

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

Кафедра аналитической химии и химии окружающей среды

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЛИТИЙ-МАГНИЕВОГО ФОСФАТА, ДОПИРОВАННОГО РЗЭ**

Направление подготовки 04.03.01 «Химия»

Зав. кафедрой:
к. х. н. Л. К. Неудачина

Выпускная квалификационная
работа бакалавра

**Акулова
Дмитрия Александровича**

Нормоконтролер:
к. х. н., ст. преп.
Е. Л. Лебедева

Научный руководитель:
д. х. н., проф. Д. Г. Келлерман

Екатеринбург
2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель образовательной программы

_____ (Е. С. Буянова)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Код, наименование направления 04.03.01 «Химия»

Наименование программы: «Химия»

Группа: МЕН-460411

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студента Акулова Дмитрия Александровича

Квалификация: Бакалавр

Провести научное исследование по теме: Синтез и изучение свойств литий-магниевого фосфата, допированного РЗЭ

Срок представления работы научному руководителю: « ____ » _____ 20 ____ г.

Научный руководитель _____ (Д. Г. Келлерман)

Задание принял к исполнению _____ (Д. А. Акулов)

РЕФЕРАТ

Данная работа посвящена синтезу и исследованию оптических свойств LiMgPO_4 , допированного редкоземельными элементами (Dy, Tm, Ho, Sm, Gd, Nd). Все образцы были получены твердофазным методом. Синтез твердых растворов проводился в несколько стадий при постепенном повышении температуры от 300 °С до 900 °С. Однофазность образцов была подтверждена методом рентгенофазового анализа. Произведен расчет параметров элементарной ячейки, произведены измерения люминесцентных, рентгенолюминесцентных, термолюминесцентных свойств образцов.

Объект исследования: Литий-магниевый фосфат, допированный редкоземельными элементами (РЗЭ) (Dy, Tm, Ho, Sm, Gd, Nd).

Предмет исследования: Синтез, изучение оптических свойств LiMgPO_4 , допированного РЗЭ.

Методы исследования:

- рентгенофазовый анализ;
- измерение люминесцентных свойств;
- измерение рентгенолюминесцентных свойств;
- измерение термолюминесцентных свойств;
- измерение магнитных свойств.

Структура работы: исследование состоит из 5 глав, введения, выводов.

Всего:

- 53 страницы;
- 23 рисунка;
- 6 таблиц;
- 33 литературных источника в библиографическом списке.

Получение образцов проводилось твердофазным методом. Исследования структуры образцов осуществлялись на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

Спектры фотолюминесценции были получены при длинах волн от 300 до 900 нм при возбуждении длиной волны 263 нм при помощи импульсного

флуоресцентного спектрометра CaryEclipse (Varian). Импульсная ксеноновая лампа выступала в качестве источника возбуждения для регистрации стоксовой люминесценции.

Получение спектров рентгенолюминесценции и термостимулированной люминесценции осуществлялось на экспериментальной установке, расположенной в УрФУ на кафедре экспериментальной физики в учебно-исследовательской лаборатории физики твердого тела.

Для образцов $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$ ($x=0.2, 0.3$) с помощью вибрационного магнитометра VSM-5T (Cryogenic Ltd., Great Britain) было произведено измерение магнитной восприимчивости в интервале температур 7–300 К, по полученным данным рассчитывалось теоретическое содержание Ho в образцах.

МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Работа выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения РАН.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	3
МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ	5
СОДЕРЖАНИЕ	6
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	8
ВВЕДЕНИЕ	10
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	11
1 Обзор литературы	11
1.1 Дозиметрические методы	11
1.2 Синтез литий-магниевого фосфата.....	12
1.3 Образование электронно-дырочных пар в диэлектриках.....	15
1.4 Люминесценция	17
1.4.1 Понятие о люминесценции.....	17
1.4.2 Классификация люминесценции	18
1.4.3 Люминесценция РЗЭ.....	20
1.4.4 Люминесценция кристаллофосфоров, активированных РЗЭ	21
1.4.5 Термостимулированная люминесценция.....	22
2 Постановка задачи работы	25
3 Методика эксперимента	26
3.1 Методика синтеза $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$	26
3.2 Методики измерений.....	27
3.2.1 Метод рентгенофазового анализа.....	27
3.2.2 Измерение спектров фотолюминесценции.....	29
3.2.3 Измерение спектров рентгенолюминесценции.....	30
3.2.3 Измерение спектров термолюминесценции	31
3.2.4 Измерение магнитной восприимчивости.....	32
4 Результаты и их обсуждение.....	34
4.1 Синтез твердых растворов состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$	34

4.2 Рентгенофазовый анализ $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$	35
4.2.1 Рентгенофазовый анализ $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	35
4.2.2 Рентгенофазовый анализ $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$	38
4.2.3 Рентгенофазовый анализ $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$	40
4.3 Измерение люминесцентных свойств $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	41
4.4 Измерение РЛ свойств $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	43
4.5 Измерение термолюминесцентных свойств $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	45
4.6 Измерение магнитных свойств $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$	46
ВЫВОДЫ	49
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ	50

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ИК – инфракрасный

ос.ч. – особо чистый

ОСЛ – оптически стимулированная люминесценция

ПИД–регулирование – пропорционально-интегрально-дифференцирующее регулирование

РЛ – рентгенолюминесценция

РЗЭ – редкоземельные элементы

ТЛ – термолюминесценция

ТСЛ – термостимулированная люминесценция

УФ – ультрафиолетовый

ASTM – American society for testing materials (Американское общество испытания материалов)

ICDD – International centre for diffraction data (Международный центр дифракционных данных)

JCPDS – Joint committee on powder diffraction standards (Объединенный комитет по порошковым дифракционным стандартам)

pH – водородный показатель

RE – rare-earth element (редкоземельный элемент)

λ – длина волны, нм

I – интенсивность

d – межплоскостное расстояние, Å

Θ – угол падения лучей, градусы

n – порядок отражения

m – масса, г

x – содержание компонента в образце

$V_{\text{яч.}}$ – объем элементарной ячейки, Å³

T – температура, °C, K

U – напряжение, В

I – сила тока, А

χ – магнитная восприимчивость, см³/моль

A – температурно-независимый вклад

C – константа Кюри, см³·К/моль

θ – константа Вейсса, К

μ – магнитный момент, μ_B

μ_B – магнетон Бора, равный $9.27 \cdot 10^{-21}$ эрг/Э

ВВЕДЕНИЕ

Активное использование радиоактивных материалов в медицине, энергетике, научных исследованиях, а также риски, связанные с возможными террористическими атаками, делают необходимым дозиметрический контроль окружающей среды, населения и технического персонала. Разработка качественных дозиметров для оценки дозы излучения и его распределения важна не только для физических, химических и радиобиологических исследований, но также и в различных областях промышленности, медицины, сельского хозяйства и охраны природной среды.

Люминесцентный метод дозиметрии основан на том, что в ряде веществ электроны и дырки, образовавшиеся под действием ионизирующего излучения, локализуются на центрах захвата (ловушках). Их количество пропорционально поглощенной энергии. Для ее оценки требуется высвободить захваченные электроны и дырки, для чего используются термическая или оптическая стимуляция. Возникающая при этом люминесценция отражает дозу полученного облучения. Эффективность работы дозиметрического устройства в первую очередь определяется свойствами люминофора. LiMgPO_4 является в настоящее время одним из перспективных дозиметрических материалов. Химическая и физическая стабильность LiMgPO_4 , а также термическая устойчивость и прозрачность в широком диапазоне длин волн определяют эффективность данного материала в качестве оптической матрицы. Важным достоинством также является простота синтеза. Для усиления термически и оптически стимулированной люминесценции в матрицу вводятся различные допанты, наиболее часто в роли допанта выступают ионы Tb^{3+} . Влияние других редкоземельных элементов, таких как Dy, Gd, Ho, Nd, Sm, Tm на дозиметрические свойства LiMgPO_4 ранее практически не было изучено.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 Дозиметрические методы

Целью дозиметрии является установление и измерение физических параметров, имеющих решающее значение для характеристики физического, химического и особенно биологического действия ионизирующего излучения [1]. В зависимости от целей и задач дозиметрия бывает нескольких видов:

1. Индивидуальная дозиметрия – это дозиметрия уровня облучения персонала и всего населения.
2. Клиническая дозиметрия при лечении и диагностике заболеваний.
3. Дозиметрия в радиобиологии.
4. Дозиметрия в радиационной технике.
5. Внутрореакторная дозиметрия.

При проведении дозиметрии существует ряд трудностей:

- большой диапазон измеряемых доз;
- необходимость регистрации и дозиметрии различных видов излучений;
- широкий спектральный состав излучения

Следовательно, одним методом дозиметрии или одним прибором решить проблему нельзя. Поэтому существует несколько методов дозиметрии [2].

Любое вещество, которое изменяет в доступной для измерений степени свои физические или химические параметры под воздействием ионизирующего излучения, может являться основой для дозиметра. Однако при практической реализации такой возможности вступает в действие ряд требований к измерительной системе, которые резко ограничивают выбор соответствующего вещества, воспринимающего излучение. К таким требованиям, наряду с другими, относятся тканезквивалентность, высокая чувствительность, достаточная точность и стабильность показаний во времени [1].

В дозиметрии используют методы, основанные на регистрации тех эффектов, которые возникают при взаимодействии излучений с веществом. В зависимости от эффекта взаимодействия излучения с веществом методы регистрации делят на: ионизационный, сцинтилляционный, фотографический, химический и калориметрический [2].

Высокоинтенсивное излучение широко распространено в различных областях медицины, промышленности, сельского хозяйства, переработки пищевых продуктов и т.д. В этих областях доза излучения должна рационально регулироваться для контроля качества и многих других целей. Соответственно, разработка надежных дозиметров для оценки дозы излучения и его распределения важна как при изучении областей, связанных с исследованием излучения, так и в практическом применении.

Термолюминесцентные дозиметры долгое время успешно используются для отслеживания доз излучения за счет возможности многократного использования, надежности, высокой чувствительности и скорости считывания данных.

Фосфаты выступают хорошей матрицей для термолюминесцентных (ТЛ) и оптически стимулированных люминесцентных (ОСЛ) материалов благодаря большой ширине запрещенной зоны, а также стабильности физических и химических свойств [3]. Литий-магниевые фосфаты, допированные редкоземельными элементами (РЗЭ), показывают себя высокочувствительными ОСЛ люминофорами в дозиметрии, что подтверждается в многочисленных работах [3–7].

1.2 Синтез литий-магниевых фосфатов

LiMgPO_4 относится к большому семейству ортофосфатов общей формулы ABPO_4 . Эта структура зависит от относительного размера ионов, а именно, в случае LiMgPO_4 , где размеры одновалентного иона А (Li^+) и двухвалентного иона В (Mg^{2+}) сравнительно малы, конечное соединение принимает структуру оливина. Ионы Li^+ занимают позиции в центрах симметрии, а

ионы Mg^{2+} – на зеркальных плоскостях. Кристаллическая структура представляет из себя цепочки, состоящие из соединенных вершинами октаэдров MgO_6 , связанных между собой тетраэдрами PO_4 . Октаэдры LiO_6 занимают места в образующихся в краях и углах полостях. Кристаллическая структура $LiMgPO_4$ представлена на рисунке 1.1 [7].

