ , ДОПИРОВАННЫЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Несмотря на то, что с помощью различных методов синтеза и дополнительной обработки можно существенно усилить термолюминесценцию чистого  $\text{LiMgPO}_4$ , интенсивность ТСЛ недостаточна для его применения в индивидуальной дозиметрии. Одним из методов усиления люминесцентного отклика является введение в матрицу редкоземельных элементов (РЗЭ).

### 4.1 Аттестация $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$

Для оценки влияния РЗЭ на оптические и дозиметрические характеристики  $\text{LiMgPO}_4$  классическим твердофазным методом были синтезированы образцы состава  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}_{0.25\%}$  (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.

Рентгенограммы синтезированных  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}_{0.25\%}$  (RE - Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) представлены на рисунке 4.1. Рентгенограммы образцов с РЗЭ хорошо согласуются со стандартными данными из ICDD (0-084-0342). Все рефлексы могут быть проиндексированы в орторомбической структуре  $\text{LiMgPO}_4$  оливинового типа с пространственной группой  $Pnma$ .

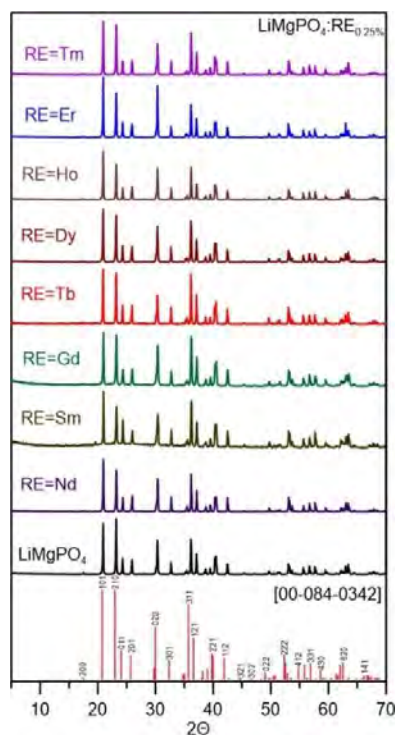


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}_{0.25\%}$  (RE - Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)

## 4.2 Спектры рентгенолюминесценции и термолюминесценции $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$

Спектры рентгенолюминесценции для чистого и допированного ионами редкоземельного элемента литий-магниевого фосфата, зарегистрированные при комнатной температуре в диапазоне 200-800 нм, представлены на рисунке 4.2. При допировании  $\text{LiMgPO}_4$  редкоземельными элементами (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tm) в спектрах РЛ наблюдается несколько особенностей. Первая из них, вполне ожидаемая, это появление характерного набора линий, отражающих люминесценцию редкоземельных элементов в результате  $f - f$  перехода 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  $\text{LiMgPO}_4:\text{Gd}$  ( $^6\text{P}_{7/2} - ^8\text{S}_{7/2}$ ). Вторая неожиданная особенность, состоит в том, что для некоторых элементов, таких как Er, Ho и Nd, характерные эмиссионные линии на спектрах отсутствуют, хотя в спектрах рентгенолюминесценции для других матриц [188-190] они наблюдаются. Это означает, что девозбуждение редкоземельных ионов происходит за счет механизма, не приводящего к образованию спектра, характерного для данного иона. Еще более интересным является тот факт, что две широкие полосы, характерные для матрицы литий-магниевого фосфата, не только сохраняются в спектрах всех допированных образцов, но и существенно усиливаются, особенно это касается полосы с максимумом при длине волны 350 нм. Для  $\text{LiMgPO}_4$  с тербием, гадолинием, диспрозием, самария и тулием, спектры РЛ представляют собой суперпозицию эмиссионных спектров матрицы и соответствующих редкоземельных ионов. В случае Tb и Tm эффект частично маскируется, т.к. некоторые эмиссионные линии редкоземельного иона находятся в диапазоне 300–400 нм и перекрываются с широкой матричной полосой, расположенной в той же волновой области.

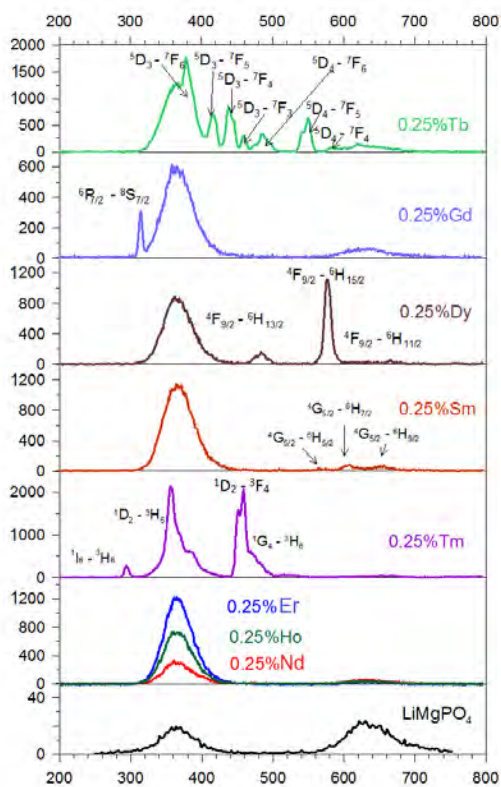


Рисунок 4.2 – Спектры РЛ  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}_{0.25\%}$  (RE - Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)

Спектры ТСЛ  $\text{LiMgPO}_4$ , допированного ионами Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, в виде топограмм, дополненных спектрами при температурах максимальной интенсивности, представлены на рисунках 4.4 – 4.4. Спектры ТСЛ имеют те же особенности, которые описаны выше для спектров РЛ. Для  $\text{LiMgPO}_4$ , 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.

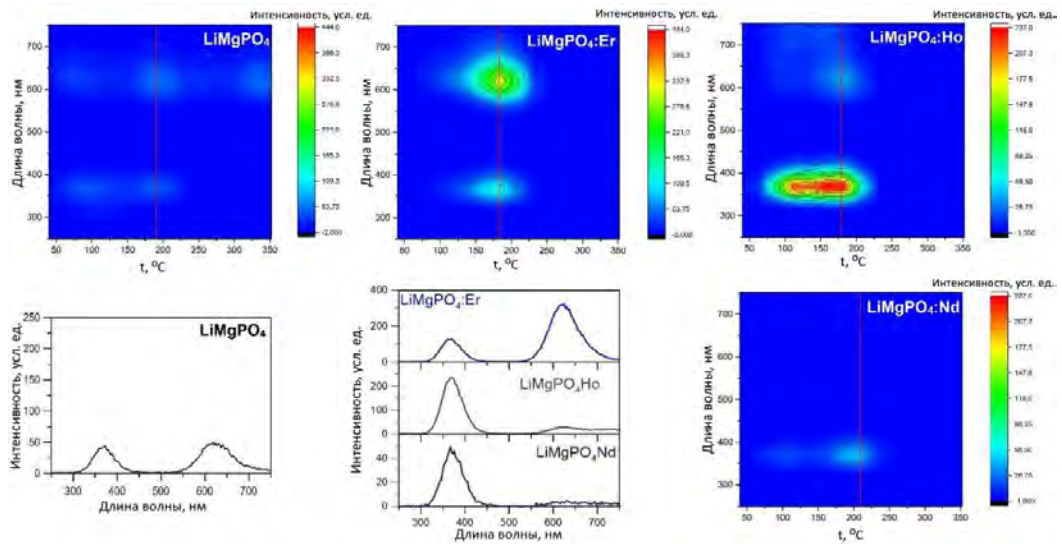


Рисунок 4.3 – Контурный график спектров ТСЛ, зарегистрированных для  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$  (Nd, Ho, Er), и сечения при температурах максимальной интенсивности (обозначены красными линиями). Все образцы предварительно облучены рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

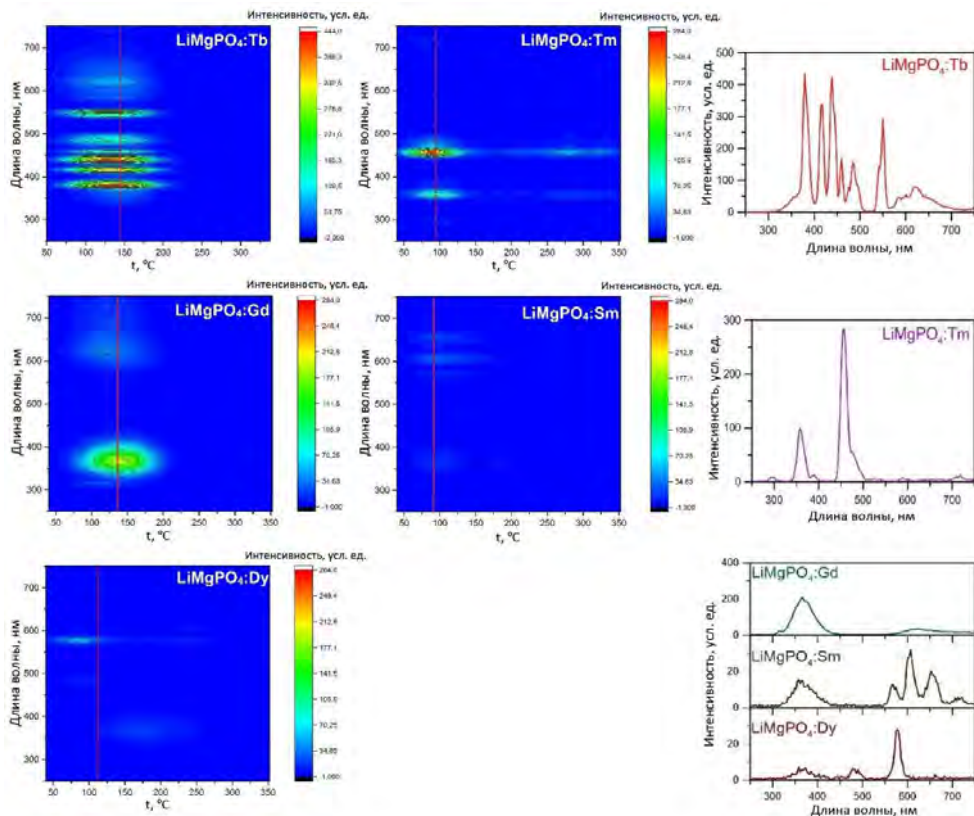


Рисунок 4.4 – Контурный график спектров ТСЛ, зарегистрированных для  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$  (Sm, Gd, Tb, Dy, Tm) и  $\text{LiMgPO}_4$  и сечения при температурах максимальной интенсивности (обозначены красными линиями). Все образцы предварительно облучены рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

Рентгенолюминесценция в  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$ , рассмотренная выше (рисунок 4.2), происходит непосредственно в процессе облучения (менее 0.1 с после прекращения возбуждения [191]). Однако люминесценция в  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$  наблюдается не только в реальном времени, но и существует термостимулированная люминесценция, которую можно обнаружить в течение длительного периода времени после облучения (рисунки 4.3 – 4.4). Это указывает на дополнительный механизм, приводящий к отложенной эмиссии РЗ ионов. Из всех редкоземельных элементов, использованных в данной работе, только ионы  $\text{Tb}^{3+}$  могут служить ловушками для дырок, [129]. Согласно двухцентрковой модели, предложенной авторами работы [192], атомы кислорода, находящиеся вблизи возбужденного иона  $\text{RE}^{3+}$ , могут менять свое равновесное положение с образованием потенциальной ямы. Эта яма (динамическая ловушка) захватывает электрон с возбужденного уровня иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{4+} + e^-$ ) и может удерживать его длительное время. Электрон, захваченный динамической ловушкой, высвобождается при тепловой стимуляции и возвращается на возбужденные уровни иона тербия с последующим его высвечиванием при ТСЛ (рисунок 4.4). Остальные редкоземельные элементы, рассматриваемые в данной работе, являются электронными ловушками [193]. Как подробно обсуждалось в работах [129, 194] для тулия, свободные электроны могут быть захвачены в основных состояниях  $\text{RE}^{2+} 4f$  с образованием пар « $\text{RE}^{3+} + e^-$ ». Захваченный электрон будет оставаться в этом состоянии до тех пор, пока не будет получена дополнительная энергия за счет теплового возбуждения. В результате захваченные электроны высвобождаются и переходят в возбужденные состояния  $\text{RE}^{3+} 4f$ . Заключительная стадия процесса, как подробно обсуждалось выше для рентгенолюминесценции, зависит от типа редкоземельного элемента. Для Sm, Gd, Tb, Dy и Tm происходят излучательные переходы 4f-4f, поэтому можно наблюдать характерный для каждого иона эмиссионный спектр. С другой стороны,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  переходят в основное состояние без излучения и для допированного этими элементами  $\text{LiMgPO}_4$  спектр ТСЛ повторяет спектр матрицы, но имеет существенно большую интенсивность.

### 4.3 Энергетический перенос в $\text{LiMgPO}_4$ , допированном РЗЭ

На наш взгляд, отсутствие спектров рентгено- и термолюминесценции, 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 (донором) и основным состоянием (акцептором) [195]. 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. Наиболее вероятный механизм передачи энергии в данном случае заключается в девозбуждении редкоземельного иона за счет безызлучательного энергетического перехода от него к определенной «молекулярной группе» [196-198], которая представлена дефектами матрицы в  $\text{LiMgPO}_4$ . Для прохождения процесса должны выполняться три условия, сформулированные Форстером [198]: донор энергии (в нашем случае РЗЭ-ион) 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 сенсibilизированная люминесценция, при которой энергия, поглощаемая одним центром (сенсibilизатором) может излучаться другим центром (активатором). Как видно из рисунка 4.2, 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 для других.

Когда редкоземельный ион присутствует в матрице широкозонного соединения как примесный ион, существует неопределенность в расположении системы 4f-уровней относительно запрещенной зоны матрицы [199]. Вариант решения этой проблемы был рассмотрен в серии работ Доренбоса для различных групп соединений: фосфатов [193], фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, оксидов, сульфидов, селенидов, нитридов [200], боратов [201] и т. д. Подход основан на четырех моделях, которые предсказывают расположение уровней лантанидов и энергии связи 4f-электронов: модель красного сдвига [202-203], модель центроидного сдвига [204-205], модель переноса заряда [206] и модель химического сдвига [207-208]. Авторы [129] применили подход Доренбоса для допированного  $\text{LiMgPO}_4$  и определили

положение основных состояний  $4f \text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{2+}$  в запрещенной зоне  $\text{LiMgPO}_4$ . Мы использовали эти данные о положении основных состояний  $\text{Ln}^{3+}$  относительно потолка валентной зоны и поместили диаграммы Дике для Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tm в запрещенную зону фосфатной матрицы, ограничивая их верхними излучательными уровнями (рисунок 4.5).

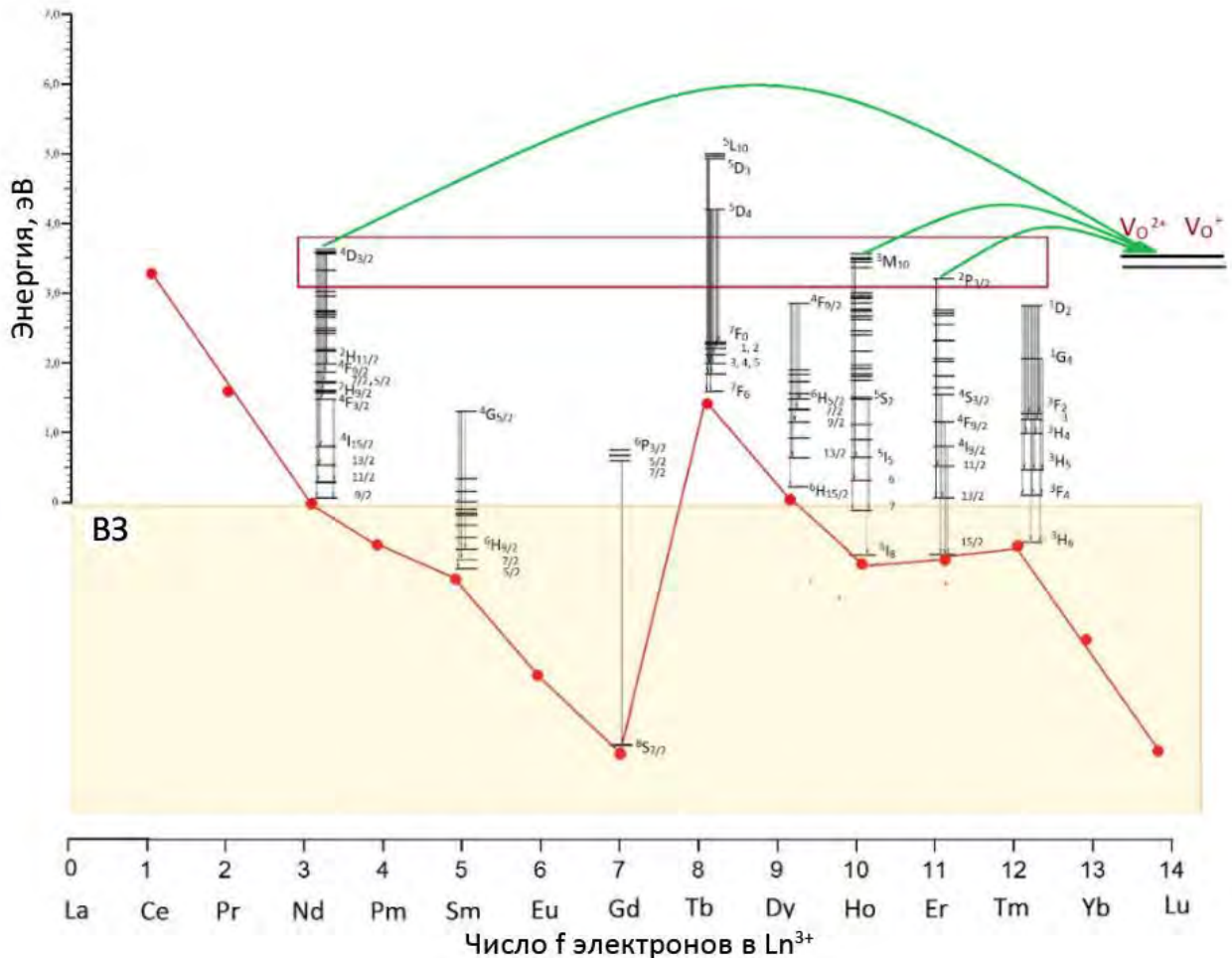


Рисунок 4.5 - Положение энергетических уровней  $\text{Ln}^{3+}$  относительно потолка валентной зоны (B3) в  $\text{LiMgPO}_4$  [129]. Взаимное расположение верхних излучательных уровней РЗЭ и кислородных дефектов

#### 4.4 Спектры диффузного рассеяния $\text{LiMgPO}_4\text{:RE}$

Информация, которая позволила объяснить существование двух механизмов рентгено- и термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4\text{:RE}$  была получена из анализа спектров диффузного рассеяния. Ширина запрещенной зоны для  $\text{LiMgPO}_4$ , как обсуждалось ранее в данной работе, составляет  $\approx 7$  эВ. Это значение соответствует переходам от потолка валентной зоны к дну зоны проводимости в  $\text{LiMgPO}_4$ . Однако из спектров диффузного рассеяния для чистого и допированного  $\text{LiMgPO}_4$ , приведенных на рисунке 4.6, видно, что оптическое поглощение начинается при гораздо более низких энергиях (3–3.5 эВ), эта величина хорошо согласуется с энергией возбуждения фотолюминесценции (рисунок 3.10). Оба этих процесса связаны с наличием дефектов (вакансий). Переход электрона может происходить из валентной зоны в незанятое дефектное состояние, и из занятого дефектного состояния в зону проводимости. Спектры диффузного рассеяния можно сопоставить с энергетической диаграммой, представленной на рисунке 4.5. Видно, что верхние излучательные уровни Nd, Ho и Er лежат в интервале 3–3.5 эВ относительно потолка валентной зоны. Для выполнения условий переноса энергии именно в этом интервале должно начинаться поглощение энергии акцептором. На всех спектрах диффузного рассеяния для чистого и допированного  $\text{LiMgPO}_4$  (рисунок 4.6) наблюдается поглощение, которое начинается при 3 – 3.5 эВ, но только для Nd, Ho и Er эта энергетическая область совпадает с положением верхних излучательных уровней в запрещенной зоне. Таким образом, условия передачи энергии от РЗЭ к матричным элементам, скорее всего дефектам, выполняются. Такими дефектами, как уже говорилось ранее (раздел 3.3) вероятнее всего являются, ионизованные вакансии  $V_{O1}^{2+}$  и  $V_{O1}^{+}$  с энергиями, близкими к рассматриваемой области. Передача энергии приводит к значительному увеличению интенсивности спектра РЛ и ТСЛ матрицы и к отсутствию линий, связанных с переходами 4f–4f в  $\text{LiMgPO}_4$ , допированном Nd, Ho или Er (рисунки 4.2-4.3).



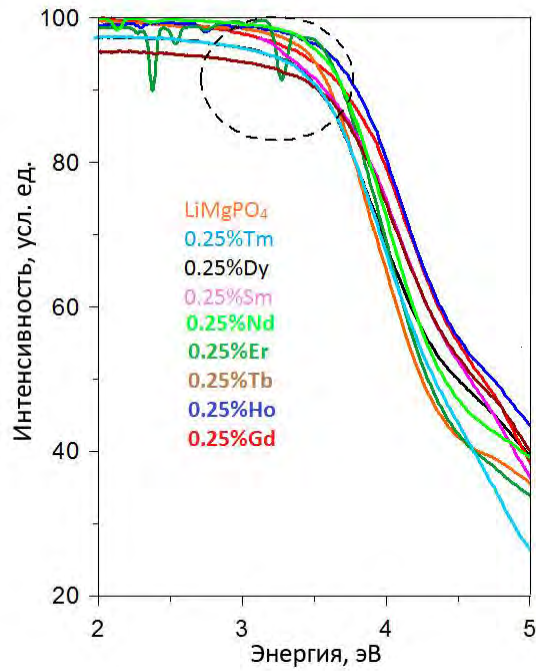


Рисунок 4.6 – Спектры диффузионного рассеяния для  $\text{LiMgPO}_4$ , допированного Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm

Важным обстоятельством является то, что даже для тех редкоземельных ионов, которые при рентгеновском облучении  $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$  проявляют эмиссионные спектры характерные для 4f-элементов, в большинстве случаев происходит значительное увеличение интенсивности УФ линии матрицы по сравнению с чистым фосфатом (рисунок 4.2). Можно предположить, что передача энергии от РЗЭ к матрице также может происходить через другие каналы, например, от других излучательных уровней.

#### 4.5 Первопринципные расчёты LiMgPO<sub>4</sub>, допированного РЗЭ

Были проведены первопринципные расчеты, чтобы объяснить, почему некоторые примеси редкоземельных элементов не изменяют спектральный состав РЛ и ТСЛ, характерный для матрицы LiMgPO<sub>4</sub>, а другие проявляют оптическую активность. Здесь представлены результаты расчетов для допантов Er<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>.

Полные плотности состояний (TDOS) для LiMgPO<sub>4</sub>, допированного редкоземельными элементами, показаны на рисунке 4.7. Сильно локализованные 4f уровни (все в конфигурации со спином вниз) появляются в запрещенной зоне между максимумом валентной зоны (VBM), который состоит из состояний O2p, и дном зоны проводимости (CBM), которое состоит из разрыхляющих состояний O2p с небольшой примесью s- и p-состояний Li, Mg и P как было показано ранее.

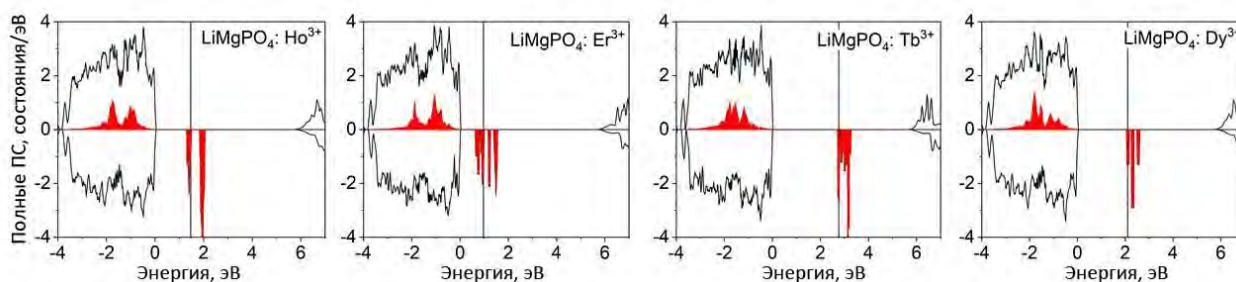


Рисунок 4.7 – Полные плотности состояний (ПС) и проекции плотности f-состояний РЗЭ (красные) для LiMgPO<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>, LiMgPO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, LiMgPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> и LiMgPO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>. DFT расчеты

Положение состояний 4f в запрещенной зоне зависит от редкоземельного элемента (рисунок 4.7). Часть занятых уровней Er 4f и Ho 4f расположена на 0.8–1.5 эВ выше потолка валентной зоны, а состояния Tb 4f и Dy 4f на 2 эВ. Чтобы понять, как это различие в зонной структуре влияет на оптические свойства, рассмотрим происхождение эмиссионных линий в LiMgPO<sub>4</sub>. Различные дефекты обеспечивают заполненные и пустые энергетические состояния внутри запрещенной зоны, которые служат ловушками для электронов и дырок при облучении и ответственны за термолюминесценцию LiMgPO<sub>4</sub>.

Согласно результатам расчётов, которые обсуждались ранее, нейтральные вакансии кислорода ( $V_{O1}^0$ ,  $V_{O2}^0$ ,  $V_{O3}^0$ ) в LiMgPO<sub>4</sub> приводят к появлению локализованных уровней дефектов которые расположены на ~1.3 эВ выше потолка валентной зоны (VBM). Для однократно положительно заряженных вакансий ( $V_{O1}^+$ ,  $V_{O2}^+$ ,  $V_{O3}^+$ ) занятые состояния со спином вверх находятся на 0.3, 0.7 и 0.9 эВ выше VBM, а пустые состояния со спином вниз расположены на 1.8, 2.2 и 2.4 эВ выше VBM соответственно. Для двухзарядных вакансий два пустых уровня расположены на

2.6 эВ и 4.4 эВ ( $V_{O1}^{2+}$ ), и на 2.9 эВ и 3.4 эВ ( $V_{O2}^{2+}$ ) выше VBM и близки к зоне проводимости при  $V_{O3}^{2+}$ . Заполненные состояния нейтральных и однозарядных кислородных вакансий расположены менее чем на 2 эВ выше VBM, и это область энергий, где расположены занятые уровни Er 4f и Ho 4f. Эти 4f- состояния смешиваются с дефектными уровнями, которые в основном состоят из O2p состояний. Происходит перекрытие волновых функций, что приводит к обменному взаимодействию между этими двумя центрами. Можно предположить перенос энергии  $PO_4^{3-}$ - $RE^{3+}$  в  $LiMgPO_4:Er^{3+}$  и  $LiMgPO_4:Ho^{3+}$  за счет условия резонанса, когда разность энергий между состояниями близка. Таким образом, перенос энергии между некоторыми ионами  $RE^{3+}$  и матрицей может являться причиной эффективной люминесценции.

#### 4.6 Термолюминесценция $\text{LiMgPO}_4\text{:RE}$

Независимо от допанта все облученные образцы при температурах 100–300°C проявляют термолюминесценцию, которая по интенсивности значительно превышает ТСЛ чистого  $\text{LiMgPO}_4$ . На рисунке 4.8 (а) представлены кривые свечения ТСЛ, полученные для  $\text{LiMgPO}_4$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Er}$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Ho}$  и  $\text{LiMgPO}_4\text{:Nd}$ , т. е. для тех составов, которые характеризуются спектрами РЛ и ТСЛ с двумя максимумами 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. Хорошо видно, что кривые свечения  $\text{LiMgPO}_4\text{:Ho}$  и  $\text{LiMgPO}_4\text{:Nd}$  состоят из двух пиков с центрами при 100°C и 220°C для  $\text{LiMgPO}_4\text{:Nd}$  и 160°C и 230°C для  $\text{LiMgPO}_4\text{:Ho}$ . Кривая высвечивания  $\text{LiMgPO}_4\text{:Er}$  является суперпозицией двух близких пиков с температурами 127 °C и 165 °C, что приводит к ее асимметрии. Кривые ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4\text{:Sm}$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Dy}$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Gd}$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Tm}$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$  (рисунок 4.8 (b)) также имеют сложную форму. Это явно видно для фосфатов с редкоземельными ионами Sm и Dy (рисунок 4.8, вставка), для ионов Gd, Tm, Tb – менее заметно. Многокомпонентная кривая ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4\text{:Tm}$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Tb}$  описана в работах [125, 209]. Тот факт, что форма кривых ТСЛ активированного  $\text{LiMgPO}_4$  отличается от чистой матрицы, свидетельствует о появлении новых ловушек в допированных фосфатах.

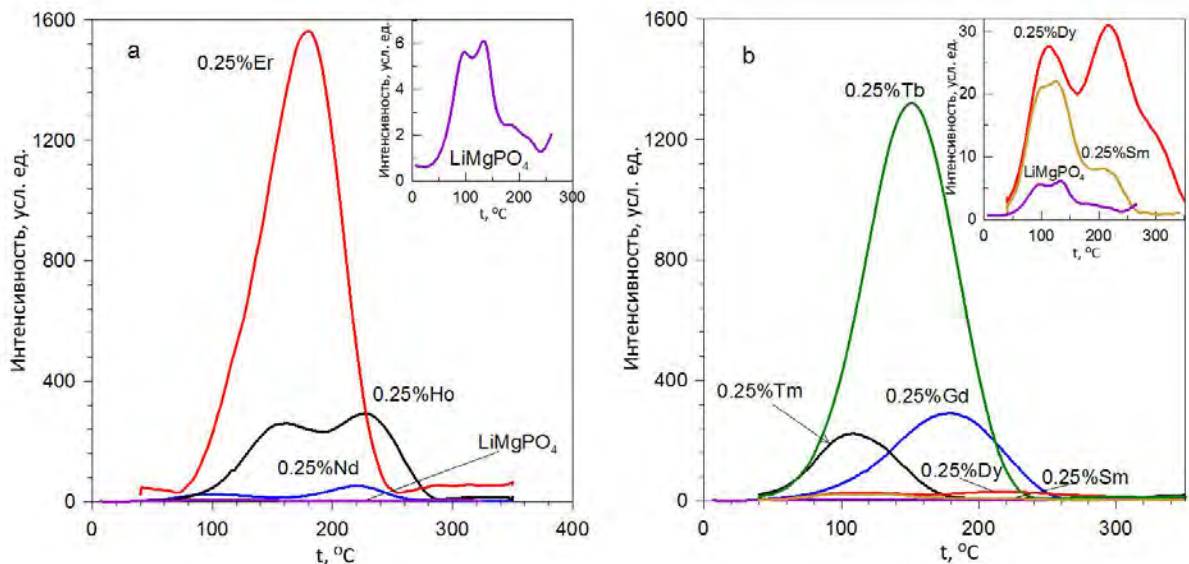


Рисунок 4.8 – Кривые ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4\text{:RE}$ . а. RE – Er, Ho, Nd; б. RE – Tm, Tb, Gd, Dy, Sm; вставка - Увеличенные зависимости для  $\text{LiMgPO}_4$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Sm}$ ,  $\text{LiMgPO}_4\text{:Dy}$ . Все образцы предварительно облучены рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

#### 4.7 Структурные характеристики $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$

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 структурных и дозиметрических свойствах.

