



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Zolotarjovs Aleksejs

OPTISKO ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI PĀRKLĀJUMIEM, KAS IZVEIDOTI AR PLAZMAS ELEKTROLITISKĀS OKSIDĒŠANAS METODI UZ ALUMĪNIJA SAKAUSĒJUMU VIRSMAS

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai Fizikas nozarē
Apakšnozare: Materiālu Fizika

Rīga, 2021

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā laika posmā no 2016.gada oktobra līdz 2021.gada janvārim.

Darba forma: disertācija materiālu fizikas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. Phys. Krišjānis Šmits*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts.

Recenzenti:

- 1) *Dr.phys. Raivo Jaaniso*, vadošais pētnieks, Sensoru tehnoloģiju laboratorijas vadītājs, Tartu Universitāte, Igaunija
- 2) *Dr. Phys. Anatolijs Šarakovskis*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts
- 3) *Dr. Phys. Juris Prikulis*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūts

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Fizikas, astronomijas un mehānikas zinātņu nozares promocijas padomes atklātajā sēdē 2021. gada 21. maijā pulksten 15:00, Ķengaraga ielā 8, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta konferenču zālē.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4 un Latvijas Universitātes Akadēmiskā bibliotēka (Rupniecības iela 10, Rīga, Latvia).

Latvijas Universitātes Fizikas un astronomijas zinātņu nozares, materiālu fizikas apakšnozares promocijas padomepriekšsēdētājs

Dr. habil. phys. Ruvins Ferbers

Promocijas padomes sekretāre

Annija Stūrmane

ISBN:

© Aleksejs Zolotarjovs, 2021
© University of Latvia, 2021

Anotācija

Plazmas elektrolītiskā oksidēšana (PEO) ir process biezu (daži desmiti mikronu), cietu un ķīmiski izturīgu oksīdu pārklājumu veidošanai uz metāla virsmām. Gadu desmitiem šo procesu pēta gan zinātnieki, gan industrijas speciālisti, jo pārklājumu iegūšana ir videi draudzīga, tehnoloģiski ir relatīvi vienkārša ar zemām ekspluatācijas izmaksām. Pārklājumu izgatavošanas tehnoloģiskajā procesā ir daudz maināmo parametru, tādēļ pēdējos pāris gados ātri attīstās jaunas PEO procesā iegūtu pārklājumu izmantošanas iespējas: intensīvi tiek pētīta pārklājumu bioloģiskā saderība, antibakteriālās, fotoelektriskās, fotokatalīzes un citas īpašības.

Šajā darbā pētīti **PEO pārklājumu dažādi luminiscences īpašību aspekti**. Pētītas gan pārklājumu iegūšanas procesa modificēšanas iespējas, gan iegūto pārklājumu praktiskie pielietojumi, īpašu uzmanību pievēršot korelācijai starp sintēzes parametriem un pārklājumu optiskajām īpašībām.

Šajā pētījumā apskatītas trīs galvenās tēmas:

- 1) PEO pārklājumu aktivēšana ar piejaukumiem to luminiscences īpašību pētīšanai;
- 2) pārklājumu izgatavošana ar dozimetra īpašībām un to pielietojamības novērtēšana;
- 3) aktivēta stroncija alumināta kompleksā oksīda sintēze PEO procesā fosforiscentu pārklājumu izveidei.

Apvienojumā ar agrāk plaši pētītajām PEO īpašībām (izcilu cietību, lielisku adhēziju, ķīmisko stabilitāti un ātru ražošanas procesu), pārklājumu luminiscentās īpašības var pavērt plašas šādā PEO procesā iegūtu pārklājumu pielietojuma iespējas dažādās zinātnes nozarēs un jaunajās tehnoloģijās.

Saturs

1. Ievads	5
1.1. Darba mērķis.....	5
1.2. Autora ieguldījums un zinātniskā novitāte.....	5
2. Literatūras apskats	7
2.1. Elektrolītiskās oksidācijas procesi	7
2.2. Luminiscence.....	8
3. Rezultāti un analīze	9
3.1. Metodika.....	9
3.1.1 Materiālu raksturošana.....	9
3.1.2 PEO iekārta	9
3.2. PEO pārklājumu aktivēšana.....	10
3.2.1 Alumīnija substrāta aktivēšana ar piejaukumiem.....	11
3.2.2 Poru aizpildīšanas metode.....	12
3.3. PEO pārklājumu dozimetrijas īpašības	15
3.3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ pārklājums.....	16
3.3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ pārklājums	19
3.4. Fosforiscējošie pārklājumi.....	23
4. Kopsavilkums un secinājumi	27
5. Tēzes	29
6. Konferenču un publikāciju saraksts	30
6.1. Ar tēzēm saistītās publikācijas.....	30
6.2. Pārējās autora publikācijas.....	30
6.3. Starptautiskās konferences.....	31
Atsauces	31

1. Ievads

No visām pārklājumu metodēm Plazmas Elektrolītiskā Oksidēšana (PEO) izceļas kā metode, kas nodrošina dažādu metālu pārklājumu izcilu adhēziju, cietību, ķīmisko stabilitāti un atkārtotamību. Pateicoties metodes salīdzinoši zemajām izmaksām, labajām īpašībām vairākos pielietojumos un ērtai ražošanai, process ir ieguvis lielu interesi gan zinātnes, gan rūpniecības aprindās. Turklāt liels pārklājuma izgatavošanas procesa parametru skaits dod iespēju pielāgot šo procesu konkrēto pielietojumu īpatnībām. Vēsturiski process galvenokārt tiek izmantots, lai uzlabotu Al, Ti, Mg, Zr metālu un to sakausējumu mehāniskās un ķīmiskās īpašības, izveidojot uz virsmas biezu (simtiem mikronu) oksīda pārklājumu. Tomēr spēja radīt kristāliskas struktūras un piesaistīt piejaukumu atomus oksīdu kristālrežģī padara PEO procesu piemērotu “funkcionālu” pārklājumu izveidei, kuriem piemīt izteiktās optiskās īpašības vai spēja viena veida enerģiju pārvērst citā (piemēram, rentgena starojumu redzamā apgaismojumā). Neskatoties uz to ka process labi der optisko materiālu izveidei, zinātniskajā literatūrā ir maz pētījumu par PEO procesā iegūtiem optiskiem vai luminiscentiem pārklājumiem, tāpēc šādas tehnoloģijas praktisku pielietojumu meklēšana ir inovatīva un ļoti aktuāla.

1.1. Darba mērķis

Šī darba mērķis ir izpētīt PEO tehnoloģijas izmantošanas iespējas luminiscento pārklājumu izveidei.

Tiek noteikti sekojoši uzdevumi:

- 1) PEO pārklājumu aktivēšana ar piejaukumiem to luminiscences īpašību pētīšanai;
- 2) pārklājumu izgatavošana ar dozimetra īpašībām un to pielietojamības novērtēšana;
- 3) aktivēta stroncija alumināta kompleksā oksīda sintēze PEO procesā fosforiscentu pārklājumu izveidei.

1.2. Autora ieguldījums un zinātniskā novitāte

Šī darba autors piedalījās PEO iekārtas izstrādē: programmatūras izstrādē PEO procesa automatizēšanai, kas ļauj dinamiski mainīt visus elektriskos parametrus pēc iepriekšdefinētas konfigurācijas un reģistrēt izmērīto spriegumu un strāvu. Programmatūra ir sīkāk aprakstīta 3.1.2. sadaļā. Turklāt, lai uzlabotu ierīces svarīgos parametrus (dzesēšana, ventilācija, paraugu turēšana), tika veiktas dažas PEO iekārtas fiziskās modifikācijas.

Autors izstrādāja programmatūru termostimulētas luminiscences (TSL) mērījumiem, kas tika izmantota, lai novērtētu pārklājumu dozimetriskās īpašības. Turklāt autors veica modifīcēja šo un citas luminiscences mērījumu iekārtās.

PEO paraugu sintēzi veica autors, ja vien attiecīgajās publikācijās nav norādīts citādi. Tas pats attiecas uz datu analīzi, luminiscences mērījumiem, elektronu mikroskopiju un struktūras mērījumiem. Citi pētnieki, kas veica datu analīzi un rezultātu publicēšanu recenzētos žurnālos, ir atspoguļoti attiecīgo publikāciju autoru sarakstā.

Šī darba autors ir trīs ar šī darba tēmu saistīto publikāciju galvenais autors, ir trīs ar PEO saistītu publikāciju līdzautors un 30 citu zinātnisko publikāciju līdzautors indeksējamās recenzējamās žurnālos. Pilns publikāciju saraksts atrodams 6.3. sadaļā.

Autors ir zinātniskais vadītājs vienam aizstāvētam bakalaura darbam, kas saistīts ar PEO luminiscējošo pārklājumu izstrādi, un vienam bakalaura darbam par alumīnija oksīda dozimetriju.

2. Literatūras apskats

2.1. Elektrolītiskās oksidācijas procesi

Līdz ar elektrisko slēgumu un komponentu attīstību, kā arī elektrolīzes atklāšanu, parādījās iespēja palielināt dabiski sastopamā oksīda slāņa biezumu uz dažādu metālu virsmām. Anodizācijas nozarē aplūko iespējas izmantot elektrisko potenciālu lai kontrolēti palielinātu oksīda slāni uz metāla virsmas. Jebkuram elektrolīzes procesam ir nepieciešama elektriskā ķēde - pārklājamā metāla detaļa parasti ir anods (tā ir radies termins "anodizācija") ar pretelektrodu (inertu metālu, piemēram, platīnu, tomēr ir arī citas iespējas) kā katodu. Tā kā process tiek plaši izmantots dažādās industrijās, procesa parametri ir skaidri definēti: anodēšanu parasti veic nedaudz skābos vai neitrālos elektrolītos (pH 5-7) (Diggle et al.) (Keller et al.), izmantojot līdzstrāvas spriegumu diapazonā no 10-100V.

PEO ir metode keramisko pārklājumu ražošanai uz dažādām metālu un sakausējumu virsmām, kurām piemīt izcila pretkorozijas, termiskās, elektriskās un mehāniskās īpašības. PEO dabiski attīstījās no parastās anodēšanas, lietojot ievērojami lielāku strāvu un spriegumu, tādējādi panākot elektriskās izlādes caur anodētā oksīda slāni. PEO raksturīgais faktors ir augstsprieguma barošanas avota izmantošana lai pieliktu līdzstrāvas, maiņstrāvas, bipolāru vai modulētu līdzstrāvas elektrisko strāvu uz elektriskā slēguma ķēdes. Rūpnieciskām vajadzībām šis process ir izdevīgs salīdzinoši īsā ražošanas laika dēļ, kā arī tas, ka var tikt pielietots plašam metālu klāstam: Zn (Grigorjeva et al.), Mg (White et al.), Ti (Aliofkhaezraei and Rouhaghdam; Martini et al.), Ta, Hf, Nb, Zr un citiem, tas nodrošina videi draudzīgu resursu izmantošanu un ir vienkārši mērogojams. Šo pārklājuma iegūšanas tehnoloģiju jau izmanto dažādās jomās - aviācijā, mašīnbūvē, medicīnā un bioloģijā, jūras transportā un citās. Vēsturiski PEO pārklājumus izmanto to izcilo mehānisko un ķīmisko īpašību dēļ - bieza oksīda slāņa priekšrocības uz metāla, kas ir pakļauts korozijai un skrāpējumiem, ir grūti iegūt ar citām pārklājuma metodēm (krāsas, anodēšana). PEO procesā ir relatīvi viegli veikt sastāva izmaiņas, iegūt kristāliskas struktūras, kā arī pārklājumu izgatavošanas process ir relatīvi vienkāršs, kas motivēja zinātniekus paplašināt iespējamo pielietojumu klāstu un izveidot funkcionālus, optiskus un citus pārklājumus ar netradicionālām izmantošanas iespējām.