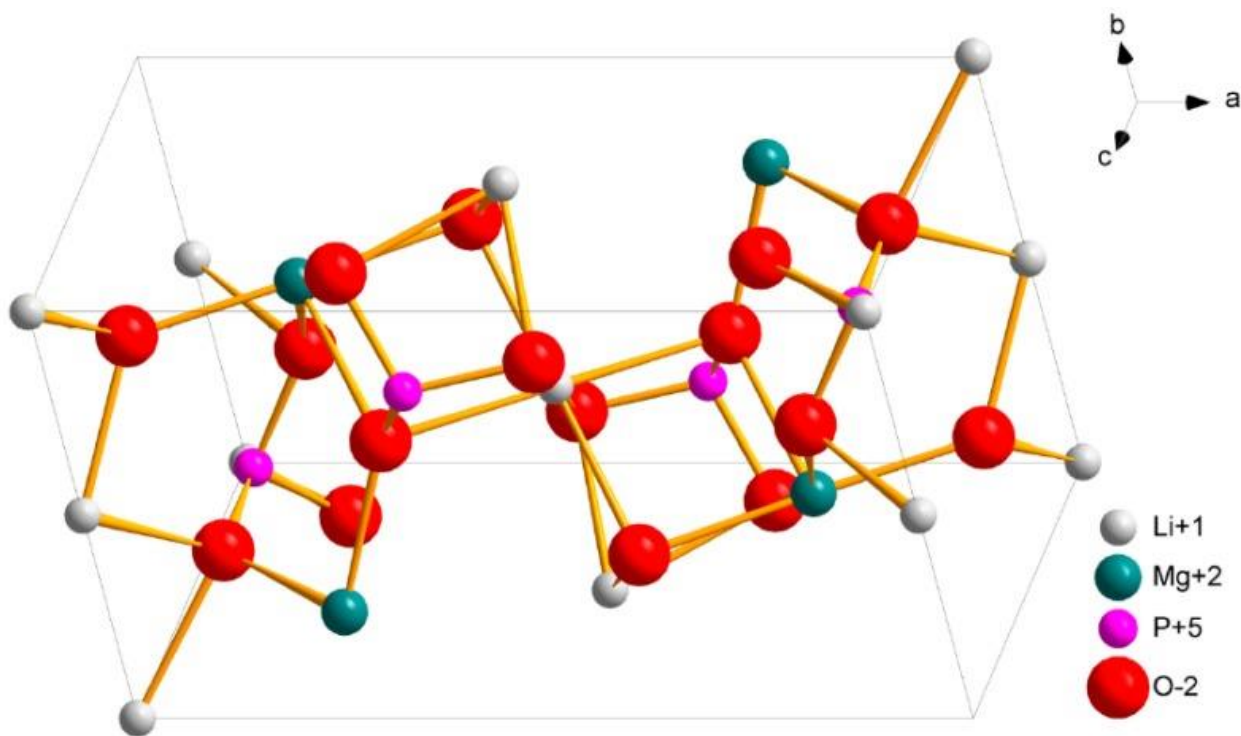


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура $LiMgPO_4$

Существует несколько методов синтеза $LiMgPO_4$, к ним можно отнести твердофазный синтез, метод ультразвукового спрей-пиролиза, синтез в форме монокристалла, а также метод плавления с последующей кристаллизацией. В работе [8] был проведен синтез $LiMgPO_4$ с использованием вышеперечисленных методов. Все образцы, синтезированные исследователями в данной статье, получились однофазными.

В качестве исходных реагентов используются гидроксид лития или его соли, магниевый кристаллогидрат и дигидрофосфат аммония [7, 8]. Метод твердофазного синтеза заключается в том, что смесь исходных веществ диспергируется и подвергается термообработке с постепенным увеличением температуры от $300\text{ }^{\circ}C$ до $950\text{ }^{\circ}C$ в несколько стадий. На каждой из стадий для

полноты протекания реакции образец тщательно перетирается, а затем прессуется в таблетки при помощи пресс-форм.

Для достижения большей плотности образца может проводиться плавление с последующей кристаллизацией. Для этого таблетка LiMgPO_4 плавится в алюминиевом тигле при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосферном воздухе в течение часа. Расплав гасится парой пластин из нержавеющей стали и формируется в поликристаллическую пленку толщиной 0.2 мм .

При проведении синтеза методом ультразвукового спрей-пиролиза все исходные реагенты растворяются в разбавленной азотной кислоте. В работе [9] синтез проводился с использованием раствора HNO_3 с концентрацией 100 г/л . Капли раствора распыляли в горячей зоне реактора при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ по воздуху со скоростью потока 2 л/мин . Затем полученные порошки LiMgPO_4 были собраны электрофильтром.

Метод синтеза LiMgPO_4 в форме монокристалла был впервые описан в работе [10], а затем использовался в многочисленных других исследованиях [11–13]. Подготовительный процесс состоит из нескольких циклов нагрева образцов при температурах от $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $750\text{ }^\circ\text{C}$. Затем готовый материал (в количестве около 1 г) загружается в графитовый тигель и плавится внутри индукционной печи. Также были созданы условия для дополнительной термической изоляции, чтобы обеспечить поддержание необходимой температуры в области роста кристалла. Процесс роста осуществляется при скорости вытягивания 5 мм/мин в атмосфере аргона. Образующиеся стержневидные кристаллы имеют длину 50 мм и диаметр около 3 мм .

Метод твердофазного синтеза получил наибольшее распространение благодаря большей простоте при его использовании без особых потерь в качестве результатов.

Облученный LiMgPO_4 обладает достаточно большой световой суммой, но ТЛ пики наблюдаются при слишком низких температурах, что не позволяет рассматривать недопированный фосфат в качестве материала для ТЛ дозимет-

рии и для дозиметрии, основанной на эффекте ОСЛ. Введение допантов значительно улучшает дозиметрические характеристики LiMgPO_4 [14]. В качестве допантов в различных работах чаще всего выступают Tb и В [15–19], реже – Sm, Eu, Tm [4, 5, 20, 21]. Влияние других РЗЭ на дозиметрические характеристики LiMgPO_4 ранее не было исследовано. При допировании LiMgPO_4 исходным реагентам добавляется оксид РЗЭ, например, Tm_2O_3 или Tb_4O_7 , а также H_3BO_3 или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для допирования фосфата ионами бора [7].

1.3 Образование электронно-дырочных пар в диэлектриках

Вещества, существенно препятствующие протеканию через них электрического тока ввиду высокого удельного сопротивления, называют диэлектриками. Дырка – это незаполненная электроном ковалентная связь, которая, аналогично частице, обладает положительным зарядом, равным по модулю отрицательному заряду электрона. Образование электронно-дырочных пар называют генерацией носителей зарядов, обратный процесс – рекомбинацией зарядов. Появление электронно-дырочных пар происходит при облучении кристаллофосфора световым потоком, а также при помещении его в электрическое поле. Под действием электрического тока происходит миграция дырок: место дырки заполняет электрон, на месте которого возникает дырка, затем очередной электрон, расположенный рядом с дыркой, занимает и ее место и так далее [22].

На рисунке 1.2 показаны различные процессы, протекающие при имплантации заряда в диэлектрический образец во время облучения его пучком электронов.

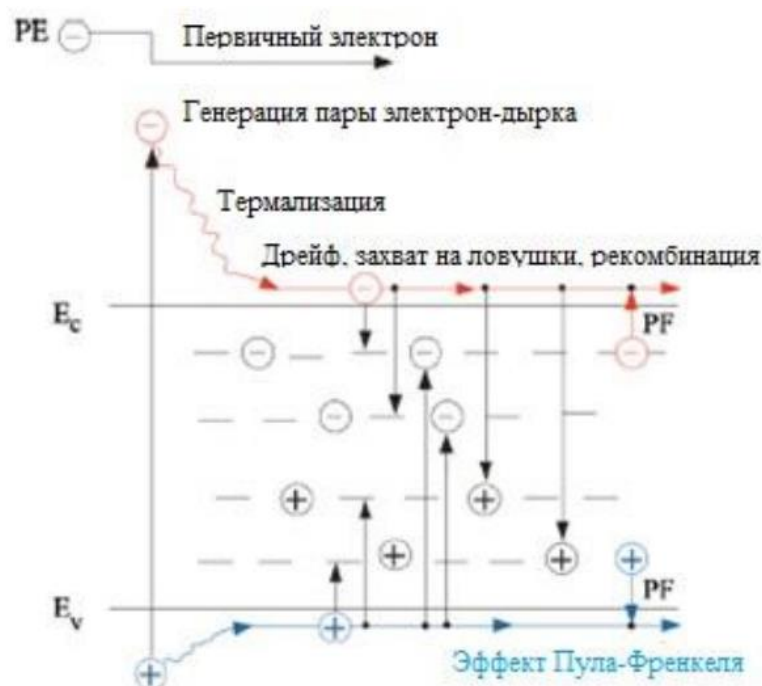


Рисунок 1.2 – Схематическое представление процессов, возникающих при облучении диэлектрика пучком электронов

Первичный электрон, проникая в диэлектрик, расходует свою энергию на ионизацию его атомов, образуя электронно-дырочные пары. После чего электрон и дырка дрейфуют по кристаллу с тепловой скоростью независимо друг от друга. В процессе движения в зоне проводимости электрон может взаимодействовать с фононами, электронами, испытывать кулоновское рассеяние на заряженных точечных дефектах и примесных атомах. Часть электронов термализуется и захватывается ловушками, другая часть отвечает за рекомбинацию с центром свечения или ионизированным дефектом. Воссоединяясь с таким дефектом, электрон переходит на возбужденный уровень центра люминесценции, передавая выделяющуюся при этом энергию кристаллической решетке, т.е. центр люминесценции возбуждается и после процесса релаксации возвращается в основное состояние с выделением кванта света, возникает люминесценция. В случае если ионизованный центр представляет собой центр люминесценции, не имеющий возбужденного уровня в запрещенной зоне,

электрон при воссоединении с ним отдает избыток энергии в виде фотона. Рекомбинация осуществляется также на дефектах, которые захватывают сначала дырку, а затем электрон, или наоборот.

При описании возникновения тока вторичных электронов используется баллистическая модель транспорта электронов через заряженные слои диэлектрика. При этом учитывается интенсивность образования внутренних вторичных электронов, зависящая от энергетических потерь рассеянных первичных электронов в твердом теле и энергии возбуждения вторичных электронов, влияние внутреннего электрического поля и вероятность захвата электронов дырками. Таким образом, первичные электроны тратят основную часть энергии на генерацию вторичных электронов, и при каждом акте генерации первичный электрон теряет количество энергии, необходимое для возникновения вторичного электрона [23].

1.4 Люминесценция

1.4.1 Понятие о люминесценции

Люминесценция – один из широко распространенных в природе видов излучения. Она возникает в результате поглощения веществом энергии возбуждения и перехода его частиц из нормального в возбужденное электронное состояние. Таким образом, люминесценцией является свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное.

Люминесценция является неравновесным процессом, так как после излучения молекула долгое время может оставаться в невозбужденном состоянии, т.е. в общем случае не предполагается существование равновесия между внешним полем излучения и свечением молекул [24].

Способностью люминесцировать обладают не только твердые тела, но и жидкости, газы и пары металлов. Твердые и жидкие вещества, способные эффективно люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называются люминофорами. Из неорганических веществ особый интерес

представляют и имеют важное значение для практики так называемые кристаллофосфоры – кристаллические вещества, включающие в себя небольшое количество примеси-активатора, ионы которого служат главной составной частью центров свечения. Кристаллофосфоры чаще всего готовятся в виде порошков размером в микро-нанометровом диапазоне, но могут быть синтезированы и в виде тонких пленок, а также в виде больших кристаллов-монокристаллов.

В кристаллофосфорах атомы или ионы активатора являются «ядрами» центров люминесценции – микросистем, способных поглощать и испускать кванты света. По современным представлениям центры свечения даже в своем простейшем виде есть сложные образования, включающие в себя не только атомы или ионы примеси, но и близлежащие ионы кристаллической решетки, которые характеризуются определенной локальной симметрией [25].

1.4.2 Классификация люминесценции

Люминесценция классифицируется по типу возбуждения, временным характеристикам свечения, а также по механизму элементарных процессов. В зависимости от способов возбуждения люминесценцию делят на несколько видов. По способу возбуждения различают следующие разновидности люминесценции:

- фотолюминесценция – свечение, возникающее под действием световых лучей оптического диапазона частот – ультрафиолетовых и видимых;
- рентгенолюминесценция – свечение, которое возникает в веществах, облучаемых рентгеновским излучением;
- катодолюминесценция – свечение, вызываемое облучением кристалла электронами, как правило, энергия таких электронов составляет 10^3 – 10^6 эВ;
- электролюминесценция – свечение, возникающее под действием приложенного к люминесцентному веществу электрического поля;

- радиолюминесценция – свечение люминесцентных веществ под действием быстрых частиц – продуктов радиоактивного распада (α -, β -, γ -лучей), ядерных частиц и осколков деления, а также космической радиации;

- триболоминесценция – люминесценция веществ, возникающая при трении;

- кристаллолюминесценция – люминесценция веществ, наблюдаемая при раздавливании кристаллов;

- хемолюминесценция (лиолюминесценция) – свечение продуктов химических реакций, возникающее в тех случаях, когда один из компонентов реакции оказывается в возбужденном состоянии. Одним из видов этого свечения, возникающим у различных живых организмов, является биолюминесценция;

- сонолюминесценция – свечение, наблюдающееся в некоторых веществах при прохождении через них ультразвуковых волн;

- термостимулированная люминесценция (ТСЛ) – люминесценция, возникающая при нагреве твердого тела, предварительно облученного ионизирующим излучением.