Рентгенограммы синтезированных твердых растворов  $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ , представленные на рисунке 4.9, показывают, что в литий-магниевого фосфате может растворяться до 0.25% трехвалентного эрбия. Дифрактограммы поликристаллических образцов с  $x \leq 0.0025$  хорошо согласуется со стандартными данными ICDD (0-084-0342). Все отражения хорошо индексируются в орторомбической структуре типа оливина с пространственной группой  $Pnma$ . Линии, относящиеся к фосфату эрбия  $\text{ErPO}_4$ , хорошо видны для состава, содержащего 0.5% Er. Других примесных фаз не обнаружено. Поскольку радиус  $\text{Er}^{3+}$  (0,890 Å) значительно превышает радиусы  $\text{Li}^+$  (0,76 Å) и  $\text{Mg}^{2+}$  (0,72 Å) [117], объем элементарной ячейки увеличивается с повышением содержания эрбия (рисунок 4.10).

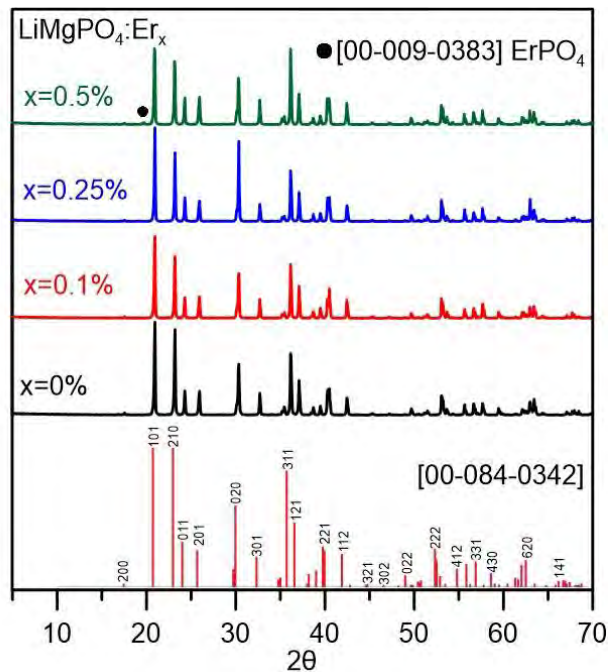


Рисунок 4.9 – Рентгенограммы чистого и допированного эрбием  $\text{LiMgPO}_4$

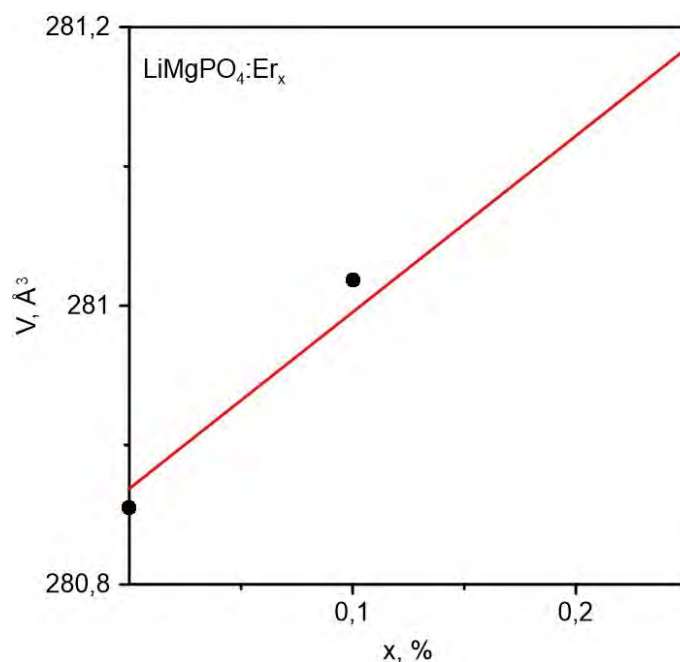


Рисунок 4.10 – Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки в  $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$

Можно предположить, что трехвалентный ион эрбия занимает позиции лития, и для компенсации заряда образуются две литиевые вакансии, такой вариант замещения был предложен ранее для  $\text{LiMgPO}_4:\text{Eu}$  [8, 210]. Однако возможны другие способы замещения, и механизм компенсации, как это рассмотрено в [129, 132]. Чтобы определить позицию, занимаемую эрбием в структуре литий-магниевого фосфата, проведен полнопрофильный анализ структуры  $\text{LiMgPO}_4$ , содержащего 0.25 % Er. Чтобы учесть вероятность замещения эрбием как лития, так и магния, формула твердого раствора была записана в виде  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$ . Рентгенограммы твердых растворов с  $2x+2y = 0.00, 0.0025$  проиндексированы в орторомбической сингонии с пространственной группой  $Pnma$  (#62),  $Z = 4$ , что полностью соответствует кристаллической структуре  $\text{LiMgPO}_4$  [113]. Структурные данные, координаты атомов и тепловые параметры приведены в Приложении (Таблицы 1 – 2 соответственно). Межатомные расстояния (Таблица 3 Приложения), согласуются с суммами кристаллических радиусов ионов [117]. Суммы валентных усилий для анионов кислорода и катионов в том числе в позициях со смешанной заселенностью, представлены в Приложении (Таблица 4). Они рассчитаны как сумма валентностей, умноженных на долю атома соответствующего сорта в данной позиции и находятся в пределах 10% отклонения от ожидаемых степеней окисления. +1 (Li), +2 (Mg), +3 (Er), +5 (P) и -2 (O) для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$ . На рисунке 1, приведенном в приложении, представлены экспериментальные (красные крестики), расчетные (черная сплошная линия), разностные (синяя нижняя линия) и фоновые (коричневая сплошная линия) рентгенограммы для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.0025$ ).

Уточнение структуры показало, что эрбий может находиться как в позиции лития, так и в позиции магния (в пределах точности эксперимента). Параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются за счет большего размера иона  $\text{Er}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Таким образом, структурный анализ не может однозначно определить положение эрбия. В обоих случаях должны появиться вакансии, компенсирующие заряд трехвалентного РЗ иона. Чтобы понять механизм компенсации заряда и предсказать энергетически предпочтительные места замещения и вакансии, были проведены расчеты *ab initio* в рамках теории функционала плотности (DFT). Замена  $\text{Li}^+$  на  $\text{Er}^{3+}$  должна сопровождаться образованием одной вакансии магния ( $V_{\text{Mg}}$ ) или двух вакансий лития ( $2 V_{\text{Li}}$ ) для сохранения электронейтральности ячейки. Когда  $\text{Er}^{3+}$  занимает позицию  $\text{Mg}^{2+}$ , возможна компенсация заряда одной вакансией лития ( $V_{\text{Li}}$ ) или вакансией магния ( $V_{\text{Mg}}$ ) по схеме:  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \frac{1}{2} V_{\text{Mg}}$ . Для предсказания положения эрбия была оценена энергия замещения  $E_{\text{sub}}$  и изменение энергии образования  $\Delta H$  с учетом химических потенциалов составляющих элементов, в качестве которых были взяты энергии их стабильных фаз. Для определения предпочтительной конфигурации сравнивались энергии ячеек при ближайшем (Near) и наиболее удаленном (Far) расположении вакансий относительно допанта, результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Энергия замещения ( $\Delta E_{\text{sub}}$ , эВ) для различных позиций эрбия и вакансий в  $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}^{3+}$ . DFT расчеты

$\text{LiMgPO}_4:\text{Er}^{3+}$	$\Delta E_{\text{sub}}$
$E_{\text{Mg}} + 1 * V_{\text{Li}} (\text{Near})$	0
$E_{\text{Mg}} + 1 * V_{\text{Li}} (\text{Far})$	0.34
$2 * E_{\text{Mg}} + 1 * V_{\text{Mg}}$	1.15
$E_{\text{Li}} + 2 * V_{\text{Li}} (\text{Near})$	2.88
$E_{\text{Li}} + 2 * V_{\text{Li}} (\text{Far})$	3.50
$E_{\text{Li}} + 1 * V_{\text{Mg}}$	3.74

Установлено, что наименьшая энергия замещения соответствует замещению  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Er}^{3+}$  с образованием вакансии на ближайшей позиции Li. Величина  $E_{\text{sub}}$  для вакансии вдали от  $\text{Er}^{3+}$  выше на 0.34 эВ, что означает наличие связи между эрбием и вакансией. Эта сильная связь между допантом и вакансией лития указывает на то, что допирование эрбием может уменьшить диффузию лития. При замещении  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Er}^{3+}$  с образованием вакансии магния ( $2 * E_{\text{Mg}} + 1 * V_{\text{Mg}}$ )  $E_{\text{sub}}$  увеличивается на 1.15 эВ. Замена  $\text{Li}^+$  на  $\text{Er}^{3+}$  гораздо менее выгодна для обоих типов компенсирующих вакансий. В этом случае ближайшие к эрбию вакансии лития также более предпочтительны, чем их удаленные позиции. Замещение  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Li}^+$  с компенсацией заряда путем образования вакансии магния является наименее вероятным.

Таким образом, *ab initio* расчеты предсказывают, что трехвалентный эрбий должен преимущественно занимать позицию магния, что сопровождается образованием ближайшей вакансии лития. Как будет показано далее в данной работе, анти-сайт дефекты с концентрацией менее 1% всегда присутствуют в структуре оливина даже при низкой температуре. Учитывая наличие в  $\text{LiMgPO}_4$  собственных анти-сайт дефектов (атомы Li и Mg меняются местами), эрбий также может замещать атом лития, но в позиции магния. Неопределенность положения эрбия, полученная из структурных исследований, возможно, связана с наличием анти-сайт дефектов.

Заселение эрбием  $\text{Er}^{3+}$  позиции  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к локальным искажениям структуры из-за различия размеров этих катионов. Средняя длина Er–O в октаэдре  $\text{ErO}_6$  составляет 2.205 Å, тогда как в  $\text{MgO}_6$  она значительно меньше (2.096 Å, что очень близко к экспериментальному значению 2.1029 Å). Расстояние между Er и ближайшим атомом P (2.86 Å) также больше, чем расстояние Mg–P (2.76 Å). Тем не менее среднее расстояние P–O (1.552 Å) в тетраэдре  $\text{PO}_4$  вблизи допанта практически такое же (1.555 Å), как и в недопированном  $\text{LiMgPO}_4$ . Расстояния P–O не изменяются при допировании даже для общих атомов кислорода в  $\text{ErO}_6/\text{PO}_4$ .



#### 4.8 Дозиметрические характеристики LiMgPO<sub>4</sub>:Er

На рисунке 4.11 представлены кривые ОСЛ для образцов чистого и допированного эрбием LiMgPO<sub>4</sub>, предварительно облученных рентгеновским излучением дозой 3 Гр. Образцы исследовали на предмет отклика ОСЛ при стимуляции зеленым (520 нм) и синим светодиодами (470 нм). Интенсивность ОСЛ исследованных образцов сравнивали со стандартным дозиметрическим материалом  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  (TLD 500) [211], для корректного сравнения были использованы образцы имеющие одинаковую площадь (20 мм<sup>2</sup>).

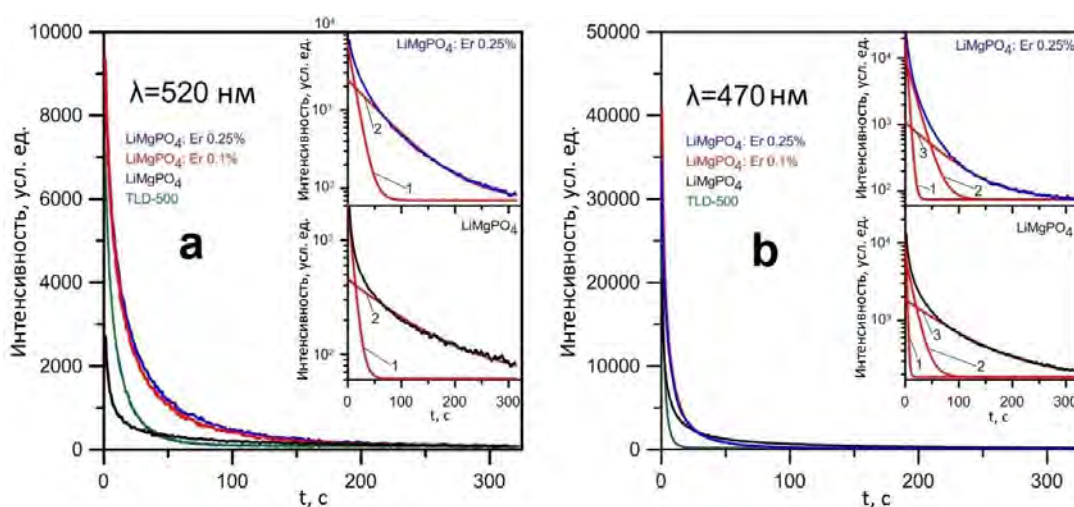


Рисунок 4.11 – Кривые ОСЛ для LiMgPO<sub>4</sub>, LiMgPO<sub>4</sub>:Er и TLD-500, полученные при длинах волн стимуляции 520 нм (а) и 470 нм (б). Вставки: Результаты разложения кривых ОСЛ. Все образцы облучены рентгеновским излучением дозой 3 Гр

Поскольку чувствительность ОСЛ можно оценить по общей площади под кривой, из рисунка 4.11 ясно видно, что (при данной дозе и условиях регистрации) выход ОСЛ LiMgPO<sub>4</sub>:Er превосходит таковой как чистого LiMgPO<sub>4</sub>, так и коммерческого детектора  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  (TLD 500). Для нахождения компонент кривой ОСЛ, полученные кривые затухания были аппроксимированы уравнением 4.1 [212]:

$$I_{OSL}(t) = \sum_{k=1}^n I_k \cdot e^{-t/\tau_k} + I_0, \quad (4.1)$$

где,  $I_k$  и  $\tau_k$  – предэкспоненциальный множитель и постоянная времени затухания,  $k$  – компонента,  $I_0$  – постоянная составляющая или фон,  $t$  – время,  $n$  – число экспоненциальных компонентов в разложении. Для характеристики выхода ОСЛ использованы значения начальной интенсивности  $I_i$  и светосуммы  $S$ , которые определяются зависимостями 4.2-4.3:

$$I_i = \sum_{k=1}^2 I_k - I_0, \quad (4.2)$$

$$S = \int_0^{t_1} (I(t) - I_0) dt, \quad (4.3)$$

где,  $t_1$  – время измерения. Величину  $t_1$ , если возможно, подбирают из условия снижения  $I(t)$  до уровня фона. Уравнение 4.3, используя зависимость 4.1, может быть упрощено до вида 4.4:

$$S \approx \sum_{k=1}^n I_k \cdot \tau_k, \quad (4.4)$$

с учетом того, что при проведении измерений  $t_1 \approx \tau_k$ . Результаты разложения кривых затухания ОСЛ для  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$  при длинах волн стимуляции 470 и 520 нм представлены на рисунке 4.11 (вставки а,б) и в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Кинетические параметры ОСЛ для чистого и допированного  $\text{LiMgPO}_4$

Кинетические параметры ОСЛ	Образец		
	$\text{LiMgPO}_4$	$\text{LiMgPO}_4:\text{Er } 0.1\%$	$\text{LiMgPO}_4:\text{Er } 0.25\%$
$\lambda=470 \text{ nm}$			
$I_1$ , усл. ед.	$0.16 \cdot 10^5$	$0.27 \cdot 10^5$	$0.21 \cdot 10^5$
$\tau_1$ , с	1.8	2.4	3.54
$S_1=I_1\tau_1$	$0.29 \cdot 10^5$	$0.65 \cdot 10^5$	$0.74 \cdot 10^5$
$I_2$ , усл. ед.	$0.06 \cdot 10^5$	$0.16 \cdot 10^5$	$0.09 \cdot 10^5$
$\tau_2$ , с	13.0	11.0	15.0
$S_2=I_2\tau_2$	$0.78 \cdot 10^5$	$0.18 \cdot 10^6$	$0.14 \cdot 10^6$
$I_3$ , усл. ед.	$0.02 \cdot 10^5$	$0.02 \cdot 10^5$	$0.01 \cdot 10^5$
$\tau_3$ , с	84.0	45.0	57.28
$S_3=I_3\tau_3$	$0.17 \cdot 10^6$	$0.90 \cdot 10^5$	$0.57 \cdot 10^5$
$S=\sum S_i$	$0.27 \cdot 10^6$	$0.34 \cdot 10^6$	$0.27 \cdot 10^6$
$\tau_1 I_1 / I_2 \tau_2$	0.37	0.67	0.53
$\tau_1 I_1 / I_3 \tau_3$	0.17	0.72	1.30
$\tau_2 I_2 / I_3 \tau_3$	0.46	2.00	2.46
$\lambda=520 \text{ nm}$			
$I_1$ , усл. ед.	$0.20 \cdot 10^4$	$0.60 \cdot 10^4$	$0.66 \cdot 10^4$
$\tau_1$ , с	8.0	11.3	10.9
$S_1=I_1\tau_1$	$0.16 \cdot 10^5$	$0.68 \cdot 10^5$	$0.72 \cdot 10^5$
$I_2$ , усл. ед.	$0.04 \cdot 10^4$	$0.23 \cdot 10^4$	$0.24 \cdot 10^4$
$\tau_2$ , с	105.0	55.0	59.8
$S_2=I_2\tau_2$	$0.42 \cdot 10^5$	$0.13 \cdot 10^6$	$0.14 \cdot 10^6$
$S=\sum S_i$	$0.58 \cdot 10^5$	$0.19 \cdot 10^6$	$0.21 \cdot 10^6$
$\tau_1 I_1 / I_2 \tau_2$	0.38	0.52	0.51

При стимуляции зеленым светодиодом (520 нм) все кривые затухания ОСЛ можно аппроксимировать двумя компонентами. С другой стороны, для достижения приемлемого качества подгонки в случае стимуляции излучением с длиной волны 470 нм необходимо использовать три компоненты. Это может быть связано с тем, что при использовании

коротковолнового излучения ( $\lambda=470$  нм) эффективность опустошения ловушек выше, чем при  $\lambda=520$  нм. Кроме того, в этом случае могут освобождаться более глубокие ловушки. Отметим, что при стимуляции излучением с длиной волны 470 нм наблюдаются две быстрые и одна медленная компонента (таблица 4.2). С увеличением концентрации эрбия увеличивается и интенсивность быстрой компоненты. При этом вклад быстрых компонент в общую светосумму для всех образцов значительно превышает вклад медленной компоненты. Максимальное значение интенсивности достигается при содержании эрбия 0.25 % при постоянной времени равной 3.54 с. Увеличение длины волны до 520 нм сопровождается уменьшением общей светосуммы для всех образцов. При этом вклады быстрой и медленной составляющих примерно одинаковы. Это объясняется снижением эффективности опустошения ловушек.

$\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$  имеет интенсивный одиночный сигнал ТСЛ, который показан на рисунке 4.12(a). Чем выше содержание эрбия в образце, тем интенсивнее сигнал. Недопированный  $\text{LiMgPO}_4$  также проявляет термолюминесцентные свойства, но более слабые по сравнению с допированным ионами эрбия фосфатом.

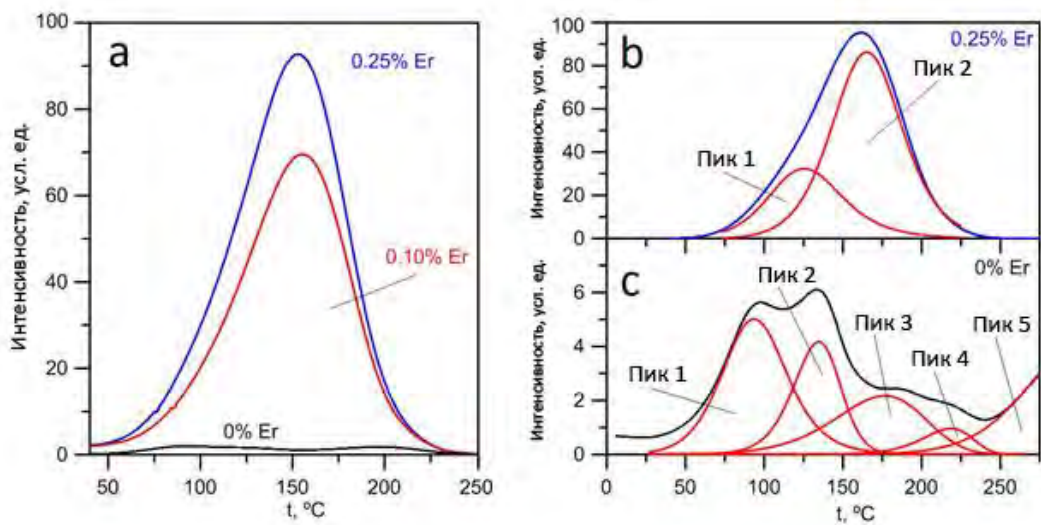


Рисунок 4.12 – ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$  после облучения рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева 4 К/с (а). Результаты разложения кривых ТСЛ (b, c)

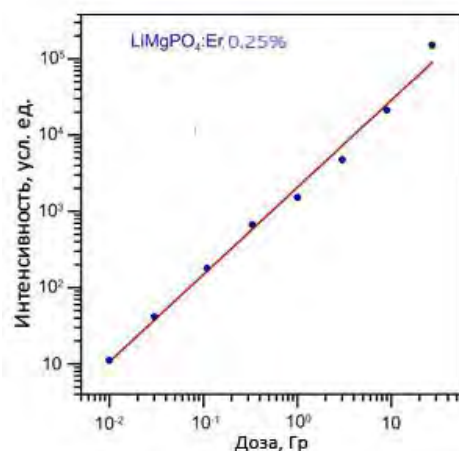
Кривые ТСЛ образцов, допированных ионами Er, асимметричны, температура общего максимума составляет 150  $^\circ\text{C}$ . Для образца, содержащего 0.25 % Er, было проведено разложение кривой ТСЛ. Для расчета кинетических параметров, таких как энергия активации (E), частотный фактор (S) и порядок кинетики (b) для максимумов ТСЛ, был использован метод аппроксимации экспериментальной кривой ТСЛ. Результаты разложения показаны на рисунке 4.12 (b) и в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Кинетические параметры ТСЛ для LiMgPO<sub>4</sub>:Er (0,25%)

Пик	t <sub>m</sub> , °С	E, эВ	S, с <sup>-1</sup>	b
1	127	0.81	3.38·10 <sup>9</sup>	2
2	165	0.96	2.56·10 <sup>10</sup>	1.73

Аппроксимация кривой показала наличие двух пиков на кривой ТСЛ при 127 °С и 165 °С. Они соответствуют ловушкам, образовавшимся на разной глубине. Положение первого пика практически совпадает с позицией основного сигнала ТСЛ недопированного LiMgPO<sub>4</sub> и, вероятно, относится к однотипным ловушкам (рисунок 4.12 (с)). Вероятно, что второй пик связан с ловушками, образующимися при введении иона эрбия. О формировании вакансий Li и Mg в LiMgPO<sub>4</sub> допированом ионами редкоземельных элементов, сообщалось в [131, 213].

Зависимость интенсивности термолюминесценции от дозы облучения линейна в диапазоне измерений для всех рассматриваемых составов. На рисунке 4.13 в качестве примера показаны данные для LiMgPO<sub>4</sub>:Er<sub>0,25%</sub>. Дозовый коэффициент  $k = \text{tg}(\alpha)$ , где  $\alpha$  — наклон зависимости (в двойных логарифмических координатах), равен 1.02. Это свидетельствует о достаточно высокой дифференциальной чувствительности образца.

Рисунок 4.13 – ТСЛ отклик в зависимости от дозы для LiMgPO<sub>4</sub>:Er (0.25 мол.%)

Кратко суммируя результаты данного раздела, можно сказать, что при введении эрбия в LiMgPO<sub>4</sub> он занимает позиции магния с образованием вакансий в литиевой подрешетке. Обнаружено, что эрбий многократно усиливает дозиметрические характеристики литий-магниевый фосфата, как при термической, так и при оптической стимуляции. Интенсивность сигнала ОСЛ у LiMgPO<sub>4</sub>:Er в исследованном диапазоне доз выше чем у серийно выпускаемого дозиметрического материала  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  (TLD 500).

Полученные результаты по данной главе опубликованы в работах [155, 214] и получен патент на дозиметрический материал [215].

**Выводы к главе 4**

1. Впервые установлено наличие двух механизмов усиления термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$  при допировании редкоземельными элементами. При первом механизме характерном для  $\text{LiMgPO}_4$ , допированного ионами Sm, Gd, Tb, Dy, Tm, усиление сигнала происходит за счет высвечивания иона активатора. Второй механизм термолюминесценции реализуется в присутствии ионов Er, Ho, Nd. При этом редкоземельный ион выступает в роли сенсibilизатора и происходит передача энергии от РЗЭ матрице литий-магниевого фосфата. Показано, что все рассмотренные редкоземельные элементы существенно усиливают интенсивность ТСЛ в  $\text{LiMgPO}_4$ . Наилучшие и практически близкие характеристики наблюдаются для  $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$  и  $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$  с разными механизмами усиления ТСЛ.
2. Предложена модель, объясняющая наличие двух механизмов термолюминесценции в  $\text{LiMgPO}_4$ , допированном редкоземельными элементами. Отсутствие в спектрах характерных для РЗЭ линий при допировании Er, Ho, Nd вызвано передачей энергии от РЗЭ дефектам фосфатной матрицы из-за близости их энергетических уровней.
3. Подробно изучены структурные и дозиметрические характеристики  $\text{LiMgPO}_4:\text{Er}$ , показано, что эрбий занимает преимущественно позиции магния в  $\text{LiMgPO}_4$  с образованием литиевой вакансии. По интенсивности ТСЛ и ОСЛ литий-магний фосфат, содержащий 0.25 мол.% Er, близок к серийно выпускаемому дозиметрическому материалу  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (TLD-500).

## ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ $\text{LiMgPO}_4$ , ДОПИРОВАННОГО ИНДИЕМ И СКАНДИЕМ

При введении редкоземельных элементов в матрицу литий-магниевого фосфата усиление дозиметрических характеристик достигается за счет действия самого иона РЗЭ (активатор или сенсibilизатор). В настоящей работе использованы трехвалентные ионы редкоземельных элементов, следовательно, при допировании  $\text{LiMgPO}_4$  реализуется гетеровалентное замещение. Ионные радиусы лития и магния составляют  $0.760 \text{ \AA}$  и  $0.720 \text{ \AA}$  соответственно [117], и они существенно меньше, чем радиусы рассмотренных в настоящей работе редкоземельных элементов, которые лежат в диапазоне от  $0.880 \text{ \AA}$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) до  $0.983 \text{ \AA}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ). Образование катионных вакансий, 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  $\text{LiMgPO}_4$ , мы выбрали в качестве допанта трехвалентные ионы индия и скандия, ионные радиусы которых близки к РЗЭ ( $0.800 \text{ \AA}$  и  $0.885 \text{ \AA}$ ) [117], однако в отличие от РЗЭ они не проявляют оптической активности.

### 5.1 $\text{LiMgPO}_4$ , допированный индием

Рентгенограммы твердых растворов литий-магниевого фосфата, допированного индием, синтезированных классическим твердофазным методом, представлены на рисунке 5.1. Дифрактограммы недопированного  $\text{LiMgPO}_4$  и образцов с содержанием индия менее или равным 7 ат. % хорошо согласуются со стандартными данными ICDD (0-084-0342). Все рефлексы хорошо индицируются в орторомбической структуре оливина  $\text{LiMgPO}_4$  с пространственной группой  $Pnma$ . При более высоких концентрациях индия появляются дополнительные фазы, в основном  $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ . Установленный нами предел растворимости индия отличается от приведенного в работе [132], где сообщается, что в  $\text{LiMgPO}_4$  можно ввести до 17% In.

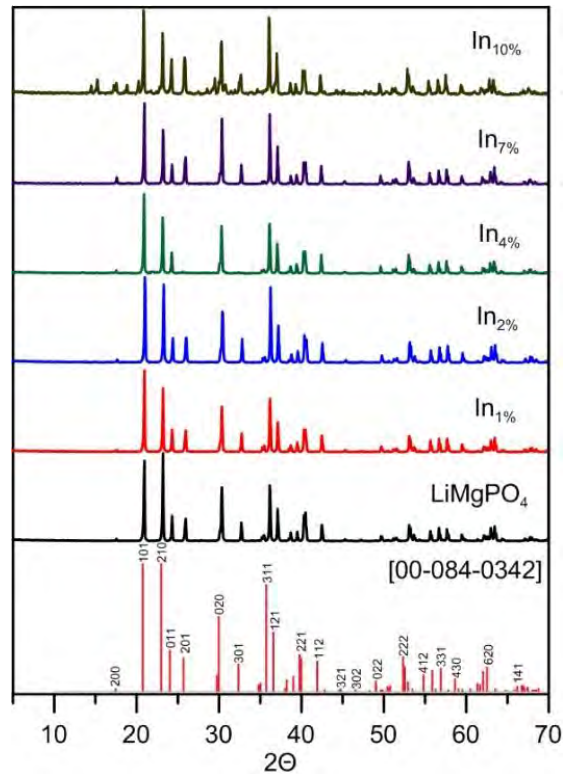


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы  $\text{LiMgPO}_4$ , допированного индием

Кривые свечения ТСЛ чистого и допированного индием  $\text{LiMgPO}_4$  представлены на рисунке 5.2. Форма кривых ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4$ , допированного индием, не такая сложная, как для чистого фосфата (рисунок 5.2(a)), однако результаты разложения показывают, что эти кривые свечения также состоят из нескольких пиков. Это хорошо заметно на примере состава с 2% In (рисунок 5.2(b)). Кривые ТСЛ образцов разлагали на индивидуальные пики, при помощи уравнения кинетики общего порядка. В таблице 5.1 представлены полученные значения энергии активации ( $E$ ), порядка кинетики ( $b$ ) и частотного фактора ( $s$ ) для  $\text{LiMgPO}_4$  с 2% In.

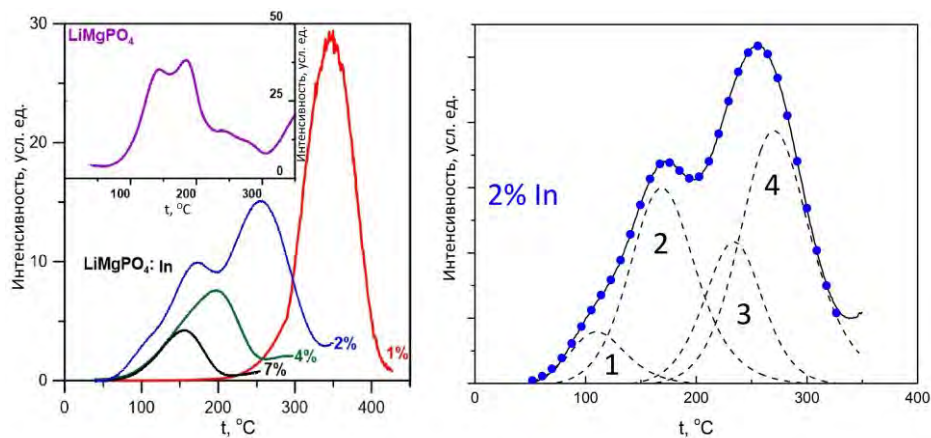


Рисунок 5.2 – Кривая ТСЛ  $\text{LiMgPO}_4$  (вставка) и  $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$  после рентгеновского облучения 2 Гр, скорость нагрева составляла 2 К/с - а; результат разложения кривой свечения ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$  (2%) - б

Таблица 5.1 Кинетические параметры термолюминесценции LiMgPO<sub>4</sub>:In (2%)

Пик	$T_m, ^\circ\text{C}$	$E, \text{эВ}$	$s, \text{c}^{-1}$	$b$
1	109	0.68	$1.9 \times 10^8$	2
2	168	0.75	$6.4 \times 10^7$	1.86
3	234	1.05	$5.2 \times 10^9$	1.62
4	269	1.10	$2.9 \times 10^8$	1.95

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. Повышение температуры пика ТСЛ свидетельствует об увеличении глубины ловушек. Это является благоприятным обстоятельством, так как позволяет уменьшить фединг (возможную потерю дозиметрической информации при хранении облученного детектора). С увеличением содержания индия этот эффект постепенно исчезает, а для образца с 7% In температура пика ТСЛ падает до 150 °С, кроме того, снижается и интенсивность сигнала.