PEO procesā iegūto pārklājumu īpašības ievērojami ietekmē plašais procesa parametru klāsts, tāpēc lai iegūtu atkārtojamus rezultātus ir nepieciešama precīza visu mainīgo parametru kontrole. Salīdzinot ar anodēšanu, kur rūpīgi jāpārdomā eletrodu, elektrolīta un sprieguma izvēle, plazmas procesā ir lielāks pārklājuma augšanā iesaistīto procesu skaits un pārklājuma augšanas posmi, kas, savukārt, iekļauj sevī vēl vairāk elektrisko parametru (it īpaši impulsa bipolārā līdzstrāvas režīmā). Lai gan mainīgo parametru daudzums ir milzīgs, tas piedāvā papildu iespējas kontrolēt pārklājuma struktūru un sastāvu un palielina iespēju iekļaut

svešus atomus oksīda kristāliskajā režģī, kas ir ļoti noderīga īpašība luminiscento pārklājumu izveidei.

2.2. Luminiscence

Luminiscence ir spontāna gaismas emisija, kura rodas iepriekš ierosinātam elektronam pārejot no augstāka enerģijas līmeņa uz zemāku (Fox). Pirms luminiscences, elektrons ir “jāierosina”, tāpēc plašs luminiscences jēdziens parasti tiek sadalīts apakšvirzienos, precizējot ierosmes procesu – piemēram, fotoluminiscence (PL), rentgenluminiscence (XRL), bioluminiscence un tā tālāk. Gaismu izstarojošie displeji, lielākā daļa mūsdienu apgaismojuma, tumsā spīdošās rotallietas un avārijas zīmes izmanto dažādu veidu luminiscenci, un vēl vairāki iespējamie pielietojuma veidi joprojām tiek meklēti medicīnas, mašīnbūves, zinātnes, kosmosa, militārajā un sporta nozarēs.

Šis pētījums galvenokārt koncentrēsies uz divām luminiscences pielietojuma jomām - **dozimetriju** (materiālu izmantošana jonizējošā starojuma enerģijas mērīšanai un aprēķināšanai, ko starojums nodod vielai, tādejādi nosakot jonizējošā starojuma devu - dozu) un **fosforiscenci - luminiscenci ar ilgu pēcspīdēšanu** (materiālu izmantošana ar mērķi uzglabāt daļu no ārējos avotos iegūtas enerģijas, lai pēc tam to pakāpeniski atbrīvotu gaismas formā).

Pirmie PEO pārklājumu pētījumi ar mērķi izpētīt to luminiscences īpašības tika bija izveidoti jau 2015. gadā (Smits et al.). Neskatoties uz to ka vēlāk tika veikti vairāki citi pētījumi ar mērķi izpētīt dažādu jonu luminiscenci PEO pārklājumos (piemēram, (S. Stojadinović et al.)), pētījumi, kas ir orientēti uz praktiskiem pielietojumiem ar reāliem risinājumiem (attīstības līmenis vismaz TRL4), parādījās tikai 2018. gadā, (Bite et al.). Tas norāda uz šādu PEO pārklājumu, kuriem paredzama strauja attīstība un pielāgošanās dažādās industrijās ar lielu komercializācijas potenciālu, luminiscences pētījumu novitāti.

3. Rezultāti un analīze

3.1. Metodika

3.1.1 *Materiālu raksturošana*

Kvalitatīvai materiālu izpētei izmantots plašs raksturošanas iekārtu klāsts, lai novērtētu kristālisko struktūru, analizētu pārklājuma sastāvu, kā arī novērtētu morfoloģiju un pārklājuma biezumu.

Rentgenstaru difrakcija (XRD) tika reģistrēta izmantojot divas iekārtas: Benchtop Rigaku MiniFlex 600 un PANalytical X'Pert Pro difraktometrus ar Cu K α starojumu (1,5418 Å).

SEM virsmas morfoloģijas un šķērsriezuma vizualizēšanai uzņemti attēli, izmantojot Phenom Pro SEM vai Tescan Lyra SEM, kas aprīkots ar enerģijas izkliedējošu rentgena spektrometru (EDS).

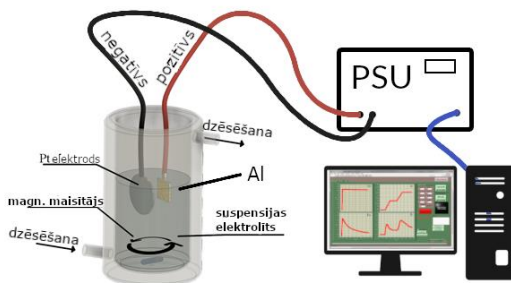
Transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) mērījumi Al₂O₃:C un stroncija alumīnāta pārklājumiem tika veikti uz FEI Tecnai G2 F20. Paraugi TEM pētījumiem tika nokasīti no pārklājuma, izmantojot dimanta pildspalvu-griezni, un novietoti uz paraugu pamatnes AGS166-4 (Agar Scientific).

Lai gan lielākajā daļā PEO pētījumu tiek izmantots plašs mehānisko un ķīmisko testēšanas iekārtu klāsts, šī darba pētījumos mehānisko īpašību mērījumi netika ņemti vērā, jo uzsvars tika likts uz luminiscences īpašību izpēti un uzlabošanu. Par pārklājumu labu mehānisko noturību liecina pārklājumu lielais biežums, noturība un alumīnija oksīda cietākās kristāliskās fāzes klātesamība pārklājuma struktūrā.

Luminiscences mērījumiem tika izmantotas divas eksperimentu iekārtas: fotoluminiscences spektru iegūšanai, TSL pētījumiem un XRL tika izmantots Andor Shamrock SR-303i spektrometrs kopā ar Andor iDus401 CCD. Turklāt, fotoluminiscences un luminiscences dzišanas kinētikai tika izmantots Horiba iHR320 reģistrēšanas spektrometrs kopā ar SampleMax paraugu kameru. Šajā spektrometru sistēmā ir pieejamas divas reģistrēšanas ierīces - fotoelektronu pavairotājs (PMT) un CCD kamera.

3.1.2 *PEO iekārta*

Lai veiksmīgi veiktu PEO pētījumu, nepieciešama trīskomponenšu PEO paraugu sintēzes sistēma: reaktors, barošanas avots un dators. Konfigurācija parādīta attēlā. 3.1.



3.1. Attēls. PEO iekārtas pārskats – reaktors ar diviem elektrodiem ir savienots ar barošanas bloku, kuru kontrolē, izmantojot datoru.

Iekārtā tiek izmantots stikla dubultsienu reaktors ar 1L tilpumu. Ūdens ieplūdi un izvadi izmanto, lai nodrošinātu pastāvīgu aukstā ūdens (krāna ūdens) plūsmu. Stikla iekšējās virsmas ir viegli tīrāmas un ķīmiski inertas pretstatā rūpniecībā izmantotajiem vara vai alumīnija siltuma kolektoriem. Izmantojot stikla reaktoru iespējams lietot magnētisko maisītāju – tas ir labāks risinājums elektrolīta konvekcijas uzlabošanai nekā plaši izmantotais burbuļmaisītājs.

Lai samazinātu procesā radītā ūdeņraža eksplozijas varbūtību virs elektrolīta, tiek nodrošināta liela gaisa plūsma, kura palīdz izvadīt ūdeņradi un novērst burbuļošanu. Šim nolūkam tika izstrādāts un izveidots reaktora vāks ar elektriskiem ventilatoriem, kas pūš gaisu uz elektrolīta virsmu un efektīvi izvada procesā radušos tvaikus.

Procesam pielāgotu barošanas bloku (PSU) izstrādāja Latvijas uzņēmumi “Applied Electronics Labs” un “Elgoo Tech”. PEO PSU kopējā izejas jauda ir 10kW - var sasniegt maksimālo strāvu 10A un spriegumu 1000V. Zinātniskiem mērķiem svarīga PSU īpašība ir spēja precīzi kontrolēt elektriskos parametrus dažādos režīmos (unipolāri, bipolāri, pulsējoši), uzstādot strāvas un sprieguma robežas. Precīzi modulējot lieljaudas kvadrātveida impulsus, impulsa ilgums var būt ar minimālo ilgumu 1μs. PSU ir pilnībā automatizēts, izmantojot MODBUS sakaru protokolu. Papildus tam, datora vadība sniedz iespēju lineāri mainīt parametrus visā procesā, ļaujot padziļināti izpētīt izlādes raksturlielumus. Ierīces vadībai tika izstrādāta datora programmatūras pakete.

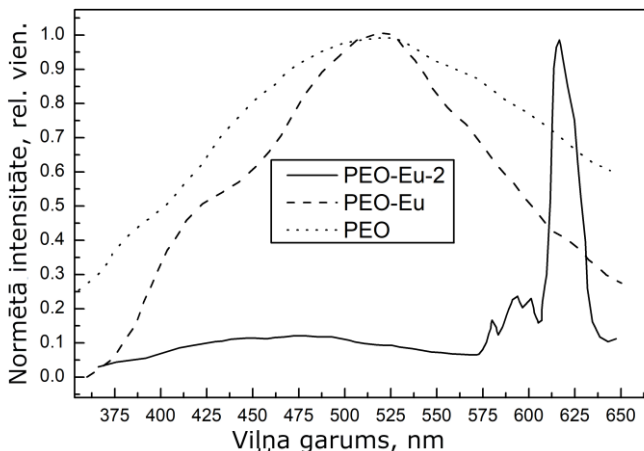
3.2. PEO pārklājumu aktivēšana

PEO pārklājumu modificēšana, mainot to ķīmisko sastāvu, ir interesanta dažādiem pielietojumiem, jo tieši ķīmiskais sastāvs var ietekmēt visas īpašības, kas parasti ir saistītas ar PEO - augsta pārklājuma cietība, kristāliskā struktūra, nodilumizturība, ķīmiskā stabilitāte un citas. Ar katru mainīgo procesa parametru ir iespējams modificēt pārklājumu un ietekmēt tā struktūru un/vai sastāvu. Turklāt, izpētītie PEO pārklājuma sintēzes mehānismi pieņem, ka pārklājumu

veidošanās notiek četru komponentu klātbūtnē - substrāta, elektrolīta, iepriekš izveidotā oksīda un plazmas. Pirmie divi no tiem ir acīmredzami kandidāti svešu atomu - aktivatoru - ieviešanai pārklājumā.

3.2.1 Alumīnija substrāta aktivēšana ar piejaukumiem

Intuitīvi saprotams, ka arī metāla sastāvā esošie piejaukuma joni piedalīsies pārklājuma veidošanā, veidojot metāla oksīdu, kurā būs daļa no metālā esošajiem piejaukuma joniem. Tāpēc pirmā realizētā pārklājuma aktivēšanas metode ir izmantojot legētu metālu, kura sastāvs piemeklēts ar mērķi uzlabot pārklājuma luminiscences īpašības. Šis arī bija pirmais šāda tipa pētījums, kurš atvēra jaunu pētījumu virzienu- PEO metode luminiscentu materiālu izveidē. Šis pētījums tika veikts koncepcijas pārbaudei bez īpaša uzsvāra uz konkrēto pielietojumu, līdz ar to par dopantu tika izvēlēts (Eu^{3+}) jons ar labi zināmu luminiscenci alumīnija oksīda matricā. Šis retzemju elements uzrāda ļoti īpatnēju luminiscenci sarkanā spektra apgalbā - asas līnijas, kas atbilst pārejām no ${}^5\text{D}_0$ uz ${}^7\text{F}_2$ līmeņiem ar intensīvāko joslu, kas novērojama pie 613 nm (pāreja ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Ir novērojamas izteiktas joslas, kurām redzamas izmaiņas, ja Eu jons iebūvējas dažādās kristāliskajās matricās. Turklāt ir zināms, ka Eu jons var iebūvēties alumīnija oksīda matricā arī Eu^{2+} stāvoklī ar platu luminiscences joslu zilajā spektra daļā, kuru iespējams atdalīt no alumīnija oksīda pašvielas luminiscences.