По механизмам элементарных процессов различают резонансную, спонтанную, метастабильную (вынужденную) и рекомбинационную люминесценцию. Такое разделение люминесценции отражает процессы, происходящие при возбуждении непосредственно центров свечения. Условно схемы элементарных процессов люминесценции изображены на рисунке 1.3.

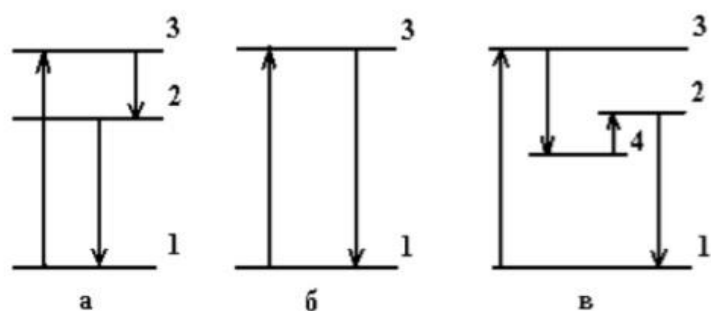


Рисунок 1.3 – Схемы электронных переходов для различных видов люминесценции: а) спонтанная люминесценция; б) резонансная люминесценция; в) метастабильная люминесценция; 1 – основной уровень энергии, 2 – уровень излучения, 3 – уровень поглощения (возбуждения), 4 – метастабильный уровень

По длительности свечения различают флуоресценцию (быстро затухающую люминесценцию) и фосфоресценцию (длительную люминесценцию). Это деление довольно условно, т.к. нельзя указать четко определенной временной границы [25].

1.4.3 Люминесценция РЗЭ

Особенностью спектров поглощения РЗЭ в кристаллах чистых солей и растворах является наличие узких полос в ИК, видимой и УФ областях спектра. В далекой УФ области наблюдаются широкие полосы, переходящие в континуум. Дискретные спектры ионов РЗЭ обусловлены квазизапрещенными переходами внутри 4f-оболочки. Сплошное поглощение в УФ области следует отнести к энергетическим переходам электронов и 4f-оболочки на внешние оболочки, подверженные сильному влиянию окружающей среды.

Спектры люминесценции РЗЭ, расположенных в середине группы: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, также состоят из ряда узких полос, что является, как и в случае спектров поглощения, следствием энергетических переходов внутри 4f-оболочки. Время жизни в возбужденном состоянии этих элементов велико, порядка $10^{-2} - 10^{-4}$ секунд.

В отличие от многих других неорганических веществ, люминесцирующих лишь в твердом состоянии, соли РЗЭ люминесцируют и в растворах, сохраняя при этом характерный для данного элемента спектр. Так, например, спектры люминесценции элементов, расположенных в середине группы: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, сохраняют линейчатый характер даже в растворах. Элементы, стоящие в начале и в конце группы, имеют более размытые спектры. В кристаллах полосы становятся более узкими и обычно расщепляются на отдельные линии в зависимости от силы и симметрии электрических полей в кристалле.

Структура полос люминесценции, так же, как и поглощения, несколько меняется в зависимости от окружения иона РЗЭ в растворе или кристалле (влияние растворителя в растворе и кристаллической структуры и природы аниона в кристаллах). Большое влияние на люминесценцию оказывает рН среды [26].

1.4.4 Люминесценция кристаллофосфоров, активированных РЗЭ

Использование кристаллофосфоров дает возможность получать интенсивную флуоресценцию с характерным линейчатым спектром для ряда РЗЭ. В этом случае РЗЭ выполняют роль активатора – небольшой примеси, которая входит в состав основного вещества и определяет характер свечения фосфора. Фотолюминесценция кристаллофосфоров может возбуждаться как при поглощении света самим активатором, так и при передаче ему световой энергии, поглощенной основным веществом. Необходимым условием свечения таких систем является кристаллическое состояние вещества основы, для чего фосфор подвергают термической обработке [26].

В работе [27] рассматривали спектр возбуждения при фотолюминесценции для LiMgPO_4 : Tb, В, который содержит широкую полосу при длине волны около 240 нм, которая соответствует $4f \rightarrow 5d$ переходам Tb^{3+} . Спектр представлен на рисунке 1.4.

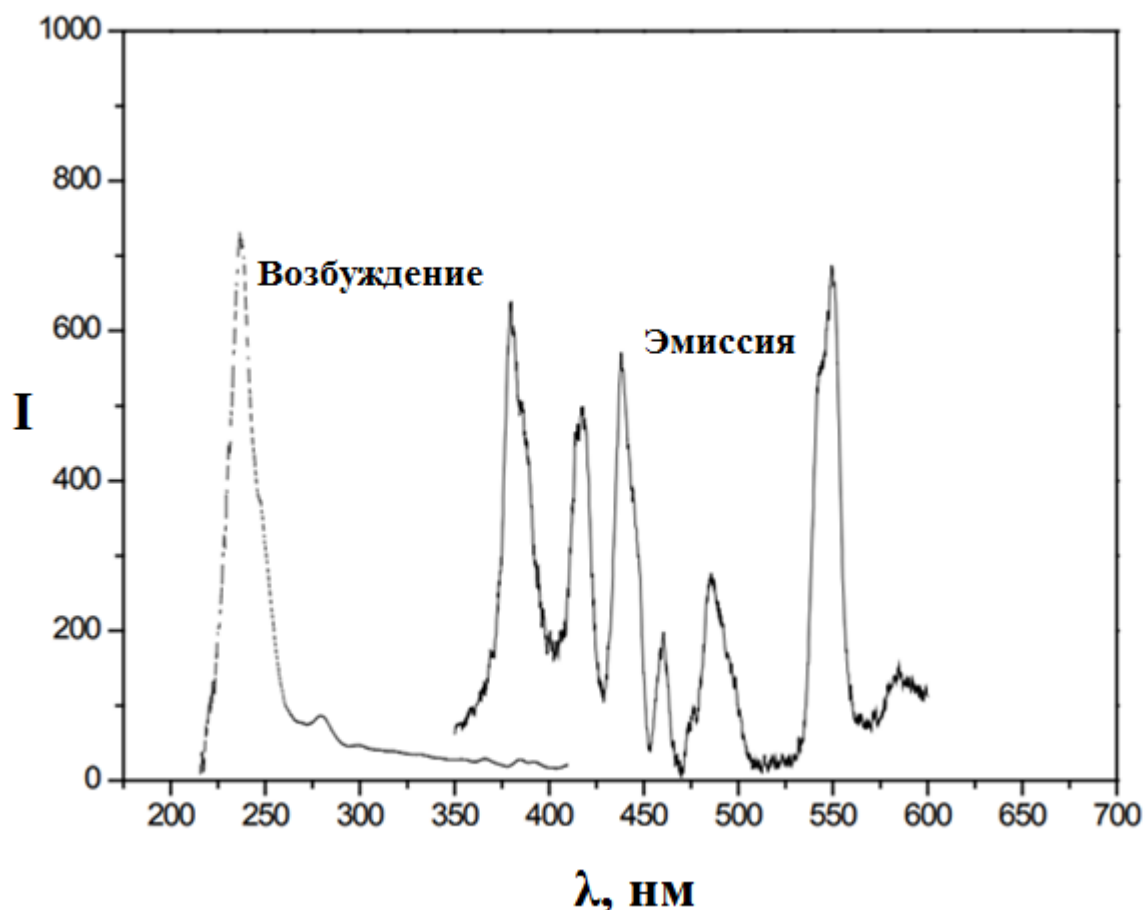


Рисунок 1.4 – Фотолюминесцентные спектры возбуждения и эмиссии для LiMgPO₄: Tb, B

Пики дальше 300 нм отвечают запрещенным f-f переходам Tb³⁺. Спектр эмиссии состоит из нескольких пиков около 380, 417, 440, 490, 545 и 585 нм, которые относятся к переходам $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ соответственно.

1.4.5 Термостимулированная люминесценция

Под термически стимулированной люминесценцией понимают процесс, при котором аккумулированная в кристалле энергия внешнего ионизирующего излучения преобразуется в энергию квантов света (фотонов) под действием теплового возбуждения, то есть нагрева кристалла. Физический принцип работы термолюминесцентного детектора требует, чтобы в процессе облучения материала детектора энергия возбуждающего излучения была доста-

точна для образования в кристалле электронно-дырочных пар, то есть создания зонных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Для чистого кристалла-диэлектрика это означает, что энергия фотонного излучения должна превышать ширину запрещенной энергетической зоны, а если кристалл содержит в своем составе примеси или дефекты кристаллической решетки, то энергия фотонов, необходимая для образования зонных носителей заряда, может быть еще меньше за счет ионизации этих примесных центров или дефектов кристаллической решетки. Ширина запрещенной зоны диэлектрических кристаллов составляет порядка 4–14 эВ. Отсюда следует, что облучение кристаллов светом ультрафиолетового или вакуумного ультрафиолетового диапазонов, рентгеновскими или гамма-лучами, корпускулярным излучением может приводить к светозапасаению, то есть к наблюдению ТСЛ облученных кристаллов [25].

В работе [28] получали спектры термолюминесценции для чистого и допированного РЗЭ (Dy, Tb) LiMgPO_4 . Кривые ТЛ были получены после коротковолнового УФ облучения в течение 10 минут при длине волны 254 нм. Спектры представлены на рисунке 1.5.

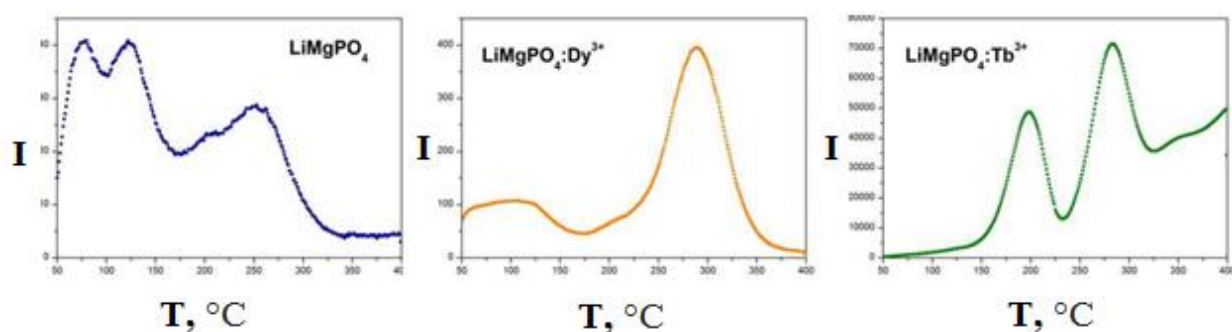


Рисунок 1.5 – Спектры ТЛ для LiMgPO_4 , $\text{LiMgPO}_4:\text{Dy}^{3+}$, $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}^{3+}$

С добавлением ионов Dy^{3+} и Tb^{3+} пики были обнаружены при высоких температурах. Интенсивность термолюминесценции заметно увеличилась, особенно при добавлении Tb^{3+} .

К термолюминесцентным дозиметрам предъявляются следующие требования:

- широкий интервал, в котором интенсивность люминесценции линейна;
- высокая чувствительность;
- низкая зависимость влияния энергии падающего излучения на ТЛ;
- слабое затухание, т.е. способность сохранять дозиметрическую информацию достаточно продолжительное время;
- механическая прочность, химическая инертность, устойчивость материала к излучению.

К наиболее распространенным веществам, используемым в качестве термолюминесцентных дозиметров, можно отнести α - Al_2O_3 ; LiF: Mg, Ti ; LiF: Mg, Cu, P ; $\text{CaF}_2: \text{Dy}$; $\text{CaF}_2: \text{Mn}$; $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{C}$; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7: \text{Mn}$; $\text{CaSO}_4: \text{Dy, Cu}$ [29]. Также существует множество перспективных для ТЛ дозиметрии материалов, которые на данный момент еще недостаточно хорошо изучены. К таким материалам можно отнести литий-магниевые фосфаты, допированные различными РЗЭ. Также ведутся непрерывные исследования по созданию радиационно-чувствительных сред на базе широкозонных оксидных материалов, таких как Al_2O_3 , BeO , MgO , SiO_2 [30].

2 Постановка задачи работы

Анализ литературных данных показал, что литий-магниевые фосфаты, допированные РЗЭ, выступают хорошей матрицей для ОСЛ и ТСЛ материалов.