Концентрационная зависимость положения максимума пика ТСЛ показана на рисунке 5.3. 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<sub>4</sub>. Для выяснения причин наблюдаемых изменений температур термолюминесценции была уточнена кристаллическая структура LiMgPO<sub>4</sub>:In и проведены первопринципные расчеты электронной структуры.

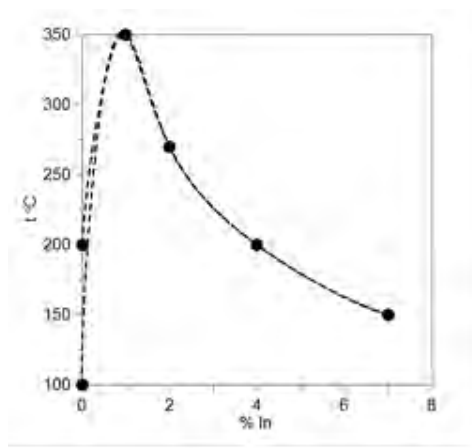


Рисунок 5.3 – Зависимость температуры максимума основного пика ТСЛ в зависимости от концентрации In в LiMgPO<sub>4</sub>:In



Чтобы учесть вероятность замещения индием как лития, так и магния, записали формулу твердого раствора в виде  $\text{Li}^{+}_{1-6x}\text{Mg}^{2+}_{1-3y}\text{In}^{3+}_{2x+2y}\text{PO}_4$ . При написании этой формулы для определенности предполагали, что катионные вакансии, необходимые для обеспечения электронейтральности, находятся в той же подрешетке, что и  $\text{In}^{3+}$ .

Рентгенограммы однофазных твердых растворов с  $2x+2y = 0,00, 0,01, 0,04, 0,07$  были проиндексированы в пространственной группе *Pnma* (# 62) с орторомбической симметрией,  $Z = 4$ , в полном соответствии с кристаллической структурой  $\text{LiMgPO}_4$  [113]. Кристаллографические данные, координаты атомов и параметры смещения приведены в Приложении (Таблицы 5 и 6 соответственно). Межатомные расстояния, приведенные в Приложении (Таблица 7), хорошо согласуются с суммами кристаллических радиусов [117]. Суммы валентных усилий для катионов и анионов кислорода (Приложение, таблица 8), в том числе на позициях смешанного заполнения, рассчитанные как сумма валентностей, умноженных на долю атома соответствующего сорта в данной позиции, являются идеальными, и все значения находятся в пределах 10%-ного диапазона отклонений от ожидаемых степеней окисления для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$ , +1 (Li), +2 (Mg), +3 (In), +5 (P) и -2 (O). На рисунке 2, приведенном в Приложении, представлены экспериментальные (крестики), расчетные (сплошная линия) и разностные (нижняя линия) дифрактограммы для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$ ).

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 до 7 ат.% его доля на позициях лития уменьшается до 0, и весь индий занимает позиции магния (рисунок 5.4). Такое перераспределение приводит к небольшой аномалии в зависимости параметров решетки от концентрации индия (рисунок 5.5). В диапазоне концентраций индия от 0 до 1 ат. % все параметры элементарной ячейки, за исключением *c*, незначительно отклоняются от линейной зависимости. Средние расстояния Li/In-O также отклоняются от линейной зависимости вблизи 1 ат.% индия. Перераспределение индия можно связать с изменением расстояния между парами соседних атомов лития ( $\sim 2.95 \text{ \AA}$ ) и атомов магния ( $\sim 3.82 \text{ \AA}$ ) (Приложение, таблица 7). Атомный радиус (*R*) для In составляет  $1.95 \text{ \AA}$  [216], что свидетельствует о «жестком» взаимодействии In···In при расстоянии In-In, равном  $3.90 \text{ \AA}$ . Увеличение количества In на позициях Li повышает вероятность сближения двух атомов индия на расстояние, много меньшее *R*, чего не происходит, когда индий занимает позиции Mg, поскольку для лития и магния значения *R* составляют  $1.50 \text{ \AA}$  и  $1.66 \text{ \AA}$  (6-кратная координация), т.е. непосредственный контакт может возникнуть при  $3.0 \text{ \AA}$  и  $3.32 \text{ \AA}$  соответственно.

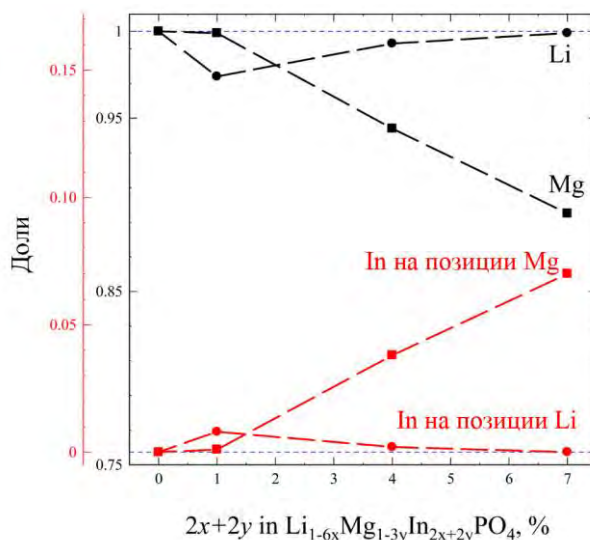


Рисунок 5.4 – Доли лития и магния (черные) и индия (красные) в двух позициях металлов: 4a – позиция Li и 4c – позиция Mg, в  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$ )

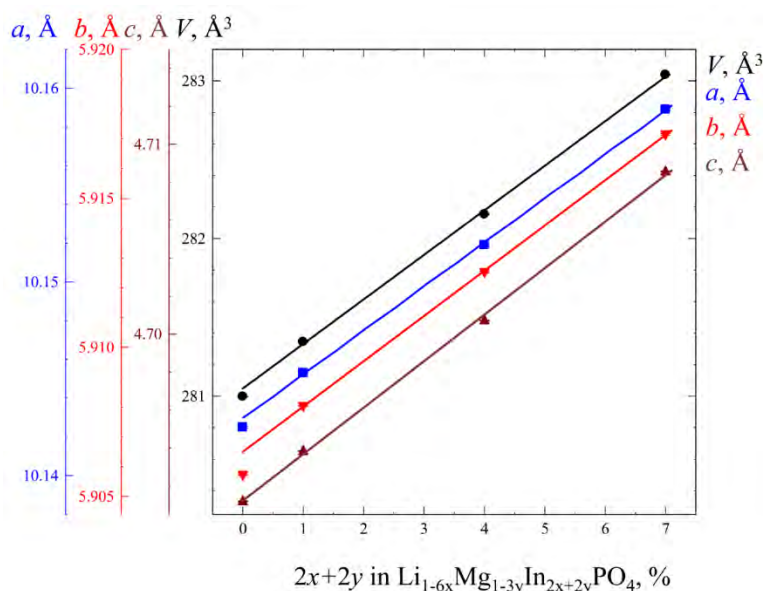


Рисунок 5.5 – Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки для твердых растворов  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$ )

Таким образом, становится понятной причина немонотонного изменения положения максимума на кривых свечения ТСЛ. При низких концентрациях индий занимает позицию лития, а при более высоких – позицию магния в структуре  $\text{LiMgPO}_4$ . В обоих случаях замещение одновалентного ( $\text{Li}^+$ ) и двухвалентного ( $\text{Mg}^{2+}$ ) катионов на трехвалентный индий должно компенсироваться образованием вакансий. 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.

Было проанализировано, что происходит в электронной структуре  $\text{LiMgPO}_4$  при различных типах замещения. Рассчитанные полные плотности состояний (рисунок 5.6) 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. Дно зоны проводимости смещается до 5.2 эВ ( $\text{In}_{\text{Li}^+}^{3+} + V_{\text{Mg}}$ ), 5.6 эВ ( $\text{In}_{\text{Li}^+}^{3+} + 2V_{\text{Li}}$ ) и  $\sim 6$  эВ (для обоих случаев  $\text{In}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+}$ ). Надо отметить, что расчеты DFT-GGA могут занижать ширину запрещенной зоны из-за известного ограничения стандартных методов DFT, но это не критично, поскольку анализируется относительный сдвиг края поглощения при допировании.

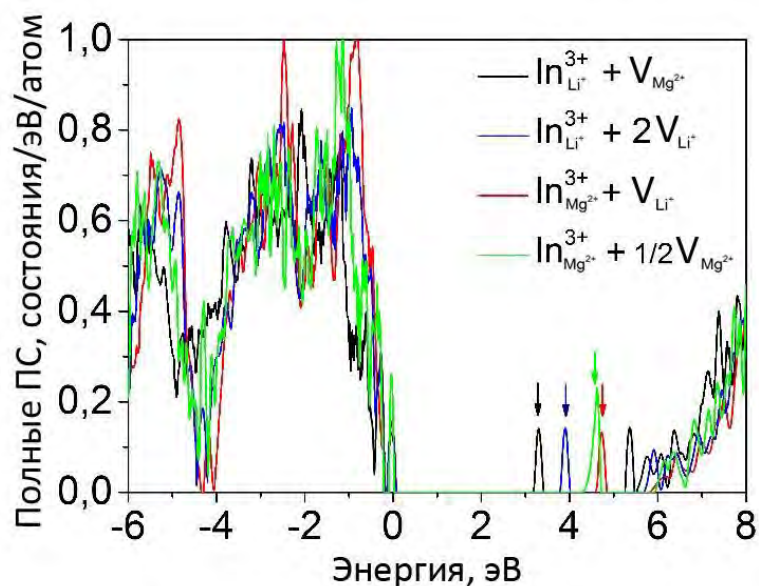


Рисунок 5.6 – Полная плотность состояний (ПС) для различных типов замещения ионом  $\text{In}^{3+}$ .  
DFT расчеты

Комплексная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_2(\omega)$  рассчитана для различных типов замещения индия (рисунок 5.7). Как видно, изменение позиции индия должно влиять на край поглощения, который смещается в сторону более высоких энергий при изменении позиции замещения с  $\text{In}_{\text{Li}^+}^{3+}$  на  $\text{In}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+}$ .

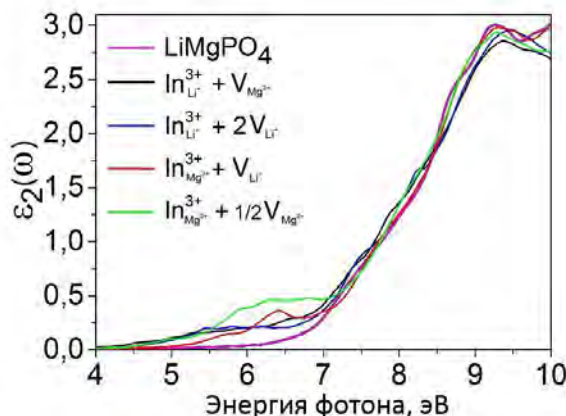


Рисунок 5.7 – Комплексная диэлектрическая функция  $\varepsilon_2(\omega)$  для различных типов замещения ионом  $\text{In}^{3+}$ . DFT расчеты

Расчеты предсказывают, что замещение магния индием, сопровождающееся образованием одной литиевой вакансии ( $\text{In}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+} + V_{\text{Li}}$ ), является наиболее энергетически предпочтительным. При этом вакансия Li преимущественно находится рядом с ионом  $\text{In}^{3+}$  с выигрышем в полной энергии 0.18 эВ относительно своего дальнего положения. Энергия образования  $-\Delta H$  для  $\text{In}_{\text{Li}^+}^{3+} + 2V_{\text{Li}}$ , где две вакансии Li близки к иону  $\text{In}^{3+}$ , уменьшается на 0.17 эВ/ф.э. Для этого случая установлено, что полная энергия суперячейки с двумя удаленными вакансиями Li выше на 0.35 эВ. Менее устойчивые конфигурации соответствуют позициям индия в сочетании с образованием вакансий магния. Величина  $\Delta H$  для  $\text{In}_{\text{Li}^+}^{3+} + V_{\text{Mg}}$  и  $\text{In}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+} + 1/2V_{\text{Mg}}$  уменьшается на 0.20 и 0.31 эВ/ф.э., соответственно по сравнению с наиболее энергетически выгодным замещением  $\text{In}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+} + V_{\text{Li}}$

Установлено [217], что наименьшая энергия собственных дефектов в  $\text{LiMPO}_4$  ( $M$  – переходный металл) типа оливина характерна для анти-сайт дефектов, когда Li и Mg меняются местами. Наши расчеты предсказывают, что энергия образования анти-сайт дефекта Mg-Li в  $\text{LiMgPO}_4$  составляет всего 0.68 эВ, что на порядок ниже, чем для вакансий Li и Mg. Предполагая наличие этих дефектов (Li/Mg и Mg/Li), получаем, что  $\text{In}_{\text{Mg}^{2+}}^{3+} + V_{\text{Li}}$  соответствует  $\text{In}_{\text{Li/Mg}}^{3+} + V_{\text{Mg/Li}}$ . Таким образом, можно предположить, что ионы In могут замещать ионы Li при содержании In вплоть до концентрации анти-сайт дефектов, которая достигает  $\approx 1\%$  в  $\text{LiMPO}_4$  со структурой оливина ( $M$  – переходный металл) [170, 218-219]. Как показывают наши экспериментальные структурные исследования, индий преимущественно занимает позицию лития, когда его содержание в твердом растворе не превышает 1% (рисунок 5.4). Однако индий, замещающий атом анти-сайт-лития, находится в позиции Mg, а не в обычной позиции Li, поэтому мы не можем объяснить этот экспериментальный факт только наличием анти-сайт дефектов.

Используя результаты уточнения кристаллической структуры и расчеты из первых принципов, можно рассмотреть процесс термолюминесценции чистого и допированного индием литий-магниевого фосфата. Сначала приведем некоторые общие соображения относительно дефектов в чистом и допированном  $\text{LiMgPO}_4$ . В обоих случаях возможно наличие анти-сайт дефектов, которые обозначены как  $\text{Li}_{\text{Mg}}$  и  $\text{Mg}_{\text{Li}}$ . Эти дефекты могут быть нейтральными по отношению к позициям регулярной структуры или иметь заряд ( $\text{Li}_{\text{Mg}}^x$ ,  $\text{Li}_{\text{Mg}}^-$ ,  $\text{Mg}_{\text{Li}}^x$ ,  $\text{Mg}_{\text{Li}}^+$ ). Катионное разупорядочение в  $\text{LiMgPO}_4$  может сопровождаться появлением нейтральных или заряженных катионных вакансий  $V_{\text{Mg}}$  и  $V_{\text{Li}}$ , например, как в магниево-алюминиевой шпинели [220]. При этом катионные вакансии могут частично компенсировать кислородные вакансии (центры  $F^0$ ,  $F^+$ ,  $F^{2+}$ ), наличие которых в  $\text{LiMgPO}_4$  установлено ранее. Кроме того, почти во всех широкозонных оксидных кристаллах акцепторный дефект, такой как катионная вакансия, обеспечивает необходимое электростатическое притяжение, которое стабилизирует дырку на ионе кислорода. Хорошо известно, что ион  $\text{O}^{2-}$  в регулярном узле решетки может захватить дырку и стать ионом  $\text{O}^-$ , который взаимодействует с соседними катионами [221]. Дырочные ловушки этого типа обнаружены в простых оксидах, таких как  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{SiO}_2$  [222-224]. Допирование  $\text{LiMgPO}_4$  трехвалентным индием создает дополнительные возможности разупорядочения структуры оливина. Трехвалентные катионы занимают позиции одновалентных и двухвалентных катионов:  $\text{In}^{2+}_{\text{Li}}$ ,  $\text{In}^+_{\text{Mg}}$  (заряд указан относительно регулярного положения в решетке). Для компенсации избыточного заряда  $\text{In}^{3+}$  возникают дополнительные катионные вакансии ( $V_{\text{Mg}}$  и  $V_{\text{Li}}$ ).

На рисунке 5.8 представлены спектры термолюминесценции чистого и допированного ионами индия  $\text{LiMgPO}_4$  после облучения рентгеновским излучением. Спектр ТСЛ недопированного  $\text{LiMgPO}_4$  (рисунок 5.8 (а)) состоит из двух широких полос: одной в УФ-области ( $\lambda = 350$  нм), а другой в красной области ( $\lambda = 650$  нм). Форма спектра термолюминесценции остается постоянной при изменении температуры в пределах существования сигнала ТСЛ.

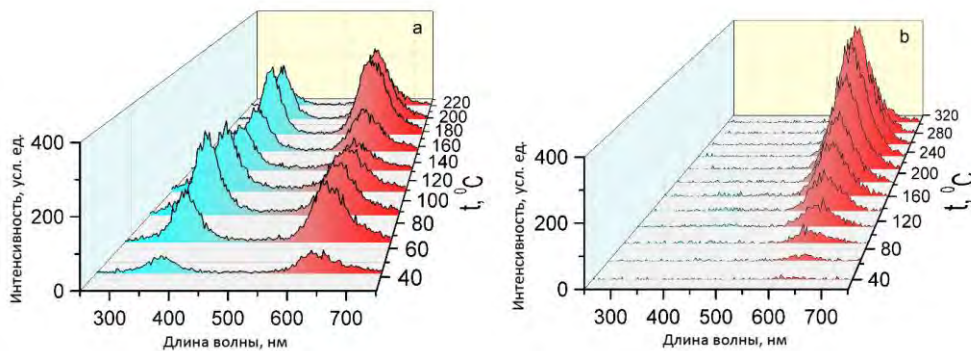


Рисунок 5.8 – Спектр термолюминесценции для  $\text{LiMgPO}_4$  (а) и  $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$  (б), все образцы были облучены рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

Как показано выше, при малом содержании (<1%) индий занимает позицию лития, а при более высоких концентрациях – позицию магния. Катионные вакансии, образующиеся для компенсации заряда, могут находиться в обоих положениях. Установленная в наших структурных исследованиях вариация структурных позиций, занимаемых индием, объясняет появление экстремума на концентрационной зависимости температуры пика свечения (рисунок 5.3). Резкий рост температуры эмиссии по сравнению с чистым  $\text{LiMgPO}_4$ , 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. Согласно расчетам из первых принципов (рисунок 5.6), локальные уровни, соответствующие катионным вакансиям (электронным ловушкам), располагаются под дном зоны проводимости, а 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 происходит: чем выше концентрация индия в твердом растворе, тем ниже температура пика ТСЛ (рисунок 5.3).

Допирование  $\text{LiMgPO}_4$  индием изменяет не только кривые свечения ТСЛ, но и спектральный состав термолюминесценции. Спектр индийсодержащего фосфата представляет собой одну линию с центром при 650 нм (см. рисунок 5.8(b)). Форма спектра одинакова для всех рассмотренных в работе концентраций индия. Исчезновение коротковолновой части спектра ТСЛ, по нашему мнению, свидетельствует о том, что введение трехвалентного иона в структуру  $\text{LiMgPO}_4$  препятствует образованию кислородных вакансий, ответственных за ТСЛ в УФ-области. Красная линия спектра термолюминесценции практически сохраняет свое положение. Поэтому можно предположить, что излучение при 650 нм имеет ту же природу, что и в матрице. Была предложена схема процесса термолюминесценции в чистом и допированном индием литий-магниевом фосфате, которая представлена на рисунке 5.9.

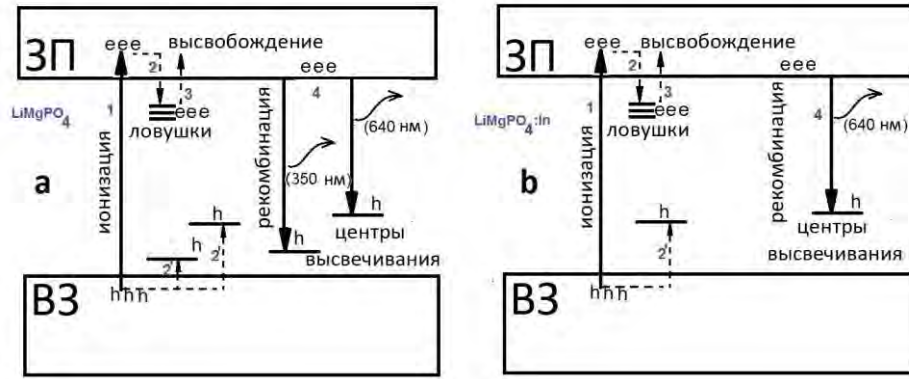


Рисунок 5.9 – Схемы процессов ТСЛ в чистом (а) и допированном ионами индия  $\text{LiMgPO}_4$  (b)

Дозовая зависимость ТСЛ для твердого раствора с максимальной интенсивностью ТСЛ ( $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$  (1%)) была измерена в диапазоне  $0.1\text{--}10^3$  Гр, которая показана на рисунке 5.10. Она линейна в двойных логарифмических координатах в указанном диапазоне. Дозовый коэффициент  $k = \text{tg}(\alpha)$  равен 1.88. Это свидетельствует о высокой дифференциальной чувствительности образца.

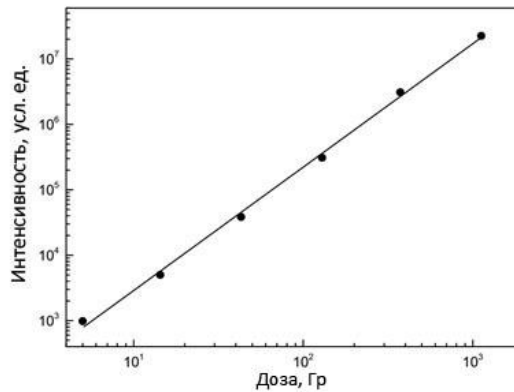


Рисунок 5.10 – Дозовая зависимость термолюминесценции для  $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$  (1 мол.%)

Кратко суммируя результаты данного раздела, можно сказать, что индий занимает позиции лития в  $\text{LiMgPO}_4$  при низком содержании (<1%) и позиции магния при более высоких концентрациях. Такое перераспределение индия по позициям в матрице приводит к немонотонному изменению температуры основного пика ТСЛ с ростом концентрации индия. Повышение температуры пика ТСЛ свидетельствует об увеличении глубины ловушек по сравнению с чистым  $\text{LiMgPO}_4$ , что благоприятно для дозиметрических материалов, поскольку фединг уменьшается. Дозовая зависимость интенсивности термолюминесценции для  $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$  (1 мол.%) является линейной в широком диапазоне от 1 до 1000 Гр. Полученные результаты по данному разделу опубликованы в работе [225].

## 5.2 Новые фазы в системах Li-Mg-P-O и Li-Mg-Sc-P-O

Ионные радиусы трехвалентных ионов In и Sc близки ( $0.800 \text{ \AA}$  и  $0.885 \text{ \AA}$  соответственно [117]). Однако, наши исследования показали, что скандий, в отличие от индия и редкоземельных элементов, не может занимать никаких позиций в решетке  $\text{LiMgPO}_4$ . Вместо ожидаемых твердых растворов  $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{ScPO}_4$  обнаружена не описанная ранее новая фаза, расположенная на фазовой диаграмме в неправильном тетраэдре, образованном фосфатами  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{ScPO}_4$ . Фазовая диаграмма представлена на рисунке 5.11. Новую фазу удалось выделить в чистом виде.

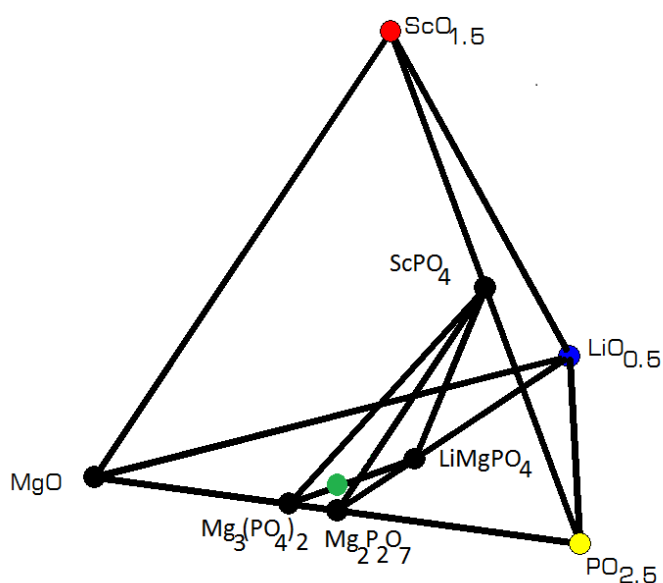


Рисунок 5.11 – Фрагмент четырехкомпонентной фазовой диаграммы  $\text{MgO-Sc}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , содержащей новую фазу  $\text{Li-Mg-Sc-P-O}$  (•)

Результаты рентгеноструктурного анализа позволили установить предварительный состав новой фазы  $\text{Li}_{1.25}\text{Sc}_{0.25}\text{Mg}_{5.90}\text{P}_5\text{O}_{19.40}$ . Было доказано, что может существовать аналогичная фаза и без скандия состава  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$ , также не описанного в литературе. В обоих образцах обнаружены следы примесей  $\text{ScPO}_4$  [226],  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [227-228],  $\text{LiMgPO}_4$  [113] и  $\text{LiMg}_3(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$  [229] в количествах, не превышающих 1 масс.%. Рентгенограммы новых фаз были проиндексированы как орторомбические, все результаты представлены в Приложении (Таблица 9). Анализ систематических погасаний ( $0kl, k+l=2n$ ;  $hk0, h=2n$ ;  $h00, h=2n$ ;  $0k0, k=2n$ ;  $00l, l=2n$ ) указывает на две возможные пространственные группы  $Pn2_1a$  (# 33) и  $Pnma$  (# 62). Кристаллическая структура расшифрована на основе данных порошковых рентгенограмм с



использованием пакета программ EXPO2014 [230]. Модели с  $Pn2_1a$  и  $Pnma$  не отличались друг от друга по расположению атомов, одинаково описывали дифракционные данные, а R-факторы в обоих случаях были практически одинаковыми. Поскольку количество независимых кристаллографических позиций для этих моделей было 33 и 20 соответственно, а количество переменных в координатах атомов 99 и 55 соответственно, в окончательном уточнении использовалась модель с пространственной группой  $Pnma$ . В окончательной модели были использованы две позиции  $8d$  и одна  $4c$  для атомов фосфора, три позиции  $8d$  для атомов магния и восемь позиций  $8d$  и три позиции  $4c$  для атомов кислорода. Позиция лития не была определена. После нескольких циклов уточнения, включающих глобальные параметры подгонки (фон, профили пиков, смещение нуля) и координат атомов магния, фосфора и кислорода, была построена разностная карта Фурье, на которой был обнаружен слабый пик на участке  $4c$ . Было высказано предположение, что это положение принадлежит атомам лития. Окончательное уточнение привело к идеальному описанию рентгенограммы  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$ , не содержащего скандия.

Однако для  $\text{Li}_{1.25}\text{Sc}_{0.25}\text{Mg}_{5.90}\text{P}_5\text{O}_{19.40}$  это было не так тривиально. В полученной структурной модели количество кислорода составляет ровно 19 на формульную единицу, как показано на рисунке 5.12. Только по рентгеновским данным (XRPD) невозможно определить положение сверхстехиометрического кислорода, если он действительно существует, а также определить, где локализуются скандий и дополнительный литий, поэтому были привлечены нейтронографические данные. Поскольку длины рассеяния нейтронов для Li, Mg, Sc и O составляют 1.90 фм, 5.375 фм, 12.29 фм и 5.803 фм соответственно, в этом случае появляется хороший контраст, позволяющий точно определить распределение атомов лития, магния и скандия в доступных позициях и проверить наличие дополнительных позиций кислорода.

Результаты порошковой нейтронографии (TOF NPD) подтвердили пространственную группу, параметры элементарной ячейки и большинство характеристик модели, полученной из рентгеновских данных. Поскольку сверхстехиометрического кислорода обнаружено не было, более точное определение позиций Li и O и распределение Li и Sc по позициям Mg позволило уточнить химическую формулу в виде  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Для сохранения баланса валентности два катиона  $\text{Mg}^{2+}$  должны быть заменены одним  $\text{Sc}^{3+}$  и одним  $\text{Li}^+$ . Таким образом, этот твердый раствор может быть представлен формулой  $\text{Li}(\text{Mg}_{6-2x}\text{Sc}_x\text{Li}_x)(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Детали уточнений, уточненные координаты атомов, термические параметры, межатомные расстояния и суммы валентных усилий (BVS) собраны в Приложении (Таблицы 9 – 15). Расчетная, наблюдаемая и разностная рентгенограммы показаны на рисунках 3 и 4 Приложения.

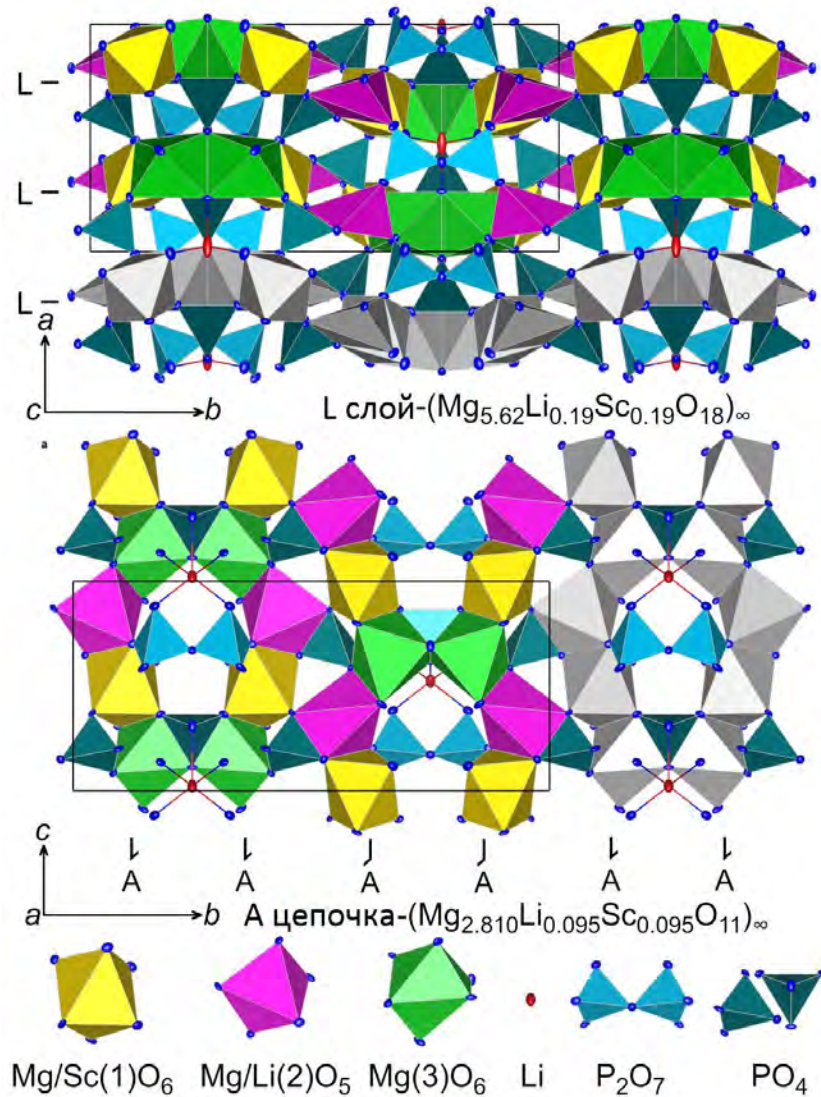


Рисунок 5.12 – Строение  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Оттенками серого выделены волнистые слои (L)  $[\text{Mg}_{5.62}\text{Sc}_{0.19}\text{Li}_{0.19}\text{O}_{18}]_{\infty}$  и цепочки (A)  $[\text{Mg}_{2.810}\text{Sc}_{0.095}\text{Li}_{0.095}\text{O}_{11}]_{\infty}$ .