3.2. Attēls. PEO, PEO-Eu un PEO-Eu-2 paraugu normalizētie fotoluminiscences spektri.

Iegūtie fotoluminiscences spektri pie 266 nm lāzera apstarošanas ir parādīti attēlā 3.2. Pārklājums bez aktivatora (PEO) uzrāda tikai alumīnija oksīda pašvielas zaļo luminiscences joslu pie 500 nm. No otras puses, ar aktivētiem pārklājumiem (“PEO-Eu” un “PEO-Eu-2”) ar diviem dažādiem PEO procesa parametriem (9

reizes lielāks pozitīvo impulsu strāvas blīvums “PEO-Eu-2” gadījumā), abās ir būtiskas izmaiņas luminiscences spektrālajā sadalījumā un intensitātē - “PEO-Eu” paraugs izstaro paaugstinātu luminiscenci spektra zilajā apgabalā – kas, iespējams, ir saistīts ar Eu^{2+} jonu iebūvēšanos alumīnija oksīda matricā. Ir labi zināms, ka Eu tiek iekļauts divvērtīgā konfigurācijā dažādos alumīnijos (Ravichandran et al.) (Stevels) (Peng et al.). No otras puses, pārklājums, kas tika iegūts ar lielāku strāvas blīvumu (“PEO-Eu-2”) luminiscē spektra sarkanajā apgabalā - asas joslas norāda uz Eu^{3+} klātbūtni pārklājumā. Luminiscences atšķirība starp paraugiem “PEO-Eu” un “PEO-Eu-2” norāda uz Eu jona iespējamo pārlādēšanos pārklājumā, tāpēc detalizēti jāizpēta Eu^{2+} klātbūtne pārklājumā. Pirmais faktors, kas apstiprina Eu^{2+} klātbūtni “PEO-Eu” pārklājumā ir ievērojami palielināta fotoluminiscences intensitāte - maksimālā intensitāte ir apm. 50 reizes lielāka nekā “PEO” paraugam.

Šis pirmais šāda veida pētījums tika veikts kā koncepta pārbaude un pierādījums – patiesi, PEO pārklājumu luminiscences spektru var mainīt, izmantojot īpašu sakausējumu, lai pārklājuma struktūrā iebūvētu vajadzīgos atomus. Turklāt, pētījums parāda spēju mainīt pārklājuma luminiscenci, mainot PEO parametrus. Tomēr ir zināms, ka spriegums, strāva, impulsa platums un procesa laiks var stipri ietekmēt pārklājuma struktūru, tādējādi mainot luminiscences spektrālo sastāvu. Eiropija vai citu reto zemju jonu luminiscence var tikt izmantota, lai labāk izprastu pārklājuma veidošanās mehānismus un attiecīgi pielāgotu teorētiskās pieejas.

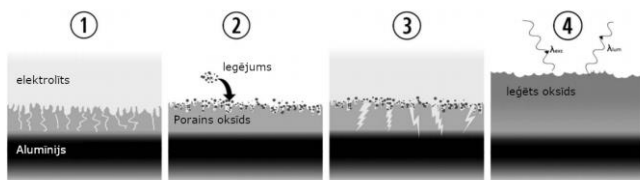
Jāatzīmē, ka Eu saturošā alumīnija sakausējumu izmantošana industrijā nebūs komerciāli izdevīga sakausējuma izgatavošanas augsto izmaksu dēļ. Turklāt, ja pārklājuma konkrētajam pielietojumam nepieciešami citi aktivatori vai to koncentrācijas, būs nepieciešama jauna sakausējuma izgatavošana, padarot pētniecību un ražošanu dārgu un darbietilpīgu.

Ir skaidrs, ka ir jāizpēta citas aktivēšanas iespējas, ja vien vajadzīgās luminiscences īpašības nav sasniedzamas ar atomiem, kas jau ir sastopami viegli pieejamos alumīnija sakausējumos (piemēram, Cr, Mg, Mn un citi, kas bieži sastopami rūpnieciskas kvalitātes alumīnija sakausējumos).

3.2.2 Poru aizpildīšanas metode

Liels pētījumu klāsts apskata “suspensijas elektrolītu” izmantošanas priekšrocības PEO procesā (Borisov et al.) – elektrolīti ar lielu nešķīstošu mikro- vai nanodaļiņu koncentrāciju. Daži pētījumi norāda uz palielinātu pārklājuma augšanas ātrumu ar nanodaļiņām, kas darbojas kā pārklājuma nostiprinājums, it īpaši, ja tiek izmantotas daļiņas ar lielu cietību. Dažas daļiņu īpašības tiek pārnestas uz pārklājumu (Malyshev and Zorin). Tas norāda uz cieto daļiņu iekļaušanu pārklājumā PEO procesā; līdz ar to, ir nepieciešams apskatīt, vai to pašu principu var izmantot, lai mainītu pārklājuma luminiscences īpašības.

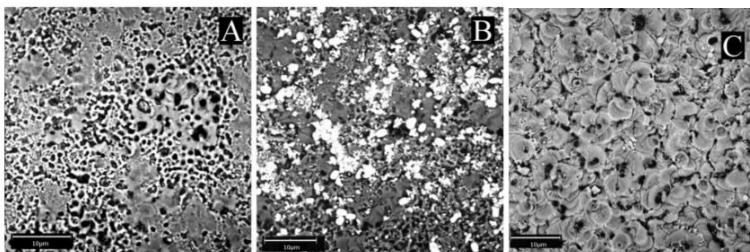
Šis pētījums ir balstīts uz diviem apgalvojumiem - pirmkārt, daļiņas, kas atrodas konkrētas plazmas izlādes tuvumā, piedalās pārklājuma veidošanā un atomi no daļiņām tiek iebūvēti pārklājuma struktūrā; otrkārt, PEO pārklājuma poras var aizpildīt ar iepriekš izvēlētu materiālu pulvera veidā. Tādēļ šī pētījuma mērķis ir izveidot pārklājumu uz alumīnija virsmas ar palielinātu porainību, piepildīt poras ar atbilstoša daļiņu izmēra reto zemju oksīda pulveri un veikt PEO uz porainā pildītā pārklājuma, “iekausējot” atomus oksīda struktūrā. Procesa shematiskais attēlojums parādīts 3.3. attēlā. Šī pieeja varētu samazināt procesam nepieciešamo pulvera daudzumu, tieši ievietojot to plazmas izlādes kanālos, nevis ļaujoties uz elektrolītu, lai pulveris nonāktu pārklājumā.



3.3. Attēls. Parauga sagatavošanas posmu shematiskais attēlojums: 1 - poraina pārklājuma izveidošana, 2 - poru aizpildīšana ar pulveri, 3 - PEO apstrāde, 4 - iegūtais aktivētā oksīda slānis ar luminiscenci.

Pirmais posms mērķa sasniegšanā ir atrast labākos parametrus, lai izveidotu viendabīgu porainu pārklājumu. Ir labi zināms, ka poras dabiski rodas PEO procesā izlādes kanālu veidošanās dēļ; tomēr pārklājuma porainības palielināšana vai izmēra kontrole joprojām nav triviāls uzdevums, ko var atrisināt, mainot barošanas avota parametrus un sākotnējo virsmas morfoloģiju. Otrais posms ir poru aizpildīšana ar $\text{Eu}(\text{OH})_3$ pulveri. Lai ievietotu $\text{Eu}(\text{OH})_3$ pulveri porās, to vispirms 10 minūtes smalcināja pietā, pievienojot etanolu, lai novērstu daļiņu aglomerāciju. Rezultātā ļoti koncentrēta daļiņu dispersija etanolā tika pilināta uz porainā alumīnija oksīda pārklājuma. SEM attēls (3.4. Att. B) sniedz pārskatu par $\text{Eu}(\text{OH})_3$ pulvera sadalījumu uz pārklājuma. Var redzēt, ka pulvera graudu izmērs ir robežās no 300 nm līdz 2 μm – galvenokārt, ievērojami mazāks, nekā PEO pārklājuma poras. Tas ļauj graudiem palikt porās arī pēc skalošanas ar ūdeni, iegremdējot elektrolītā trešajā apstrādes posmā un plazmas izlādes laikā oksidēšanās procesā.

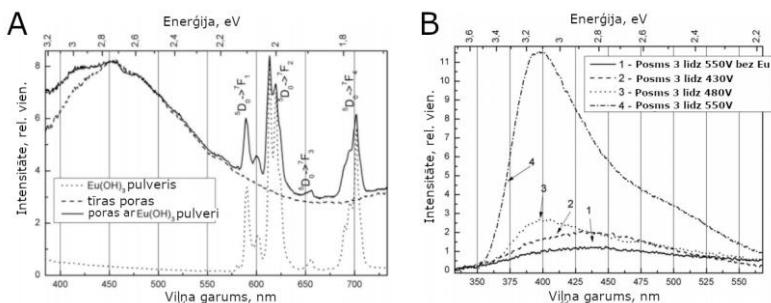
Trešais un pēdējais posms ir klasiskais PEO process - porains pārklājums, kas piepildīts ar pulveri, kurā ir vēlamie piejaukumi (šajā gadījumā Eu), tiek iegremdēts elektrolītā, kas sastāv no 1L dejonizēta ūdens ar 2gL^{-1} KOH. Paraugam tiek pielikts unipolārais līdzstrāvas 530V ierobežotā sprieguma režīms. Strāvas blīvums ir $0,15\text{ A/cm}^2$. Uz parauga virsmas tiek panāktas vienmērīgas plazmas izlādes, sakausējot oksīdu ar pulveri porās un tādējādi iebūvējot Eu atomus pārklājuma oksīda struktūrā.



3.4. Attēls. Katra procesa posma SEM attēli - A – pirmais posms - porains pārklājums, B - papildīts porains pārklājums pēc otrā posma, C - ar PEO apstrādāts pārklājums pēc trešā posma

Lai pārbaudītu un kontrolētu Eu jonu klātbūtni porās 2. posmā, papildus SEM tika izmantoti fotoluminiscences mērījumi. Spektru apkopojums ir parādīts 3.5. attēlā (A). $\text{Eu}(\text{OH})_3$ pulverim tika novērota izteikta Eu^{3+} luminiscence (sarkana). Kā sagaidāms, no alumīnija oksīda pārklājuma ar $\text{Eu}(\text{OH})_3$ pulveri porās var novērot plašu alumīnija oksīda pašvielas luminiscences joslu ar maksimumu pie 450 nm un Eu^{3+} joslu kombināciju.

Augstsprieguma (trešajā posmā) izmantošana noved pie plazmas elektriskās izlādes, kas gandrīz momentā nodzēš Eu^{3+} luminiscenci paraugos. Tomēr zilajā spektru reģionā parādās jauna plaša luminiscences josla. Tas pats novērojums tika veikts rakstā (Smits et al.), kur tika secināts, ka šo joslu var skaidrot ar Eu^{3+} pārlādēšanos uz Eu^{2+} Al_2O_3 matricā. Eu jona pārlādēšanos varētu saistīt ar skābekļa vakancēm: Eu iekļaujas divvērtīgā stāvoklī, lai kompensētu lādiņa starpību. Eu^{2+} luminiscence spektra zilajā apgabalā tika novērota arī citos alumīnija oksīda materiālos, piemēram, caurspīdīgā keramikā (Yang et al.) un sārmzemju aluminātos (Singh et al.) (Ueda et al.). 3.5. Attēlā (B) parādīts spektru kopsavilkums, kuri iegūti no paraugiem pēc trešā pārklājumu veidošanas posma.



3.5. Attēls – A - normēti $\text{Eu}(\text{OH})_3$ pulvera fotoluminiscences spektri, tīrs porains pārklājums (pirmais posms) un poru papildīšana ar $\text{Eu}(\text{OH})_3$

pulveri (otrais posms); B - pārklājumu luminiscence pēc trešā posma ar mainīgu maksimālo spriegumu trešajā posmā.

550V paraugam tika panākta desmitkārtīga fotoluminiscences intensitātes palielināšanās pie 400 nm, salīdzinot ar neapstrādātu alumīnija oksīdu (poras netika aizpildītas 2. posmā).