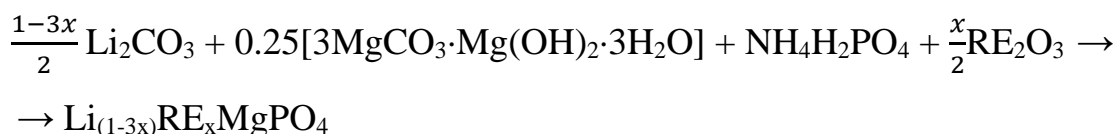
LiMgPO_4 является в настоящее время одним из перспективных дозиметрических материалов. Для усиления термически и оптически стимулированной люминесценции в матрицу наиболее часто вводятся ионы Tb^{3+} . Влияние широкого круга других РЗЭ (Dy, Tm, Sm, Gd, Nd, Ho) на люминесцентные свойства LiMgPO_4 ранее не было исследовано. В соответствии с этим, в работе поставлены следующие задачи:

1. синтезировать твердые растворы состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$ с помощью твердофазного метода;
2. аттестовать структуры $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$ методом рентгенофазового анализа и рассчитать параметры элементарной ячейки;
3. изучить люминесцентные свойства синтезированных объектов;
4. изучить рентгенолюминесцентные свойства синтезированных объектов;
5. изучить термолюминесцентные свойства синтезированных объектов.

3 Методика эксперимента

3.1 Методика синтеза $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$

Для синтеза $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$, где RE = Dy, Gd, Sm, Ho, Tm, Nd, был выбран твердофазный метод за счет большей простоты исполнения. Это также подтверждается литературными данными [31]. Для приготовления образцов в качестве исходных реагентов использовались следующие соединения: Li_2CO_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и оксиды РЗЭ общей формулы RE_2O_3 (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Nd_2O_3). Расчет был сделан на 1 грамм конечного продукта для $\text{Li}_{0.9925}\text{Dy}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ и $\text{Li}_{0.9925}\text{Tm}_{0.0025}\text{MgPO}_4$; на 1.5 грамма для $\text{Li}_{0.9925}\text{Sm}_{0.0025}\text{MgPO}_4$, $\text{Li}_{0.9925}\text{Gd}_{0.0025}\text{MgPO}_4$, $\text{Li}_{0.9925}\text{Ho}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ и $\text{Li}_{0.9925}\text{Nd}_{0.0025}\text{MgPO}_4$; на 2 грамма для $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$ и $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$, где $x = 0.002, 0.003, 0.004$. Навески взвешивались на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой, затем тщательно перетирались в ступке в течение 15 минут. Получившиеся образцы нагревались в электрической печи при температуре 300 °С. После этого образец снова перетирался, а температура нагрева увеличивалась до 600 °С. Для проведения следующей стадии вновь перетертый образец прессовали в таблетки с помощью пресс-формы, а затем нагревали в печи до 900-950 °С. При наличии остаточных примесей последняя стадия повторялась для их устранения. Для расчета навесок использовалась следующая общая схема уравнения реакции:



Реакции синтеза $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$:

1. $0.49625\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.00125\text{Dy}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9925}\text{Dy}_{0.0025}\text{MgPO}_4$
2. $0.49625\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.00125\text{Tm}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9925}\text{Tm}_{0.0025}\text{MgPO}_4$
3. $0.49625\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.00125\text{Sm}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9925}\text{Sm}_{0.0025}\text{MgPO}_4$

4. $0.49625\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.00125\text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9925}\text{Gd}_{0.0025}\text{MgPO}_4$
5. $0.49625\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.00125\text{Ho}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9925}\text{Ho}_{0.0025}\text{MgPO}_4$
6. $0.49625\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.00125\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9925}\text{Nd}_{0.0025}\text{MgPO}_4$
7. $0.497\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.001\text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9940}\text{Gd}_{0.002}\text{MgPO}_4$
8. $0.497\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.001\text{Ho}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9940}\text{Ho}_{0.002}\text{MgPO}_4$
9. $0.4955\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.0015\text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9910}\text{Gd}_{0.003}\text{MgPO}_4$
10. $0.4955\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.0015\text{Ho}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9910}\text{Ho}_{0.003}\text{MgPO}_4$
11. $0.494\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.002\text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9880}\text{Gd}_{0.004}\text{MgPO}_4$
12. $0.494\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.25[3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 0.002\text{Ho}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Li}_{0.9880}\text{Ho}_{0.004}\text{MgPO}_4$

3.2 Методики измерений

3.2.1 Метод рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ является методом идентификации кристаллических фаз, основанным на отражении рентгеновских лучей. Метод позволяет определять размер частиц, микроискажений кристаллической решетки.

Расстояния между узлами в элементарной ячейке (межатомные расстояния) составляют несколько ангстрем и имеют тот же порядок, что и длина волны рентгеновских лучей. Кристалл, имеющий решетчатое строение, может служить дифракционной решеткой для рентгеновского излучения, и рассеянные на этой решетке лучи интерферируют между собой и дают определенную

дифракционную картину. Поскольку атомы в кристалле располагаются регулярно, то возникающая дифракционная картина будет четкая. Межплоскостные расстояния можно рассчитывать по формуле Вульфа-Брэгга (3.1):

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, Å;

Θ – угол падения лучей, градусы;

n – порядок отражения;

λ – длина волны падающего излучения, нм.

Для фазовой идентификации вещества требуется набор справочных стандартов фаз (эталонов), которые содержатся в постоянно пополняемых электронных базах данных, а ранее выпускались в виде многотомных изданий. Наиболее полной является картотека ASTM. Сейчас выпуски этой картотеки издаются ICDD и JCPDS. В картотеке ICDD содержатся более 100 000 рентгенограмм неорганических и органических веществ.

Наиболее распространенной задачей рентгенофазового анализа является определение фазового состава. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку и всегда дает одинаковый спектр, т.е. строгий набор межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей. Одним из главных преимуществ метода является его достоверность: не существует двух веществ, которые бы давали совершенно одинаковый дифракционный спектр. Еще одним преимуществом метода является то, что анализ проводится без разрушения образца [32].

Фазовый состав промежуточных и конечных продуктов синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа. Все рентгенограммы были сняты на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 (Shimadzu Corp., Japan), оснащенном линейным позиционно-чувствительным детектором, устройство показано на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Дифрактометр Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu Corp., Japan)

Съемка проводилась в $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -излучении в интервале углов 2Θ 5° – 70° с шагом 0.05° . Идентификация дифракционных данных проводилась с использованием базы данных PDF2 (Powder Diffraction Files, Release 2009, ICDD, США). В данной работе для анализа рентгенограмм использовался программный комплекс WinXPOW.

Для вычисления параметров элементарной ячейки $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$ использовался программный пакет PCW. LiMgPO_4 выступал в качестве структурной модели. При подгонке модельного спектра к экспериментальному спектру варьировалось 9 параметров: 6 параметров фона, степень полинома и 3 параметра элементарной ячейки.

3.2.2 Измерение спектров фотолюминесценции

Спектры фотолюминесценции получали в диапазоне длин волн от 300 до 900 нм при возбуждении длиной волны 263 нм при помощи импульсного флуоресцентного спектрометра CaryEclipse (Varian), который представлен на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 – Спектрофлуориметр CaryEclipse (Varian)

Перед проведением измерений образцы были тщательно перетерты и помещены в стеклянную кювету (10 мм·1 мм) с внутренним светоотражающим покрытием. Источником возбуждения для регистрации стоксовой люминесценции служила импульсная ксеноновая лампа (мощность 75 кВт, длина импульса составляла 2 мкс, частота импульса 80 Гц).

3.2.3 Измерение спектров рентгенолюминесценции

Для получения спектров рентгенолюминесценции использовалась установка, расположенная в УрФУ на кафедре экспериментальной физики в учебно-исследовательской лаборатории физики твердого тела. Установка спроектирована на базе стандартного оборудования для измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ). Внешний вид экспериментальной установки представлен на рисунке 3.3.

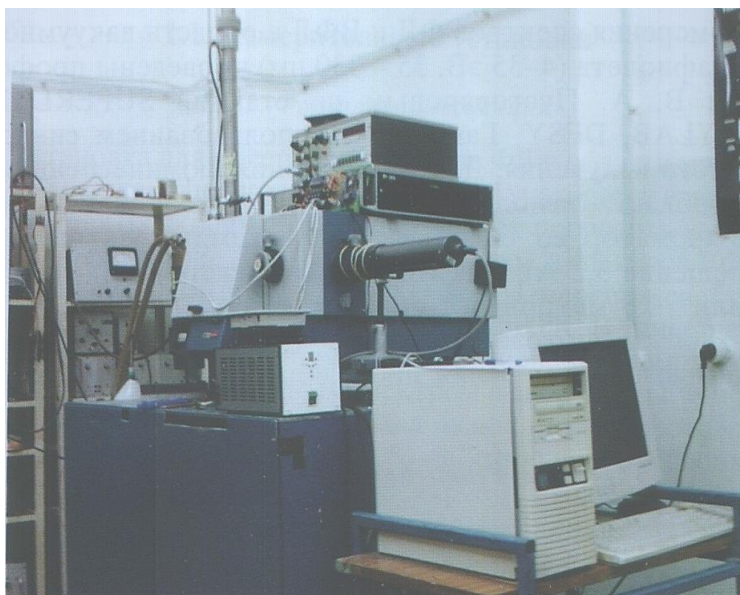


Рисунок 3.3 – Стандартная установка для измерения спектров РЛ

3.2.3 Измерение спектров термолюминесценции

Получение спектров термостимулированной люминесценции производилось на той же установке, что и в случае рентгенолюминесценции. Структурная схема экспериментальной установки приведена на рисунке 3.4.

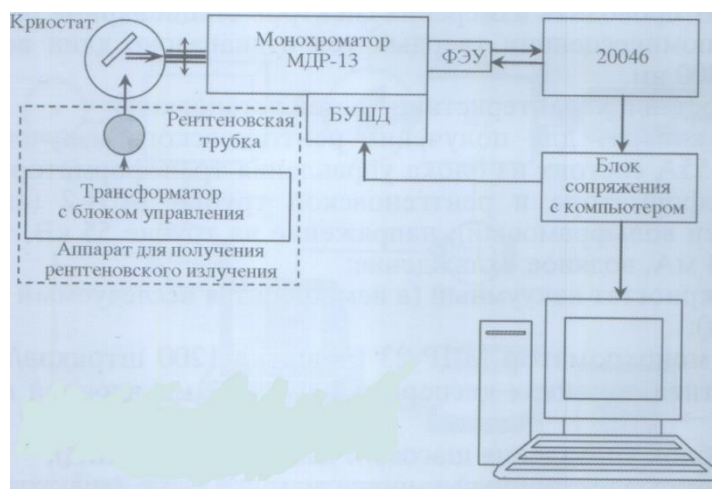


Рисунок 3.4 – Структурная схема экспериментальной установки для измерения спектров термолюминесценции

Линейный нагрев образцов обеспечивает нагреватель, подключенный к микропроцессорному блоку управления с ПИД-регулированием, который позволяет контролировать температуру образца, а также изменять скорость

нагрева. Температура образца измеряется непосредственно на подложке платиновым терморезистором. Рабочий температурный диапазон установки от 80 до 500 К. Регистрация ТСЛ может осуществляться в режиме как полного светосбора, так и светосбора в определенной полосе свечения, выделенной при помощи монохроматора.