Черные линии показывают элементарную ячейку

Кристаллическую структуру можно описать волнистыми слоями (L)  $[\text{Mg}_{5.62}\text{Sc}_{0.19}\text{Li}_{0.19}\text{O}_{18}]_{\infty}$  (рисунок 5.12), параллельными направлению (100) и соединенными между собой через тетраэдры  $\text{PO}_4$  и группы  $\text{P}_2\text{O}_7$  в трехмерные структуры. Цепочки  $[\text{Mg}_{2.810}\text{Sc}_{0.095}\text{Li}_{0.095}\text{O}_{11}]_{\infty}$ , отмеченные на рисунке 5.12 буквой А, состоят из полиэдров с общими ребрами и направленными вдоль оси с. Цепочки соединены друг с другом через ребро мостиковыми атомами O(7) и O(8) с образованием лент  $[\text{Mg}_{5.62}\text{Sc}_{0.19}\text{Li}_{0.19}\text{O}_{20}]_{\infty}$ . Ленты соединены между собой мостиковым атомом O(2) и образуют слои L.

Атомы скандия занимают позицию Mg(1), имеющую октаэдрическую кислородную координацию, атомы дополнительного лития занимают соседнюю позицию Mg(2) с  $\text{CN} = 5$ , а позицию Mg(3) с  $\text{CN} = 6$  занимают только атомы магния. Позиция, занимаемая только атомами Li, находится в туннелях, образующихся в трехмерной решетке. Координацию атомов лития

можно представить в виде сильно сжатого тетраэдра или в виде тригональной призмы с двумя очень длинными связями, где расстояния Li—O составляют около 2.8 Å (Приложение, таблицы 13 – 14).

Все атомы фосфора имеют тетраэдрическую кислородную координацию. Более того, два тетраэдра P(1)O<sub>4</sub> имеют общую вершину O(6) и формируют пирогруппы P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, тогда как P(2)O<sub>4</sub> и P(3)O<sub>4</sub> изолированы. Анализ межатомных расстояний показывает хорошее совпадение с ожидаемыми значениями, рассчитанными как сумма кристаллических радиусов [117]. Все значения BVS находятся в диапазоне 10% отклонения от ожидаемых степеней окисления для LiMg<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) и Li(Mg<sub>5.620(8)</sub>Sc<sub>0.190(4)</sub>Li<sub>0.190(4)</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), +1 (Li), +2 (Mg), +3 (Sc), +5 (P) и -2 (O). Глобальный индекс нестабильности ( $G_{II}$ ) выражается согласно уравнению 5.1 [231]:

$$G_{II} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left\{ \left( \sum_j s_{ij} - V_i \right)^2 \right\} / N}, \quad (5.1)$$

где  $N$  — число атомов, входящих в состав асимметрического звена (18 для Li(Mg<sub>5.620(8)</sub>Sc<sub>0.190(4)</sub>Li<sub>0.190(4)</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)),  $s_{ij}$  — валентность связи,  $V_i$  — степень окисления.  $G_{II}$  составляет 0.07 для LiMg<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) и 0,04 для Li(Mg<sub>5.620(8)</sub>Sc<sub>0.190(4)</sub>Li<sub>0.190(4)</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) по сравнению с максимально допустимым значением, значение 0.2, что указывает на то, что эти соединения стабильны.

Результаты микроскопического анализа представлены на рисунке 5.13. Они показывают, что оба фосфата состоят из микрочастичек неправильной формы, иногда агрегированных. Частицы имеют широкое распределение по размерам, особенно в LiMg<sub>6</sub>P<sub>5</sub>O<sub>19</sub>. Изображения, полученные в режиме рассеяния обратных электронов, указывают на отсутствие вторичных фаз на границах зерен.

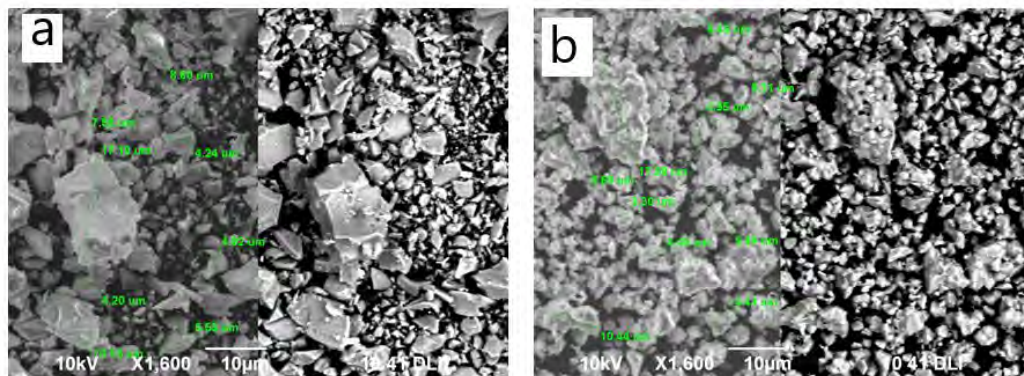


Рисунок 5.13 – СЭМ-изображения LiMg<sub>6</sub>P<sub>5</sub>O<sub>19</sub> (a) и «Li<sub>1.25</sub>Sc<sub>0.25</sub>Mg<sub>5.90</sub>P<sub>5</sub>O<sub>19.40</sub>» (b).

Изображения, полученные в режиме рассеяния обратных электронов, показаны в левой части микротографий

Существование пиро- и орто- групп в новом литий-магниево фосфате было дополнительно подтверждено методом ядерного магнитного резонанса.  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектры  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и фазы допированной скандием (LSMP) зарегистрированы при комнатной температуре в режиме вращения под магическим углом (MAS) на частоте 161.94 МГц. На рисунке 5.14 показан спектр  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР для  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$ . Для обоих образцов наблюдаются два набора перекрывающихся пиков. Мы предполагаем, что первый набор, содержащий два резонанса, связан с ионами фосфора, которые принадлежат пирогруппам  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Эти сигналы характеризуются небольшим химическим сдвигом (1.22 и 0.67 ppm). Второй триплет, по-видимому, образован тремя ортогруппами. Химический сдвиг, наблюдаемый для  $\text{PO}_4^{3-}$ , значительно больше, чем для  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (-13.49 ppm, -13.87 ppm, -14.32 ppm). Это соответствует результатам структурного анализа, поскольку в структуре обеих рассматриваемых фаз имеются три кристаллографически неэквивалентные позиции фосфора. Все атомы фосфора имеют тетраэдрическое кислородное окружение, при этом P(1) образует пирогруппы  $\text{P}_2\text{O}_7$ , а P(2) и P(3) располагаются в центрах ортогрупп. Наличие дублета и триплета в спектре связано, на наш взгляд, с влиянием второй координационной сферы.

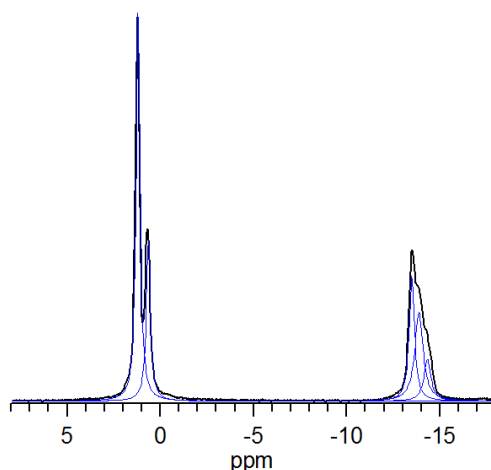


Рисунок 5.14 –  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектр  $\text{LiMg}_6(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_3\text{O}_{19}$

$^7\text{Li}$  MAS ЯМР спектры  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP зарегистрированные при комнатной температуре в режиме вращения под магическим углом (MAS) на частоте 155.46 МГц представлены на рисунке 5.15(a). Положение резонансной линии в спектрах двух фаз почти одинаково, но форма линий различается. Разложение спектра  $^7\text{Li}$  MAS ЯМР показывает наличие двух резонансов с близкими и очень малыми химическими сдвигами, но разной шириной линий (рисунок 5.15(b)). Эти линии относятся к двум разным позициям лития, что полностью согласуется с результатами структурного анализа и предложенной структурной моделью для LSMP. Узкая линия соответствует литию в позициях Li(1) 4с, а широкая линия соответствует

литу, который вместе со скандием занимает позицию магния (Приложение, таблица 11). В спектре  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  широкая линия, естественно, отсутствует.

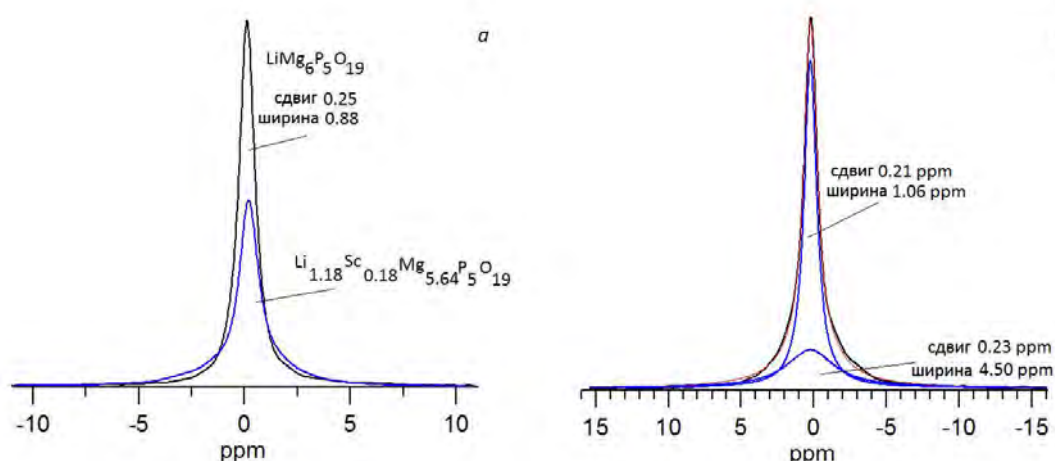


Рисунок 5.15 –  $^7\text{Li}$  MAS ЯМР спектр  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP - а; результаты разложения  $^7\text{Li}$  MAS ЯМР спектра - б

$^{45}\text{Sc}$  MAS ЯМР спектр, зарегистрированный при комнатной температуре при вращении под магическим углом (MAS) на частоте 197.18 МГц представлен на рисунке 5.16. Звездочки соответствуют вращающимся боковым полосам. В спектре видна одна довольно узкая симметричная линия с центром при 43 ppm, соответствующая шестикоординированному Sc. Обычно наблюдаются большие значения сдвига для шестикоординированного Sc. Авторы [232] сообщили, что они могут лежать в пределах 108 - 158 ppm.

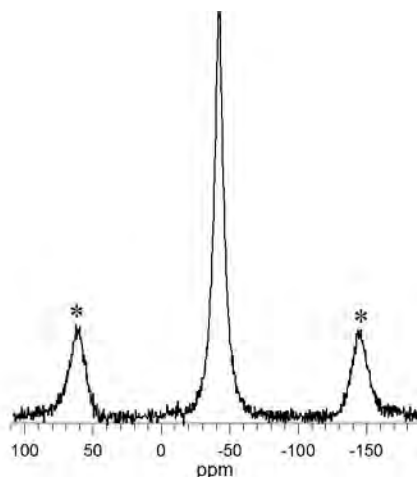


Рисунок 5.16 –  $^{45}\text{Sc}$  MAS ЯМР спектр LSMP

Представленные данные показывают, что спектры ЯМР отражают основные структурные особенности  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP.

Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области для  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP показаны на рисунке 5.17. Видно, что профили поглощения для обоих образцов очень близки. Наблюдается непрерывное поглощение от начальной длины волны 500 нм до края поглощения. Край

поглощения немного смещен влево для LSMP. Ширина запрещенной зоны  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP определялась путем преобразования спектров отражения в спектры поглощения с использованием функций Кубелки–Мунка [173] и Таука [152]. Графики зависимости  $(F(R) \cdot hv)^2$  от энергии фотонов для оценки ширины запрещенной зоны в  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP показаны на рисунке 5.17 (вставка). Впервые установлена ширина запрещенной зоны в  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP, которая составляет 4.15 эВ и 4.09 эВ, соответственно. Можно отметить небольшое уменьшение величины оптической щели при сравнении LSMP с  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$ .

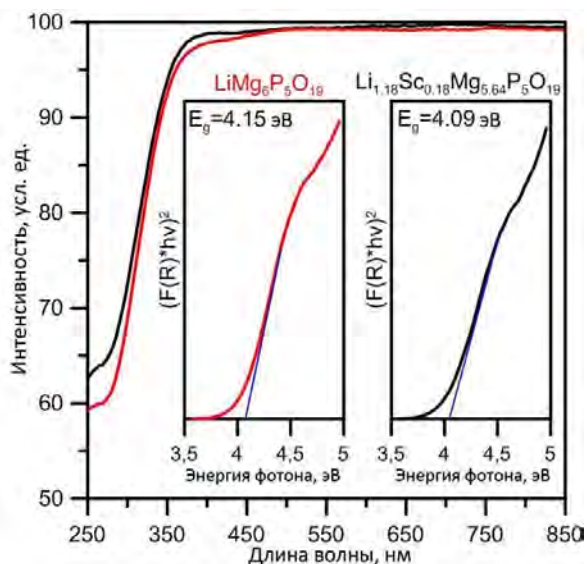


Рисунок 5.17 – Спектры диффузного рассеяния для  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP; зависимости  $(F(R) \cdot hv)^2$  от энергии фотонов для оценки ширины запрещенной зоны в  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP (вставки)

Для определения электронной структуры  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и LSMP и ответа на вопрос, почему не образуются твердые растворы в системе  $\text{Li}_{1-3x}\text{Sc}_x\text{MgPO}_4$ , проведены *ab initio* расчеты. Как следует из уточнения структуры, допированный фосфат имеет состав  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Li}_{0.2})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ , где допант Sc замещает Mg, а в подрешетке Mg также присутствует дополнительный Li ( $\text{Li}_{\text{add}}$ ) для соблюдения электронейтральности. Для моделирования этого соединения использовалась 124-атомная ячейка ( $\text{Li}_5\text{Mg}_{22}\text{ScP}_{20}\text{O}_{76}$ ), где рассматривались несколько вариантов с разным расстоянием Sc –  $\text{Li}_{\text{add}}$ . Показано, что минимальной энергией обладает конфигурация, где Sc и  $\text{Li}_{\text{add}}$  находятся на расстоянии равном 3.14 Å. Для расстояний 3.67 Å и 7.97 Å полученная энергия имеет значения выше на 0.27 эВ и 0.64 эВ соответственно. Таким образом, можно заключить, что Sc и дополнительные атомы Li должны образовывать связанную пару.

Для объяснения, почему не существует  $\text{LiMgPO}_4$ , 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. Были учтены полные энергии составляющих элементов, рассчитанные для их устойчивых структур. Допирование оливина Sc сопровождается образованием вакансии лития типа  $Sc^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + V_{Li}$ . 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 ( $\Delta E_f$ ), оцениваемое как  $E_f = E_{tot}(Li_{15}Mg_{15}ScP_{16}O_{64}) - E_{tot}(Li_{16}Mg_{16}P_{16}O_{64}) - E(Sc) + E(Li) + E(Mg)$ , составляет +1,12 эВ, а для нового фосфата  $\Delta E_f = E_{tot}(Li_5Mg_{22}ScP_{20}O_{76}) - E_{tot}(Li_4Mg_{24}P_{20}O_{76}) - E(Sc) - E(Li) + 2 * E(Mg) = -0.98$  eV. Таким образом, допирование скандием резко дестабилизирует структуру оливина, а в новом фосфате скандий является стабилизирующей примесью.

Плотность состояний (DOS), рассчитанная для недопированного  $LiMg_6P_5O_{19}$ , представленная на рисунке 5.18, аналогична плотности состояний оливина  $LiMgPO_4$ , где потолок валентной зоны (VBM) формируется состояниями  $O2p$ , а дно зоны проводимости (CBM) обусловлено состояниями  $Mg3p$  и  $P3p$  (раздел 3.1, рисунок 3.5). Новый фосфат представляет собой широкозонный диэлектрик с шириной запрещенной зоны  $E_g = 5.35$  эВ. Можно предположить, что новая фаза может, как и  $LiMgPO_4$ , быть хорошей оптической матрицей. В фосфате, допированном Sc, гибридные состояния  $Sc3d$  вносят значительный вклад во всю валентную зону, в то время как локализованный пик  $Sc3d$  появляется вблизи CBM, уменьшая ширину запрещенной зоны до 4.85 эВ. Чтобы предсказать частотно-зависимые оптические свойства, мы рассчитали комплексную диэлектрическую функцию, которая описывает оптический отклик на электромагнитное поле. Мнимая часть  $\epsilon_2(\omega)$ , представляющая оптическое поглощение, рассчитывалась путем суммирования всех возможных прямых межзонных переходов из занятых состояний в свободные. Как видно из рисунка 5.18 (с), допирование скандием смещает край поглощения в сторону более низких энергий в соответствии со спектрами диффузного рассеяния (рисунок 5.17).

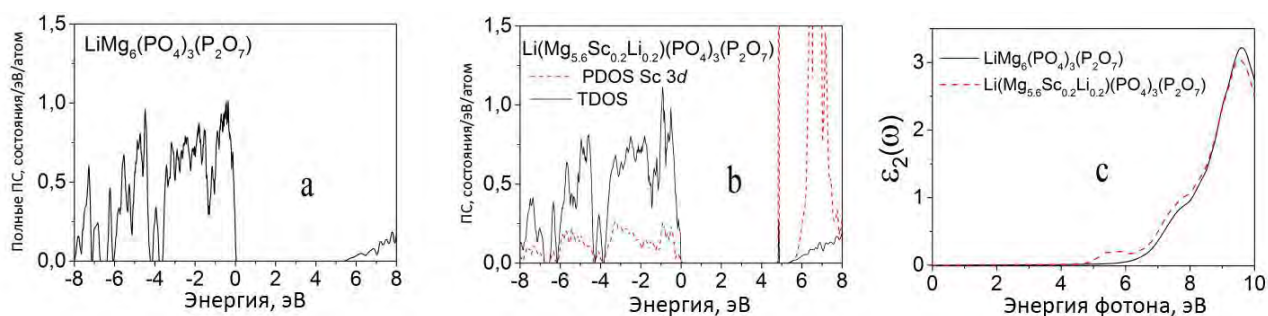


Рисунок 5.18 – Плотность состояний (ПС)  $LiMg_6(PO_4)_3(P_2O_7)$  (a) и  $Li(Mg_{5.6}Sc_{0.2}Li_{0.2})(PO_4)_3(P_2O_7)$  (b); (c) диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_2(\omega)$  для обоих фосфатов. DFT расчеты

Проведено исследование оптических свойств нового фосфата  $\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Оказалось, что данная матрица является оптически активной и под действием ультрафиолетового облучения демонстрирует фиксируемое глазом сине-зеленое свечение. Записанный спектр фотолюминесценции представляет собой широкую полосу с центром при 400 нм. Спектр возбуждения состоит из двух полос: 250 и 350 нм, который представлен на рисунке 5.19. Высказано предположение о том, что фотолюминесценция  $\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$  обусловлена дефектами, связанными с двумя типами фосфатных группировок; энергетические уровни дефектов расположены в запрещенной зоне.

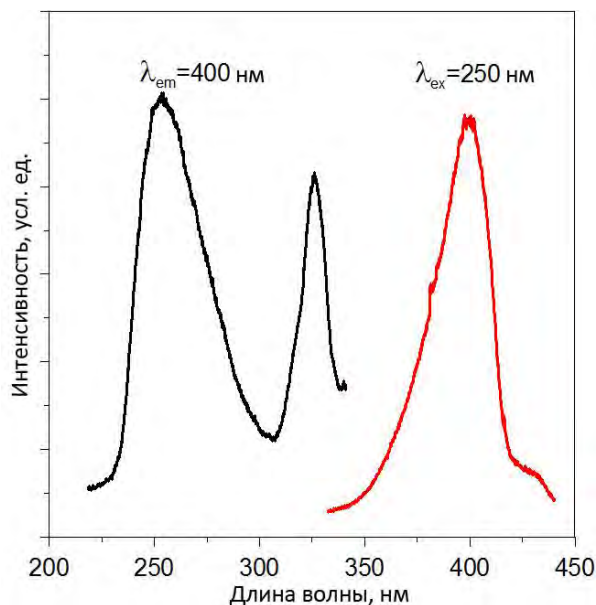


Рисунок 5.19 – Спектры фотолюминесценции и возбуждения  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$

Установлено, что новый фосфат  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  даже без активатора способен запасать энергию при облучении. Кривая термолюминесценции, представленная на рисунке 5.20 состоит из двух перекрывающихся максимумов: при 120 и 285 °С, что свидетельствует о том, что в процессе ТСЛ участвует два типа ловушек, которые скорее всего аналогично с  $\text{LiMgPO}_4$  являются кислородными вакансиями. Спектр термолюминесценции, приведенный на рисунке 5.21 имеет сложный состав: присутствуют сигналы с длинами волн 320, 430 и 600 нм.



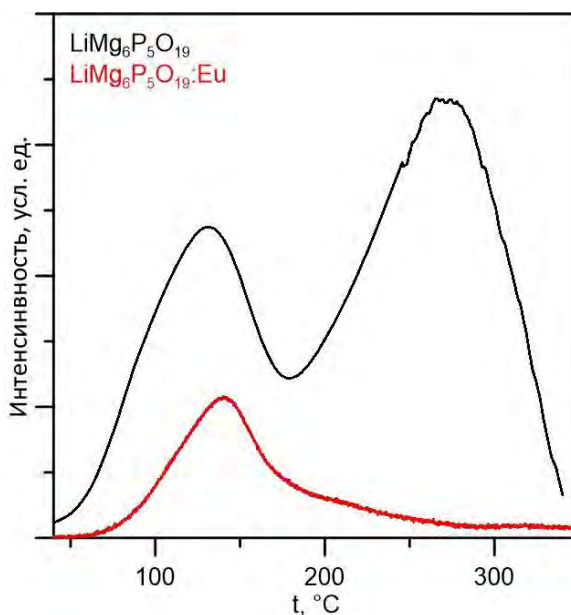


Рисунок 5.20 – Кривая ТСЛ для  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  после облучения рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

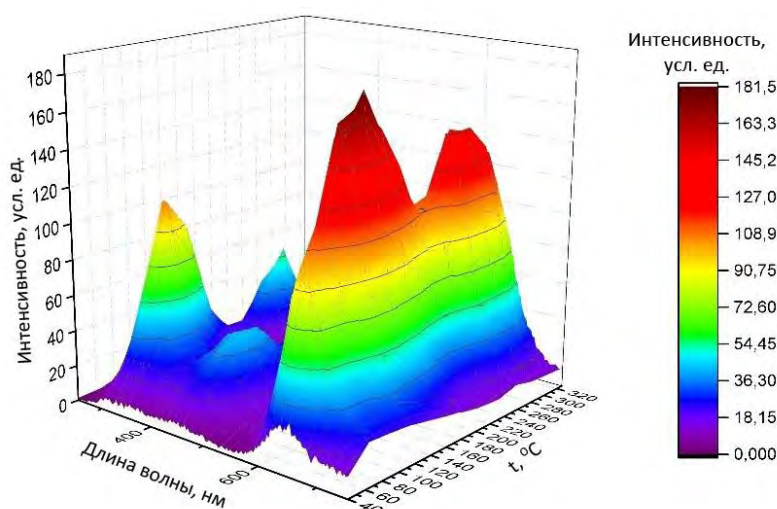


Рисунок 5.21 – Спектр ТСЛ для  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  после облучения рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

Нам удалось получить однофазный образец на основе  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$ , содержащий 0.01 ат% Eu. Европий, как следует из результатов фотолюминесцентных исследований, находится в трехвалентном состоянии. Однако проведенные исследования термолюминесценции  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}:\text{Eu}$ , показали, что европий ухудшает функциональные характеристики  $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  (рисунок 5.20). Высказано предположение о том, что при допировании происходит неблагоприятное изменение дефектности.

Результаты по данному разделу представлены в работе [233].

## ГЛАВА 6 ИЗУЧЕНИЕ $\text{LiMgPO}_4$ , ДОПИРОВАННОГО НАТРИЕМ И СОДОПИРОВАННОГО НАТРИЕМ И ЭРБИЕМ

### 6.1 $\text{LiMgPO}_4$ , допированный натрием

Из литературы известно, что замена щелочного элемента на позициях А в фосфатах с общей формулой  $\text{ABPO}_4$  может существенно изменять свойства соединения, так, например, авторы [234] показали, что интенсивность люминесценции европия в  $\text{AMgPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{A}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) максимальна для фосфата натрия. Кроме того, нас интересовало, как изменятся свойства  $\text{LiMgPO}_4$  при введении иона с большим радиусом на позиции щелочного металла. Литий-магниевый фосфат допированный ионами  $\text{Na}^+$  был синтезирован классическим твердофазным методом, и общая формула твердых растворов может быть записана как  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ . Дифрактограммы для  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ), представленные на рисунке 6.1, хорошо согласуются со стандартными данными из ICDD (0-084-0342). Примесных фаз не обнаружено. Все рефлексы на дифрактограмме могут быть индексированы в орторомбической структуре  $\text{LiMgPO}_4$  типа оливина с пространственной группой  $Pnma$ . Параметры элементарной ячейки  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  представлены в таблице 6.1. 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 0.25-0.3  $\text{m}^2/\text{г}$ , для всех образцов.

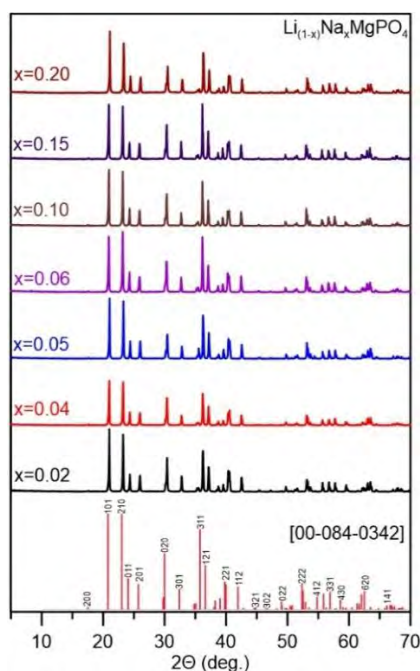


Рисунок 6.1 – Рентгенограммы  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ )

Таблица 6.1 Параметры элементарной ячейки  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ )

$\text{Li}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$x = 0.02$	10.1396(4)	5.9040(3)	4.6898(3)	280.75(3)
$x = 0.04$	10.1399(3)	5.9045(4)	4.6904(5)	280.83(4)
$x = 0.05$	10.1409(3)	5.9053(5)	4.6912(3)	280.94(4)
$x = 0.06$	10.1411(3)	5.9053(4)	4.6915(4)	280.96(4)
$x = 0.10$	10.1430(5)	5.9061(4)	4.6930(5)	281.13(4)
$x = 0.15$	10.1458(4)	5.9087(5)	4.6960(5)	281.52(4)
$x = 0.20$	10.1462(5)	5.9079(4)	4.6957(3)	281.47(3)

Замена лития в  $\text{LiMgPO}_4$  на натрий приводит к закономерному увеличению объема элементарной ячейки. Это объясняется тем, что радиус  $\text{Li}^+$  гораздо меньше, чем радиус  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{Na}^+} = 1.02 \text{ Å}$ ). 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 элементарной ячейки от линейности (рисунок 6.2) говорит о том, что достигнута граница твердых растворов со структурой оливина. Следует указать, что существует фаза  $\text{NaMgPO}_4$  со структурой глазерита [235].

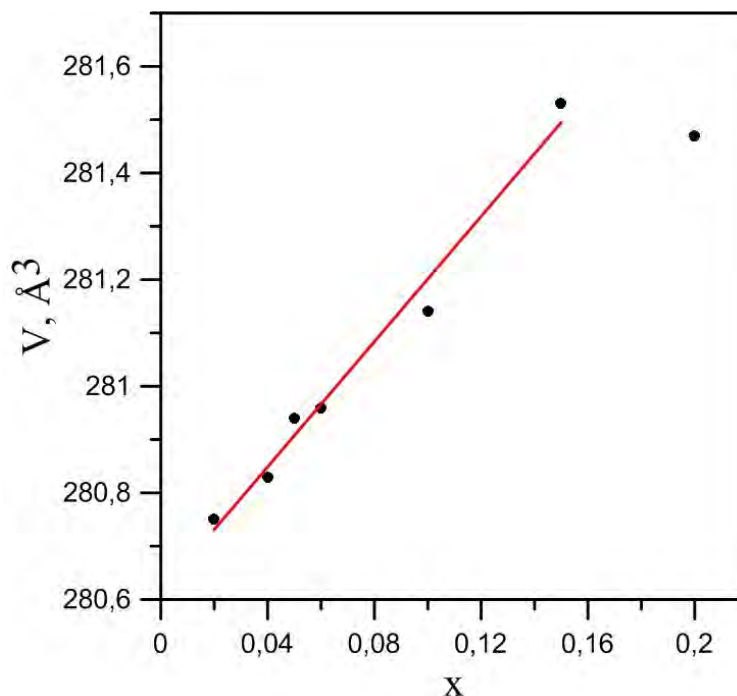


Рисунок 6.2 – Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации Na в  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$

Кривые термолюминесценции для  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  в сравнении с чистым  $\text{LiMgPO}_4$  представлены на рисунке 6.3 (а). Как уже обсуждалось, термолюминесценция в чистом литий-магниево фосфате вызвана наличием кислородных вакансий в кристаллической структуре  $\text{LiMgPO}_4$ , находящимися на трех неэквивалентных позициях кислорода – (O1, O2, O3) [113], которые могут быть заряженными или нейтральными [113]. В связи с этим, кривая ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4$  имеет сложную форму, описанную в разделе. Кривые ТСЛ для твердых растворов  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  имеют те же характерные черты, что и для чистого  $\text{LiMgPO}_4$ . 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 6.3 (а)). 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  $\text{LiMgPO}_4$ . Это удивительно, поскольку 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 6.3 (а)). Кроме того, остается неизменным и спектральный состав термолюминесценции твердых растворов (рисунок 6.3 (b), (c)). Допирование литий-магниевого фосфата ионами  $\text{Na}^+$  не приводит к появлению дополнительных полос люминесценции в спектрах ТСЛ, а наблюдаются только широкие сигналы, характерные для чистого  $\text{LiMgPO}_4$  с центрами при 360 и 650 нм. Следовательно, можно предположить, что одни и те же ловушки участвуют в процессе термолюминесценции в чистом и допированном  $\text{Na}^+$   $\text{LiMgPO}_4$ .