Tiek secināts, ka izstrādātā poru aizpildīšanas metode ir derīga pieeja PEO pārklājumu aktivēšanai. Rezultāti skaidri parāda veiksmīgu Eu jonu ieviešanu pārklājuma struktūrā. Tomēr joprojām pastāv vairāki tehnoloģijas trūkumi: liela atkarība no sākotnējās virsmas kvalitātes - lai iegūtu augstas kvalitātes poras, pirms PEO ir nepieciešama virsmas pulēšana. Papildus tam, lai izmērs sakristu ar poru lielumu, pulvera graudu lielums arī jākontrolē. Galvenais trūkums ir tas, ka process tiek veikts trīs atsevišķos posmos, kas ierobežo tehnoloģijas pielietojamību rūpnieciskajā vidē. Visus šos faktoros un komplikācijas tomēr atsver pieejas galvenā priekšrocība - minimāls nepieciešamā pulvera daudzums. Izmantojot poru iepildīšanas tehnoloģiju, tiek panākta efektīvāka dopantu saturoša pulvera izmantošana salīdzinājumā ar plaši lietojamiem suspensijas elektrolītiem, kur koncentrācija jāņem vērā attiecībā uz visu elektrolīta tilpumu. Rūpnieciskajos procesos bieži izmanto desmitiem litru elektrolīta viena veida pārklājumu veidošana ar biežu elektrolīta maiņu tā degradācijas dēļ, līdz ar to, piedāvātā pieeja varētu sniegt reālu veidu labākai resursu izmantošanai.

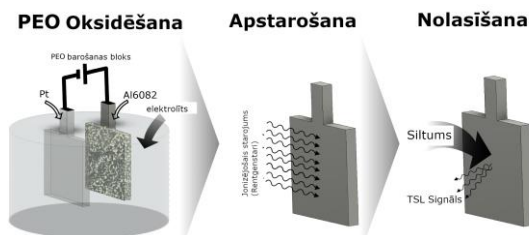
Šajā nodaļā tika parādīts eksperimentāls process PEO pārklājumu luminiscences īpašību ietekmei, izmantojot divas fundamentāli atšķirīgas metodes. Kopā ar iepriekš zināmiem literatūras datiem tiek izvirzīta sekojoša tēze:

Tēze 1: PEO procesā iegūtu alumīnija oksīda pārklājumu ar mērķi izmainīt to luminiscentās īpašības, iespējams aktivēt trīs veidos: leģējot metāla pamatni, izmantojot trīspakāpju poru aizpildīšanas procesu vai pievienojot elektrolītam nepieciešamās vielas.

3.3. PEO pārklājumu dozimetrijas īpašības

Radiācijas aizsardzība un reģistrēšana vienmēr būs svarīgs pētniecības virziens, īpaši ņemot vērā strauji augošo jonizējošo starojumu izmantošanu medicīnā, kodolenerģētikā un neskaitāmiem jonizējošā starojuma pielietojumiem rūpniecībā. Liela daļa no personīgās un rūpnieciskās radiācijas aizsardzības ir cietvielu dozimetru - ierīču iegūtās jonizējošā starojuma devas reģistrācijai un kvantitatīvai noteikšanai - izmantošana. Pēdējā laikā interese par divu dimensiju dozimetriem ir pieaugusi sakarā ar potenciālajiem lietojumiem medicīnā (De Deene)(Stathakis et al.)(Chung et al.)(Davis et al.)(Archer et al.), motivējot zinātnieku grupas turpināt pētīt iespējamās kandidātmateriālus. Turklāt jau

izstrādāto un plaši izmantoto keramisko vai kristālisko dozimetru mērogošana rada grūtības lielo ražošanas izmaksu un atkārtojamības trūkuma dēļ. Ņemot vērā papildu trūkumus, piemēram, zemu telpisko izšķirtspēju un nelielu noteikšanas laukumu (Chung et al.), rodas izteikta vajadzība pēc netradicionālām ražošanas metodēm. Tādēļ, ka daudzi jau izstrādātie dozimetri ir balstīti uz metālu oksīdiem, PEO ir daudzsoļa tehnoloģija, jo tā uz metāla virsmām rada biezu oksīda slāni, kas ir viegli pielāgojams un izgatavojams atbilstoši konkrētajam pielietojumam nepieciešamajām specifikācijām. Šajā nodaļā tiks pētīti divi dozimetru koncepti, kas balstās uz PEO alumīnija oksīda: Al_2O_3 ar oglekli un Al_2O_3 ar hromu. Abi dozimetri būs balstīti uz termostimulētās luminiscences principa. Piedāvātās tehnoloģijas shematiskais attēlojums parādīts attēlā 3.6.



3.6. Attēls. Shematiskais attēlojums uz termostimulētās luminiscences balstīta PEO dozimetra ražošanai un izmantošanai.

Īpaša uzmanība tika pievērsta vairākiem faktoriem: abi pētījumi ir veikti izmantojot viegli pieejamus alumīnija sakausējumus (Al6082 un Al1052) un tiks izmantots vienpakāpes process ar vienu nemainīgu elektrolīta sastāvu un minimālu pirmsapstrādi, lai tehnoloģija būtu piemērota rūpnieciskai videi, padarot izstrādāto procesu komerciāli dzīvotspējīgu.

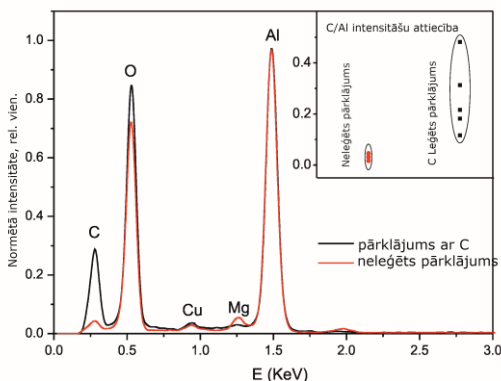
3.3.1 $Al_2O_3:C$ pārklājums

PEO pārklājuma dozimetra izstrādei uz alumīnija virsmas pamatā ir ideja imitēt jau komerciāli pielietotu dozimetru ar līdzīgu struktūru. Plaši lietots un viegli pieejams dozimetrs, kura pamatā ir Al_2O_3 , ir TLD-500 - ar oglekli aktivēts alumīnija oksīds. Tomēr, materiāla struktūras atkārtošana ar PEO tehnoloģiju ir virkne problēmu, no kurām galvenā ir oglekļa avots. Parasti PEO procesam tiek izmantots elektrolīts bez oglekli saturošām komponentēm, tāpēc oglekļa atomus ievieš no citiem avotiem. Nepieciešams efektīvs oglekļa atomu avots - ūdenī labi šķīstoša viela, piemēram, etanols; tomēr var izmantot citas oglekli saturošas ķīmiskas vielas. Lai pētījums būtu pēc iespējas tuvāks reālam pielietojumam, nepieciešama vienpakāpes sintēze ar nemainīgu elektrolītu.

Šajā pētījumā tiek izmantots alumīnija sakausējums Al6082. Tika izmantots vienkāršs, trīskomponentu elektrolīts - dejonizēts ūdens, 2 gL^{-1} KOH un 60 mL/L etanols. Tika izmantoti kvadrātveida asimetriski 5 ms impulsi ar $+700\text{ V}$ un -233

V spriegumiem. Starp impulsiem tika iestatītas 1 ms pauzes. Strāvas blīvums bija $0,6 \text{ kA m}^{-2}$ ar minimālu samazinājumu 15 minūšu apstrādes laikā. Porainības samazināšanai tika izvēlēts maiņstrāvas režīms ar pozitīvu un negatīvu impulsu attiecību 1/3 (Xin et al.).

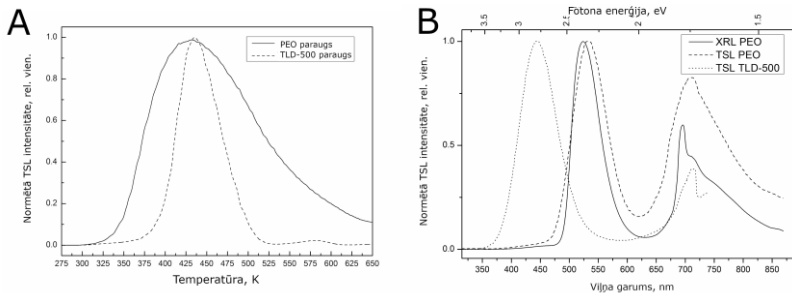
Lai pārbaudītu oglekļa daudzumu pārklājumā, tika veikts TEM EDX mērījums. 3.7. attēlā parādīta divu paraugu analīze - pārklājums ar oglekli (ar etanolu elektrolītā, kā aprakstīts iepriekš) un pārklājums bez oglekļa - tie paši parametri, izņemot to, ka elektrolītā nav pievienots etanols. Oglekļa K α līnija pie 0,277 KeV parāda, ka elektrolītā esošā etanola klātbūtnes rezultātā pārklājumā patiešām ir ievērojams daudzums oglekļa atomu, bet attēlā ievietotais grafiks parāda C/Al maksimumu intensitāšu attiecību atkārtoti veicot piecu paraugu mērījumus. C/Al līnijas intensitātes variācijas ir diezgan augstas - iespējams, kombinējot tādus faktorus kā oglekļa sadalījuma nevienmābīgums pārklājumā un paraugu sagatavošanas specifika TEM mērījumiem.



3.7. attēls. Divu pārklājumu TEM EDX mērījumi - ar un bez etanola elektrolītā. Ievietotais grafiks parāda atkārtotus mērījumus no pieciem paraugiem.

Tika veikti TSL mērījumi un dati tika salīdzināti ar signālu no komerciāli pieejamā TLD-500 parauga. Paraugus apstaroja ar rentgena lampu ar W anodu, kas darbojās pie 30kV un 10mA. Rezultāti parādīti attēlā. 3.8 (A) - PEO pārklājums ar oglekli demonstrē plašu TSL maksimumu no 300K līdz 630K, bet TLD-500 parauga maksimums aizņem daudz mazāku temperatūras diapazonu (maksimuma platumu ir ievērojami mazāks). Signāls no TLD-500 labi saskan ar citiem šī materiāla pētījumiem (Kalita and Chithambo, “Comprehensive Kinetic Analysis of Thermoluminescence Peaks of α -Al₂O₃:C,Mg”) (PALAN et al.) (A. Weinstein et al.). PEO pārklājuma plašais TSL maksimums norāda uz ķērājcentru aktivācijas enerģiju plašu sadalījumu - raksturīgu nesakārtotu kristālisko struktūru un lielu struktūras defektu daudzumu.

Lai gan PEO pārklājumam maksimuma platums ir daudz lielāks, maksimuma centrs ir tajā pašā temperatūrā - tas liek domāt, ka abos paraugos luminiscencē piedalās vieni un tie paši rekombinācijas centri. Lai to pārbaudītu, abiem paraugiem tika mērīts TSL spektrālais sadalījums, kā arī ar rentģenu ierosinātās luminiscences spektrālais sadalījums - rezultāti parādīti attēlā 3.8 (B).



3.8. Attēls. A - iegūtā oglekli saturošā pārklājuma un TLD-500 parauga TSL signāls; B - TSL un XRL signāla spektrālais sadalījums PEO pārklājumam ar oglekli un TLD-500.