3.2.4 Измерение магнитной восприимчивости

Магнитные свойства (температурные зависимости магнитной восприимчивости и полевые зависимости намагниченности в интервале температур 2–300 К) образцов состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$ были измерены на вибрационном магнитометре VSM-5T (Cryogenic Ltd., Great Britain), представленном на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 – Вибрационный магнитометр VSM-5T (Cryogenic Ltd., Great Britain)

Схематическое представление вибрационного магнитометра VSM показано на рисунке 3.6:

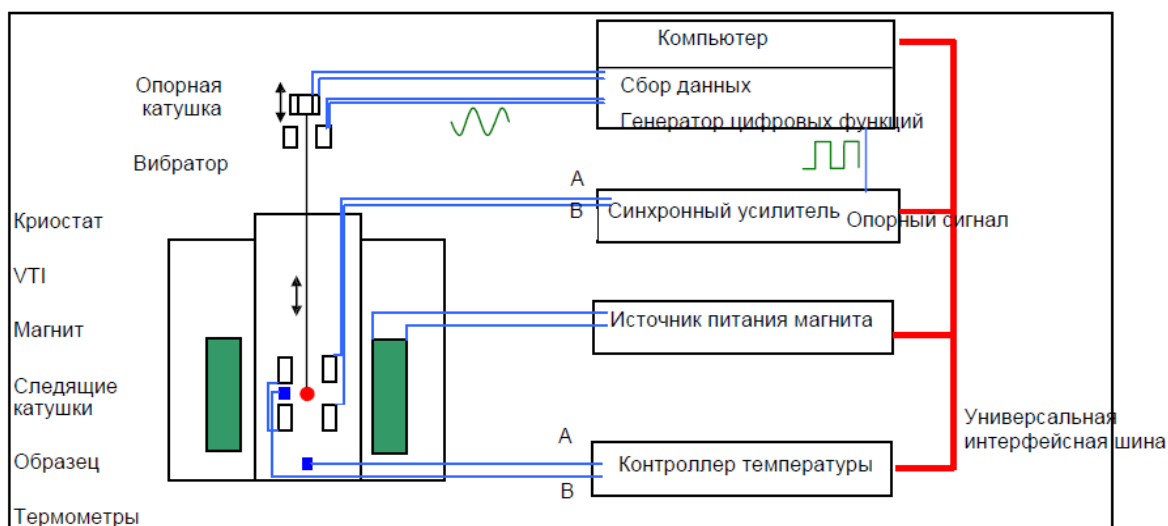


Рисунок 3.6 – Схема вибрационного магнитометра VSM

Вставка вибрационного магнитометра или VSM использует индукционный метод для измерения магнитного момента регистрацией поля переменного тока, создаваемого колебанием намагниченного образца. Образец прикреплен к нижней части жесткого стержня и подвергается вертикальному колебанию, как правило, свыше 0.1–1.5 мм с частотой 10–100 Гц. При намагничивании образца, как постоянным, так и под действием внешнего приложенного поля, колебание индуцирует сигнал переменного тока в наборе соответствующим образом расположенных следящих или сенсорных катушек. Амплитуда этого сигнала пропорциональна магнитному моменту образца.

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Синтез твердых растворов состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$

Исследуемые вещества состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$ были приготовлены твердофазным методом.

Реактивы:

- Li_2CO_3 (ос. ч.),
- $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.),
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ос. ч.),
- Dy_2O_3 (ос. ч.),
- Tm_2O_3 (ос. ч.),
- Sm_2O_3 (ос. ч.),
- Gd_2O_3 (ос. ч.),
- Ho_2O_3 (ос. ч.),
- Nd_2O_3 (ос. ч.).

При проведении твердофазного синтеза были взяты рассчитанные навески реактивов, которые в дальнейшем были тщательно перетерты в ступке. Перетирание проводилось в течение 15–20 минут. Затем образец прессовался в таблетки для проведения следующей стадии синтеза. Синтез проводился при постепенном повышении температуры. Температура нагрева составляла 300, 500, 900 и 950 °С на разных стадиях синтеза. Для расчета навесок использовалась общая схема уравнения реакции:

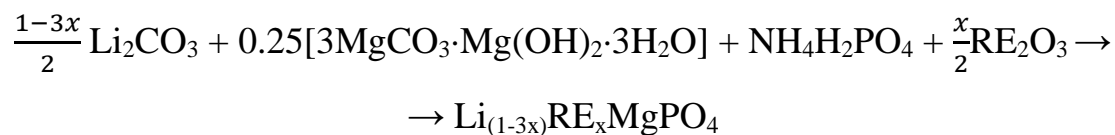


Таблица 4.1 – Результаты расчета масс навесок для синтеза $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$

В граммах

Состав образца	$m_{\text{образца}}$	$m(\text{Li}_2\text{CO}_3)$	$m(3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$	$m(\text{RE}_2\text{O}_3)$
$\text{Li}_{0.9925}\text{Dy}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	1.0000	0.2897	0.7216	0.9087	0.0037
$\text{Li}_{0.9925}\text{Tm}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	1.0000	0.2897	0.7214	0.9087	0.0038
$\text{Li}_{0.9925}\text{Sm}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	1.5000	0.4347	1.0826	1.3635	0.0052
$\text{Li}_{0.9925}\text{Gd}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	1.5000	0.4346	1.0824	4.3633	0.0054
$\text{Li}_{0.9925}\text{Ho}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	1.5000	0.4345	1.0822	1.3631	0.0056
$\text{Li}_{0.9925}\text{Nd}_{0.0025}\text{MgPO}_4$	1.5000	0.4347	1.0827	1.3637	0.0050
$\text{Li}_{0.9940}\text{Gd}_{0.002}\text{MgPO}_4$	2.0000	0.5806	1.4440	1.8187	0.0057
$\text{Li}_{0.9940}\text{Ho}_{0.002}\text{MgPO}_4$	2.0000	0.5806	1.4438	1.8185	0.0060
$\text{Li}_{0.9910}\text{Gd}_{0.003}\text{MgPO}_4$	2.0000	0.5772	1.4425	1.8168	0.0086
$\text{Li}_{0.9910}\text{Ho}_{0.003}\text{MgPO}_4$	2.0000	0.5782	1.4422	1.8164	0.0089
$\text{Li}_{0.9880}\text{Gd}_{0.004}\text{MgPO}_4$	2.0000	0.5759	1.4409	1.8148	0.0114
$\text{Li}_{0.9880}\text{Ho}_{0.004}\text{MgPO}_4$	2.0000	0.5758	1.4406	1.8144	0.0119

4.2 Рентгенофазовый анализ $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$

4.2.1 Рентгенофазовый анализ $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$

Все полученные образцы были аттестованы методом рентгенофазового анализа. Полученные рентгенограммы приведены на рисунках 4.1, 4.2.

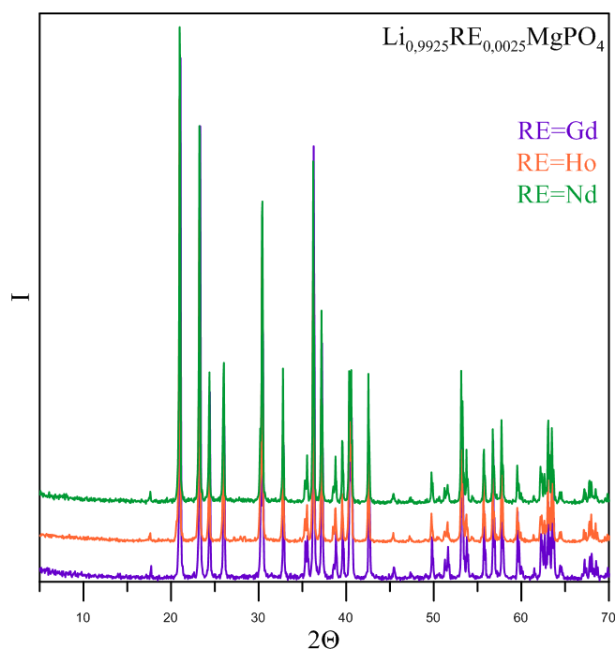


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы образцов состава $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ (RE=Dy, Tm, Sm)

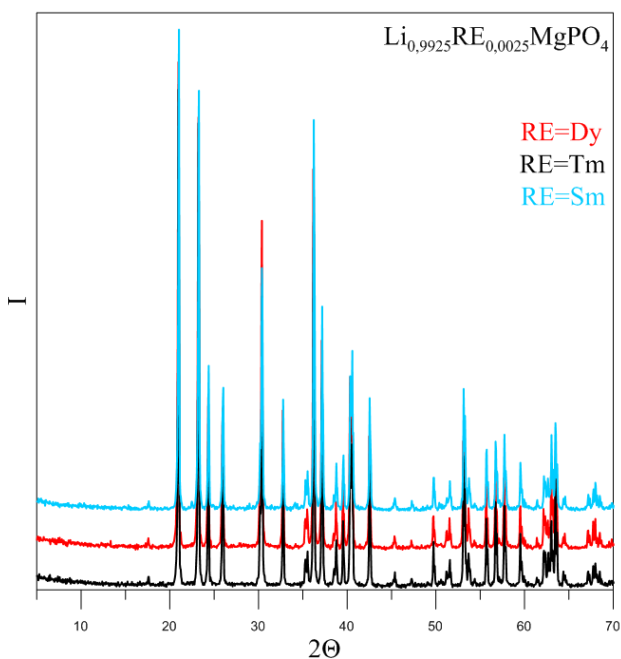


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы образцов состава $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ (RE = Gd, Ho, Nd)

Как видно из приведенных дифрактограмм, все образцы являются однофазными, наличия примесных фаз не выявлено.

Параметры элементарной ячейки полученных образцов рассчитывались в программном пакете PCW. Все рентгенограммы были описаны в пространственной группе $R\bar{3}m$. Результаты приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры ячейки $Li_{0,9925}RE_{0,0025}MgPO_4$

RE (Ионный радиус, Å)	Параметры ячейки, Å	Объем ячейки, Å ³
Tm (0,869)	a = 10.1408 b = 5.9053 c = 4.6912	280.9304
Ho (0,894)	a = 10.1397 b = 5.9040 c = 4.6905	280.7969
Dy (0,908)	a = 10.1394 b = 5.9033 c = 4.6898	280.7111
Gd (0,938)	a = 10.1383 b = 5.9047 c = 4.6889	280.6994
Sm (0,964)	a = 10.1356 b = 5.9031 c = 4.6866	280.4078
Nd (0,995)	a = 10.1323 b = 5.8998 c = 4.6886	280.2776

Как видно из таблицы с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента, происходит расширение объема элементарной ячейки. Это связано с образованием двух литиевых вакансий при введении РЗЭ.

4.2.2 Рентгенофазовый анализ $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$

Серия образцов литий-магниевого фосфата допированного трехвалентным ионом гольмия была аттестована методом рентгеновской порошковой дифракции. Полученные рентгенограммы приведены на рисунке 4.3.

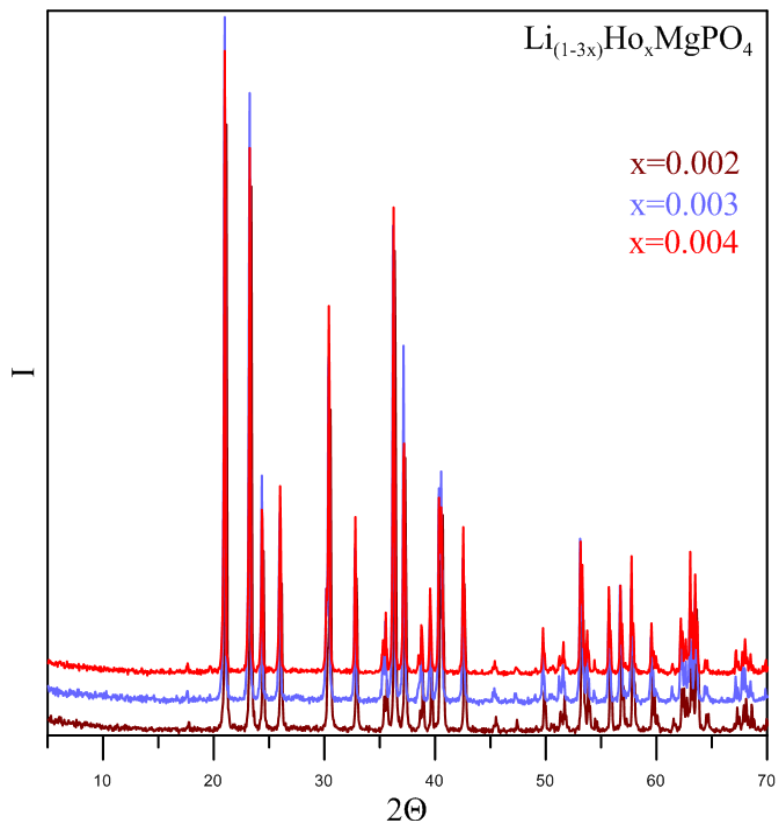


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы образцов состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$

По результатам проведенного анализа, образцы $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$ получились однофазными.