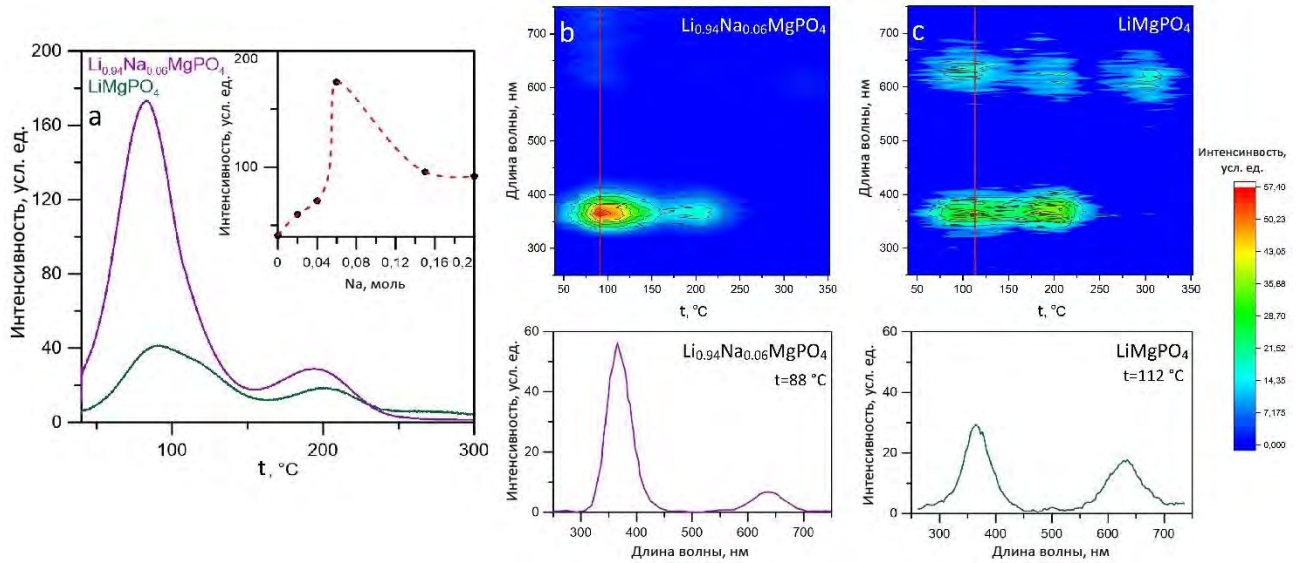


Рисунок 6.3 – Кривые ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  после облучения дозой 2 Гр рентгеновского излучения (а); Вставка зависимость интенсивности первого пика высвечивания от концентрации натрия в  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ). Топограммы спектров ТСЛ для  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$  и  $\text{LiMgPO}_4$  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

Для подтверждения идентичности природы ловушек, участвующих в процессе ТСЛ в чистом и допированном натрием  $\text{LiMgPO}_4$ , кривые термолюминесценции  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$  были разложены на три элементарных пика, которые соответствуют различным ловушкам. Кривые описаны уравнением кинетики общего порядка [28, 212]. Результат разложения кривых ТСЛ и рассчитанные кинетические параметры представлены на рисунке 6.4 (а, б) и в таблице 6.2.

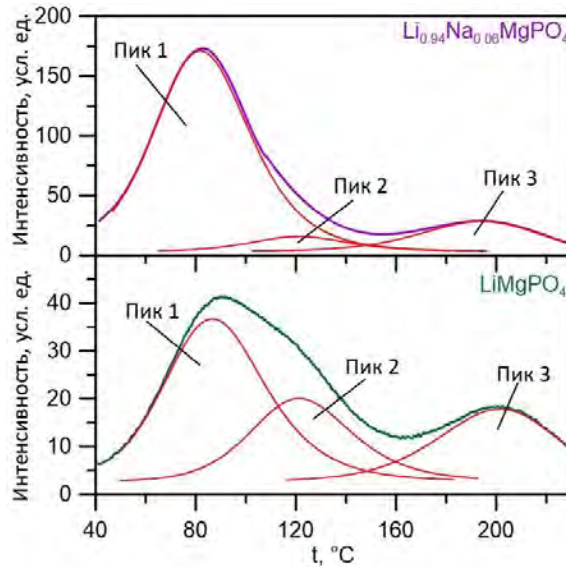


Рисунок 6.4 а, б – Результаты разложения кривых ТСЛ для  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$ . Все образцы предварительно облучены рентгеновским излучением дозой 2 Гр, скорость нагрева составляла 4 К/с

Таблица 6.2 Кинетические параметры термолюминесценции для  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$

Пик	$t_m, ^\circ\text{C}$	$E, \text{эВ}$	$S, \text{с}^{-1}$	$b$
<b><math>\text{LiMgPO}_4</math></b>				
1	86	0.77	$1.10 \cdot 10^9$	2
2	121	0.93	$1.55 \cdot 10^{10}$	2
3	201	0.97	$2.53 \cdot 10^8$	1.45
<b><math>\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4</math></b>				
1	82	0.77	$1.42 \cdot 10^9$	1.9
2	121	1.94	$1.83 \cdot 10^{10}$	1.84
3	195	0.96	$3.16 \cdot 10^8$	1.44

Как видно из таблицы 6.2, все кинетические параметры всех трех пиков кривых ТСЛ чистого и допированного  $\text{LiMgPO}_4$  очень близки. Это показывает, что дефекты и связанные с ними ловушки в  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4$  идентичны.

Поскольку как чистый, так и допированный натрием  $\text{LiMgPO}_4$  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 6.5 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  $g=2.0$ , аналогичные спектры подробно обсуждены для чистого  $\text{LiMgPO}_4$

в разделе 3.5, где показано, что 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 спектра (рисунок 6.5). Это однозначное свидетельство того, что натрий усиливает дефектность литий-магниевого фосфата.

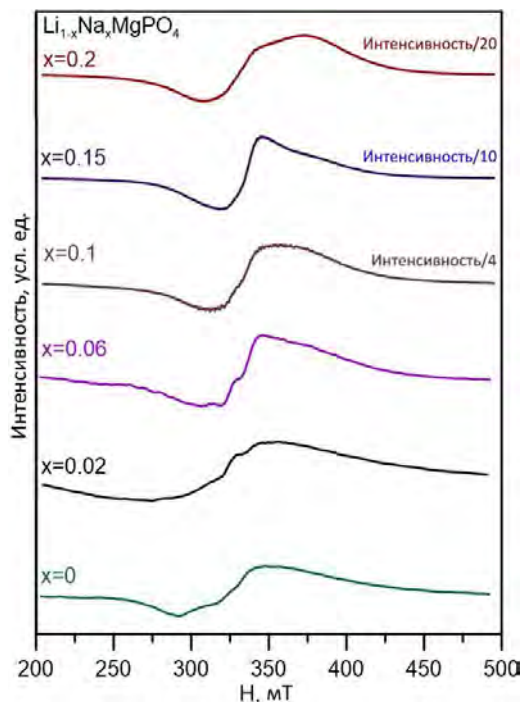


Рисунок 6.5 – Спектры ЭПР для  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  ( $x=0; 0.02; 0.06; 0.1; 0.15; 0.2$ )

Для объяснения влияния натрия на структурные дефекты и оптические свойства в  $\text{LiMgPO}_4$  были проведены первопринципные расчёты в результате которых определены энергии образования кислородных вакансий в разных зарядовых состояниях и разных положениях, показанные в таблице 6.3. По результатам расчетов, заряженные вакансии более вероятны, чем нейтральные вакансии, а наиболее стабильными кислородными дефектами являются двухзарядные вакансии  $F^{2+}$  в позициях O3.

Таблица 6.3 Энергия образования ( $\Delta H_f$ , эВ) кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях и разных позициях в  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{MgPO}_4$ . DFT расчеты

Позиция	$\text{LiMgPO}_4$			$\text{Na}_{0.125}\text{Li}_{0.875}\text{MgPO}_4$		
	$F^0$	$F^+$	$F^{2+}$	$F^0$	$F^+$	$F^{2+}$
O1	5.31	4.07	3.16	5.24	3.95	2.94
O2	5.44	3.99	2.61	5.43	3.80	2.22
O3	5.65	4.10	1.33	5.62	3.94	1.24

Расчеты для  $\text{Li}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{MgPO}_4$  показывают, что натрий снижает  $\Delta H_f$  для всех типов близлежащих кислородных вакансий, и эти дефекты (особенно заряженные дефекты) должны легче образовываться при допировании натрием (см. таблицу 6.3). Это хорошо согласуется с результатами, полученными из спектров ЭПР для  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ).

Допирование натрием влияет также и на положение дефектных состояний в запрещенной зоне. Энергетический уровень дефекта, соответствующий нейтральной кислородной вакансии, заполнен, и его положение в запрещенной зоне практически не зависит от позиции вакансии (O1, O2 или O3) (см. раздел 3.1 рисунок 3.9). Для однозарядных вакансий  $F^+$  (O1),  $F^+$  (O2),  $F^+$  (O3) в  $\text{LiMgPO}_4$  занятые состояния со спином вверх и пустые состояния со спином вниз расположены выше потолка валентной зоны на 0.3-0.9 эВ и 1.8-2.4 эВ соответственно. Натрий в  $\text{Na}_{0.125}\text{Li}_{0.875}\text{MgPO}_4$  сдвигает эти состояния в сторону потолка валентной зоны. Сдвиг энергии при допировании натрием мал для занятых состояний (0.1-0.3 эВ) и выше для незаполненных дефектных состояний (0.4-0.9 эВ). Для дважды ионизованной вакансии в  $\text{LiMgPO}_4$  два пустых уровня дефектов в середине щели находятся выше потолка валентной зоны на 2.6 и 4.4 эВ для  $F^{2+}$  (O1) и на 2.9 и 3.4 эВ для  $F^{2+}$  (O2). Для кислородного дефекта  $F^{2+}$  (O3) эти состояния очень близки к дну зоны проводимости (таблица 6.4). В  $\text{Na}_{0.125}\text{Li}_{0.875}\text{MgPO}_4$  низкоэнергетические уровни  $F^{2+}$  (O1),  $F^{2+}$  (O2) и  $F^{2+}$  (O3) смещены в сторону потолка валентной зоны на 0,8, 0,5 и 1,1 эВ соответственно, а высокоэнергетические уровни практически не меняют свои позиции. Таким образом, наибольший сдвиг в область низких энергий происходит для пустых состояний заряженных дефектов, особенно для двухзарядных вакансий  $F^{2+}$  (O3), которые имеют наименьшую энергию образования и являются наиболее вероятными.

Таблица 6.4 Положение энергетических уровней дефектов нейтрального и заряженного кислорода  $E_{\text{def}}$  (эВ) относительно потолка валентной зоны в  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{MgPO}_4$ . Значения  $E_{\text{def}}$ , выделенные жирным шрифтом, относятся к занятым состояниям. DFT расчеты

Site	$\text{LiMgPO}_4$			$\text{Na}_{0.125}\text{Li}_{0.875}\text{MgPO}_4$		
	$F^0$	$F^+$	$F^{2+}$	$F^0$	$F^+$	$F^{2+}$
O1	<b>1.3</b>	<b>0.3</b> , 1.8	2.6, 4.4	<b>1.2</b>	<b>0.1</b> , 1.4	1.8, 4.3
O2	<b>1.3</b>	<b>0.7</b> , 2.2	2.9, 3.4	<b>1.2</b>	<b>0.5</b> , 1.4	2.4, 3.2
O3	<b>1.3</b>	<b>0.9</b> , 2.4	5.1, 5.3	<b>1.3</b>	<b>0.6</b> , 1.5	4.0, 5.2

По этой причине был выбран именно этот дефект, чтобы продемонстрировать, как низкоэнергетический сдвиг положения дефектов влияет на оптические свойства. Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2(\omega)$ , которая описывает поглощение как функцию энергии фотонов, была рассчитана для  $F^{2+}$ (O3) в  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{MgPO}_4$  и показана на рисунке 6.6. Как видно, дефект  $F^{2+}$ (O3) в  $\text{LiMgPO}_4$  приводит к появлению плеча в диапазоне от 5 до 7 эВ, но



не меняет  $\varepsilon_2(\omega)$  при энергиях фотонов выше 7 эВ (наклон не изменяется). В результате, край спектра в  $\text{LiMgPO}_4$  смещается в сторону меньших энергий. Более значительные изменения  $\varepsilon_2(\omega)$  происходят при наличии дефектов  $\text{F}^{2+}(\text{O3})$  вблизи иона натрия в  $\text{Li}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{MgPO}_4$ . Более интенсивное плечо находится в широком диапазоне от 4 до 8 эВ, тогда как  $\varepsilon_2(\omega)$  немного уменьшается при энергиях фотонов выше 8 эВ (наклон  $\varepsilon_2(\omega)$  уменьшается). Таким образом, как следует из первопринципных расчетов, примесь натрия способствует появлению структурных дефектов в  $\text{LiMgPO}_4$  и влияет на оптические свойства, сдвигая край поглощения в область меньших энергий.

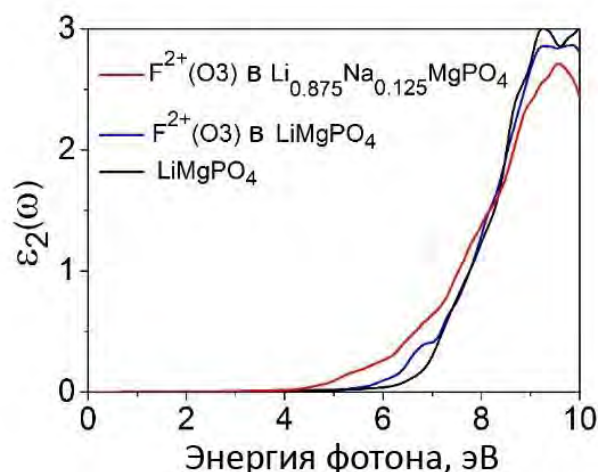


Рисунок 6.6 – Мнимая часть  $\varepsilon_2(\omega)$  диэлектрической проницаемости для  $\text{LiMgPO}_4$  (черная линия) и для  $\text{LiMgPO}_4$  с дефектом  $\text{F}^{2+}(\text{O3})$  (синяя линия) и  $\text{Li}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{MgPO}_4$  с дефектом  $\text{F}^{2+}(\text{O3})$  (красная линия). DFT расчеты

Дополнительная информация о влиянии натрия на дефектообразование в литий-магниевом фосфате была получена из анализа спектров диффузного рассеяния. Как было показано ранее, ступень на спектрах диффузного рассеяния вблизи энергии 5 эВ соответствует поглощению, связанному с кислородными вакансиями, поэтому эта полоса поглощения была более подробно изучена для твердых растворов  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ). На рисунке 6.7 представлены спектры диффузного рассеяния, записанные для порошкообразных образцов чистого и допированного ионами  $\text{Na}^+$   $\text{LiMgPO}_4$ . Как видно из рисунка, все спектры подобны. Однако, чем выше содержание натрия, тем при меньшей энергии начинается поглощение.

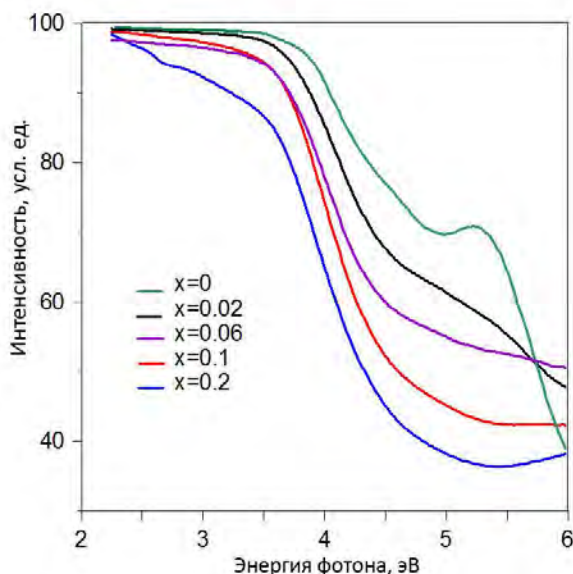


Рисунок 6.7 – Спектры диффузного рассеяния для  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$

Наблюдаемый эффект может быть вызван смещением энергетических уровней кислородных вакансий вглубь запрещенной зоны из-за внедрения большего иона натрия на литиевую позицию. Это снижает энергию необходимую для перехода электронов из валентной зоны на незанятые уровни кислородных вакансий и хорошо согласуется с результатами первопринципных расчетов (таблица 6.3).

Таким образом, исследования, проведенные в данной части работы, показали, что замена части лития на натрий в  $\text{LiMgPO}_4$  способствует как образованию дефектов, так и их участию в оптических процессах. При значительном содержании натрия наблюдаются эффекты концентрационного тушения. Такое концентрационное тушение термолюминесценции объяснено в работе [236] тем, что часть энергии тратится на спаривание, кластеризацию или дальнедействующие взаимодействия дефектов. Полученные результаты по данному разделу опубликованы в работе [237].

## 6.2 LiMgPO<sub>4</sub>, содопированный натрием и эрбием

Было высказано предположение, что расширение элементарной ячейки, происходящее при замещении лития натрием (таблица 6.1), может быть использовано для увеличения концентрации редкоземельных элементов в LiMgPO<sub>4</sub>. Для проверки этой гипотезы в качестве допанта был выбран эрбий. Предельная концентрация эрбия в LiMgPO<sub>4</sub> составляет 0.25 ат.% (рисунок 4.9). Выше этой концентрации в образцах обнаруживается примесь ErPO<sub>4</sub>. Как видно из данных РФА, представленных на рисунке 6.8, содержание эрбия может быть увеличено до 0.4% в присутствии 6% натрия. Для сравнения приведена рентгенограмма образца LiMgPO<sub>4</sub>:Er<sub>0.4%</sub>, на которой наблюдаются дополнительные рефлексии, относящиеся к примесной фазе ErPO<sub>4</sub>. Дифрактограммы поликристаллического образца литий-магниевого фосфата с содержанием Er 0.4 ат.% и Na 6 ат.% хорошо согласуется со стандартными данными ICDD (0-084-0342). Все отражения хорошо индексируются в орторомбической структуре типа оливина с пространственной группой *Pnma*.

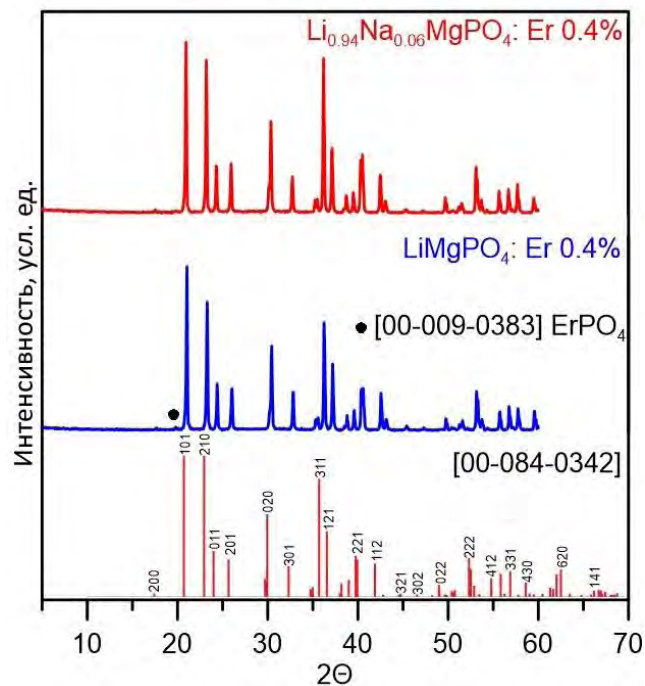


Рисунок 6.8 – Рентгенограммы  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$

Результаты измерения термолюминесценции в  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$  представлены на рисунке 6.9. Все приведенные кривые ТСЛ однотипны, они ассиметричны и имеют максимум вблизи 150 °С. Однако, наблюдается многократное усиление термолюминесценции для образца, содопированного ионами Er и Na, по сравнению как с чистым LiMgPO<sub>4</sub>, так и с допированным только эрбием. Кроме того, как видно из рисунка 6.10, дозовая зависимость интенсивности

термолюминесценции в  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4:\text{Er}_{0.4\%}$  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.

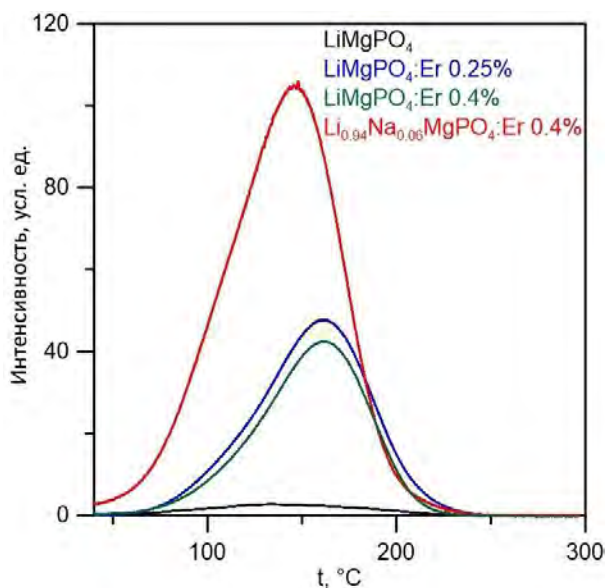


Рисунок 6.9 – Кривые ТСЛ  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4:\text{Er}$  после рентгеновского облучения дозой 2 Гр

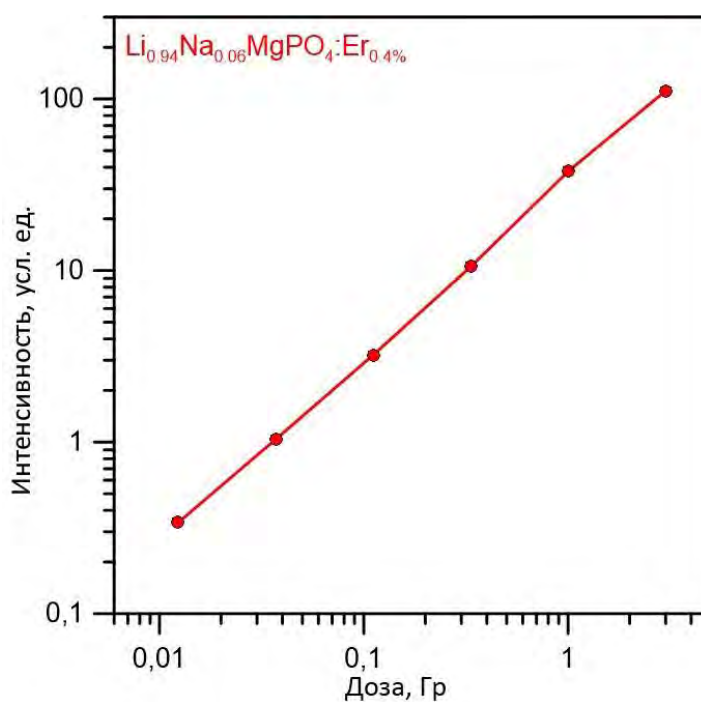


Рисунок 6.10 – Дозовая зависимость интенсивности термолюминесценции для  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4:\text{Er}_{0.25\%}$

На рисунке 6.11 показаны кривые затухания ОСЛ для чистого, допированного эрбием и содопированного натрием и эрбием литий-магниевого фосфата в сравнении с серийно

выпускаемым дозиметрическим материалом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  (TLD 500) [211]. Все образцы были предварительно облучены дозой 3 Гр, стимуляция производилась светодиодом с длиной волны излучения  $\lambda=420$  нм, для измерения были использованы образцы одной площади ( $20\text{ мм}^2$ ). Как хорошо видно из рисунка, площадь под кривой ОСЛ, по которой принято оценивать чувствительность к излучению дозиметрического материала, для  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4\text{:Er}_{0.4\%}$  значительно выше не только чем у чистого и допированный ионами эрбия  $\text{LiMgPO}_4$ , но и чем у серийно выпускаемый дозиметрический материал  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  (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.

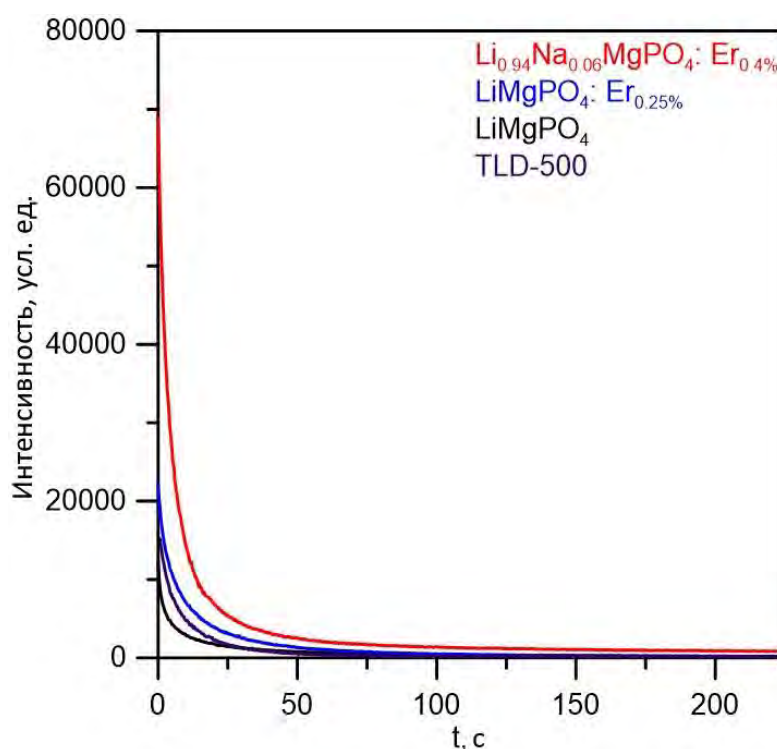


Рисунок 6.11 – Кривые ОСЛ  $\text{LiMgPO}_4$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4\text{:Er}$  и TLD 500

Таким образом, в данном разделе показано, что содопирование  $\text{LiMgPO}_4$  натрием и эрбием позволяет получить материал, имеющий высокую чувствительность к адсорбируемой дозе радиационного излучения и линейную дозовую зависимость в широком интервале доз. Материал может быть применим при использовании как термической, так и оптической стимуляции. По результатам, представленным в данном разделе, получен патент на дозиметрический материал [238].

**Выводы к главе 5**

1. Впервые показано, что индий занимает позиции лития в  $\text{LiMgPO}_4$  при низком содержании (<1%) и позиции магния при более высоких концентрациях, зарядовая компенсация осуществляется за счет образования вакансий в литиевой и магниевой подрешетках соответственно.
2. Установлено, что перераспределение индия по позициям  $\text{LiMgPO}_4$  приводит к немонотонному изменению температуры основного пика ТСЛ с ростом концентрации индия.
3. Впервые изучены дозиметрические характеристики литий-магниевого фосфата, допированного ионами индия. Максимальной интенсивностью ТСЛ и наибольшей температурой высвечивания в серии твердых растворов  $\text{LiMgPO}_4:\text{In}$  обладает состав с содержанием индия 1%. Дозовая зависимость интенсивности термолюминесценции для  $\text{LiMgPO}_4:\text{In}_{1\%}$  является линейной в широком диапазоне доз от 1 до 1000 Гр.
4. Показано, что в отличие от индия скандий не образует твердых растворов в  $\text{LiMgPO}_4$ . В системах Li-Mg-P-O, Li-Mg-Sc-P-O обнаружены новые фазы ( $\text{LiMg}_6\text{P}_5\text{O}_{19}$  и  $\text{Li}_{1.25}\text{Sc}_{0.25}\text{Mg}_{5.90}\text{P}_5\text{O}_{19.40}$ ) и расшифрованы их кристаллические структуры.
5. Впервые синтезирована серия твердых растворов  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$ . Установлено, что частичная замена лития на натрий в  $\text{LiMgPO}_4$  способствует увеличению концентрации собственных дефектов в фосфате, при этом новых дефектов не образуется.
6. Показано, что наилучшими термолюминесцентными характеристиками в ряду твердых растворов  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MgPO}_4$  обладает образец с содержанием натрия 6%. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению интенсивности вследствие концентрационного тушения.
7. Показано, что частичное замещение лития на натрий позволяет расширить границу образования твердых растворов по иону эрбия на 60%. Установлено, что  $\text{LiMgPO}_4$ , содержащий 6% натрия и 0.4% обладает конкурентоспособными дозиметрическими характеристиками.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена синтезу, экспериментальному и теоретическому изучению структурных, физико-химических, люминесцентных свойств чистого и допированного литий-магниевого фосфата. В работе детально изучены механизмы формирования оптических и функциональных свойств в чистом и допированном литий-магниевом 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  $\text{LiMgPO}_4$ , допированном редкоземельными элементами. Выполненные исследования показывают перспективность допированного литий-магниевого фосфата в качестве материала детекторов для люминесцентной дозиметрии. Результаты работы, в частности информация об электронной и дефектной структуре  $\text{LiMgPO}_4$ , вносят вклад в фундаментальные справочные данные.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Определены основные детали электронного строения литий-магниевого фосфата: ширина запрещенной зоны и энергии дефектов, являющихся ловушками при ТСЛ и ОСЛ.
2. Показано, что дефекты, расположенные на поверхности  $\text{LiMgPO}_4$ , уменьшают ТСЛ-выход. Разработаны способы синтеза, позволяющие 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  $\text{LiMgPO}_4$ , 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  $\text{LiMgPO}_4$ : Er и  $\text{LiMgPO}_4$ : 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  $\text{Sc}^{3+}$  в отличие от  $\text{In}^{3+}$  не может входить в структуру  $\text{LiMgPO}_4$ .

5. Установлено, что частичная замена лития на натрий в  $\text{LiMgPO}_4$  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:  $\text{Li}_{0.94}\text{Na}_{0.06}\text{MgPO}_4:\text{Er}$  (0.4 мол.%), чувствительный в широком диапазоне доз, имеющий линейную дозовую зависимость и пригодный для ТСЛ и ОСЛ дозиметрии.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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<sub>4</sub>: 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<sub>4</sub>: 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<sub>4</sub>: 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<sub>4</sub>: 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 LiMgPO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> / A. Baran, S. Mahlik, M. Grinberg et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2014. – V. 26. – №. 38. – P. 385401.
9. Иванов, В. И. Курс дозиметрии / В.И. Иванов. – 2-е изд.. – Москва : Атомиздат, 1970. – 392 с.
10. Кортов, В. С. / Твердотельная дозиметрия / В. С. Кортов, И. И. Мильман, С. В. Никифоров // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2000. – Т. 303. – №. 2 – С. 35–45.
11. Dosimetry of ionizing radiation with the aid of infra-red sensitive phosphors / V. V. Antonov-Romanovsky, I. F. Keirim-Markus, M. S. Poroshina, Z. A. Trapeznikova // USAEC Report. – 1956. – V. 1. – №. 2435. – P. 239–250
12. Bøtter-Jensen, L. Optically stimulated luminescence dosimetry / L. Bøtter-Jensen, S. W. S. McKeever, A.G. Wintle : Elsevier, 2003. – 355 с.