Abu paraugu luminiscences spektrālā sadalījuma analīze parāda, ka TLD-500 parauga galvenā luminiscence atrodas 420 nm un ir saistīta ar F^+ centru, kuru lādiņu kompensē alumīnija oksīda trigonālajā kristāliskajā režģī α -fāzē ar C^{2+} joniem (Akselrod and Kortov). Papildus tam, kompleksā TLD-500 luminiscences josla sarkanajā spektra apgabalā, kas ir novērojama arī PEO pārklājumam, tiek aprakstīta kā dažādu metālu oksīdu luminiscence. Ir labi zināms, ka Mg (Kalita and Chithambo, “On the Sensitivity of Thermally and Optically Stimulated Luminescence of α -Al₂O₃:C and α -Al₂O₃:C,Mg”), Mn (Martínez-Martínez et al.) un Cr (Salek et al.) oksīdi izstaro luminiscenci spektra sarkanajā apgabalā; tomēr zemas metālu koncentrācijas dēļ izšķirt konkrētus oksīdus abos paraugos nav iespējams, (izņemot intensīvu Cr^{3+} R līnijas dubletu pie 693-694 nm). Tomēr galvenā josla TSL PEO paraugos atrodas pie 530 nm. Dažādu metāla oksīdu daudzumu, kuri tika iegūti no alumīnija sakausējuma dēļ, šīs līnijas identificēšana ir sarežģīta. Līdzīga luminiscences josla tika konstatēta alumīnija oksīdā, kas ir aktivēts ar Mg un C (M.G. Rodriguez et al.), kur F_2^{2+} (2Mg) centrs ir lādiņa kompensācijas rezultāts aizvietojošajam Mg^{2+} jonam Al^{3+} vietā.

Gan TSL signāls, gan luminiscences spektrālā sadalījuma pētījumi norāda uz alumīnija oksīda neregulāro struktūru - lai par to pārliecinātos, XRD spektri tika reģistrēti neapstrādātiem (bez etanola elektrolītā) un aktivētiem (ar etanolu elektrolītā) pārklājumiem. Eta- vai gamma- fāzes alumīnija oksīda maksimumi ir novērojami “neaktivētā” pārklājumā, bet šādas līnijas netika novērotas pārklājumā, kas sagatavots ar etanolu elektrolītā.

Noslēgumā, šis pētījums parāda procesu, ar kuru var izveidot PEO pārklājumu ar termostimulētās luminiscences jutību atkarībā no jonizējošā starojuma dozas. Iegūtajam pārklājumam ir virkne trūkumu, kas neļauj to izmantot kā dozimetru istabas temperatūrā – liels TSL pīķa platums ļauj ierosinātiem elektroniem rekombinēties istabas temperatūrā, tādējādi ātri zūdot uzkrātajai enerģijai. Citi trūkumi ietver nevienmērīgu TSL intensitātes sadalījumu uz pārklājuma virsmas, etanola iztvaikošanu no elektrolīta un nepieciešamību pēc īsiem PEO apstrādes laikiem, padarot cietāku alumīnija oksīda fāžu sintēzi neiespējamu. Dažus trūkumus var novērst, izmantojot citus oglekļa avotus PEO procesā - etanola aizstāšana varētu ne tikai pievienot kontrolējamāku oksīda aktivēšanas veidu, bet arī pagarināt PEO apstrādes laiku, lai vismaz iegūtu zemu temperatūru alumīnija oksīda kristālisku struktūru.

3.3.2 $Al_2O_3:Cr$ pārklājums

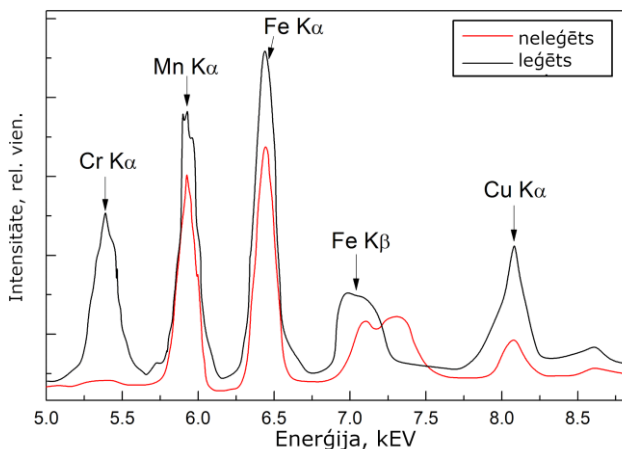
Kaut arī ar oglekli aktivēts alumīnija oksīds ir visplašāk pielietots, tas nav vienīgais uz alumīnija oksīda bāzēts materiāls, kam piemīt intensīvs un no dozas atkarīgs TSL signāls. Viens no šādiem materiāliem ir ar hromu aktivēts alumīnija oksīds. Kaut gan aktivēšana ar hromu palielina TSL intensitāti, to izmantošana noved pie TSL maksimuma novirzes uz “sarkano” spektra pusi uz 699nm un 580K un šīs ir uz detektēšanas spējas robežas reģistrēšanas iekārtām, kā to atzīmēja Akselrod et. al. izmantojot 1990. gadā pieejamās ierīces (M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky). Mūsdienās spektra sarkano apgabalu var viegli reģistrēt ar parastu, lētu un viegli pieejamu CCD matricu (Oxford Instruments Group), kas padara $Al_2O_3:Cr$ par reālu kandidātu dozimetrijai.

Mūsu iepriekšējo PEO dozimetrisko pētījumu laikā tika novērota oksīdu “sarkanās” luminiscences palielināšanās, palielinoties elektrolīta skābumam. Tas lika mums domāt, ka skābi elektrolīti var radīt pārklājumus ar paaugstinātu aktivatoru atomu koncentrāciju oksīda pārklājumā bez citiem piemaisījumiem pašā elektrolītā, vai neizmantojot poru aizpildīšanas metodi. Tas motivēja pielāgot elektrolītu, kas no alumīnija substrāta ienesīs leģējošus elementus pārklājumā (piemēram, Al_{1052} satur Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Ti, Zn un citu metālu leģējošiem elementiem ar koncentrāciju līdz 0,4%) pārklājumā, tādējādi mainot luminiscences īpašības. Tieši šis sakausējums arī tika izmantots pētījumā. Elektrolīts “aktivētām” paraugam sastāvēja no trim komponentēm: dejonizēta ūdens, 1 g L^{-1} KOH un 10 g L^{-1} citronskābes. Salīdzinājumam tika sagatavots otrs paraugs, elektrolītā nepievienojot citronskābi. Elektrolīta pH pirms PEO procesa bija attiecīgi 3,7 un 12,2 aktivētam un neaktivētam paraugam.

Tika izvēlēts līdzstrāvas pastāvīgā sprieguma režīms, parametri netika mainīti visa procesa laikā. Procesā kopējais laiks tika iestatīts uz 30min. Spriegums tika iestatīts uz 700 V, kamēr strāvas blīvums procesa pirmajā pusē lielākoties palika nemainīgs (178 mA cm^{-2}) un otrajā pusē samazinājās līdz 121 mA cm^{-2} . Strāvas blīvums paraugam bez citronskābes elektrolītā bija par apm. 25 mA cm^{-2} lielāks visā sintēzes laikā. Šo parametru izmantošana noved pie divu galveno kristālisko

fāžu veidošanās pārklājumā - α -Al₂O₃ romboedrālā un γ -Al₂O₃ kubiskā, ko noteica ar XRD.

Lai izpētītu citronskābes iekļaušanas elektrolītā ietekmi uz piemaisījumu metālu jonu koncentrāciju iegūtajā pārklājumā, tika veikti XRF mērījumi, kas parādīti attēlā 3.9. Var redzēt, ka, kaut arī pārklājumā ir Cr, Mn un Fe elementi dažādās koncentrācijas pat bez citronskābes lietošanas elektrolītā, tās pievienošana ievērojami palielināja Cr saturu.



3.9. Attēls. Aktivētu un neaktivētu PEO pārklājumu XRF mērījumu spektri.

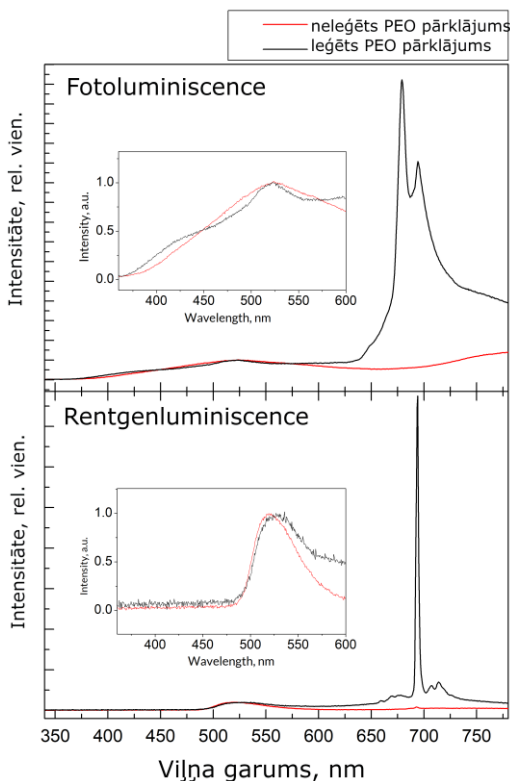
Parauga luminiscence sastāv no trim galvenajām daļām - zilās, zaļās un sarkanās, kas atbilst redzamās gaismas spektra daļām, kā redzams attēlā. 3.10.

Zilā luminiscence (maksimums pie 425–450 nm) abos paraugos parādās tikai UV starojuma ietekmē - tā tiek skaidrota ar alumīnija oksīda F un F⁺ (skābekļa vakances ar vienu vai diviem elektroniem) centriem un to bieži novēro anodizācijas procesā izveidotos alumīnija oksīda pārklājumos. Redzami gan F⁺, gan F centri, kuru maksimumi pārklājas, tādējādi radot plašu emisijas joslu (Kong).

Zaļā luminiscences josla ar maksimumu pie 525 nm tiek ierosināta gan ar UV, gan ar rentgena starojumu, un ir novērojama abos paraugos. Šī amorfā un kristāliskā alumīnija oksīdā plaši pazīstamā josla ir saistīta ar alumīnija oksīda matricas pašvielas defektiem, īpaši F₂ centru. Joslu novēro alumīnija oksīdā, kas sagatavots ar dažādām metodēm (de Azevedo et al.; Baronskiy et al.; Gorbunov et al.; M. G. Rodriguez et al.).

Sarkanā luminiscence ir kompleksa josla, kas sastāv no diviem asiem maksimumiem (679 nm un 693 nm) un platjoslas, kas aptver visu spektra sarkano daļu. Asā josla pie 679 nm tiek interpretēta kā ²E_g → ⁴A_{2g} pārejas rezultāts alfa-alumīnija oksīdā iekļautajos Mn⁴⁺ jonus (Berezovskaya; van Die et al.). Šī pīķa

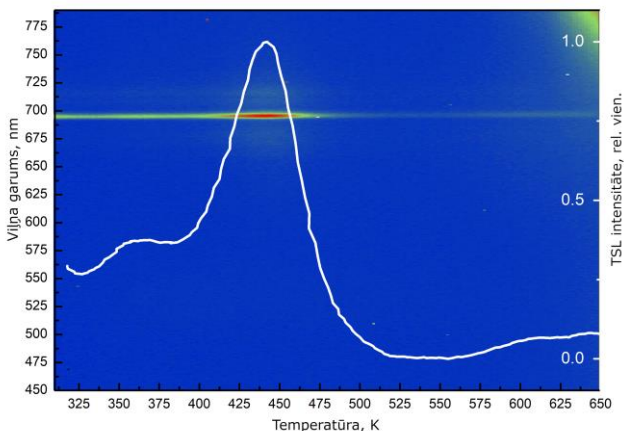
klātbūtne apstiprina Mn jonu iekļaušanu pārklājuma kristāliskajā režģī. 693 nm asā josla dominē XRL spektrā, kas pilnībā nodzēš Mn⁴⁺ luminiscenci un ir saistīta ar literatūrā plaši pētītu Cr³⁺ jona R1 un R2 joslām hromam iekļaujoties α-Al₂O₃ matricas Al vietās (3.10. Att. apakšējā puse).



3.10. Attēls. Augšējais - neaktivētu un aktivētu paraugu fotoluminiscences spektri, ieliktņis: pašvielas defektu diapazons 340-600 nm; apakšējais - neaktivētu un aktivētu paraugu XRL spektri, ieliktņis: pašvielas defektu joslas diapazons 340-600 nm.