Методом полнопрофильного анализа по методу Ритвельда были рассчитаны параметры элементарной ячейки в программном пакете PCW. Все рентгенограммы были описаны в рамках пространственной группы Pnma . Результаты приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Параметры ячейки $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$

Содержание Ho в $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$	Параметры ячейки, Å	Объем ячейки, Å ³
x = 0.002	a = 10.1401 b = 5.9049 c = 4.6904	280.8446
x = 0.003	a = 10.1396 b = 5.9046 c = 4.6901	280.7949
x = 0.004	a = 10.1380 b = 5.9027 c = 4.6894	280.6233

Как видно из приведенной таблицы, объем элементарной ячейки уменьшается с повышением содержания Ho в составе $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$, так как при введении иона гольмия образуются две литиевых вакансии, которые вносят вклад в уменьшение объема элементарной ячейки. При этом отрицательный вклад литиевых вакансий превосходит положительный вклад от введения РЗЭ в объем элементарной ячейки, из-за этого и происходит сжатие элементарной ячейки. Как видно из рисунка 4.4 в серии образцов $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$ происходит линейное изменение объема элементарной ячейки, что свидетельствует об образовании твердых растворов.

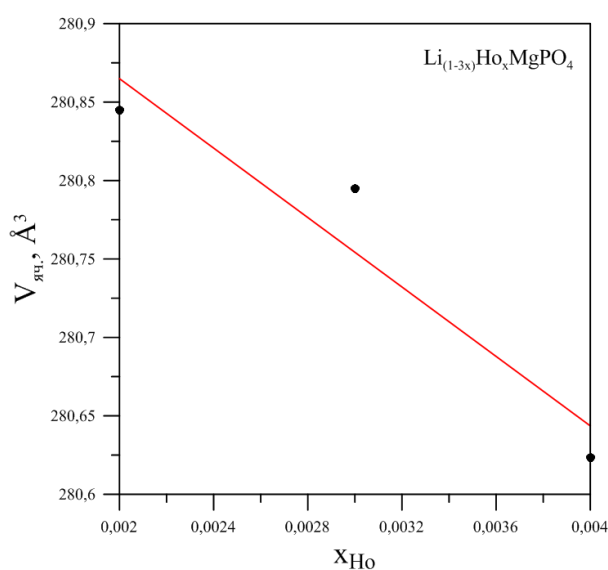


Рисунок 4.4 – Зависимость объема ячейки от содержания Ho

4.2.3 Рентгенофазовый анализ $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$

Серия образцов литий-магниевого фосфата допированного трехвалентным ионом гадолиния была аттестована методом рентгеновской порошковой дифракции. Полученные рентгенограммы приведены на рисунке 4.5.

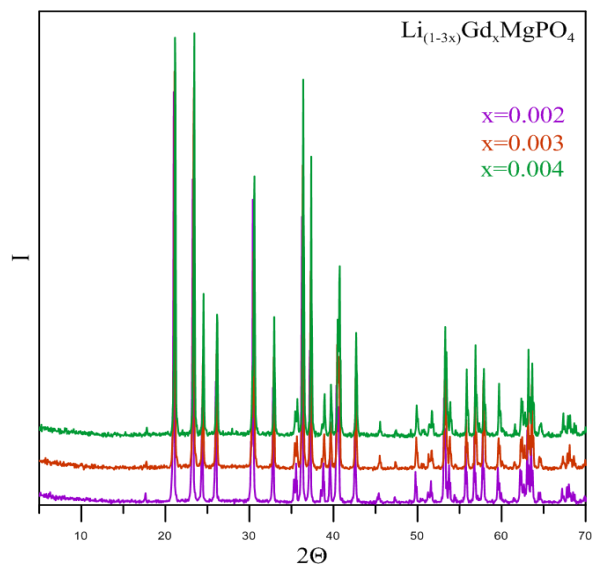


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы образцов состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$

Были рассчитаны параметры элементарной ячейки. Результаты приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры ячейки $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$

Содержание Gd в $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$	Параметры ячейки, Å	Объем ячейки, Å ³
$x = 0.002$	$a = 10.1381$ $b = 5.9035$ $c = 4.6889$	280.6322
$x = 0.003$	$a = 10.1391$ $b = 5.9043$ $c = 4.6907$	280.8040
$x = 0.004$	$a = 10.1434$ $b = 5.9051$ $c = 4.6917$	281.0243

Как видно из приведенной таблицы, объем элементарной ячейки увеличивается с повышением содержания Gd в составе $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$. Несмотря на то, что при введении иона гадолиния образуются две литиевых вакансии которые вносят вклад в уменьшение объема элементарной ячейки, положительный вклад РЗ иона в объем элементарной ячейки превосходит отрицательный вклад от литиевых вакансий. Объем элементарной ячейки увеличивается с повышением содержания Gd в составе $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$, так как положительный вклад РЗ иона в объем элементарной ячейки превосходит отрицательный вклад от литиевых вакансий. Как видно из рисунка 4.6 в серии образцов $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$ происходит линейное изменение объема элементарной ячейки, что свидетельствует об образовании твердых растворов.

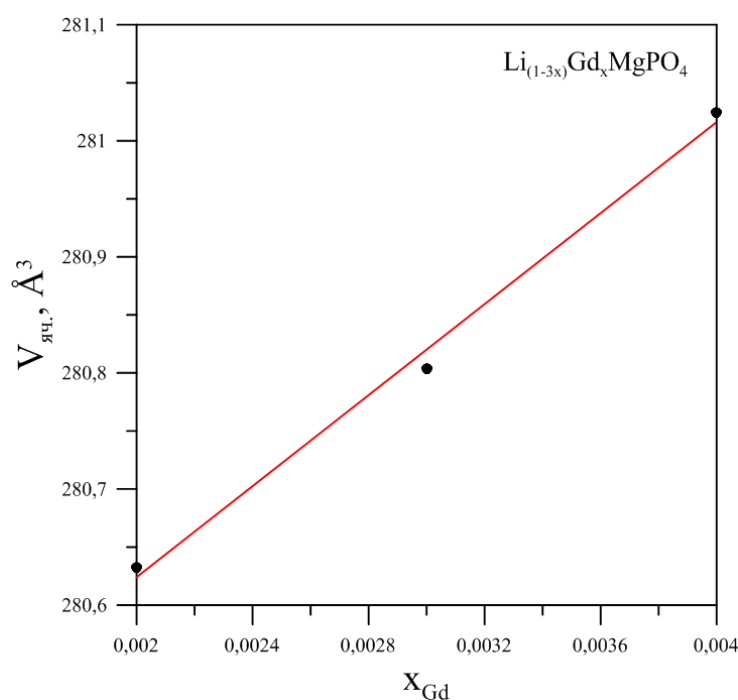


Рисунок 4.6 – Зависимость объема ячейки от содержания Gd

4.3 Измерение люминесцентных свойств $\text{Li}_{0,9925}\text{RE}_{0,0025}\text{MgPO}_4$

Для соединений состава $\text{Li}_{0,9925}\text{RE}_{0,0025}\text{MgPO}_4$ были измерены спектры люминесценции при длинах волн от 300 до 900 нм при возбуждении длиной волны 263 нм. Определены пики, соответствующие характерным для данных РЗЭ переходам между электронными уровнями. Полученные кривые люминесценции представлены на рисунках 4.7 и 4.8.

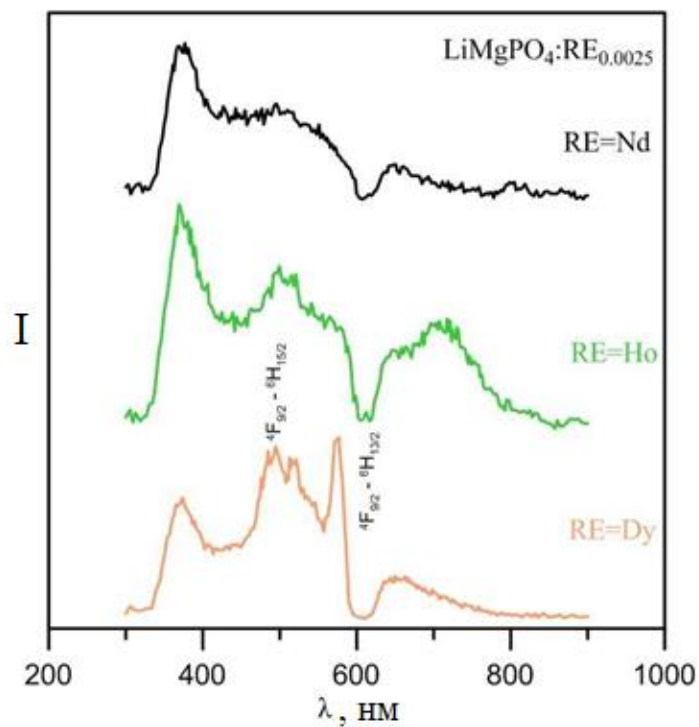


Рисунок 4.7 – Кривые люминесценции для $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ (RE = Nd, Ho, Dy)

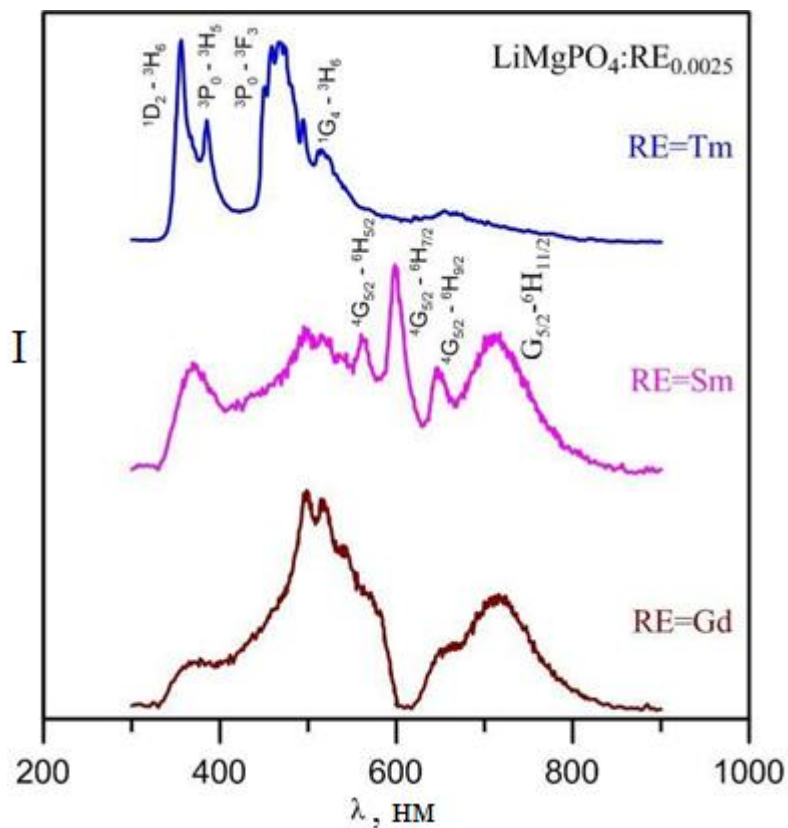


Рисунок 4.8 – Кривые люминесценции для $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ (RE = Tm, Sm, Gd)

При введении Dy наблюдаются переходы из основного состояния $^4F_{9/2}$ в состояния $^6H_{15/2}$ и $^6H_{13/2}$. Для Tm наблюдаются характерные переходы $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ и $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. При введении Sm также наблюдаются переходы из основного состояния $^4G_{5/2}$ в состояния $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ и $^6H_{11/2}$.

Полученные спектры можно разделить на две группы: в первой наблюдаются переходы характерные для введенных РЗЭ – узкие линии (Dy, Tm, Sm), во второй группе наблюдается только спектр, образованный широкими линиями, характерными для матрицы. Соответственно, некоторые РЗЭ проявляют активность в матрице литий-магниевого фосфата, а другие не вносят вклад в эмиссионный спектр при возбуждении УФ-излучением.

4.4 Измерение РЛ свойств $Li_{0.9925}RE_{0.0025}MgPO_4$

Для соединений состава $Li_{0.9925}RE_{0.0025}MgPO_4$ были сняты спектры рентгенолюминесценции при длинах волн от 200 до 700 нм. Возбуждение осуществлялось рентгеновской трубкой Eclipse ($U=30$ кВ, $I=30$ мА). Полученные кривые рентгенолюминесценции представлены на рисунках 4.9 и 4.10.