13. Vij, D. R. Luminescence and related properties of II-VI semiconductors / D. R. Vij, N. Singh. – New York : Nova Publishers, 1998. – 389 c.
14. Jabłoński, A. Über den mechanismus der photolumineszenz von farbstoffphosphoren / A. Jabłoński //Zeitschrift für Physik. – 1935. – V. 94. – №. 1. – P. 38-46.
15. Seitz, F. An interpretation of crystal luminescence / F. Seitz //Transactions of the Faraday Society. – 1939. – P. 35. – V. 74-85.
16. Schön, M. Zum leuchtmechanismus der kristallphosphore / M. Schön //Zeitschrift für Physik. – 1942. – V. 119. – №. 7. – P. 463-471.
17. Prener, J. S. Ion Pairing in Solids / J. S. Prener //The Journal of Chemical Physics. – 1956. – V. 25. – №. 6. – P. 1294-1294.
18. Lambe, J. Model for Luminescence and Photoconductivity in the Sulfides / J. Lambe, C. C. Klick //Physical Review. – 1955. – V. 98. – №. 4. – P. 909.
19. Klasens, H.A. On the nature of fluorescent centers and traps in zinc sulfide / H. A. Klasens //Journal of The Electrochemical Society. – 1953. – V. 100. – №. 2. – P. 72.
20. Hagebeuk, H. J. L. Determination of trapping parameters from the conventional model for thermally stimulated luminescence and conductivity / H. J. L. Hagebeuk, P. Kivits //Physica B+ C. – 1976. – V. 83. – №. 3. – P. 289-294.
21. Numerical solutions to the rate equations governing the simultaneous release of electrons and holes during thermoluminescence and isothermal decay / S. W. S. McKeever, J. F. Rhodes, V. K. Mathur et al. //Physical Review B. – 1985. – V. 32. – №. 6. – P. 3835.
22. Theoretical analysis of the simultaneous detection method of thermally stimulated conductivity (TSC) and luminescence (TSL); application to an alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocrystal / R. Bindi, D. Lapraz, P. Iacconi, S. Boutayeb //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1994. – V. 27. – №. 11. – P. 2395.
23. Mandowski, A. Thermoluminescence and trap assemblies—results of Monte Carlo calculations / A. Mandowski, J. Świątek //Radiation measurements. – 1998. – V. 29. – №. 3-4. – P. 415-419.
24. Gasiot, J. Correlation in simultaneous TSC and TSL measurements / J. Gasiot, J. P. Fillard //Journal of Applied Physics. – 1977. – V. 48. – №. 7. – P. 3171-3172.
25. Randall, J. T. Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions / J. T. Randall, M. H. F. Wilkins //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1945. – V. 184. – №. 999. – P. 365-389.
26. Garlick, G. F. J. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors / G. F. J. Garlick, A. F. Gibson //Proceedings of the Physical Society (1926-1948). – 1948. – V. 60. – №. 6. – P. 574.
27. May, C. E. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides / C. E. May, J. A. Partridge //The Journal of Chemical Physics. – 1964. – V. 40. – №. 5. – P. 1401-1409.

28. Pagonis, V. Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence / V. Pagonis, G. Kitis, C. Furetta. – Springer Science & Business Media, 2006. – 210 p.
29. McKeever, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry / S. W. S. McKeever // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2001. – V. 184. – №. 1-2. – P. 29-54.
30. Yukihiro, E. G. Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in medicine / E. G. Yukihiro, S. W. S. McKeever // Physics in Medicine & Biology. – 2008. – V. 53. – №. 20. – P. R351.
31. Chen, R. Calculation of glow curves activation energies by numerical initial rise methods / R. Chen, G. A. Haber // Chemical Physics Letters. – 1968. – V. 2. – №. 7. – P. 483-485.
32. Pagonis, V. Thermoluminescence from a distribution of trapping levels in UV irradiated calcite / V. Pagonis, E. Allman, Jr A. Wooten // Radiation measurements. – 1996. – V. 26. – №. 2. – P. 265-280.
33. Thermal activation energies in NaCl and KCl crystals / A. Halperin, A. A. Braner, A. Ben-Zvi, N. Kristianpoller // Physical Review. – 1960. – V. 117. – №. 2. – P. 416.
34. The analysis of dosimetric thermoluminescent glow peak of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C after different dose levels by  $\beta$ -irradiation / A. N. Yazici, S. Solak, Z. Öztürk et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – V. 36. – №. 2. – P. 181.
35. Synthesis and thermoluminescence characterization of MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Gd, Li / O. Annalakshmi, M. T. Jose, U. Madhusoodanan et al. // Radiation measurements. – 2013. – V. 59. – P. 15-22.
36. Dosimetric and kinetic characteristics of watch glass sample / C. Aydaş, Ü.R. Yüce, B. Engin, G.S. Polymeris // Radiation Measurements. – 2016. – V. 85. – P. 78-87.
37. Urbach, F. Zur lumineszenz der alkalihalogenide / F. Urbach // Sitzungsberichte Akad. Der Wiss. Wien. – 1930. – V. 139. – P. 363-372.
38. Bohun, A. Thermoemission und photoemission von Natrium chlorid / A. Bohun // Czechoslovakij fiziceskij zurnal. – 1954. – V. 4. – №. 1. – P. 91-93.
39. Парфиянович, И.А. Определение глубины электронных ловушек в кристаллах фосфора / И. А. Парфиянович // Журнал теоретической и экспериментальной физики. – 1954. – Т. 26, в. 2. – С. 696.
40. Booth, A. H. Calculation of electron trap depths from thermoluminescence maxima / A. H. Booth // Canadian Journal of Chemistry. – 1954. – V. 32. – №. 2. – P. 214-215.
41. Gartia, R. K. et al. On the determination of the activation energy of a thermoluminescence peak by the two-heating-rates method / R. K. Gartia, S. Ingotombi, T. S. S. Sing, P. S. Mazumdar // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1991. – V. 24. – №. 1. – P. 65.

42. Singh, T. S. C. A critical appraisal of methods of various heating rates for the determination of the activation energy of a thermoluminescence peak / T. S. C. Singh, P. S. Mazumdar, R. K. Gartia //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1990. – V. 23. – №. 5. – P. 562.
43. The thermoluminescence activation energy and frequency factor of the main glow of CaSO<sub>4</sub>: Tm phosphor determined by heating rate method including very slow rates of heating / K. Shinsho, Y. Suzuki, Y. Yamamoto, A. Urushiyama //Journal of applied physics. – 2005. – V. 97. – №. 12. – P. 123523.
44. Dynamics of radio-photoluminescence and thermally-stimulated luminescence in KBr:Sm / G. Okada, Y. Fujimoto, H. Tanaka et al. //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – V. 28. – №. 21. – P. 15980-15986.
45. Takeuchi, N. Note on the isothermal decay method for determining trap depth from glow curves / N. Takeuchi, K. Inabe, H. Nanto //Journal of Materials Science. – 1975. – V. 10. – №. 1. – P. 159-159.
46. Jain, M. Dose response, thermal stability and optical bleaching of the 310 °C isothermal TL signal in quartz / M. Jain, G. A. T. Duller, A. G. Wintle //Radiation Measurements. – 2007. – V. 42. – №. 8. – P. 1285-1293.
47. Kinetic trapping parameters in LiF: Mg, Cu, P via prompt and residual isothermal decay / S. Mahajna, D. Yossian, Y. S. Horowitz, A. Horowitz //Radiation Protection Dosimetry. – 1993. – V. 47. – №. 1-4. – P. 73-77.
48. Prompt isothermal decay of thermoluminescence in MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Dy, Na and LiB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Cu, In dosimeters / G. Kitis, G. S. Polymeris, I. K. Sfampa et al. //Radiation Measurements. – 2016. – V. 84. – P. 15-25.
49. Chithambo, M. L. Kinetic analysis of high temperature secondary thermoluminescence glow peaks in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C / M. L. Chithambo, C. Seneza, F. O. Ogundare //Radiation Measurements. – 2014. – V. 66. – P. 21-30.
50. Kinetics of isolated peak 5 in TLD-100 following 165° C post-irradiation annealing / D. Yossian, S. Gimplin, S. Mahajna, Y.S. Horowitz //Radiation measurements. – 1995. – V. 24. – №. 4. – P. 387-393.
51. Multilevel based analysis of the thermoluminescence of CaSO<sub>4</sub>: RE (RE= Tm, Dy, Tb, and Sm) / K. Shinsho, Y. Suzuki, K. Harada et al. //Journal of applied physics. – 2006. – V. 99. – №. 4. – P. 043506.
52. Isothermal decay method for analysis of thermoluminescence: a new approach / C. Furetta, J. Marcazzó, M. Santiago, E. Caselli //Radiation Effects & Defects in Solids. – 2007. – V. 162. – №. 6. – P. 385-391.
53. Chen, R. Glow curves with general order kinetics / R. Chen //Journal of the electrochemical society. – 1969. – V. 116. – №. 9. – P. 1254.

54. Balarin, M. Temperature dependence of the pre-exponential factor in the glow curve theory / M. Balarin //Volume 54, Number 2 August 1979. – De Gruyter, 2022. – P. 841-845.
55. Chen, R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves / R. Chen //Journal of Applied Physics. – 1969. – V. 40. – №. 2. – P. 570-585.
56. Ogundare, F.O. Evaluation of kinetic parameters of traps in thermoluminescence phosphors / F. O. Ogundare, F. A. Balogun, L. A. Hussain //Radiation measurements. – 2006. – V. 41. – №. 7-8. – P. 892-896.
57. Thermoluminescence characteristics of the main glow peak in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C exposed to low environmental-like radiation doses / F. O. Ogundare, S. A. Ogundele, M. L. Chithambo, M. K. Fasasi //Journal of luminescence. – 2013. – V. 139. – P. 143-148.
58. Comparative study of thermoluminescence behaviour of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor synthesized by solid state reaction and combustion method with different exposure / R. K. Tamrakar, D. P. Bisen, K. Upadhyay, I.P. Sahu //Radiation Measurements. – 2016. – V. 84. – P. 41-54.
59. Determination of thermoluminescence kinetic parameters of thulium doped lithium calcium borate / M. T. Jose, S. R. Anishia, O. Annalakshmi, V. Ramasamy //Radiation measurements. – 2011. – V. 46. – №. 10. – P. 1026-1032.
60. Computerized analysis of glow curves from thermally activated processes / J. E. Hoogenboom, W. de Vries, J. B. Dielhof, A.J.J. Bos //Journal of applied physics. – 1988. – V. 64. – №. 6. – P. 3193-3200.
61. Sakurai, T. New method for numerical analysis of thermoluminescence glow curves / T. Sakurai //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1995. – V. 28. – №. 10. – P. 2139.
62. Puchalska, M. GlowFit—a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution / M. Puchalska, P. Bilski //Radiation Measurements. – 2006. – V. 41. – №. 6. – P. 659-664.
63. The analysis of thermoluminescence glow curves / S. Basun, G. F. Imbusch, D. D. Jia, W. M. Yen //Journal of Luminescence. – 2003. – V. 104. – №. 4. – P. 283-294.
64. Chung, K. S. A computer program for the deconvolution of the thermoluminescence glow curves by employing the interactive trap model / K. S. Chung, J. I. Lee, J. L. Kim //Radiation measurements. – 2012. – V. 47. – №. 9. – P. 766-769.
65. Kim, K. B. Analytical investigations of thermoluminescence glow curve on quartz for luminescence dating / K. B. Kim, D. G. Hong //Radiation Measurements. – 2015. – V. 81. – P. 232-236.
66. Kitis, G. General semi-analytical expressions for TL, OSL and other luminescence stimulation modes derived from the OTOR model using the Lambert W-function / G. Kitis, N. D. Vlachos //Radiation Measurements. – 2013. – V. 48. – P. 47-54.
67. Gartia, R. K. Evaluation of trapping parameter of quartz by deconvolution of the glow curves / R. K. Gartia, L. L. Singh //Radiation measurements. – 2011. – V. 46. – №. 8. – P. 664-668.

68. Kitis, G. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics / G. Kitis, J. M. Gomez-Ros, J. W. N. Tuyn //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1998. – V. 31. – №. 19. – P. 2636.
69. Chen, R. Theory of thermoluminescence and related phenomena / R. Chen, S. W. S. McKeever. – Singapore: World Scientific Publishing, 1997. – 559 p.
70. Bos, A. J. J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry / A. J. J. Bos //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2001. – V. 184. – №. 1-2. – P. 3-28.
71. The Dosimetry of Ionizing Radiation, Vol. II / R. L. Kathren, K. R. Kase, B. E. Bjärngard, F. H. Attix. – Orlando : Academic Press, 1987. – 303 p.
72. Yanagida, T. Ionizing-radiation-induced storage-luminescence for dosimetric applications / T. Yanagida, G. Okada, N. Kawaguchi //Journal of Luminescence. – 2019. – V. 207. – P. 14-21.
73. Mechanism of photostimulated luminescence process in BaFBr: Eu<sup>2+</sup> phosphors / Y. Iwabuchi, N. Mori, K. Takahashi, T. M. Shionoya //Japanese journal of applied physics. – 1994. – V. 33. – №. 1R. – P. 178.
74. Luminescence studies in BaFBr and BaFBr: Eu / A. R. Lakshmanan, N. Murase, T. Yazawaa et al. //Radiation measurements. – 2001. – V. 33. – №. 1. – P. 119-127.
75. Optically stimulated luminescence in Cu-doped sodium chloride single crystal for a high-quality X-ray imaging sensor / H. Nanto, T. Usuda, H. Sokooshi et al. //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1993. – V. 10. – №. 3. – P. 197-201.
76. Eu-doped KCl phosphor crystals as a storage material for two-dimensional ultraviolet-ray or x-ray imaging sensors / H. Nanto, F. Endo, Y. Hirai et al. //Journal of applied physics. – 1994. – V. 75. – №. 11. – P. 7493-7497.
77. Gaza, R. A real-time, high-resolution optical fibre dosimeter based on optically stimulated luminescence (OSL) of KBr: Eu, for potential use during the radiotherapy of cancer / R. Gaza, S. W. S. McKeever //Radiation protection dosimetry. – 2006. – V. 120. – №. 1-4. – P. 14-19.
78. K. Amitani, A. Kano, H. Tsuchino, F. Shimada SPSE Conference & Exhibition on Imaging, Advance Printing of Paper Summaries //26th Fall Symposium. – 1986. – V. 13.
79. X-ray imaging plate using CsBr: Eu phosphors for computed radiography / H. Nanto, A. Nishimura, M. Kurod et al. //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – V. 580. – №. 1. – P. 278-281.
80. Winch, N. M. Transparent cesium bromide storage-phosphors for radiation imaging / N. M. Winch, A. Edgar //physica status solidi (a). – 2012. – V. 209. – №. 12. – P. 2427-2432.

81. Luminescence properties of the x-ray storage phosphor BaBr<sub>2</sub>: Ce<sup>3+</sup> / G. Corradi, M. Secu, S. Schweizer, J-M. Spaeth //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – №. 8. – P. 1489.
82. Optically stimulated luminescence dosimeter based on CaS: Eu, Sm / L. I. U. Yanping, C. H. E. N. Zhaoyang, B. A. Weizhen et al. //Nuclear Science and Techniques. – 2008. – V. 19. – №. 2. – P. 113-116.
83. A CaS: Ce, Sm-based dosimeter for online dosimetry measurement / S. Yurun, C. Zhaoyang, F. Yanwei et al. // Nuclear science and techniques . – 2013. – V. 22. – №. 2. – P. 84-84-88.
84. A UV dosemeter utilising photostimulated luminescence in SrS: Eu, Sm phosphor ceramics / H. Nanto, T. Sato, N. Kashiwagi et al. //Radiation protection dosimetry. – 1999. – V. 85. – №. 1-4. – P. 305-307.
85. Optically Stimulated Luminescence in MgS: Ce, Sm / V. K. Mathur, J. Gasiot, R. J. Abbundi, M. D. Brown //Radiation Protection Dosimetry. – 1986. – V. 17. – №. 1-4. – P. 333-336.
86. Rao, R. P. Optically stimulated luminescence and cathodoluminescence of MgS: Eu phosphors / R. P. Rao, J. Gasiot, J. P. Fillard //Journal of Luminescence. – 1984. – V. 31. – P. 213-215.
87. Combined TSL-ESR MgO detectors for ionising and UV radiations / V. S. Kortov, I. I. Milman, A. V. Monakhov, A. I. Slesarev //Radiation protection dosimetry. – 1993. – V. 47. – №. 1-4. – P. 273-276.
88. Optically stimulated luminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / M. S. Akselrod, A. C. Lucas, J. C. Polf, S. W. S. McKeever //Radiation measurements. – 1998. – V. 29. – №. 3-4. – P. 391-399.
89. Jahn, A. OSL efficiency for BeO OSL dosimeters / A. Jahn, M. Sommer, J. Henniger //Radiation measurements. – 2014. – V. 71. – P. 104-107.
90. Akselrod, M. S. Deep traps in highly sensitive  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C TLD crystals / M. S. Akselrod, E. A. Gorelova //Nuclear Tracks and Radiation Measurements. – 1993. – V. 21. – №. 1. – P. 143-146.
91. Albrecht, H. O. Storage of energy in beryllium oxide / H. O. Albrecht, C. E. Mandeville //Physical Review. – 1956. – V. 101. – №. 4. – P. 1250.
92. Gorbunov, S. V. Optical Properties of the F-Centre in Beryllium Oxide / S. V. Gorbunov, A. V. Kruzhalov, M. J. Springis //physica status solidi (b). – 1987. – V. 141. – №. 1. – P. 293-301.
93. Yuki-hara, E. G. BeO optically stimulated luminescence dosimetry using automated research readers / E. G. Yuki-hara, A. B. Andrade, S. Eller //Radiation Measurements. – 2016. – V. 94. – P. 27-34.
94. Bulur, E. OSL from BeO ceramics: new observations from an old material / E. Bulur, H. Y. Göksu, //Radiation measurements. – 1998. – V. 29. – №. 6. – P. 639-650.
95. Applicability of two-dimensional thermoluminescence slab dosimeter based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cr for the quality assurance of robotic radiosurgery / S. Yanagisawa, K. Shinsho, M. Inoue et al. //Radiation Measurements. – 2017. – V. 106. – P. 326-330.

96. Tale, I. The effect of ionic movement on TSL in TLD LiF-Mg, Ti / I. Tale, V. Tale, P. Kulis //Radiation Protection Dosimetry. – 1993. – V. 47. – №. 1-4. – P. 107-110.
97. Zimmerman, D. W. Photo-and thermoluminescence of LiF:(Mg, Ti) / D. W. Zimmerman, D. E. Jones //Applied Physics Letters. – 1967. – V. 10. – №. 3. – P. 82-84.
98. Horowitz, Y. The effects of ionisation density on the thermoluminescence response (efficiency) of LiF: Mg, Ti and LiF: Mg, Cu, P / Y. Horowitz, P. Olko //Radiation protection dosimetry. – 2004. – V. 109. – №. 4. – P. 331-348.
99. TLD dosimetry for microbeam radiation therapy at the European Synchrotron Radiation Facility / M. Ptaszkiewicz, E. Braurer-Kirsch, M. Klosowski et al. //Radiation Measurements. – 2008. – V. 43. – №. 2-6. – P. 990-993.
100. Model of TSL-centers in  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ : A (A= Cu, Ag) single crystals / V. T. Adamiv, O. T. Antonyak, Y. V. Burak et al. //Functional Materials. – 2005. – V. 12. – №. 2. – P. 278-281.
101. Investigation of thermoluminescence characteristics of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ : Mn (TLD-800) / V. E. Kafadar, R. G. Yildirim, H. Zebari, D. Zebari //Thermochimica Acta. – 2014. – V. 575. – P. 300-304.
102. Preliminary results on dosimetric properties of  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ : Dy / V. Barbina, G. Contento, C. Furetta et al. //Radiation Effects. – 1982. – V. 67. – №. 1-2. – P. 55-62.
103. Ion size effects on thermoluminescence of terbium and europium doped magnesium orthosilicate / Y. Zhao, Y. Zhou, Y. Jiang et al. //Journal of Materials Research. – 2015. – V. 30. – №. 22. – P. 3443-3452.
104. Thermostimulated luminescence properties of  $\text{CaSO}_4$ : Dy and  $\text{CaSO}_4$ : Tm phosphors annealed at high temperatures / A. R. Lakshmanan, D. Lapraz, H. Prévost, M. Benabdesselam //physica status solidi (a). – 2005. – V. 202. – №. 1. – P. 131-139.
105. Beach, J.L. Mixed field dosimetry with  $\text{CaSO}_4$  (Tm) and  $\text{CaSO}_4$  (Tm): Li / J. L. Beach, C. Y. Huang //Health physics. – 1976. – V. 31. – №. 5. – P. 452-455.
106. The analysis of thermoluminescent glow peaks of  $\text{CaF}_2$ : Dy (TLD-200) after  $\beta$ -irradiation / A. N. Yazici, R. Chen, S. Solak, Z. Yegingi //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – V. 35. – №. 20. – P. 2526.
107.  $\text{CaF}_2$ : Tm (TLD-300) thermoluminescent response and glow curve induced by  $\gamma$ -rays and ions / G. Massillon-Jl, I. Gamboa-deBuen, A. E. Buenfil et al. //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2008. – V. 266. – №. 5. – P. 772-780.
108. A comparison of  $\text{CaF}_2$ : Mn thermoluminescent dosimeter chips to aluminum and silicon x-ray calorimeters in the pulsed Hermes III environment / D. L. Fehl, B. R. Sujka, D. W. Vehar et al. //Review of scientific instruments. – 1995. – V. 66. – №. 1. – P. 737-739.



109. New OSL detectors based on  $\text{LiMgPO}_4$  crystals grown by micro pulling down method. Dosimetric properties vs. growth parameters / D. Kulig, W. Gieszczyk, P. Bilski et al. //Radiation Measurements. – 2016. – V. 90. – P. 303-307.
110. TL/OSL properties of green emitting  $\text{LiMgPO}_4: \text{Tb}^{3+}$ , B (LMPTB) phosphor for radiation dosimetry / C. B. Palan, N. S. Bajaj, K. A. Koparkar et al. //Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2016. – V. 26. – №. 4. – P. 845-854.
111. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence studies on  $\text{LiMgPO}_4$  crystallized by micro pulling down technique / D. Kulig, W. Gieszczyk, P. Bilski et al. //Radiation Measurements. – 2016. – V. 85. – P. 88-92.
112. Beta response of  $\text{LiMgPO}_4: \text{Tb}$ , B based OSL discs for personnel monitoring applications / M. Kumar, B. Dhabekar, S. N. Menon et al. //Radiation protection dosimetry. – 2013. – V. 155. – №. 4. – P. 410-417.
113. Crystal structure of lithium magnesium phosphate,  $\text{LiMgPO}_4$ : 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.
114. Zachariasen, W.H. The crystal structure of anhydrous sodium sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  / W. H. Zachariasen, G. E. Ziegler //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1932. – T. 81. – №. 1-6. – C. 92-101.
115. The crystal structure of the monophosphate  $\text{KSrPO}_4$  / L. El Ammari, M. El Koumiri, W. Depmeier et al. //European journal of solid state and inorganic chemistry. – 1997. – T. 34. – №. 6. – C. 563-569.
116. Elammari, L. Structure of  $\alpha\text{-LiZnPO}_4$  / L. Elammari, B. Elouadi //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 1989. – T. 45. – №. 12. – C. 1864-1867.
117. 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.
118. Kamb, B. Structural basis of the olivine-spinel stability relation / B. Kamb //American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1968. – V. 53. – №. 9-10. – P. 1439-1455.
119. Preliminary results on effect of boron co-doping on CW-OSL and TL properties of  $\text{LiMgPO}_4: \text{Tb}$ , B / N. S. Bajaj, C. B. Palan, K. A. Koparkar et al. //Journal of Luminescence. – 2016. – V. 175. – P. 9-15.
120. Synthesis and luminescence in  $\text{LiMgPO}_4: \text{Tb}$ , Sm, B phosphors with possible applications in real-time dosimetry / G. Minqiang, C. Zhaoyang, F. Yanwei, W. Junhua //Journal of Rare Earths. – 2013. – V. 31. – №. 6. – P. 551-554.

121. OSL and RL of LiMgPO<sub>4</sub> crystals doped with rare earth elements / B. Marczevska, A. Sas-Bieniarz, P. Bilski et al. //Radiation Measurements. – 2019. – V. 129. – P. 106205.
122. Пустоваров, В. А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие / В. А. Пустоваров; научный редактор И. И. Мильман; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. — Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. — 128 с.
123. Dieke, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals / G. H. Dieke. – New York : Willey, 1968. – 401 p.
124. Марфунин, А. С. Введение в физику минералов / А. С. Марфунин. Москва, Недра, 1974. 328 с.
125. Preparation and TSL studies in Tb activated LiMgPO<sub>4</sub> phosphor / S. N. Menon, B. Dhabekar, E. Alagu Raja, M. P. Chougaoonkar //Radiation measurements. – 2012. – V. 47. – №. 3. – P. 236-240.
126. Synthesis and luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped LiMgPO<sub>4</sub> phosphor / C. B. Palan, N. S. Bajaj, A. Soni, S. K. Omanwar //Bulletin of Materials Science. – 2016. – V. 39. – №. 5. – P. 1157-1163.
127. Shi, M. Tunable emission and concentration quenching of Tb<sup>3+</sup> in magnesium phosphate lithium / M. Shi, D. Zhang, C. Chang //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 627. – P. 25-30.
128. TL, OSL and RL emission spectra of RE-doped LiMgPO<sub>4</sub> crystals / A. Sas-Bieniarz, B. Marczevska, M. Kłosowski et al. //Journal of Luminescence. – 2020. – V. 218. – P. 116839.
129. High-sensitivity and wide-linear-range thermoluminescence dosimeter LiMgPO<sub>4</sub>: 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.
130. Study of radioluminescence in LiMgPO<sub>4</sub> doped with Tb, B and Tm / A. Sas-Bieniarz, B. Marczevska, P. Bilski et al. //Radiation Measurements. – 2020. – V. 136. – P. 106408.
131. The luminescence characterization and structure of Eu<sup>2+</sup> doped LiMgPO<sub>4</sub> / S. Zhang, Y. Huang, L. Shi, H. J. Seo //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – V. 22. – №. 23. – P. 235402.
132. Computational identification and experimental realization of lithium vacancy introduction into the olivine LiMgPO<sub>4</sub> / L. Enciso-Maldonado, M. S. Dyer, M. D. Jones et al. //Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – №. 6. – P. 2074-2091.
133. Menon, S. N. Thermal quenching studies in LiMgPO<sub>4</sub> based OSL phosphors / S. N. Menon, S. Y. Kadam, D. K. Koul //Journal of Luminescence. – 2019. – V. 216. – P. 116716.
134. Analysis of TL and OSL kinetics in lithium magnesium phosphate crystals / W. Gieszczyk, D. Kulig, P. Bilski et al. //Radiation Measurements. – 2017. – V. 106. – P. 100-106.

135. Detection of sub micro Gray dose levels using OSL phosphor  $\text{LiMgPO}_4: \text{Tb, B}$  / N. S. Rawat, B. Dhabekar, K. P. Muthe et al. //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – V. 397. – P. 27-32.
136. Fading studies in  $\text{LiMgPO}_4: \text{Tb, B}$  and synthesis of new  $\text{LiMgPO}_4$  based phosphor with better fading characteristics / S. N. Menon, B. S. Dhabekar, S. Kadam, D. K. Koul //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – V. 436. – P. 45-50.
137. Effect of UV in  $\text{LiMgPO}_4: \text{Tb, B}$  phosphor / S. N. Menon, A. K. Singh, B. Dhabekar et al. // International Journal of Luminescence and Applications. – 2014. – V. 4. – P. 92-94.
138. Dosimetric characterization of  $\text{LiMgPO}_4: \text{Tb, B}$  phosphor for its application in food irradiation / S. N. Menon, A. K. Singh, S. Kadam et al. //Journal of Food Processing and Preservation. – 2019. – V. 43. – №. 3. – P. e13891.
139. Optical and thermal pre-readout treatments to reduce the influence of fading on  $\text{LiMgPO}_4$  OSL measurements / A. Malthez, B. Marczewska, D. Kulig et al. //Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – V. 136. – P. 118-120.
140. Detailed luminescence (RL, PL, CL, TL) behaviors of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{LiMgPO}_4$  synthesized by sol-gel method / İ. Ç. Keskin, M. Türemiş, M. İ. Katı et al. //Journal of Luminescence. – 2020. – V. 225. – P. 117276.
141. Theoretical and experimental evidences of defects in  $\text{LiMgPO}_4$  / D. G. Kellerman, N. I. Medvedeva, M. O. Kalinkin et al. //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 766. – P. 626-636.
142. Modak, P. Exploring the role of vacancy defects in the optical properties of  $\text{LiMgPO}_4$  / P. Modak, B. Modak //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – V. 22. – №. 28. – P. 16244-16257.
143. Dorenbos, P. Modeling the chemical shift of lanthanide 4 f electron binding energies / P. Dorenbos //Physical Review B. – 2012. – T. 85. – №. 16. – C. 165107.
144. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld //Journal of applied Crystallography. – 1969. – T. 2. – №. 2. – C. 65-71.
145. Непомнящих, А. И. Центры окраски и люминесценция кристаллов  $\text{LiF}$  / А. И. Непомнящих, Е. А. Раджабов, А. В. Егранов // Новосибирск, Наука, 1984, 113 с.
146. Mckeever, S. W. S. Thermoluminescence of Solids / S. W. S. Mckeever. – Cambridge : University Press, 1985. – 376 p.
147. Analysis Station, JED series, Version 3.7 (standard software, digital mapping software), JEOL Engineering Co. Ltd, 2007.

148. Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner //Physical Review B. – 1994. – V. 49. – №. 20. – P. 14251.
149. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller //Computational materials science. – 1996. – V. 6. – №. 1. – P. 15-50.
150. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof //Physical review letters. – 1996. – V. 77. – №. 18. – P. 3865.
151. Sawatzky, G. A. Magnitude and origin of the band gap in NiO / G. A. Sawatzky, J. W. Allen //Physical review letters. – 1984. – V. 53. – №. 24. – P. 2339.
152. 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.
153. Luminescence of  $\text{VO}_4^{3-}$  centers in  $\text{LiMgPO}_4$  and  $\text{LiMgVO}_4$ : Effect of  $[\text{PO}_4]^{3-}/[\text{VO}_4]^{3-}$  substitution on the structure and optical properties / Yu. A. Barykina, N. I. Medvedeva, V. G. Zubkov, D. G. Kellerman //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 709. – P. 1-7.
154. Medvedeva, N. I. Ab initio simulation of oxygen vacancies in  $\text{LiMgPO}_4$  / N. I. Medvedeva, D. G. Kellerman, M. O. Kalinkin //Materials Research Express. – 2019. – V. 6. – №. 10. – P. 106304.
155. On the energy transfer in  $\text{LiMgPO}_4$  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.
156. Influence of defects on thermoluminescence in pristine and doped  $\text{LiMgPO}_4$  / M. Kalinkin, R. Abashev, A. Surdo et al. //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – V. 465. – P. 1-5.
157. Ju, G. et al. Self-activated photoluminescence and persistent luminescence in  $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  //Materials Research Bulletin. – 2016. – V. 83. – P. 211-216.
158. The self-activated luminescence properties of blue-emitting  $\text{Sr}_9\text{Ga}(\text{PO}_4)_7$  / F. Du, Y. Huang, S. I. Kim, H. J. Seo //Chemistry Letters. – 2012. – V. 41. – №. 1. – P. 15-17.
159. Denzler, D. Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals / D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler //Journal of applied physics. – 1998. – V. 84. – №. 5. – P. 2841-2845.
160. Surface colour centres on magnesium oxide generated by magnesium and alkali-metal doping / E. Giamello, D. Murphy, L. Ravera et al. //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1994. – V. 90. – №. 20. – P. 3167-3174.
161. Li, Y. Transparent and luminescent ZnS ceramics consolidated by vacuum hot pressing method / Y. Li, Y. Wu //Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – V. 98. – №. 10. – P. 2972-2975.