TSL līkne un 3d matrica ir parādītas attēlā. 3.11. TSL spektrālajā sadalījumā tiek novērota tikai Cr³⁺ luminiscence, kas nozīmē, ka visi režģī esošie enerģijas ķērājcentri rekombinējas tikai uz Cr atomiem, kas labi korelē ar iepriekšējiem novērojumiem, pat citās matricās. Analizējot tikai 693 nm līniju, var novērot, ka ar Cr aktivētā parauga TSL signāls ir ar lielu intensitāti temperatūras diapazonā virs istabas temperatūras un sastāv no diviem vai vairākiem maksimumiem, kuri

pārklājas. Zemās temperatūras maksimums (centrēts pie aptuveni 375 K) rada pēcstarošanu istabas temperatūrā, un tā intensitāte ir saistīta ar aizturi starp “trīecienu” jonizējošā starojuma devu un pašu TSL mērījumu. Intensīvākais līknes maksimums (pie 442K ar FWHM 60K) attēlo ķērājcentru ar aptuveni 1eV lielu aktivācijas enerģiju (aprēķināts pēc Rendala-Vilkinsa vienādojuma (Randall and Wilkins)). Šī maksimuma intensitāte var korelēt ar iegūto radiācijas devu, ja vien centrs ir pietiekami stabils istabas temperatūrā. Turklāt arī augstākās temperatūrās tiek novērots kompleksais maksimums (no 575K un vairāk).



3.11. Attēls TSL līkne pie 693 nm (balta līnija, labā Y skala), kas pārklāta ar pilnu mērījumu matricu (kreisā Y skala viļņu garumiem). X-skala atbilst abām datu kopām. Krāsa atspoguļo 2d matricas attēlotās luminiscences intensitāti (temperatūra pret viļņa garumu).

Noslēgumā tiek secināts, ka iegūtajam materiālam piemīt izcila luminiscences īpašības, kuras ir daudzsoļas izmantošanai dozimetrijā - jonizējošā starojuma reģistrēšanai un kvantitatīvai noteikšanai. Spēcīga Cr^{3+} jona emisija tiek novērota PL, XRL un TSL, un var kalpot kā pamats vairākiem praktiskiem pielietojumiem.

Tā kā piedāvātā metode neprasa papildus elementu pievienošanu elektrolītam un izmanto atomus, kas jau ir lielākajā daļā alumīnija sakausējumu, šī metode ir viegli un lēti pielāgojama rūpnieciskai ražošanai un ir videi draudzīgāka nekā citi risinājumi, ar kuriem varētu iegūt līdzīgus rezultātus (piem. elektrolīti ar hromu saturošām vielām).

Pēdējās divās nodaļās aprakstītie pētījumi ir pamats 2. tēzei:

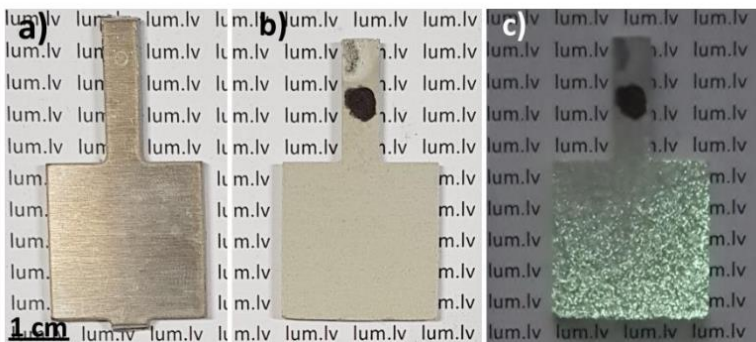
Tēze 2: PEO process ir piemērots ar oglekļa vai hroma atomiem aktivēta alumīnija oksīda pārklājuma izveidošanai, kuru var izmantot jonizējošā starojuma detektēšanai.

3.4. Fosforiscējošie pārklājumi

Viens no materiāliem, ko bieži izmanto “tumsā spīdošo” lietu izgatavošanā, ir ar retzemju joniem aktivēts stroncija alumināts (SrAl) - $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ matrica, kas, pareizi uzsintezējot, var ilgi izstarot (> 10 h (Clabau et al.; Chander et al.; Rocío Estefanía Rojas-Hernandez et al.; Pan et al.)) zaļo gaismu, un kurai piemīt augsta kvantu efektivitāte (Chen et al.; Liepina et al.; Xue et al.), laba termiskā un ķīmiskā stabilitāte (Choubey et al.; Bisen and Sharma), draudzīgums videi un toksicitātes pazīmju neesamība (Terraschke et al.; Wu et al.; Bisen and Sharma). Tomēr SrAl ražošana ir sarežģīta, un, ja materiāla paredzētais pielietojums mērķis ir radīt jebkāda veida spīdošas virsmas (Anesh et al.; Xue et al.) (R. E. Rojas-Hernandez et al.; Bisen and Sharma), tad materiāls jāgatavo pulvera veidā un jāsauc ar lakām vai krāsām. Šī darbība rada virkni sarežģījumu gan attiecībā uz materiāla veiktspēju (pulveris nedarbosies tik labi ja to ievieto lakās vai krāsās), gan ražošanā (nepieciešams papildu ražošanas posms). PEO var sniegt labāku risinājumu - to izmanto alumīnija oksīda pārklājumu ražošanai uz metālu virsmām, un oksīdu var aktivēt, izmantojot dažādas metodes. Tāpēc pamatideja ir izstrādāt procesu, lai izveidotu retzemju aktivētu SrAl, izmantojot vienpakāpes PEO procesu.

Tika izvēlēta aktivēšanas metode, izmantojot suspensijas elektrolītu. Līdz ar to ir jāgatavo atbilstošais elektrolīts, kas satur visas nepieciešamās vielas: stroncija karbonāts (SrCO_3 , 6 gL^{-1}), eiropija oksīds (Eu_2O_3 , $0,5 \text{ gL}^{-1}$), disprozija oksīds (Dy_2O_3 , 1 gL^{-1}) tika izmantoti kā izejmateriāli, visi iegūti no Alfa Aesar. Visām trim komponentēm ir maza šķīdība dejonizētajā ūdenī, tāpēc tika izmantots 1 gL^{-1} KOH, lai sasniegtu nepieciešamo elektrolīta vadītspēju. Kā substrāts tika izmantots Al6082.

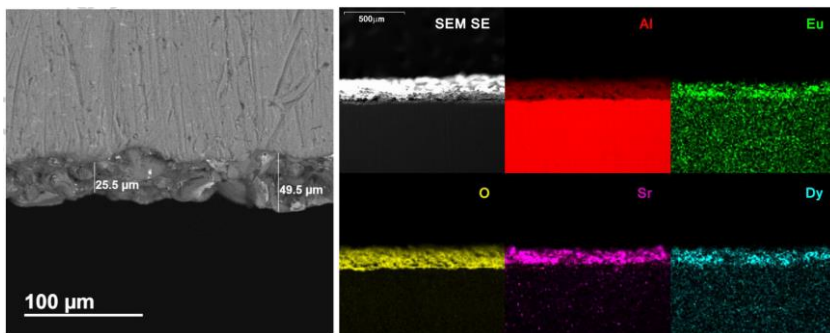
Tika piemērots sprieguma ierobežots unipolārs režīms ar 700V spriegumu un strāvas blīvumu aptuveni $0,18 \text{ A cm}^{-2}$. Substrāts (a) un pārklājums dienas gaismā (b) un pārklājums izstarošaans brīdī (c) ir parādīti attēlā. 3.12.



3.12. Attēls. Nepārklāta parauga (a), PEO apstrādātā parauga normālā apgaismojumā (b) un PEO apstrādātā parauga fotogrāfija pēc apstarošanas ar UV gaismu vāja apgaismojuma apstākļos (c).

Uzreiz var novērot, ka pēc 60 minūtēm ilga PEO apstrādes laika pārklājums vizuāli izskatās līdzīgs klasiskajiem PEO pārklājumiem. Pēc īsas apstarošanas ar 405 nm UV gaismu, pāris minūtes tiek novērota luminiscence no parauga tumšā vidē, norādot uz ilgstoša luminofora veidošanos.

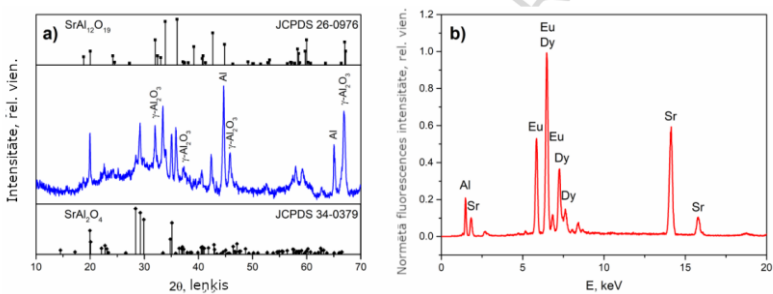
Pirmkārt, tika sagatavots parauga šķērss griezums, lai analizētu pārklājuma biezumu, kā arī veiktu EDX analīzi, lai pārbaudītu elementu sadalījumu (3.13. att.). Biezums ir aptuveni 40 μm – tipiskā vērtība elektrolīta un apstrādes laika apstākļos.



3.13. Attēls. Pa kreisi - šķērssgriezuma SEM attēls ar divām biezuma vērtībām; pa labi - pārklājumā esošo elementu EDX kartēšana.

Visbeidzot, tika izmērīts XRD spektrs, kā arī EDX kartēšana no pārklājuma augšdaļas - parādīts 3.14. attēlā. XRD spektrā ir novēroti vairāki maksimumi, kas atbilst γ -alumīnija oksīda kristāliskajai struktūrai, kā arī monoklīnajai SrAl_2O_4 fāzei. Tika konstatēta arī vēl viena stroncija alumināta fāze - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Retzemju ("piedevu") oksīdu kristāliskās fāzes netika detektētas, tāpēc var pieņemt, ka

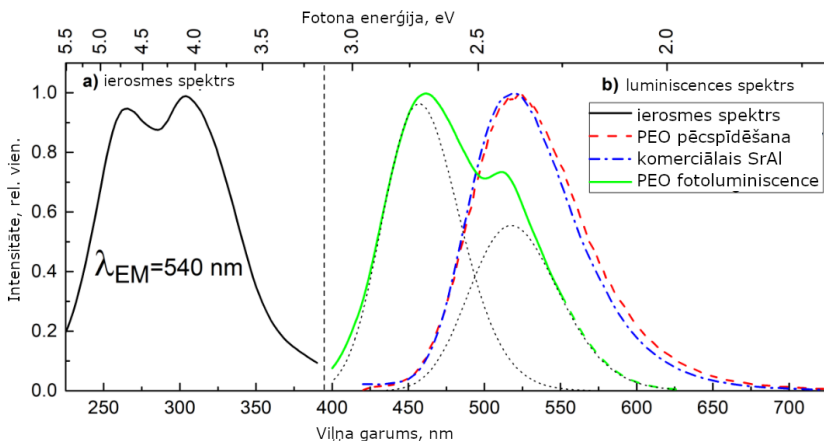
atomi ir iekļauti SrAl vai alumīnija oksīda matricā. EDX atklāja aptuveno elementu savstarpēju koncentrāciju attiecību kā 67% Al, 22% Sr, 4% Eu un 7% Dy at. % - kombinācija, kas atbilst optimālajam SrAl sastāvam $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{2+}$.



3.14. Attēls. A - iegūtā pārklājuma XRD spektrs un b - pārklājuma EDX spektrs.

Lai sīkāk analizētu pārklājuma luminiscences īpašības, ierosmes emisijas spektrs tika reģistrēts un ir parādīts attēlā 3.15. Salīdzinājumam tika izmantots komerciāli pieejams SrAl (iegūts no Sigma Aldrich). Pirmkārt, iegūtā pārklājuma un komerciālā SrAl pēcspīdēšanas spektrālais sadalījums sakrīt, norādot uz vienādiem rekombinācijas centriem abos paraugos. Šī luminiscence ir Eu^{2+} jona 5d-4f emisija (Katsumata et al.), tāpēc var secināt, ka notika Eu pareiza iekļaušanās PEO pārklājuma. Līdzīgs process notika PEO poru aizpildīšanas pētījumā, kas aprakstīts 3.1.2. sadaļā.