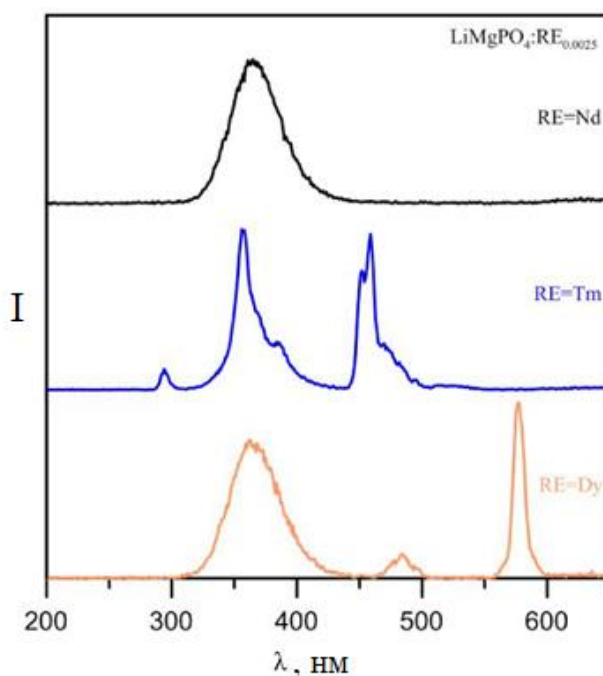


Рисунок 4.9 – Кривые рентгенолюминесценции для образцов состава $Li_{0.9925}RE_{0.0025}MgPO_4$ (RE=Nd, Tm, Dy)

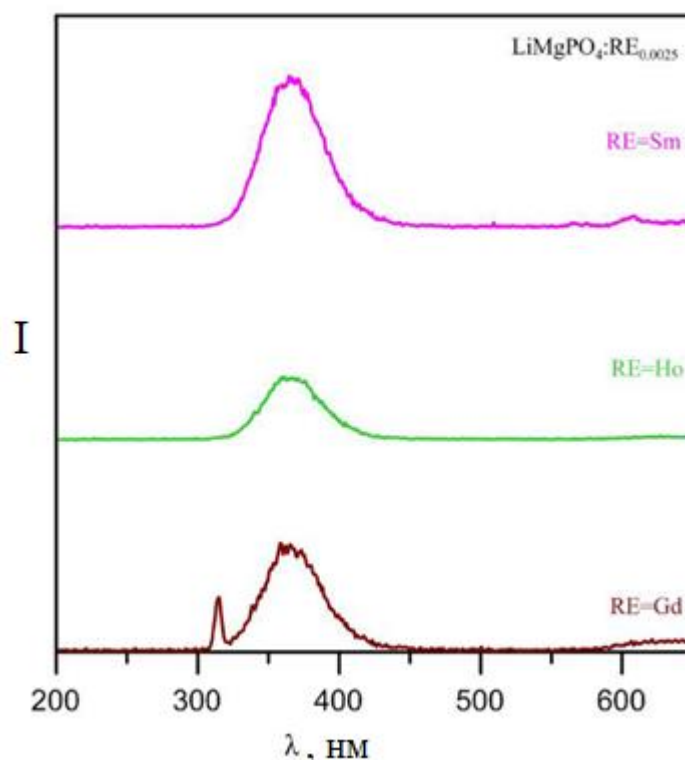


Рисунок 4.10 – Кривые рентгенолюминесценции для образцов состава $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ (RE=Sm, Ho, Gd)

Как и при облучении ультрафиолетовым излучением на приведенных выше рисунках наблюдается два типа спектров: в первом случае, свойственном для (Tm, Dy, Ho), наблюдаются узкие эмиссионные полосы, характерные для введенных РЗЭ, для второго же типа спектров, свойственного для (Nd, Sm, Gd), наблюдаются широкие полосы, характерные для матрицы литий-магниевого фосфата, но имеющие большую интенсивность. При введении различных РЗЭ могут реализовываться два механизма усиления люминесценции: так, например, при введении (Tm, Dy, Ho) усиление интенсивности происходит за счет того, что большой вклад в общую светосумму вносит РЗЭ, в то время как при втором механизме – сенсбилизации матрицы РЗЭ (Nd, Sm, Gd) – не наблюдается спектров характерных для данного РЗЭ, наблюдаются только многократно усиленные сигналы матрицы.

4.5 Измерение термолюминесцентных свойств $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$

Были исследованы термолюминесцентные характеристики полученных образцов состава $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$. Возбуждение осуществлялось рентгеновской трубкой Eclipse ($U=30$ кВ, $I=30$ мА). Все образцы были облучены тестовой дозой 3 Гр. Полученные кривые термолюминесценции представлены на рисунке 4.11.

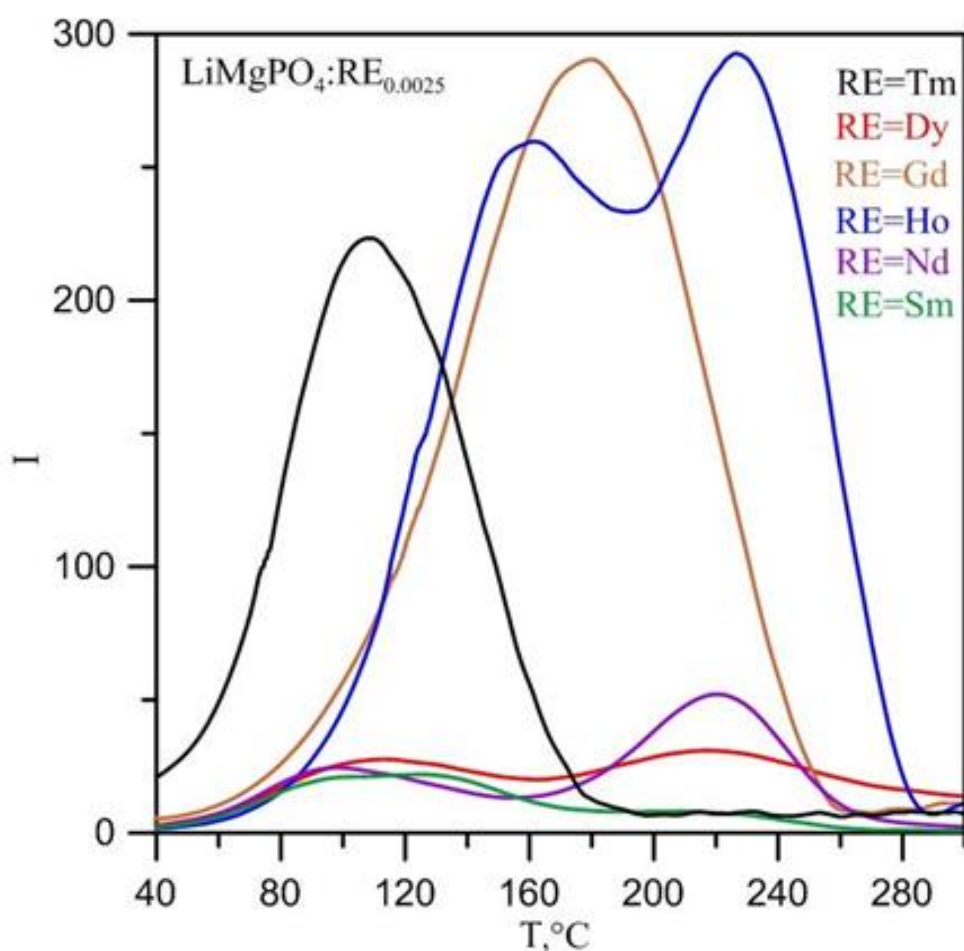


Рисунок 4.11 – Кривые термолюминесценции для образцов состава $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$

Показана зависимость вида кривой высвечивания от сорта РЗЭ. Температура максимума термолюминесценции повышается в ряду Тм, Sm, Gd, Dy, Nd, Ho. Определен спектральный состав термолюминесценции для Dy, Тм, Sm, Gd, Ho и Nd. Наибольшая интенсивность ТЛ наблюдается для образцов, допированных Ho и Gd. Следовательно, оба механизма активации LiMgPO_4 позволяют получить дозиметрический материал с хорошими характеристиками.

Также для данных образцов были получены спектры термолюминесценции, позволяющие получить более детальную информацию о спектральном составе излучения. Полученные трёхмерные зависимости интенсивности ТЛ от длины волны и температуры представлены на рисунке 4.12.

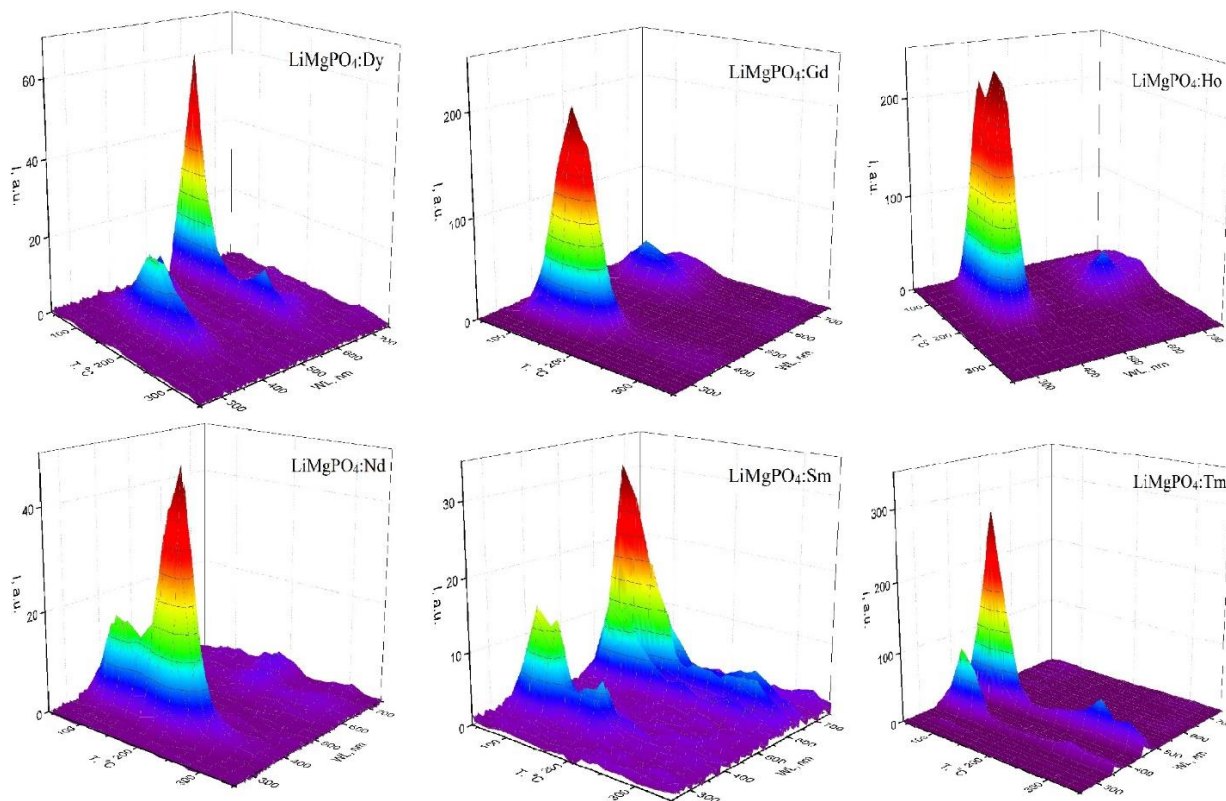


Рисунок 4.12 – Спектры ТЛ для образцов состава $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$

Все спектры можно разделить на две группы: на одних помимо широких эмиссионных полос матрицы наблюдаются узкие пики, характерные для РЗЭ, на других же спектрах переходов, связанных с самим РЗЭ, не наблюдается, но введение редкоземельного элемента приводит к резкому увеличению интенсивности пика матрицы при длине волны 360 нм. Следует отметить, что природа указанного усиления пока не ясна, но оба механизма позволяют получить эффективный детектор.

4.6 Измерение магнитных свойств $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$

Были исследованы магнитные свойства полученных образцов состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$ ($x=0.2, 0.3$). Зависимость магнитной восприимчивости в температурном интервале от 0 до 300 К показана на рисунке 4.13.