162. Das, U. Development of ZnS nanostructure based luminescent devices / U. Das //Imperial journal of interdisciplinary research. – 2016. – V. 2. – №. 6. – P. 627-630.
163. Wu, D. ZnS quantum dots-based fluorescence spectroscopic technique for the detection of quercetin / D. Wu, Z. Chen //Luminescence. – 2014. – V. 29. – №. 4. – P. 307-313.
164. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu et al. //Journal of applied physics. – 2005. – V. 98. – №. 4. – P. 11.
165. Shallow carrier traps in hydrothermal ZnO crystals / C. Ton-That, L. L. C. Lem, M. R. Phillips et al. //New Journal of Physics. – 2014. – V. 16. – №. 8. – P. 083040.
166. Feldbach, E. Excitons and edge luminescence in MgO / E. Feldbach, I. Kuufmann, G. Zimmerer //Journal of Luminescence. – 1981. – V. 24. – P. 433-436.
167. Luminescence study of the LuBO<sub>3</sub> and LuPO<sub>4</sub> doped with RE<sup>3+</sup> / V. V. Mikhailin, D. A. Spassky, V. N. Kolobanov et al. //Radiation Measurements. – 2010. – V. 45. – №. 3-6. – P. 307-310.
168. 65 years of ZnO research—old and very recent results / C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou et al. //physica status solidi (b). – 2010. – V. 247. – №. 6. – P. 1424-1447.
169. Identification of electron and hole traps in lithium tetraborate (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) crystals: oxygen vacancies and lithium vacancies / M. W. Swinney, J. W. McClory, J. C. Petrosky et al. //Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 107. – №. 11. – P. 113715.
170. Fisher, C. A. J. Lithium battery materials LiMPO<sub>4</sub> (M= Mn, Fe, Co, and Ni): insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior / C. A. J. Fisher, V. M. Hart Prieto, M. S. Islam //Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. – №. 18. – P. 5907-5915.
171. Spectral study on energy transfer of the LiMgPO<sub>4</sub> phosphor doped with Tm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> / J. Guo, L. Zhao, Q. Tang et al. //Journal of Luminescence. – 2020. – V. 228. – P. 117613.
172. Baldacchini, G. Radiative and nonradiative processes of F and F' centers in NaBr and NaI / G. Baldacchini, D.S. Pan, F. Lüty //Physical Review B. – 1981. – V. 24. – №. 4. – P. 2174.
173. Kubelka, P. An article on optics of paint layers / P. Kubelka, F. Munk //Z. Tech. Phys. – 1931. – V. 12. – №. 593-601. – P. 259-274.
174. Geometric characterization of a singly charged oxygen vacancy on a single-crystalline MgO (001) film by electron paramagnetic resonance spectroscopy / M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse, H. J. Freund //Physical review letters. – 2005. – V. 94. – №. 18. – P. 186101.
175. Chiesa, M. EPR characterization and reactivity of surface-localized inorganic radicals and radical ions / M. Chiesa, E. Giamello, M. Che //Chemical reviews. – 2010. – V. 110. – №. 3. – P. 1320-1347.
176. Formation of CO<sub>2</sub><sup>-</sup> radical anions from CO<sub>2</sub> adsorption on an electron-rich MgO surface: a combined ab initio and pulse EPR study / G. Preda, G. Pacchioni, M. Chiesa, E. Giamello //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – №. 49. – P. 19568-19576.

177. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* / K. Nakamoto. – New York : Wiley & Sons, 1978. – 228 c.
178. Influence of the structure on the electrochemical performance of lithium transition metal phosphates as cathodic materials in rechargeable lithium batteries: a new high-pressure form of  $\text{LiMPO}_4$  (M= Fe and Ni) / O. García-Moreno, M. Alvarez-Vega, J. García-Jaca et al. // *Chemistry of materials*. – 2001. – V. 13. – №. 5. – P. 1570-1576.
179. Frost, R. L. Raman spectroscopic study of the magnesium carbonate mineral hydromagnesite ( $\text{Mg}_5[(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2]_4\text{H}_2\text{O}$ ) / R. L. Frost // *Journal of raman spectroscopy*. – 2011. – V. 42. – №. 8. – P. 1690-1694.
180. Genge, M. J. An infrared and Raman study of carbonate glasses: implications for the structure of carbonatite magmas / M. J. Genge, A. P. Jones, G. D. Price // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59. – №. 5. – P. 927-937.
181. Gas-phase oxidation of alcohols over alkali-magnesium orthophosphates / M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez et al. // *Journal of colloid and interface science*. – 1996. – V. 179. – №. 1. – P. 290-297.
182. TL-ESR correlation studies in  $\text{LiMgPO}_4$ : Tb, B phosphor / S. N. Menon, T. K. Gundu Rao, D. K. Koul, S. Watanabe // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2018. – V. 173. – №. 3-4. – P. 210-222.
183. Evidence for exchange coupled electrons and holes in MgO after oxidative activation of  $\text{CH}_4$ : a multifrequency transient nutation EPR study / P. Schwach, M. Eichelbaum, R. Schlögl et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – №. 7. – P. 3781-3790.
184. Nakai, Y. Electron paramagnetic resonance study of  $\gamma$ -ray irradiated phosphate glasses / Y. Nakai // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965. – V. 38. – №. 8. – P. 1308-1313.
185. Identification of electron and hole traps in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals / N. Y. Garces, K. T. Stevens, L. E. Halliburton et al. // *Journal of Applied physics*. – 2001. – V. 89. – №. 1. – P. 47-52.
186. Paramagnetic surface defects in  $\text{LiMgPO}_4$  / M. O. Kalinkin, R. M. Abashev, E. V. Zabolotskaya et al. // *Materials Research Express*. – 2019. – V. 6. – №. 4. – P. 046206.
187. Photocatalytic activity of  $\text{LiMgPO}_4$  in the hydroquinone decomposition and related surface phenomena / M. O. Kalinkin, M. Y. Yanchenko, L. Y. Buldakova et al. // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – V. 129. – №. 2. – P. 1061-1076.
188. Scintillation properties of transparent ceramic and single crystalline Nd: YAG scintillators / T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2011. – V. 631. – №. 1. – P. 54-57.

189. Chiossi, F. Infrared and visible scintillation of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped YAG and YLF crystals / F. Chiossi, A. F. Borghesani, G. Carugno // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 203. – P. 203-207.
190. Scintillation properties of Er-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  single crystals / A. Yamaji, H. Ogino, Y. Fujimoto et al. // *Radiation measurements*. – 2013. – V. 56. – P. 116-119.
191. Effect of the matrix on the radiative lifetimes of rare earth doped nanoparticles embedded in matrices / R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng et al. // *Journal of Luminescence*. – 2001. – V. 94. – P. 217-220.
192. Afterglow and thermoluminescence properties of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ : Ce scintillation crystals / P. Dorenbos, C. W. E van Eijk, A. J. J Bos, C.L. Melcher // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – V. 6. – №. 22. – P. 4167.
193. Dorenbos, P. Determining binding energies of valence-band electrons in insulators and semiconductors via lanthanide spectroscopy / P. Dorenbos // *Physical Review B*. – 2013. – T. 87. – №. 3. – C. 035118.
194. Intrinsic and dopant-related luminescence of undoped and Tb plus Tm double-doped lithium magnesium phosphate ( $\text{LiMgPO}_4$ , LMP) crystals / W. Gieszczyk, P. Bilski, A. Mrozik et al. // *Materials*. – 2020. – V. 13. – №. 9. – P. 2032.
195. 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.
196. 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.
197. Förster, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz / T. Förster // *Annalen der physik*. – 1948. – V. 437. – №. 1-2. – P. 55-75.
198. 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.
199. Dorenbos, P. Determining binding energies of valence-band electrons in insulators and semiconductors via lanthanide spectroscopy / P. Dorenbos // *Physical Review B*. – 2013. – T. 87. – №. 3. – C. 035118.
200. Dorenbos, P.  $\text{Ce}^{3+}$  5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds / P. Dorenbos // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 135. – P. 93-104.
201. Luminescence and multi-step energy transfer in  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  doped with  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  / J. He, R. Shi, M. G. Brik et al. // *Journal of Luminescence*. – 2015. – V. 161. – P. 257-263.
202. Dorenbos, P. The  $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$  transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides / P. Dorenbos // *Journal of luminescence*. – 2000. – V. 91. – №. 1-2. – P. 91-106.

203. Dorenbos, P.  $f \rightarrow d$  transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds / P. Dorenbos // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – №. 3. – P. 575.
204. Dorenbos, P.  $5d$ -level energies of  $Ce^{3+}$  and the crystalline environment. I. Fluoride compounds / P. Dorenbos // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62. – №. 23. – P. 15640.
205. Dorenbos, P. Relating the energy of the  $[Xe]5d^1$  configuration of  $Ce^{3+}$  in inorganic compounds with anion polarizability and cation electronegativity / P. Dorenbos // *Physical Review B*. – 2002. – T. 65. – №. 23. – C. 235110.
206. Dorenbos, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies / P. Dorenbos // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – №. 49. – P. 8417.
207. Dorenbos, P. Modeling the chemical shift of lanthanide  $4f$  electron binding energies / P. Dorenbos // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – №. 16. – P. 165107.
208. Dorenbos, P. Lanthanide  $4f$ -electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds / P. Dorenbos // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 136. – P. 122-129.
209. Thermoluminescence enhancement of  $LiMgPO_4$  crystal host by  $Tb^{3+}$  and  $Tm^{3+}$  trivalent rare-earth ions co-doping / W. Gieszczyk, B. Marczewska, M. Kłosowski et al. // *Materials*. – 2019. – V. 12. – №. 18. – P. 2861.
210. Zhang, S. The spectroscopic properties and structural occupation of  $Eu^{3+}$  sites in  $LiMgPO_4$  phosphor / S. Zhang, Y. Huang, H.J. Seo // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157. – №. 5. – P. J186.
211. 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.
212. Kitis, G. Computerized curve deconvolution analysis for LM-OSL / G. Kitis, V. Pagonis // *Radiation Measurements*. – 2008. – V. 43. – №. 2-6. – P. 737-741.
213. Development of a new thermoluminescent phosphor based on  $LiF: Mg, Ti$  / J. Azorín, P. R. González, I. B. Lozano et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2015. – V. 116. – P. 74-77.
214. 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.
215. 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.



216. Glidewell C. Intramolecular non-bonded atomic radii: application to the heavier p elements / C. Glidewell // *Inorganica Chimica Acta*. – 1976. – V. 20. – P. 113-118.
217. Gardiner, G. R. Anti-site defects and ion migration in the  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  mixed-metal cathode material / G. R. Gardiner, M. S. Islam // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22. – №. 3. – P. 1242-1248.
218. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the  $\text{LiFePO}_4$  olivine-type battery material / M. S. Islam, D. J. Driscoll, A. Craig et al. // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – №. 20. – P. 5085-5092.
219. Atomic-scale visualization of antisite defects in  $\text{LiFePO}_4$  / S. Y. Chung, S. Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara // *Physical review letters*. – 2008. – V. 100. – №. 12. – P. 125502.
220. Ting, C. J. Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel / C. J. Ting, H. Y. Lu // *Journal of the American Ceramic society*. – 1999. – V. 82. – №. 4. – P. 841-848.
221. Schirmer, O. F. O-bound small polarons in oxide materials / O. F. Schirmer // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – V. 18. – №. 43. – P. R667.
222. Schirmer, O. F. The structure of the paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide / O. F. Schirmer // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1968. – V. 29. – №. 8. – P. 1407-1429.
223. Cox, R. T. Electron spin resonance studies of holes trapped at  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  and cation vacancies in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / R. T. Cox // *Solid State Communications*. – 1971. – V. 9. – №. 22. – P. 1989-1992.
224. Nuttall, R. H. D. The magnetic properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline  $\text{SiO}_2 \cdot \text{I}[\text{AlO}_4]^0$  / R. H. D. Nuttall, J.A. Weil // *Canadian Journal of Physics*. – 1981. – V. 59. – №. 11. – P. 1696-1708.
225. An insight into indium effect on the crystal structure and thermoluminescence of  $\text{LiMgPO}_4$ : 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.
226. Mooney, R. C. L. The structure of anhydrous scandium phosphate / R. C. L. Mooney // *Acta Crystallographica*. – 1956. – V. 9. – №. 8. – P. 677-678.
227. Lukaszewicz, K. Crystal structure of  $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  / K. Lukaszewicz // *Roczniki Chemii*. – 1961. – T. 35. – C. 31.
228. Calvo, C. Refinement of the crystal structure of  $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  / C. Calvo // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1965. – V. 43. – №. 5. – P. 1139-1146.
229. Crystal structure and ion conductivity of a new mixed-anion phosphate  $\text{LiMg}_3(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$  / S. C. Kim, M. S. Lee, J. Kang et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – V. 225. – P. 335-339.

230. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data / A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo et al. //Journal of Applied Crystallography. – 2013. – V. 46. – №. 4. – P. 1231-1235.
231. Von Dreele, R. B. General structure analysis system (GSAS) / R. B. Von Dreele, A. C. Larson //Los Alamos Natl. Lab. Rep. LAUR. – 2004. – V. 748. – P. 86-748.
232. Kim, N. Scandium coordination in solid oxides and stabilized zirconia:  $^{45}\text{Sc}$  NMR / N. Kim, C. H. Hsieh, J. F. Stebbins //Chemistry of Materials. – 2006. – V. 18. – №. 16. – P. 3855-3859.
233. New Li–Mg phosphates with a 3D framework: experimental and ab initio calculations / D. G. Kellerman, A. P. Tyutyunnik, N. I. Medvedeva et al. //Dalton Transactions. – 2020. – V. 49. – №. 29. – P. 10069-10083.
234.  $\text{Na}^+$  induced electric-dipole dominated transition ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) of  $\text{Eu}^{3+}$  emission in  $\text{AMgPO}_4: \text{Eu}^{3+}$  ( $\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) phosphors / Q. Long, Y. Xia, Y. Huang et al. //Materials Letters. – 2015. – T. 145. – C. 359-362.
235. Alkemper, J. The crystal structures of  $\text{NaMgPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Na}_{18}\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_{18}$ : new examples for glaserite related structures / J. Alkemper, H. Fuess //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1998. – T. 213. – №. 5. – C. 282-287.
236. Thermoluminescence from within large defect complexes / A. P. Rowlands, T. Karali, P. D. Townsend, B. Yang //Radiation Effects and Defects in Solids. – 1999. – V. 149. – №. 1-4. – P. 167-173.
237. 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.
238. Пат. 2760455 Российская Федерация, МПК С09К11/71. 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 – Структурные данные для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0,00, 0,0025$ )  
 Пространственная группа  $\text{Pnma}$  (#62),  $Z = 4$

	0.00	0.0025
Параметры ячейки:		
$a, \text{Å}$	10.14249(4)	10.143485(33)
$b, \text{Å}$	5.905728(24)	5.906994(21)
$c, \text{Å}$	4.691193(18)	4.692011(16)
$V, \text{Å}^3$	280.9966(19)	281.1336(17)
$\rho_{\text{cal}}, \text{g/cm}^3$	2.983	2.990
wRp, %	2.58	2.59
Rp, %	1.82	1.85
R(F <sup>2</sup> ), %	3.07	2.79
$\chi^2$	2.656	2.244

Таблица 2 – Координаты атомов и изотропные термические параметры  $U_{iso} \cdot 100$  ( $\text{\AA}^2$ ) для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0,00, 0,0025$ )

Atom	Position	Parameter	0.00	0.0025
Li/Er	4a	$x/a$	0.0	0.0
		$y/b$	0.0	0.0
		$z/c$	0.0	0.0
		$U_{iso} \cdot 100$	2.83(11)	4.36(13)
		<i>Fraction</i>	1.0/0.0	0.998/0.001(1)
Mg/Er	4c	$x/a$	0.77854(6)	0.77871(6)
		$y/b$	0.25	0.25
		$z/c$	0.51789(14)	0.51860(12)
		$U_{iso} \cdot 100$	1.830(19)	2.970(18)
		<i>Fraction</i>	1.0/0.0	0.997/0.002(0)
P	4c	$x/a$	0.59512(5)	0.59487(5)
		$y/b$	0.25	0.25
		$z/c$	0.08322(12)	0.08335(10)
		$U_{iso} \cdot 100$	1.676(14)	2.767(13)
O(1)	4c	$x/a$	0.60186(13)	0.60076(12)
		$y/b$	0.25	0.25
		$z/c$	0.75740(23)	0.75945(21)
O(2)	4c	$x/a$	1.497(37)	2.613(33)
		$x/a$	0.95257(13)	0.95393(12)
		$y/b$	0.25	0.25
O(3)	8d	$z/c$	0.30152(23)	0.30172(21)
		$U_{iso} \cdot 100$	1.494(38)	2.759(35)
		$x/a$	0.16594(10)	0.16640(9)
		$y/b$	0.04344(14)	0.04346(13)
		$z/c$	0.28064(17)	0.28085(16)
		$U_{iso} \cdot 100$	1.544(25)	2.749(24)

Таблица 3 – Межатомные расстояния  $d$  (Å) для координационных полиэдров в структуре  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$ )

Связь $d$ , Å		0.00	0.0025
Li/Er-O(1)	2×	2.1692(9)	2.1696(8)
Li/Er-O(2)	2×	2.1005(8)	2.0984(7)
Li/Er-O(3)	2×	2.1521(9)	2.1567(8)
<b>В среднем</b>		<b>2.1406</b>	<b>2.1416</b>
<i>Li/Er-O<sup>a</sup></i>		<i>2.140</i>	<i>2.139</i>
Mg/Er-O(1)		2.1151(14)	2.1295(13)
Mg/Er-O(2)		2.0362(13)	2.0481(12)
Mg/Er-O(3)	2×	2.0527(9)	2.0495(8)
Mg/Er-O(3)	2×	2.1803(9)	2.1819(9)
<b>В среднем</b>		<b>2.1029</b>	<b>2.1067</b>
<i>Mg/Er-O<sup>a</sup></i>		<i>2.100</i>	<i>2.099</i>
P-O(1)		1.5300(11)	1.5209(10)
P-O(2)		1.5436(14)	1.5280(12)
P-O(3)	2×	1.5530(9)	1.5559(8)
<b>В среднем</b>		<b>1.5449</b>	<b>1.5402</b>
<i>P-O<sup>a</sup></i>		<i>1.550</i>	<i>1.550</i>

Таблица 4 – Суммы валентных усилий (BVS) с % отклонения (Dev) для катионов и анионов кислорода в  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.0025$ )

		0.00		0.0025	
Атом	Степень окисления	BVS	% Dev	BVS	% Dev
Li/Er	+1	0.974	3	0.970	1
Mg/Er	+2	2.008	0	1.989	1
P	+5	4.861	3	4.926	1
O(1)	-2	1.885	6	1.902	1
O(2)	-2	1.974	1	2.018	1
O(3)	-2	1.992	0	1.982	1

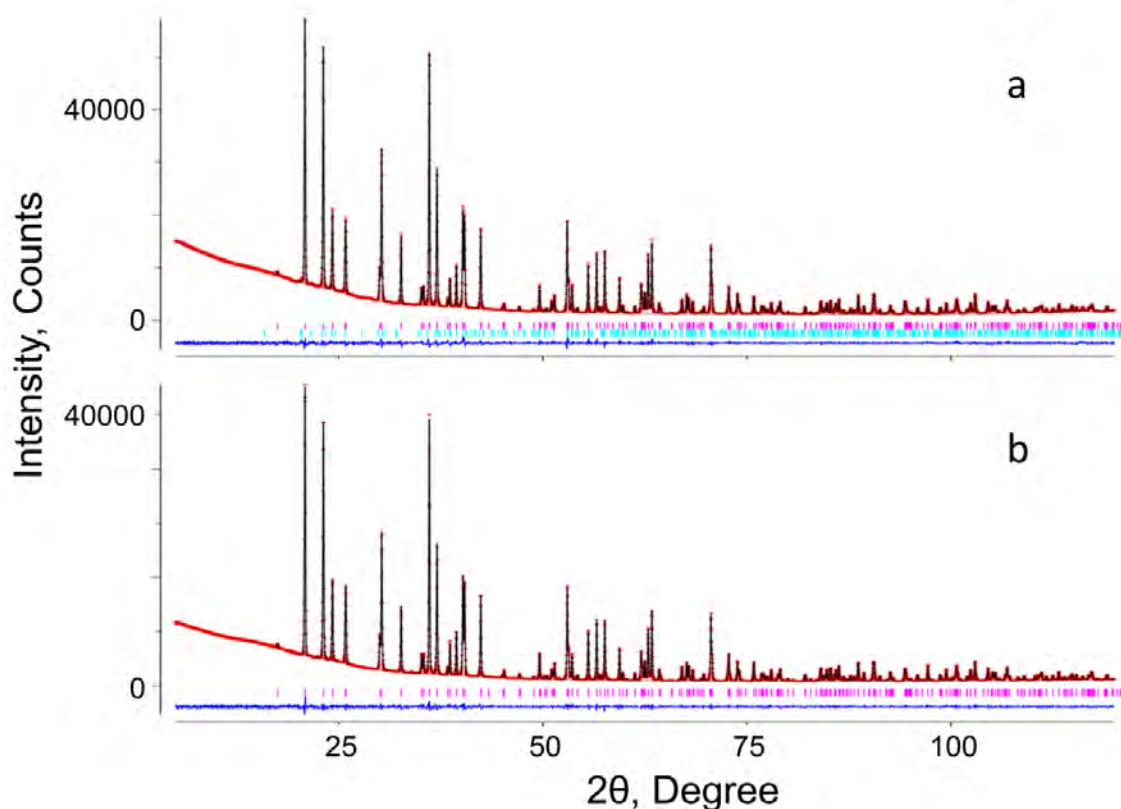


Рисунок 1 – Экспериментальные (красные крестики), расчетные (черная сплошная линия), разностные (синяя нижняя линия) и фоновые (коричневая сплошная линия) рентгенограммы XRPD для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0,00$  (a),  $0,0025$  (b)). Серии делений соответствуют Брэгговским рефлексам:  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{Er}_{2x+2y}\text{PO}_4$  – пурпурный,  $\text{Mg}_3\text{PO}_4$  (<1 мас.%)– циан

Таблица 5 – Структурные данные для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$ )

	0.00	0.01	0.04	0.07
Парам. ячейки:				
$a, \text{Å}$	10.14249(4)	10.14532(4)	10.15195(5)	10.15889(5)
$b, \text{Å}$	5.905728(24)	5.908040(24)	5.912525(28)	5.917148(28)
$c, \text{Å}$	4.691193(18)	4.693838(19)	4.700715(22)	4.708556(23)
$V, \text{Å}^3$	280.9966(19)	281.3437(20)	282.1541(23)	283.0391(23)
$\rho_{\text{cal}}, \text{g/cm}^3$	2.983	3.000	3.046	3.091
wRp, %	2.58	2.22	2.62	3.17
Rp, %	1.82	1.54	1.82	2.33
$R(F^2), \%$	3.07	3.9	3.55	3.11
$\chi^2$	2.656	2.449	2.665	1.415

Пространственная группа  $Pnma$  (#62),  $Z = 4$ .

Таблица 6 – Координаты атомов и изотропические термические параметры  $U_{iso} * 100$  (Å<sup>2</sup>) для  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$ )

Атом	Позиция	Параметр	0.00	0.01	0.04	0.07
Li/In	4a	<i>x/a</i>	0.0	0.0	0.0	0.0
		<i>y/b</i>	0.0	0.0	0.0	0.0
		<i>z/c</i>	0.0	0.0	0.0	0.0
		$U_{iso} * 100$	2.83(11)	5.85(17)	4.97(20)	5.65(24)
		<i>Fraction</i>	1.0/0.0	0.974/ 0.008(1)	0.993/ 0.002(1)	0.999/ 0.000(2)
Mg/In	4c	<i>x/a</i>	0.77854(6)	0.77815(7)	0.77836(7)	0.77836(7)
		<i>y/b</i>	0.25	0.25	0.25	0.25
		<i>z/c</i>	0.51789(14)	0.51811(15)	0.51905(16)	0.52026(16)
		$U_{iso} * 100$	1.830(19)	2.686(22)	2.583(22)	2.518(22)
		<i>Fraction</i>	1.0/0.0	0.999/ 0.001(1)	0.944/ 0.038(1)	0.895/ 0.070(1)
P	4c	<i>x/a</i>	0.59512(5)	0.59511(6)	0.59509(7)	0.59506(7)
		<i>y/b</i>	0.25	0.25	0.25	0.25
		<i>z/c</i>	0.08322(12)	0.08423(13)	0.08355(14)	0.08414(16)
		$U_{iso} * 100$	1.676(14)	2.859(16)	2.564(18)	2.538(20)
O(1)	4c	<i>x/a</i>	0.60186(13)	0.60168(15)	0.60312(16)	0.60244(17)
		<i>y/b</i>	0.25	0.25	0.25	0.25
		<i>z/c</i>	0.75740(23)	0.75559(27)	0.75852(29)	0.75945(32)
		$U_{iso} * 100$	1.497(37)	2.919(42)	2.405(47)	2.388(51)
O(2)	4c	<i>x/a</i>	0.95257(13)	0.95273(14)	0.95321(16)	0.95211(18)
		<i>y/b</i>	0.25	0.25	0.25	0.25
		<i>z/c</i>	0.30152(23)	0.30068(26)	0.30379(29)	0.30433(31)
		$U_{iso} * 100$	1.494(38)	2.816(43)	2.426(48)	2.364(53)
O(3)	8d	<i>x/a</i>	0.16594(10)	0.16570(12)	0.16623(13)	0.16619(14)
		<i>y/b</i>	0.04344(14)	0.04320(16)	0.04343(18)	0.04344(19)
		<i>z/c</i>	0.28064(17)	0.27889(20)	0.27911(21)	0.27866(23)
		$U_{iso} * 100$	1.544(25)	2.854(29)	2.517(33)	2.393(35)

Таблица 7 – Межатомные расстояния  $d$  (Å) для координационных полиэдров в структуре  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$ )

Связь $d$ , Å		0.00	0.01	0.04	0.07
Li/In-O(1)	2×	2.1692(9)	2.1645(10)	2.1812(11)	2.1826(11)
Li/In-O(2)	2×	2.1005(8)	2.0984(9)	2.1094(10)	2.1162(11)
Li/In-O(3)	2×	2.1521(9)	2.1459(10)	2.1529(12)	2.1536(12)
<b>В среднем</b>		<b>2.1406</b>	<b>2.1363</b>	<b>2.1478</b>	<b>2.1508</b>
<i>Li/In-O<sup>a</sup></i>		<i>2.140</i>	<i>2.124</i>	<i>2.136</i>	<i>2.139</i>
Mg/In-O(1)		2.1151(14)	2.1090(16)	2.1053(17)	2.1125(18)
Mg/In-O(2)		2.0362(13)	2.0442(15)	2.0432(16)	2.0370(18)
Mg/In-O(3)	2×	2.0527(9)	2.0574(10)	2.0558(11)	2.0564(12)
Mg/In-O(3)	2×	2.1803(9)	2.1766(11)	2.1799(11)	2.1848(12)
<b>В среднем</b>		<b>2.1029</b>	<b>2.1035</b>	<b>2.1033</b>	<b>2.1053</b>
<i>Mg/In-O<sup>a</sup></i>		<i>2.100</i>	<i>2.100</i>	<i>2.088</i>	<i>2.076</i>
P-O(1)		1.5300(11)	1.5440(12)	1.5300(14)	1.5306(15)
P-O(2)		1.5436(14)	1.5422(15)	1.5346(17)	1.5442(19)
P-O(3)	2×	1.5530(9)	1.5551(11)	1.5589(12)	1.5599(13)
<b>В среднем</b>		<b>1.5449</b>	<b>1.5491</b>	<b>1.5456</b>	<b>1.5487</b>
<i>P-O<sup>a</sup></i>		<i>1.550</i>	<i>1.550</i>	<i>1.550</i>	<i>1.625</i>
Li/In-Li/In	2×	2.95286(1)	2.95402(1)	2.95626(1)	2.95857(1)
Li/In-Mg/In	2×	3.1887(6)	3.1862(6)	3.1904(6)	3.1928(6)
Li/In-P	2×	2.6331(5)	2.6308(5)	2.6361(6)	2.6373(6)

<sup>a</sup>Сумма кристаллических радиусов согласно работе [117]:  $\text{Li}^{+1}$  VI – 0.90 Å,  $\text{Mg}^{+2}$  VI – 0.860 Å,  $\text{In}^{+3}$  VI – 0.940 Å,  $\text{P}^{+5}$  IV – 0.31 Å,  $\text{O}^{-2}$  IV – 1.24 Å.



Таблица 8 – Суммы валентных усилий (BVS) с % отклонения (Dev) для катионов и анионов кислорода  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0.00, 0.01, 0.04, 0.07$ )

Атом	Степень окисления	0.00		0.01		0.04		0.07	
		BVS	% Dev	BVS	% Dev	BVS	% Dev	BVS	% Dev
Li/In	+1	0.974	3	0.984	1	0.952	5	1.945	6
Mg/In	+2	2.008	0	2.002	0	2.024	1	2.033	2
P	+5	4.861	3	4.807	4	4.853	3	4.814	4
O(1)	-2	1.885	6	1.847	8	1.886	6	1.878	7
O(2)	-2	1.974	1	1.974	1	1.990	0	1.966	2
O(3)	-2	1.992	0	1.985	1	1.976	1	1.977	1

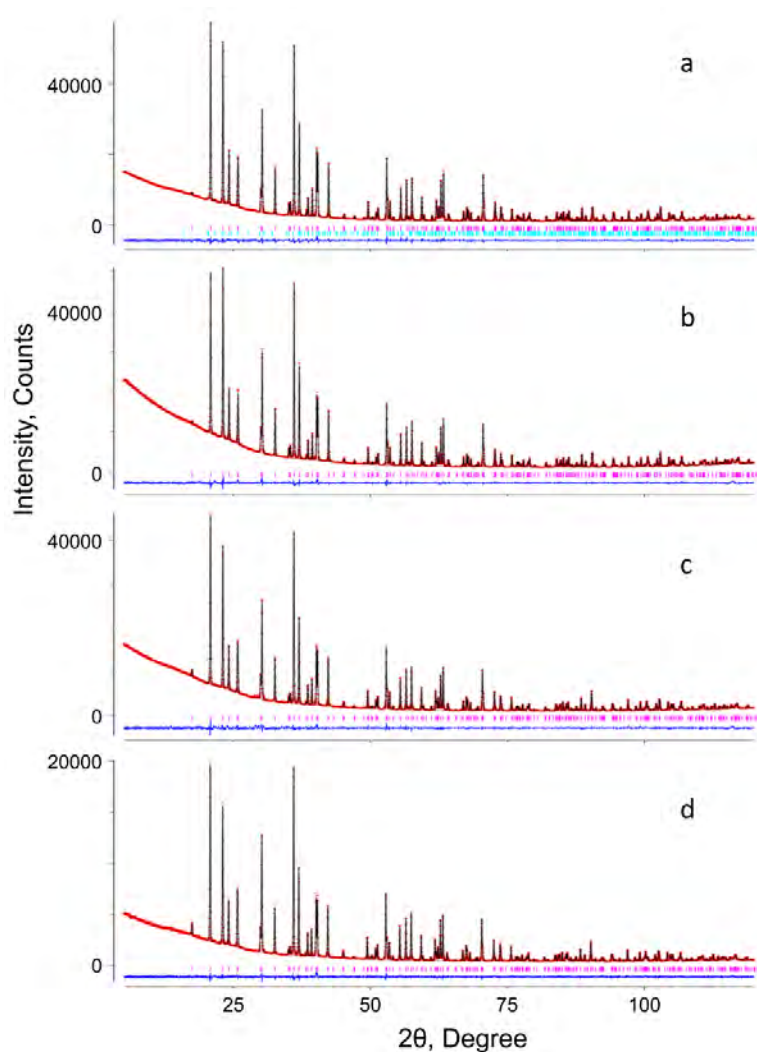


Рисунок 2 – Экспериментальная (крестики), расчетная (сплошная линия) и разностная (нижняя линия) рентгенограммы  $\text{Li}_{1-6x}\text{Mg}_{1-3y}\text{In}_{2x+2y}\text{PO}_4$  ( $2x+2y = 0,00$  (a),  $0,01$  (b),  $0,04$  (c),  $0,07$  (d)).