Otrais maksimums pārklājuma fotoluminiscences emisijas spektrā UV starojuma ietekmē pie 455 nm ir saistīts ar Eu^{2+} iekļaušanos citā Sr pozīcijā SrAl matricā (Nazarov et al.) ar amorfās alumīnija oksīda luminiscences ieguldījumu (Li and Huang; Li et al.). Lai gan daži pētījumi liecina, ka šis maksimums tiek dzēsts virs 150K (Aitasalo et al.; Liepina et al.), maksimumu var izskaidrot arī ar citām SrAl fāzēm, kas atrodas pārklājumā (Dutczak et al.) (kā novērots XRD spektros 3.14. attēlā). Citas alumināta matricas arī var uzrādīt Eu^{2+} luminiscenci zilā spektra apgabalā (piemēram, bārija-magnija alumināti BaMgAl vai bārija-eiropija alumināti BaEuAl) (Yen et al.; Van den Eeckhout et al.).



3.15. Attēls. Ieresmes un emisijas spektrs, kas iegūts no pārklājuma un references parauga. a - ieresmes spektrs, mērīts pie 540 nm emisijas, un b - PEO pārklājuma fotoluminiscences spektrs (zaļā līnija) un PEO pārklājuma un references SrAl pēcspīdēšanas spektri.

Šis pētījums piedāvā jaunu pieeju SrAl pārklājumu ražošanai. Lai gan ir jāizpēta daži optimizācijas ceļi, lai fosforescējošā pārklājuma veiktspēja būtu salīdzināma ar komerciāli pieejamiem pulvera paraugiem, pieejai ir virkne būtisku priekšrocību. Salīdzinot ar populārāko SrAl ražošanas metodi - cietvielu reakciju - PEO process piedāvā daudz mazāku apstrādes laiku, nav nepieciešama iepriekšēja apstrāde vai pēcstrāde materiāla iegūšanai pārklājuma formā, process ir ekoloģiski draudzīgs, tam ir zemākas enerģijas prasības un ir efektīva materiālu izmantošana. Šī pieeja ir arī viegli pielāgojama un pārnesama uz rūpniecisko vidi, lai ražotu virkni produktu, piemēram, transportlīdzekļa virsbūves paneļus, ceļa un avārijas zīmes un citus.

Pētījumi par stroncija alumīnija pārklājuma ražošanu vienpakāpes PEO procesā noved pie darba trešās tēzes:

Tēze 3: PEO procesu var izmantot kā alternatīvu cietvielu reakcijai kompleksu oksīdu fosforiscento pārklājumu ražošanā.

4. Kopsavilkums un secinājumi

PEO process ir ar lielu skaitu dažādu maināmu parametru, un tie visi iespaido pārklājuma īpašības, tāpēc tehnoloģiskā cikla izstrāde ir relatīvi sarežģīta, tajā īpaša uzmanība jāpievērš materiālu, elektrisko parametru un elektrolītu izvēlei. No otras puses, augstu mainīgo parametru skaitu, kuri iespaido pārklājuma īpašības, var izmantot arī kā priekšrocību - kontrolētai elementu pievienošanai nelielā koncentrācijā (aktivēšanai) oksīdu pārklājumu struktūrā. Piemaisījumu jonu loma luminiscences materiālos ir ļoti nozīmīga, un daudzi praktiski izmantojamie luminiscencetie materiāli ir dažāda veida metāla oksīdi; tāpēc PEO procesu var izmantot, lai izgatavotu pārklājumus ar noteiktām luminiscences īpašībām. Tāpēc šajā darbā veikts pētījumu kopums, kurā iegūti un pētīti pārklājumi luminiscences pielietojumiem.

Pirmajos pētījumos parādīta ar eiropiju aktivēta pārklājuma izveide PEO procesā, kurā pārklājumu aktivēšanai nepieciešamie atomi bija iekausēti metāla sakausējumā. Šajos pētījumos skatīta PEO parametru ietekme uz Eu jonu luminiscenci un iebūvēšanos Eu^{3+} un Eu^{2+} lādiņa stāvokļos. Šādu sakausējumu izveide bieži vien ir dārga un var negatīvi ietekmēt sakausējuma mehāniskās īpašības, tāpēc tika veikta citu pārklājumu aktivēšanas metožu izstrāde. Viena no šīm metodēm ir suspensijas elektrolīta izmantošana, iejaucot nešķīstošo pulveri PEO elektrolītā. Lai arī šī pieeja ir efektīva, tai ir viens izšķirošs trūkums, kas bieži izslēdz komerciālas izmantošanas iespējas - ir nepieciešams izmantot lielu pulvera daudzumu, un ar lielu elektrolīta daudzumu procesa izmaksas ļoti ātri pieaug, it īpaši tāpēc, ka luminiscences pārklājumu ražošanai tiek izmantoti reto zemju elementi, kas parasti ir dārgi. Cits šīs problēmas risinājums ir pārklājumā izveidotu poru aizpildīšana ar aktivējošo materiālu, kurai seko cietvielu sintēze PEO procesā - šis pētījums parādīja, ka, piepildot PEO pārklājuma poras ar Eu saturošu pulveri, var panākt tādu pašu efektu, kā lietojot suspensijas elektrolītus - pulvera daļiņas piedalīties pārklājuma veidošanā, un, pētījumā ar $\text{Eu}(\text{OH})_3$ pulveri, ar tādu pašu Eu lādiņa pārlādēšanās efektu, kāds novērots pētījumā ar Eu saturošu sakausējumu. Poru aizpildīšanas pieeja ievērojami samazina aktivatora izejvielas daudzumu, kas vajadzīgs, lai panāktu aktivētu PEO pārklājumu.

Tika pētītas iespējas ar PEO sintezēt pārklājumus ar luminiscences īpašībām praktiskiem pielietojumiem dozimetrijā. Pētījuma gaitā iegūti un uzlaboti divu veida pārklājumi - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ un $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$. Ar oglekli aktivētu pārklājumu ieguva pievienojot elektrolītam organisku šķīstošo vielu - etanolu, savukārt hroma avots pētījumam par $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ir komerciāli pieejamā Al sakausējuma sastāvdaļa. Abiem pārklājumiem novērojama intensīvāka termostimulētā luminiscence nekā neaktivētiem paraugiem. Dažādi aktivētie paraugi ir ar dažādu spektrālo un termisko sadalījumu. Abos pētījumos ir aprakstīta pieeja dozimetrisko pārklājumu iegūšanai. Šīs termostimulētās luminiscences īpašības un pielietojumi dozimetrijā, apvienojot ar citām PEO priekšrocībām

(zemas izmaksas, mērogojamība un energoefektivitāte), padara šos materiālus interesantus turpmākai pētījumu komercializācijai. Lai pilnībā izprastu tehnoloģijas mehānismus, trūkumus un pielietojamību, jāturpina termostimulētās luminiscences izpēte kopā ar OSL mērījumiem.

Savukārt trešajā darba sadaļā tika piemeklēts elektrisko parametru kopums un suspensijas elektrolīta sastāvs, ar kuru PEO procesā ir iespējams sintezēt pārklājumu ar stroncija alumināta struktūru. Pārklājumam piemīt ilgstoša luminiscences pēcspīdēšana (fosforiscence) pēc luminiscences ierosmes ar UV gaismu. Šāda kompleksā oksīda iegūšana PEO procesā ir unikāla, un pētījumu sarežģīt tas, ka rezultāta sasniegšanai ir nepieciešams ne tikai sintezēt kompleksu oksīdu ar pareizo kristālisko struktūru, bet arī aktivēt to ar eiropiju un disproziju pareizās koncentrācijās. Šādai fosforiscentu pārklājumu izgatavošanai PEO procesā ir ievērojamas priekšrocības, salīdzinot ar esošajām stroncija aluminātas sintēzes metodēm, jo fosforiscentais pārklājums ir iegūts vienā piegājienā, process ir energoefektīvāks, ar lielisku pārklājuma adhēziju. Taču, neskatoties uz veiksmīgajiem fosforiscento pārklājumu pētījumiem, pētījuma komercializācijai pārklājuma luminiscences intensitāte vēl ir jāoptimizē (fosforiscences intensitāte vairākas reizes atpaliek no līdzīgiem materiāliem, kas sintezēti ar citām sintēzes metodēm). Šis pētījums parādīja ka PEO procesā iespējams radīt ne tikai vienkāršus oksīda pārklājumus, bet arī realizēt kompleksu oksīdu sintēzi, tādējādi paverot iespējas PEO procesu izmantot citiem pielietojuma mērķiem.

5. Tēzes

Tēze 1: PEO procesā iegūtu alumīnija oksīda pārklājumu ar mērķi izmainīt to luminiscentās īpašības, iespējams aktivēt trīs veidos: aktivējot metāla pamatni, izmantojot trīspakāpju poru aizpildīšanas procesu vai pievienojot elektrolītam nepieciešamās vielas.

Tēze 2: PEO process ir piemērots ar oglekļa vai hroma atomiem aktivēta alumīnija oksīda pārklājuma izveidošanai, kuru var izmantot jonizējošā starojuma detektēšanai.

Tēze 3: PEO procesu var izmantot kā alternatīvu cietvielu reakcijai, fosforiscentu kompleksu oksīdu izgatavošanai.

6. Konferenču un publikāciju saraksts

6.1. Ar tēzēm saistītās publikācijas

Tēze 1:

- K. Smits, D. Millers, **A. Zolotarjovs**, R. Drunka, M. Vanks, Luminescence of Eu ion in alumina prepared by plasma electrolytic oxidation, Appl. Surf. Sci. 337 (2015) 166–171. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.085.
- **A. Zolotarjovs**, K. Smits, A. Krumina, D. Millers, L. Grigorjeva, Luminescent PEO Coatings on Aluminum, ECS J. Solid State Sci. Technol. 5 (2016) R150–R153. doi:10.1149/2.0401609jss.

Tēze 2 :

- **A. Zolotarjovs**, K. Smits, K. Laganovska, I. Bite, L. Grigorjeva, K. Auzins, D. Millers, L. Skuja, Thermostimulated luminescence of plasma electrolytic oxidation coatings on 6082 aluminium surface, Radiat. Meas. 124 (2019) 29–34. doi:10.1016/j.radmeas.2019.02.020.
- **A. Zolotarjovs**, K. Smits, I. Bite, K. Laganovska, K. Auzins, E. Einbergs, V. Vitola, D. Millers Chromium luminescence in plasma electrolytic oxidation coatings on aluminium surface. In publishing.

Tēze 3:

- I. Bite, G. Krieke, **A. Zolotarjovs**, K. Laganovska, V. Liepina, K. Smits, K. Auzins, L. Grigorjeva, D. Millers, L. Skuja, Novel method of phosphorescent strontium aluminate coating preparation on aluminum, Mater. Des. 160 (2018) 794–802. doi:10.1016/j.matdes.2018.10.021.
- K. Auzins, **A. Zolotarjovs**, I. Bite, K. Laganovska, V. Vitola, K. Smits, D. Millers, Production of Phosphorescent Coatings on 6082 Aluminum Using $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.03}\text{Al}_2\text{O}_4\text{-}\delta$ Powder and Plasma Electrolytic Oxidation, Coatings. 9 (2019) 865. doi:10.3390/coatings9120865.

6.2. Pārējās autora publikācijas

Uz darba iesniegšanas brīdi, darba autors ir galvenais vai līdzautors 36 publikācijām (h indekss: 9), kuru pilnais saraksts ir atrodams WoS/Scopus datubāzēs.