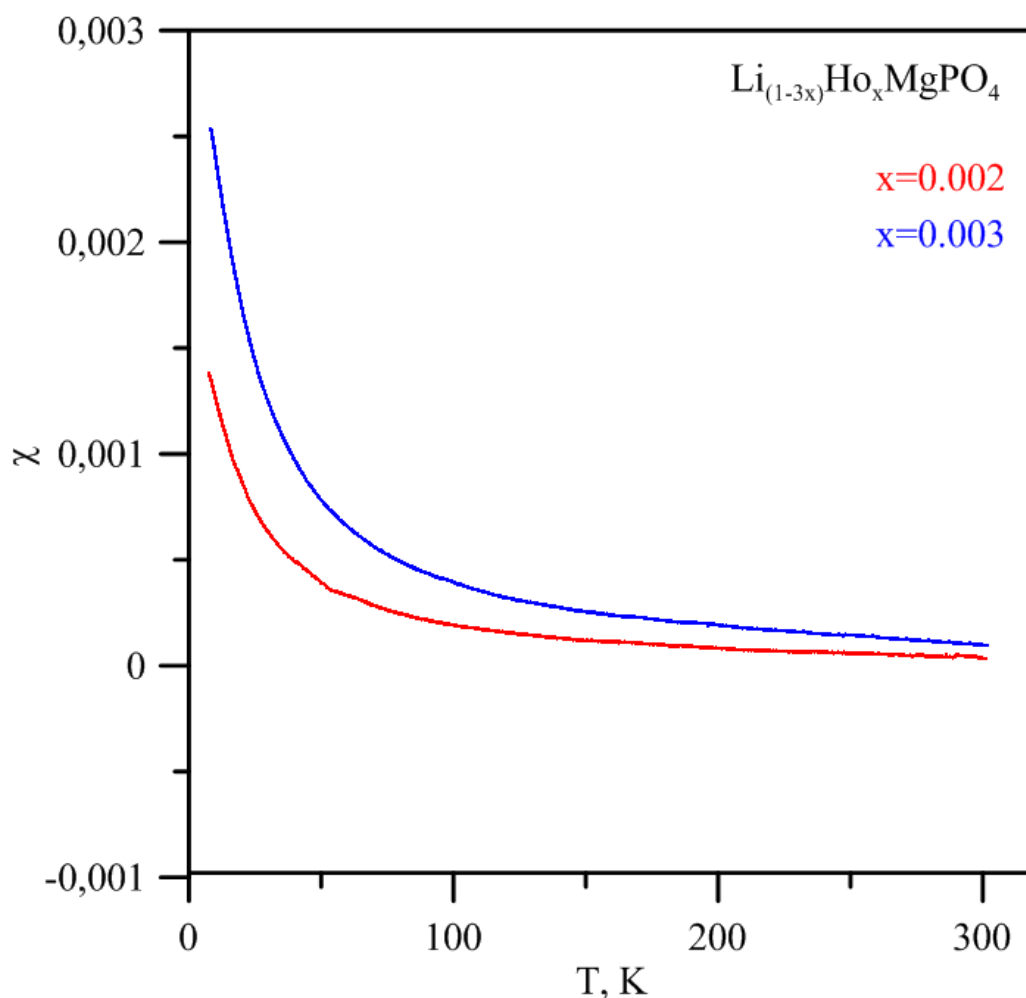


Рисунок 4.13 – Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для веществ состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$ ($x=0.2, 0.3$)

Магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса (4.1):

$$\chi = A + C/(T - \theta), \quad (4.1)$$

где χ – магнитная восприимчивость, $\text{см}^3/\text{моль}$;

A – температурно-независимый вклад;

C – константа Кюри, $\text{см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$;

T – температура, К ;

θ – константа Вейсса, К .

Для этих зависимостей были рассчитаны параметры Кюри-Вейсса, представленные в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Расчетные параметры

Теоретическое содержание No в образце (X_{No})	Масса образца, г	Параметры Кюри-Вейсса		
		A	C, $\text{см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$	θ , К
0.0020	2.0000	$-5.52 \cdot 10^{-5}$	0.0284	-11.6499
0.0030	2.0000	$-3.15 \cdot 10^{-5}$	0.0447	-5.0764

Для расчета практического содержания No в образцах было взято теоретическое значение магнитного момента для No^{3+} , равное 10.61 [33]. Расчет производился по формуле (4.2):

$$x_{\text{пр}} = 8C / \mu^2, \quad (4.2)$$

где C – константа Кюри, $\text{см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$;

$x_{\text{пр}}$ – практическое содержание No в образце;

μ – магнитный момент, $\mu_{\text{В}}$.

Результаты проведенных расчетов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Результаты расчета практического содержания No в образцах

Теоретическое содержание No в образцах	Практическое содержание No в образцах	Погрешность, %
0.0020	0.0020	0
0.0030	0.0032	6.67

Содержание No в образцах совпадает с теоретическим значением либо близко к нему, следовательно, измерения свойств данных образцов будут обладать высокой точностью.

ВЫВОДЫ

1. С помощью твердофазного метода получены твердые растворы состава $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Nd}$). Установлено, что все образцы являются однофазными. Определены объем и параметры элементарных ячеек.
2. Для составов $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$ и $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Gd}_x\text{MgPO}_4$ установлены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки. Уменьшение объема элементарной ячейки для $\text{Li}_{(1-3x)}\text{Ho}_x\text{MgPO}_4$ определяется преобладающим влиянием литиевых вакансий.
3. Получены спектры фотолюминесценции для соединений состава $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Nd}$). На основании полученных данных было установлено, что все РЗЭ проявляют активность при возбуждении УФ-излучением.
4. Для всех твердых растворов $\text{Li}_{(1-3x)}\text{RE}_x\text{MgPO}_4$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Nd}$) наблюдается термолюминесценция в температурном интервале от $50\text{ }^\circ\text{C}$ до $280\text{ }^\circ\text{C}$. Температурный максимум термолюминесценции зависит от сорта РЗЭ. Максимальная интенсивность ТЛ характерна для LiMgPO_4 , активированного Sm и Gd.
5. Получены спектры термо- и рентгенолюминесценции для образцов состава $\text{Li}_{0.9925}\text{RE}_{0.0025}\text{MgPO}_4$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Nd}$). В спектрах обнаружены переходы, связанные с Dy, Tm и Sm, а Ho, Gd и Nd усиливают свечение матрицы LiMgPO_4 .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Франк М., Штольц В. Твердотельная дозиметрия ионизирующего излучения. – М.: Атомиздат, 1973. – 248 с.
- 2 Лысенко Н. П., Пак В. В., Рогожина Л. В. и др. Радиобиология. – М.: Лань, 2019. – 572 с.
- 3 Tang H., Lin L., Zhang C. et al. High-sensitivity and wide-linear-range thermoluminescence dosimeter LiMgPO₄: Tm, Tb, B for detecting high-dose radiation // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58, № 15. – P. 9698–9705.
- 4 Gai M., Chen Z., Fan Y. et al. Synthesis of LiMgPO₄: Eu, Sm, B phosphors and investigation of their optically stimulated luminescence properties // *Radiat. Meas.* – 2015. – V. 78. – P. 48–52.
- 5 Guo J., Tang Q., Zhang C. et al. Optically stimulated luminescence (OSL) of LiMgPO₄: Tm, Tb phosphor // *J. Rare Earths.* – 2017. – V. 35, № 6. – P. 525–529.
- 6 Gai M., Chen Z., Fan Y et al. Synthesis and luminescence in LiMgPO₄: Tb, Sm, B phosphors with possible applications in real-time dosimetry // *J. Rare Earths.* – 2013. – V. 31, № 6. – P. 551–554.
- 7 Gieszczyk W., Marczevska B., Kłosowski M. et al. Thermoluminescence enhancement of LiMgPO₄ crystal host by Tb³⁺ and Tm³⁺ trivalent rare-earth ions co-doping // *Materials.* – 2019. – V. 12, № 18. – P. 2861.
- 8 Kalinkin M. O., Abashev R. M., Surdo A. I. et al. Influence of defects on thermoluminescence in pristine and doped LiMgPO₄ // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 2020. – V. 465. – P. 1–5.
- 9 Kalinkin M. O., Yanchenko M. Yu., Buldakova L. Yu. et al. Photocatalytic activity of LiMgPO₄ in the hydroquinone decomposition and related surface phenomena // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2020. – V. 129, № 2. – P. 1061–1076.
- 10 Kulig D., Gieszczyk W., Bilski P. et al. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence studies on LiMgPO₄ by micro pulling down technique // *Radiat. Meas.* – 2016. – V. 85. – P. 88–92.

-
- 11 Sas-Bieniarz A., Marczevska B., Kłosowski M. et al. TL, OSL and RL emission spectra of RE-doped LiMgPO₄ crystals // J. Lumin. – 2020. – V. 218. – A. 116839.
- 12 Marczevska B., Sas-Bieniarz A., Bilski P. et al. OSL and RL of LiMgPO₄ crystals doped with rare earth elements // Radiat. Meas. – 2019. – V. 129. – A. 106205.
- 13 Sądel M., Bilski P., Sankowska M. et al. Two-dimensional radiation dosimetry based on LiMgPO₄ powder embedded into silicone elastomer matrix // Radiat. Meas. – 2020. – V. 133. – A. 106255.
- 14 Kellerman D. G., Medvedeva N. I., Kalinkin M. O. Theoretical and experimental evidences of defects in LiMgPO₄ // J. Alloys Compd. – 2018. – V. 766. – P. 626–636.
- 15 Singh A. K., Menon S. N., Dhabekar B., Kadam S. TL–OSL correlation studies of LiMgPO₄:Tb, B dosimetric phosphor // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2012. – V. 274. – P. 177–181.
- 16 Bajaj N. S., Palan C. B., Koparkar K. A. et al. Preliminary results on effect of boron co-doping on CW–OSL and TL properties of LiMgPO₄: Tb, B // J. Lumin. – 2016. – V. 175. – P. 9–15.
- 17 Marczevska B., Bilski P., Wróbel D. et al. Investigations of OSL properties of LiMgPO₄: Tb, B based dosimeters // Radiat. Meas. – 2016. – V. 90. – P. 265–268.
- 18 Rawat N. S., Dhabekar B., Muthe K. P. et al. Detection of sub micro Gray dose levels using OSL phosphor LiMgPO₄: Tb, B // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2017. – V. 397. – P. 27–32.
- 19 Kulig D., Gieszczyk W., Marczevska B. et al. Comparative studies on OSL properties of LiMgPO₄: Tb, B powders and crystals // Radiat. Meas. – 2017. – V. 106. – P. 94–99.
- 20 Zhang S., Huang Y., Shi L. et al. The luminescence characterization and structure of Eu²⁺ doped LiMgPO₄ // J. Phys. Condens. Matter. – 2010. – V. 22, № 23. – A. 235402.

21 Baran A., Mahlik S., Grinberg M. et al. Luminescence properties of different Eu sites in $\text{LiMgPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Eu^{3+} // J. Phys. Condens. Matter. – 2014. – V. 26, № 38. – A. 385401.

22 Москатов Е. А. Электронная техника. Начало. – 3-е изд., перераб. и доп. – Таганрог, 2010. – 204 с. URL: http://moskatov.narod.ru/Books/Electronic_technics_3.pdf (Дата обращения: 16.06.2020).

23 Штанг Т. В. Моделирование процессов заряжения и люминесценции при облучении электронами наноструктурных оксидов кремния и алюминия : дис...канд. хим. наук / УрФУ. – Екатеринбург, 2014. – 140 с.

24 Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 272 с.

25 Пустоваров В. А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках: учеб. пособие. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – 112 с.

26 Аникина Л. И., Карякин А. В. Люминесценция редкоземельных элементов и ее применение в аналитической химии // Успехи химии. – 1964. – Т. 33, № 11. – С. 1337 – 1348.

27 Menon S. N., Singh A. K., Dhabekar B. et al. Effect of UV in LiMgPO_4 Tb, V phosphor // Int. J. Lumin. Applic. – 2014. – V. 4, № 2. – P. 92–94.

28 Keskin İ.Ç., Türemiş M., Katı M.İ. et al. Detailed luminescence (RL, PL, CL, TL) behaviors of Tb^{3+} and Dy^{3+} doped LiMgPO_4 synthesized by sol-gel method // J. Lumin. – 2020. – V. 225. – A. 117276.

29 Kortov V. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends // Radiat. Meas. – 2007. – V. 42, № 4–5. – P. 576–581.

30 Кортов В. С., Мильман И. И., Никифоров С. В. Твердотельная дозиметрия // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303. – С. 35–45.

31 Dhanesh T., Mailadil T. S. Effect of Zn^{2+} substitution on the microwave dielectric properties of LiMgPO_4 and the development of a new temperature stable glass free LTCC // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – V. 32. – P. 2359–2364.

32 Мони́на Л. Н. Рентгенография. Качественный рентгенофазовый анализ: учебное пособие. – Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2016. – 120 с.

33 Кудреватых Н. В., Волегов А. С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений : учебное пособие. – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – 198 с.