Таблица 9 – Структурные данные для  $\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$  и  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.622(6)}\text{Sc}_{0.189(3)}\text{Li}_{0.189(3)}) (\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$

Параметр	$\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)}) (\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$
Система симметрии	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа, #	$Pnma$ , 62	$Pnma$ , 62
$Z$	4	4
Параметры ячейки:		
$a$ , Å	9.14664(5)	9.14516(5)
$b$ , Å	18.83773(8)	18.84222(9)
$c$ , Å	8.27450(4)	8.28204(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1425.71(1)	1427.12(1)
$D_{\text{calc}}$ , г/см <sup>3</sup>	2.849	2.850
$R_{\text{wp}}$ , % (TOF Bank 1/2/3)		3.88 / 1.69 / 8.34
$R_{\text{wp}}$ , % (XRPD)	2.72	2.60
$R_{\text{p}}$ , % (TOF Bank 1/2/3)		4.09 / 1.91 / 7.47
$R_{\text{p}}$ , % (XRPD)	2.01	1.90
$R(F^2)$ , % (TOF Bank 1/2/3)		2.27 / 1.27 / 2.65
$R(F^2)$ , % (XRPD)	2.80	2.44
$\chi^2$	2.304	3.160

Таблица 10 – Координаты атомов и термические параметры ( $U_{\text{iso}} \times 100$ , Å<sup>2</sup>) для  $\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$

Атом		$x/a$	$y/b$	$z/c$	Доля	$U_{\text{iso}} \times 100$
P(1)	8d	0.55494(13)	0.67026(6)	0.28482(16)	1.0	1.93(3)
P(2)	8d	0.12767(14)	0.94985(7)	0.70069(16)	1.0	2.04(3)
P(3)	4c	0.30691(19)	¼	0.29476(24)	1.0	1.97(5)
Mg(1)	8d	0.33787(17)	0.89569(7)	0.99847(20)	1.0	1.96(4)
Mg(2)	8d	0.30122(16)	0.93120(8)	0.36225(19)	1.0	2.35(4)
Mg(3)	8d	0.38754(15)	0.83748(7)	0.64478(17)	1.0	1.94(4)
Li(1)	4c	0.4821(12)	¼	0.0238(13)	1.0	2.40(30)
O(1)	8d	0.1957(3)	0.87442(13)	0.1996(3)	1.0	1.99(7)
O(2)	8d	0.1937(3)	0.95989(13)	0.8704(3)	1.0	1.66(7)
O(3)	8d	0.4880(3)	0.90467(13)	0.8002(3)	1.0	1.59(8)
O(4)	8d	0.0937(3)	0.02625(12)	0.6495(3)	1.0	1.86(7)
O(5)	8d	0.4458(3)	0.85281(13)	0.4132(3)	1.0	1.86(8)
O(6)	4c	0.8943(4)	¼	0.8309(5)	1.0	2.21(11)
O(7)	4c	0.2649(4)	¼	0.1142(5)	1.0	1.68(11)
O(8)	4c	0.4748(4)	¼	0.3066(5)	1.0	2.28(11)
O(9)	8d	0.2646(3)	0.81671(12)	0.8650(3)	1.0	1.67(7)
O(10)	8d	0.4929(3)	0.82854(13)	0.1166(3)	1.0	1.83(8)
O(11)	8d	0.2402(3)	0.91638(13)	0.5851(3)	1.0	1.57(8)

Таблица 11 – Координаты атомов и термические параметры ( $U_{iso} \times 100, \text{Å}^2$ ) для  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$

Атом		$x/a$	$y/b$	$z/c$	Доля	$U_{iso} \times 100$
P(1)	8d	0.55623(12)	0.67059(6)	0.28506(15)	1.0	0.83*
P(2)	8d	0.12815(12)	0.94983(6)	0.70053(15)	1.0	0.75*
P(3)	4c	0.30676(18)	¼	0.29484(21)	1.0	1.02*
Mg/Sc(1)	8d	0.33837(13)	0.89600(6)	0.99967(15)	0.905/0.095(2)	0.87*
Mg/Li(2)	8d	0.30146(15)	0.93166(7)	0.36192(18)	0.905/0.095(2)	1.12*
Mg(3)	8d	0.38782(12)	0.83750(6)	0.64376(15)	1.0	0.83*
Li(1)	4c	0.47578(67)	¼	0.02278(70)	1.0	2.33*
O(1)	8d	0.19431(15)	0.87380(7)	0.20153(18)	1.0	0.74*
O(2)	8d	0.19319(14)	0.95973(6)	0.87012(18)	1.0	0.77*
O(3)	8d	0.48966(15)	0.90451(7)	0.79989(17)	1.0	0.67*
O(4)	8d	0.09391(16)	0.02624(7)	0.64850(17)	1.0	0.79*
O(5)	8d	0.44616(15)	0.85260(8)	0.41268(18)	1.0	0.96*
O(6)	4c	0.89229(22)	¼	0.82900(24)	1.0	0.87*
O(7)	4c	0.26362(20)	¼	0.11226(25)	1.0	0.54*
O(8)	4c	0.47296(21)	¼	0.30807(26)	1.0	0.85*
O(9)	8d	0.26452(16)	0.81617(6)	0.86437(16)	1.0	0.76*
O(10)	8d	0.49213(15)	0.82900(7)	0.11812(19)	1.0	1.15*
O(11)	8d	0.23997(15)	0.91565(7)	0.58523(15)	1.0	0.72*

Таблица 12 – Анизотропные термические параметры ( $U_{ij} \times 100, \text{Å}^2$ ) для  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
P(1)	0.76(8)	0.53(7)	1.21(8)	-0.29(6)	-0.04(6)	0.07(7)
P(2)	0.98(7)	0.72(6)	0.56(7)	0.10(6)	0.24(6)	0.31(7)
P(3)	0.99(10)	0.76(10)	1.31(11)	0	-0.15(9)	0
Mg/Sc(1)	0.71(8)	1.02(7)	0.90(7)	0.12(5)	0.18(5)	0.06(6)
Mg/Li(2)	1.47(10)	0.90(9)	1.00(10)	-0.08(7)	0.25(8)	0.24(8)
Mg(3)	0.79(8)	1.08(8)	0.63(8)	0.09(6)	0.14(7)	-0.12(7)
Li(1)	4.74(45)	0.80(34)	1.45(36)	0	-1.17(33)	0
O(1)	0.46(9)	1.03(8)	0.73(8)	-0.15(6)	0.01(7)	-0.11(7)
O(2)	1.17(8)	0.56(8)	0.57(8)	0.03(7)	-0.47(7)	-0.23(7)
O(3)	0.65(9)	0.97(8)	0.39(9)	-0.19(7)	-0.21(7)	0.28(7)
O(4)	1.02(9)	0.65(8)	0.69(9)	-0.01(6)	-0.13(7)	0.08(7)
O(5)	1.05(9)	1.05(9)	0.76(10)	0.35(7)	0.38(7)	0.45(7)
O(6)	1.16(12)	0.79(12)	0.66(14)	0	0.1	0
O(7)	0.27(7)	1.07(12)	0.27(7)	0	0	0
O(8)	0.68(12)	0.65(12)	1.21(13)	0	-0.20(10)	0
O(9)	0.88(9)	0.83(9)	0.59(9)	-0.33(6)	-0.13(8)	-0.13(6)
O(10)	1.70(10)	0.97(8)	0.78(9)	0.20(7)	0.06(7)	0.16(7)
O(11)	0.96(9)	0.60(9)	0.59(9)	0.14(7)	0.15(7)	-0.17(7)

Таблица 13 – Межатомные расстояния d (Å) и углы (°) для LiMg<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Внутриатомные расстояния					
Mg(1)-O(1)	2.150(3)	Mg(3)-O(3)	2.025(3)	P(1)-O(1)	1.543(3)
Mg(1)-O(2)	2.080(3)	Mg(3)-O(5)	2.010(3)	P(1)-O(5)	1.521(3)
Mg(1)-O(3)	2.146(3)	Mg(3)-O(7)	2.173(3)	P(1)-O(6)	1.618(2)
Mg(1)-O(4)	2.029(3)	Mg(3)-O(8)	2.113(3)	P(1)-O(10)	1.504(3)
Mg(1)-O(9)	1.971(3)	Mg(3)-O(9)	2.176(3)	<b>P(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>1.546</b>
Mg(1)-O(10)	2.137(3)	Mg(3)-O(11)	2.066(3)	Предполагаемые <sup>a</sup>	1.528
<b>Mg(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>2.085</b>	<b>Mg(3)-O<sup>b</sup></b>	<b>2.094</b>		
Предполагаемые <sup>a</sup>	2.083	Предполагаемые <sup>a</sup>	2.090	P(2)-O(2)	1.540(2)
				P(2)-O(3)	1.535(2)
Mg(2)-O(1)	1.971(3)	Li(1)-O(7)	2.123(11)	P(2)-O(4)	1.532(2)
Mg(2)-O(2)	2.053(3)	Li(1)-O(8)	2.341(11)	P(2)-O(11)	1.540(3)
Mg(2)-O(4)	2.160(3)	Li(1)-O(9)x2	2.792(10)	<b>P(2)-O<sup>b</sup></b>	<b>1.537</b>
Mg(2)-O(5)	2.027(3)	Li(1)-O(10)x2	1.895(7)	Предполагаемые <sup>a</sup>	1.530
Mg(2)-O(11)	1.947(3)	<b>Li(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>2.306</b>		
<b>Mg(2)-O<sup>b</sup></b>	<b>2.032</b>	Предполагаемые <sup>a</sup>	2.133	P(3)-O(7)	1.542(4)
Предполагаемые <sup>a</sup>	2.020			P(3)-O(8)	1.539(4)
				P(3)-O(9)x2	1.531(3)
				<b>P(3)-O<sup>b</sup></b>	<b>1.536</b>
				Предполагаемые <sup>a</sup>	1.550
Углы					
O(1)-Mg(1)-O(2)	96.85(12)	O(1)-Mg(2)-O(2)	125.14(12)	O(3)-Mg(3)-O(5)	113.29(12)
O(1)-Mg(1)-O(3)	173.49(13)	O(1)-Mg(2)-O(4)	82.12(12)	O(3)-Mg(3)-O(7)	147.03(14)
O(1)-Mg(1)-O(4)	81.08(12)	O(1)-Mg(2)-O(5)	93.79(12)	O(3)-Mg(3)-O(8)	95.52(13)
O(1)-Mg(1)-O(9)	95.02(12)	O(1)-Mg(2)-O(11)	115.35(13)	O(3)-Mg(3)-O(9)	79.36(11)
O(1)-Mg(1)-O(10)	86.40(12)	O(2)-Mg(2)-O(4)	69.26(10)	O(3)-Mg(3)-O(11)	89.89(11)
O(2)-Mg(1)-O(3)	88.29(12)	O(2)-Mg(2)-O(5)	134.95(13)	O(5)-Mg(3)-O(7)	99.68(14)
O(2)-Mg(1)-O(4)	95.05(11)	O(2)-Mg(2)-O(11)	96.82(12)	O(5)-Mg(3)-O(8)	97.80(15)
O(2)-Mg(1)-O(9)	86.43(11)	O(4)-Mg(2)-O(5)	98.60(12)	O(5)-Mg(3)-O(9)	163.93(13)
O(2)-Mg(1)-O(10)	176.50(14)	O(4)-Mg(2)-O(11)	162.34(13)	O(5)-Mg(3)-O(11)	80.89(11)
O(3)-Mg(1)-O(4)	102.50(12)	O(5)-Mg(2)-O(11)	83.44(11)	O(7)-Mg(3)-O(8)	79.22(11)
O(3)-Mg(1)-O(9)	81.28(11)	<b>O-Mg(2)-O<sup>b</sup></b>	<b>106.18</b>	O(7)-Mg(3)-O(9)	68.26(12)
O(3)-Mg(1)-O(10)	88.38(12)			O(7)-Mg(3)-O(11)	95.69(12)
O(4)-Mg(1)-O(9)	175.97(14)	O(1)-P(1)-O(5)	109.48(16)	O(8)-Mg(3)-O(9)	90.47(13)
O(4)-Mg(1)-O(10)	86.72(12)	O(1)-P(1)-O(6)	104.31(17)	O(8)-Mg(3)-O(11)	174.50(14)
O(9)-Mg(1)-O(10)	92.01(11)	O(1)-P(1)-O(10)	113.58(16)	O(9)-Mg(3)-O(11)	89.56(10)
<b>O-Mg(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>107.06</b>	O(5)-P(1)-O(6)	106.81(17)	<b>O-Mg(3)-O<sup>b</sup></b>	<b>104.34</b>
		O(5)-P(1)-O(10)	113.79(16)		
O(7)-Li(1)-O(8)	67.7(4)	O(6)-P(1)-O(10)	108.21(18)	O(7)-P(3)-O(8)	108.07(24)
O(7)-Li(1)-O(10)x2	109.2(4)	<b>O-P(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>109.36</b>	O(7)-P(3)-O(9)x2	105.13(15)
O(8)-Li(1)-O(10)x2	128.04(27)			O(8)-P(3)-O(9)x2	113.71(14)
O(10)-Li(1)-O(10)	102.7(5)	O(2)-P(2)-O(3)	113.49(17)	O(9)-P(3)-O(9)	110.33(23)
<b>O-Li(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>107.48</b>	O(2)-P(2)-O(4)	102.50(16)	<b>O-P(3)-O<sup>b</sup></b>	<b>109.35</b>
		O(2)-P(2)-O(11)	110.77(16)		
P(1)-O(6)-P(1)	136.39(27)	O(3)-P(2)-O(4)	110.53(15)		
		O(3)-P(2)-O(11)	109.05(15)		
		O(4)-P(2)-O(11)	110.38(15)		
		<b>O-P(2)-O<sup>b</sup></b>	<b>109.45</b>		

<sup>a</sup> Сумма кристаллических радиусов согласно [117] : Li<sup>+</sup> VI – 0.90 Å, Mg<sup>+2</sup> V – 0.80 Å, Mg<sup>+2</sup> VI – 0.860 Å, P<sup>+5</sup> IV – 0.31 Å, O<sup>-2</sup> II – 1.21 Å, O<sup>-2</sup> III – 1.22 Å, IV – 1.24 Å

<sup>b</sup> Средние значения выделены жирным шрифтом.

Таблица 14 – Межатомные расстояния d (Å) и углы (°) для Li(Mg<sub>5.620(8)</sub>Sc<sub>0.190(4)</sub>Li<sub>0.190(4)</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Внутриатомные расстояния					
Mg/Sc(1)-O(1)	2.1693(18)	Mg(3)-O(3)	2.0332(18)	P(1)-O(1)	1.5187(15)
Mg/Sc(1)-O(2)	2.0870(19)	Mg(3)-O(5)	2.0070(18)	P(1)-O(5)	1.5235(16)
Mg/Sc(1)-O(3)	2.1628(19)	Mg(3)-O(7)	2.1689(17)	P(1)-O(6)	1.6103(13)
Mg/Sc(1)-O(4)	2.0123(17)	Mg(3)-O(8)	2.1208(16)	P(1)-O(10)	1.5018(16)
Mg/Sc(1)-O(9)	1.9936(16)	Mg(3)-O(9)	2.1844(18)	<b>P(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>1.539</b>
Mg/Sc(1)-O(10)	2.1292(19)	Mg(3)-O(11)	2.0571(17)	Предполагаемые <sup>a</sup>	1.528
<b>Mg/Sc(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>2.092</b>	<b>Mg(3)-O<sup>b</sup></b>	<b>2.095</b>		
Предполагаемые <sup>a</sup>	2.086	Предполагаемые <sup>a</sup>	2.090	P(2)-O(2)	1.5367(16)
				P(2)-O(3)	1.5275(16)
Mg/Li(2)-O(1)	1.9782(19)	Li(1)-O(7)	2.077(7)	P(2)-O(4)	1.5350(15)
Mg/Li(2)-O(2)	2.0482(17)	Li(1)-O(8)	2.363(6)	P(2)-O(11)	1.5403(15)
Mg/Li(2)-O(4)	2.1608(18)	Li(1)-O(9)x2	2.841(5)	<b>P(2)-O<sup>b</sup></b>	<b>1.535</b>
Mg/Li(2)-O(5)	2.0365(19)	Li(1)-O(10)x2	1.914(4)	Предполагаемые <sup>a</sup>	1.530
Mg/Li(2)-O(11)	1.9565(18)	<b>Li(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>2.325</b>		
<b>Mg/Li(2)-O<sup>b</sup></b>	<b>2.036</b>	Предполагаемые <sup>a</sup>	2.133	P(3)-O(7)	1.5628(24)
Предполагаемые <sup>a</sup>	2.021			P(3)-O(8)	1.5239(22)
				P(3)-O(9)x2	1.5203(15)
				<b>P(3)-O<sup>b</sup></b>	<b>1.532</b>
				Предполагаемые <sup>a</sup>	1.550
Углы					
O(1)-Mg/Sc(1)-O(2)	96.94(7)	O(1)-Mg/Li(2)-O(2)	125.79(9)	O(3)-Mg(3)-O(5)	113.37(8)
O(1)-Mg/Sc(1)-O(3)	172.94(8)	O(1)-Mg/Li(2)-O(4)	82.67(8)	O(3)-Mg(3)-O(7)	147.25(9)
O(1)-Mg/Sc(1)-O(4)	81.68(7)	O(1)-Mg/Li(2)-O(5)	93.29(9)	O(3)-Mg(3)-O(8)	95.06(8)
O(1)-Mg/Sc(1)-O(9)	94.70(7)	O(1)-Mg/Li(2)-O(11)	114.04(9)	O(3)-Mg(3)-O(9)	79.56(7)
O(1)-Mg/Sc(1)-O(10)	86.08(8)	O(2)-Mg/Li(2)-O(4)	69.50(6)	O(3)-Mg(3)-O(11)	90.37(7)
O(2)-Mg/Sc(1)-O(3)	88.34(8)	O(2)-Mg/Li(2)-O(5)	135.12(9)	O(5)-Mg(3)-O(7)	99.37(9)
O(2)-Mg/Sc(1)-O(4)	95.27(7)	O(2)-Mg/Li(2)-O(11)	97.45(8)	O(5)-Mg(3)-O(8)	97.47(9)
O(2)-Mg/Sc(1)-O(9)	85.96(7)	O(4)-Mg/Li(2)-O(5)	98.61(8)	O(5)-Mg(3)-O(9)	163.93(9)
O(2)-Mg/Sc(1)-O(10)	176.49(9)	O(4)-Mg/Li(2)-O(11)	163.17(10)	O(5)-Mg(3)-O(11)	81.29(6)
O(3)-Mg/Sc(1)-O(4)	102.58(7)	O(5)-Mg/Li(2)-O(11)	83.04(7)	O(7)-Mg(3)-O(8)	79.34(7)
O(3)-Mg/Sc(1)-O(9)	80.95(7)	<b>O-Mg/Li(2)-O<sup>b</sup></b>	<b>106.27</b>	O(7)-Mg(3)-O(9)	68.36(7)
O(3)-Mg/Sc(1)-O(10)	88.51(7)			O(7)-Mg(3)-O(11)	95.51(8)
O(4)-Mg/Sc(1)-O(9)	176.28(9)	O(1)-P(1)-O(5)	109.92(11)	O(8)-Mg(3)-O(9)	90.55(8)
O(4)-Mg/Sc(1)-O(10)	86.92(7)	O(1)-P(1)-O(6)	104.60(11)	O(8)-Mg(3)-O(11)	174.48(9)
O(9)-Mg/Sc(1)-O(10)	92.02(7)	O(1)-P(1)-O(10)	113.25(11)	O(9)-Mg(3)-O(11)	89.39(6)
<b>O-Mg/Sc(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>107.04</b>	O(5)-P(1)-O(6)	107.63(11)	<b>O-Mg(3)-O<sup>b</sup></b>	<b>104.35</b>
		O(5)-P(1)-O(10)	112.48(11)		
O(7)-Li(1)-O(8)	68.47(19)	O(6)-P(1)-O(10)	108.50(12)	O(7)-P(3)-O(8)	108.75(15)
O(7)-Li(1)-O(10)x2	111.15(21)	<b>O-P(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>109.40</b>	O(7)-P(3)-O(9)x2	104.97(10)
O(8)-Li(1)-O(10)x2	127.68(15)			O(8)-P(3)-O(9)x2	113.61(10)
O(10)-Li(1)-O(10)	102.10(30)	O(2)-P(2)-O(3)	113.00(11)	O(9)-P(3)-O(9)	110.20(16)
<b>O-Li(1)-O<sup>b</sup></b>	<b>108.04</b>	O(2)-P(2)-O(4)	102.81(10)	<b>O-P(3)-O<sup>b</sup></b>	<b>109.35</b>
		O(2)-P(2)-O(11)	111.12(10)		
P(1)-O(6)-P(1)	136.63(17)	O(3)-P(2)-O(4)	110.77(10)		
		O(3)-P(2)-O(11)	108.38(10)		
		O(4)-P(2)-O(11)	110.71(10)		
		<b>O-P(2)-O<sup>b</sup></b>	<b>109.47</b>		

<sup>a</sup> Сумма кристаллических радиусов согласно [117]: Li<sup>+</sup> IV – 0.730 Å, Li<sup>+</sup> VI – 0.90 Å, Mg<sup>+2</sup> V – 0.80 Å, Mg<sup>+2</sup> VI – 0.860 Å, Sc<sup>+3</sup> VI – 0.885 Å, P<sup>+5</sup> IV – 0.31 Å, O<sup>-2</sup> II – 1.21 Å, O<sup>-2</sup> III – 1.22 Å, IV – 1.24 Å, Li<sup>+</sup> V (0.815 Å) рассчитывали как среднее значение Li<sup>+</sup> IV и Li<sup>+</sup> VI. Эффективные кристаллические радиусы позиций Mg/Li(2) и Mg/Sc(4) рассчитаны с учетом долей.

<sup>b</sup> Средние значения выделены жирным шрифтом.

Таблица 15 – Суммы валентных усилий (BVS) для  $\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$  и  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.622(6)}\text{Sc}_{0.189(3)}\text{Li}_{0.189(3)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$

Атом	$\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$			$\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$		
	Степень окисления	BVS	% Dev	Степень окисления	BVS	% Dev
P(1)	+5	4.871	2.6	+5	4.973	0.5
P(2)	+5	4.968	0.6	+5	4.992	0.2
P(3)	+5	4.984	0.3	+5	5.043	0.9
Mg/Sc(1)	+2	2.112	5.6	+2.095	2.178	1.7
Mg/Li(2)	+2	2.041	2.1	+1.905	1.934	0.6
Mg(3)	+2	2.063	3.2	+2	2.057	1.1
Li(1)	+1	1.056	5.6	+1	1.037	0.7
O(1)	-2	1.984	0.8	-2	2.036	0.7
O(2)	-2	1.96	2.0	-2	1.971	0.6
O(3)	-2	1.95	2.5	-2	1.966	0.7
O(4)	-2	1.944	2.8	-2	1.964	0.7
O(5)	-2	2.126	6.3	-2	2.094	1.9
O(6)	-2	1.994	0.3	-2	2.038	0.8
O(7)	-2	1.971	1.5	-2	1.925	1.5
O(8)	-2	2.015	0.8	-2	2.049	1.0
O(9)	-2	2.069	3.5	-2	2.089	1.8
O(10)	-2	1.953	2.4	-2	1.973	0.5
O(11)	-2	2.099	5.0	-2	2.075	1.5

Суммы валентных усилий в местах смешанного заполнения рассчитывали, как атомную валентность с учетом долей.

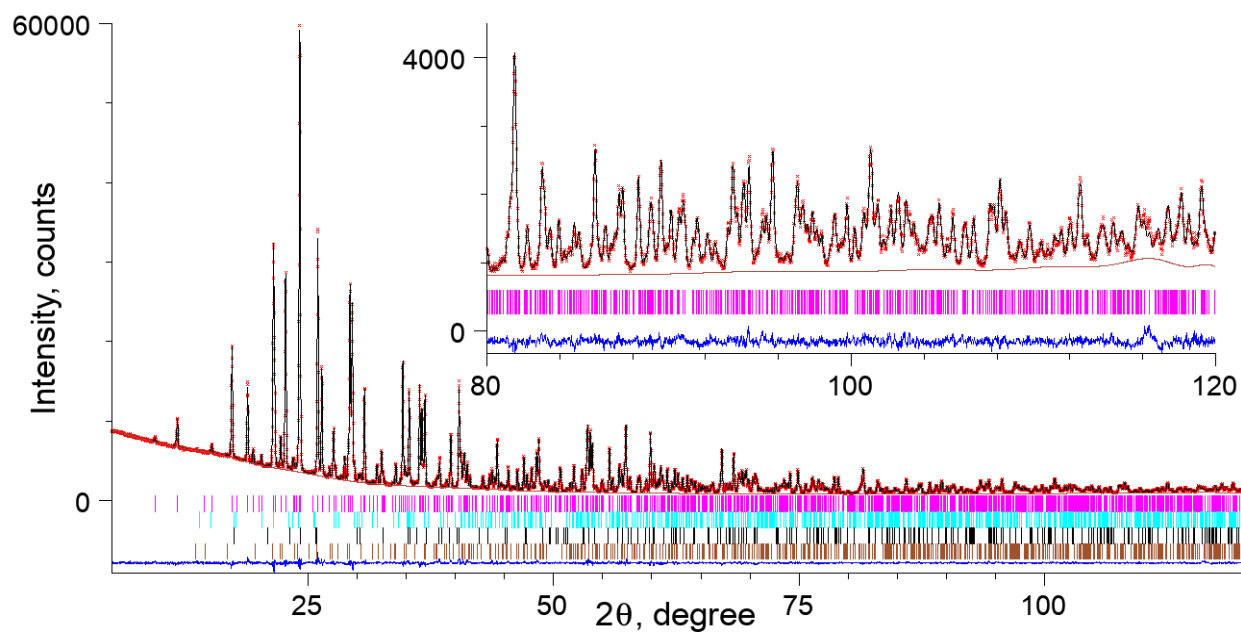


Рисунок 3 – Экспериментальная (крестики), расчетная (сплошная линия) и разностная (нижняя линия) рентгенограммы  $\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ . На вставке показаны низкие диапазоны d-интервалов при большем увеличении. Ряды делений соответствуют Брэгговским рефлексам:  $\text{LiMg}_6(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$  – сиреневый,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – синий,  $\text{LiMgPO}_4$  – черный и  $\text{LiMg}_3(\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7$  – коричневый.

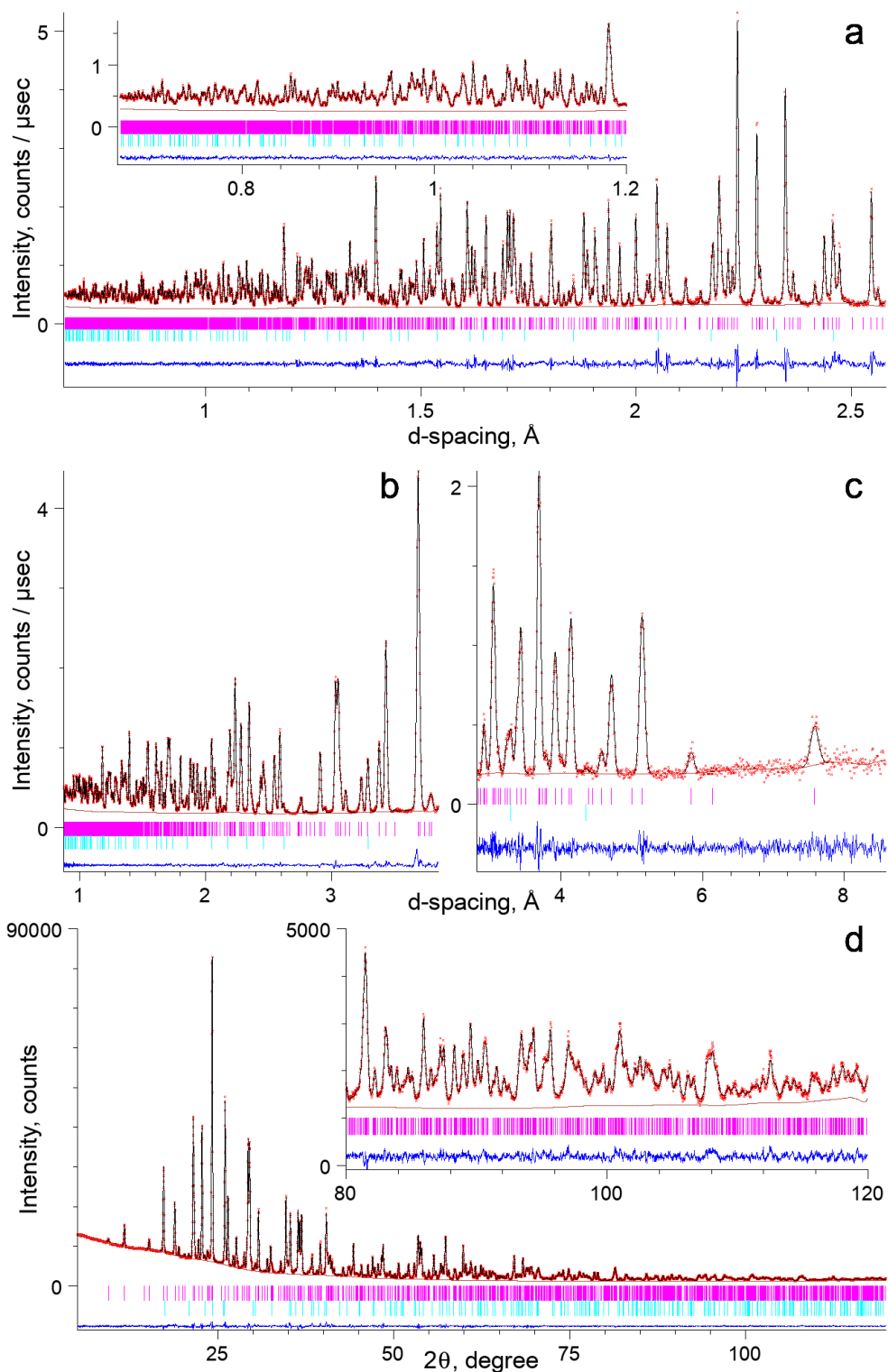


Рисунок 4 – Экспериментальная (крестики), расчетная (сплошная линия) и разностная (нижняя линия) (а) нейтронограммы (Ряд 1), (б) нейтронограммы (Ряд 2), (с) нейтронограммы (Ряд 3) и (д) рентгенограммы для  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ . На вставках (а и д) показаны низкие диапазоны d-интервалов при большем увеличении. Ряды делений соответствуют Брэгговским рефлексам:  $\text{Li}(\text{Mg}_{5.620(8)}\text{Sc}_{0.190(4)}\text{Li}_{0.190(4)})(\text{PO}_4)_3(\text{P}_2\text{O}_7)$  – сиреневый,  $\text{ScPO}_4$  – синий