6.3. Starptautiskās konferences

Šī darba autors piedalījās vairāk nekā 10 starptautiskajās konferencēs vai vasaras skolās:

- «New materials for radiation detectors» skola-konference Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University (SPbPU) (29.06.2015 – 3.07.2015)
- COST akcijas apmācības kursi "Upconverting nanoparticles in bioaffinity assays - from bioconjugation to luminescence readout" Turku, Somija, 3. - 5. Aprīlī, 2017. gadā
- RACIRI Vasaras skola 2017 "Grand Challenges and Opportunities with the Best X-ray and Neutron Sources" Ronneby, Zviedrija. 19-26 augustā 2017. gadā
- Virkne ar konferencēm "Functional Materials and Nanotechnologies FMNT" 2013-2020. gados.
- „1st Conference and Spring School on Properties, Design and Applications of Upconverting Nanomaterials UPCON-2016”
- “Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LumDeTr” 9-14 September 2018, Prāga, Čehija
- Dažādas skolas un kursi COST CM1403 akcijas ietvaros
- Dažādas skolas un kursi COST CA16215 PortASAP akcijas ietvaros

Atsauces

- A. Weinstein, I., et al. "The Effect of Thermally Stimulated Photoconversion of Oxygen Centres on the Sensitivity of TLD-500 Dosimetric Crystals." *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 100, no. 1, July 2002, pp. 159–62, doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a005837.
- Aitasalo, Tuomas, et al. "Effect of Temperature on the Luminescence Processes of SrAl₂O₄:Eu²⁺." *Radiation Measurements*, vol. 38, no. 4–6, 2004, pp. 727–30, doi:10.1016/j.radmeas.2004.01.031.
- Akselrod, M. S., and V. S. Kortov. "Thermoluminescent and Exoemission Properties of New High-Sensitivity TLD a-Al₂O₃:C Crystals." *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 33, no. 1–4, Oct. 1990, pp. 123–26, doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a080772.
- Aliofkhażraei, M., and A. Sabour Rouhaghdam. "Wear and Coating Removal Mechanism of Alumina/Titania Nanocomposite Layer Fabricated by Plasma Electrolysis." *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. SUPPL. 2, Elsevier B.V., 2011, pp. S57–62, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.04.035.
- Anesh, M. P., et al. "Developments in Eu²⁺-Doped Strontium Aluminate and Polymer/Strontium Aluminate Composite." *Advances in Polymer Technology*, vol. 33, no. S1, 2014, pp. 8–11, doi:10.1002/adv.21436.
- Archer, James, et al. "2D Photon Dosimetry with a Scintillation Fibre Optic Dosimeter." *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 166, Jan. 2020, p. 108490, doi:10.1016/j.radphyschem.2019.108490.
- Baronskiy, Mark, et al. "Photoluminescence and Raman Spectroscopy Studies of Low-Temperature γ -Al₂O₃ Phases Synthesized from Different Precursors." *Optical Materials*, vol. 53, Elsevier B.V., 2016, pp. 87–93, doi:10.1016/j.optmat.2016.01.029.

- Berezovskaya, I. V. "Oxidation States and Microstructure of Manganese Impurity Centers in Nanosized Al_2O_3 Obtained by Combustion Method." *Functional Materials*, vol. 25, no. 3, Sept. 2018, pp. 490–95, doi:10.15407/fm25.03.490.
- Bisen, D. P., and R. Sharma. "Mechanoluminescence Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor by Combustion Synthesis." *Luminescence*, vol. 31, no. 2, 2016, pp. 394–400, doi:10.1002/bio.2972.
- Bite, Ivita, et al. "Novel Method of Phosphorescent Strontium Aluminate Coating Preparation on Aluminum." *Materials and Design*, vol. 160, Elsevier Ltd, 2018, pp. 794–802, doi:10.1016/j.matdes.2018.10.021.
- Borisov, A. M., et al. "Microarc Oxidation in Slurry Electrolytes: A Review." *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, vol. 52, no. 1, 2016, pp. 50–78, doi:10.3103/S106837551601004X.
- Chander, Harish, et al. "Synthesis of Nanocrystals of Long Persisting Phosphor by Modified Combustion Technique." *Journal of Crystal Growth*, vol. 271, no. 1–2, 2004, pp. 307–12, doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.07.026.
- Chen, Ren, et al. "Modification on Luminescent Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor by Yb^{3+} Ions Doping." *Journal of Luminescence*, vol. 128, no. 7, 2008, pp. 1180–84, doi:10.1016/j.jlumin.2007.11.094.
- Choubey, Anil Kumar, et al. "Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ Phosphor by Combustion Method and Its Possible Applications for Mechanoluminescence Dosimetry." *Indian J Pure & Appl Phys*, vol. 50, 2012, pp. 851–54, doi:10.1088/1742-6596/187/1/012017.
- Chung, Heetack, et al. "Feasibility of Using Two-Dimensional Array Dosimeter for in Vivo Dose Reconstruction via Transit Dosimetry." *Journal of Applied Clinical Physics*, vol. 12, no. 3, June 2011, pp. 90–111, doi:10.1120/jacmp.v12i3.3370.
- Clabau, F., et al. "Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} ." *Chemistry of Materials*, vol. 17, 2005, pp. 3904–12.
- Davis, Steven J., et al. "A 2D Imaging Dosimeter for Photodynamic Therapy." *Optical Methods for Tumor Treatment and Detection: Mechanisms and Techniques in Photodynamic Therapy XXVIII*, edited by David H. Kessel and Tayyaba Hasan, SPIE, 2019, p. 23, doi:10.1117/12.2508993.
- de Azevedo, W. M., et al. "Highly Sensitive Thermoluminescent Carbon Doped Nanoporous Aluminium Oxide Detectors." *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 119, no. 1–4, Sept. 2006, pp. 201–05, doi:10.1093/rpd/nci684.
- De Deene, Yves. "How Important Is the Dose Rate Sensitivity of 2D and 3D Radiation Dosimeters?" *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1305, Aug. 2019, p. 012059, doi:10.1088/1742-6596/1305/1/012059.
- Diggle, J. W., et al. "Anodic Oxide Films on Aluminum." *Chemical Reviews*, vol. 69, no. 3, June 1969, pp. 365–405, doi:10.1021/cr60259a005.
- Dutczak, D., et al. " Eu^{2+} Luminescence in Strontium Aluminates." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 23, 2015, pp. 15236–49, doi:10.1039/c5cp01095k.
- Fox, Mark. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- Gorbunov, S. V., et al. "Electronic Excitations and Intrinsic Defects in Nanostructural Al_2O_3 ." *Physica Status Solidi C: Conferences*, vol. 2, no. 1, 2005, pp. 351–54, doi:10.1002/pssc.200460182.
- Grigorjeva, L., et al. "Gas Sensitive Luminescence of ZnO Coatings Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation." *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 234, Elsevier B.V., 2015, pp. 290–93, doi:10.1016/j.sna.2015.09.018.
- Kalita, J. M., and M. L. Chithambo. "Comprehensive Kinetic Analysis of Thermoluminescence Peaks of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$." *Journal of Luminescence*, vol. 185, May 2017, pp. 72–82, doi:10.1016/j.jlumin.2017.01.003.
- . "On the Sensitivity of Thermally and Optically Stimulated Luminescence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$." *Radiation Measurements*, vol. 99, Apr. 2017, pp. 18–24, doi:10.1016/j.radmeas.2017.03.006.
- Katsumata, Tooru, et al. "Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration

- Phosphors." *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 2, Jan. 2005, pp. 413–16, doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02349.x.
- Keller, F., et al. "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 100, no. 9, 1953, p. 411, doi:10.1149/1.2781142.
- Kong, Hong. *Dependence of Blue-Emitting Property on Nanopore Geometrical Structure in Al-Based Porous Anodic Alumina Membranes*. Vol. 1349, 2005, pp. 1345–49, doi:10.1007/s00339-005-3321-2.
- Li, Y., et al. "Photoluminescence and Optical Absorption Caused by the F + Centres in Anodic Alumina Membranes." *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, no. 13, 2001, pp. 2691–99, doi:10.1088/0953-8984/13/11/323.
- Li, Zhaojian, and Kelong Huang. "Blue Luminescence in Porous Anodic Alumina Films." *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 21, 2007, p. 216203, doi:10.1088/0953-8984/19/21/216203.
- Liepina, Virginija, et al. "Tunneling Luminescence in Long Lasting Afterglow of SrAl₂O₄:Eu,Dy." *Journal of Luminescence*, vol. 185, no. 3, Elsevier, 2017, pp. 151–54, doi:10.1016/j.jlumin.2017.01.011.
- M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, V. I. Gotlib. "Highly Sensitive Thermoluminescent Anion-Defective Alpha-Al₂O₃:C Single Crystal Detectors." *Radiation Protection Dosimetry*, July 1990, doi:10.1093/oxfordjournals.rpd.a080715.
- Malyshev, V. N., and K. M. Zorin. "Features of Microarc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes." *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 5, Dec. 2007, pp. 1511–16, doi:10.1016/j.apsusc.2007.07.079.
- Martínez-Martínez, R., et al. "RBS Characterization of Al₂O₃ Films Doped with Ce and Mn." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 241, no. 1–4, Dec. 2005, pp. 450–53, doi:10.1016/j.nimb.2005.07.054.
- Martini, C., et al. "PEO Layers Obtained from Mixed Aluminate-Phosphate Baths on Ti-6Al-4V: Dry Sliding Behaviour and Influence of a PTFE Topcoat." *Wear*, vol. 269, no. 11–12, Elsevier B.V., 2010, pp. 747–56, doi:10.1016/j.wear.2010.07.011.
- Nazarov, M., et al. "Crystal Field Splitting of 5d States and Luminescence Mechanism in SrAl₂O₄:Eu²⁺ phosphor." *Journal of Luminescence*, vol. 182, Elsevier, 2017, pp. 79–86, doi:10.1016/j.jlumin.2016.10.015.
- Oxford Instruments Group. *How to Define the Quantum Efficiency of CCD Cameras*. [https://andor.oxinst.com/learning/view/article/ccd-spectral-response-\(qe\)](https://andor.oxinst.com/learning/view/article/ccd-spectral-response-(qe)). Accessed 19 May 2020.
- PALAN, C. B., et al. "Luminescence Properties of Terbium-Doped Li₃PO₄ Phosphor for Radiation Dosimetry." *Bulletin of Materials Science*, vol. 39, no. 7, Dec. 2016, pp. 1619–23, doi:10.1007/s12034-016-1309-5.
- Pan, Zhengwei, et al. "Sunlight-Activated Long-Persistent Luminescence in the near-Infrared from Cr³⁺-Doped Zinc Gallogermanates." *Nature Materials*, vol. 11, no. 1, Nature Publishing Group, 2011, pp. 58–63, doi:10.1038/nmat3173.
- Peng, Mingying, et al. "Observation of Eu³⁺→Eu²⁺ in Barium Hexa-Aluminates with B' or β-Alumina Structures Prepared in Air." *Optical Materials*, vol. 27, no. 3, Dec. 2004, pp. 591–95, doi:10.1016/j.optmat.2004.07.008.
- Randall, J.T., and M. H. .. Wilkins. "Phosphorescence and Electron Traps - I. The Study of Trap Distributions." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 184, no. 999, 1945, pp. 365–89, doi:10.1098/rspa.1945.0024.
- . "The Phosphorescence of Various Solids." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 184, no. 999, Nov. 1945, pp. 347–64, doi:10.1098/rspa.1945.0023.
- Randall, J. T., and M. H. F. Wilkins. "Phosphorescence and Electron Traps II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 184, no. 999, Nov. 1945, pp. 390–407, doi:10.1098/rspa.1945.0025.
- Ravichandran, D., et al. "Crystal Chemistry and Luminescence of the Eu²⁺ -Activated Alkaline Earth Aluminate Phosphors." *Displays*, vol. 19, no. 4, Feb. 1999, pp. 197–203,

doi:10.1016/S0141-9382(98)00050-X.

- Rodriguez, M.G., et al. "Thermoluminescence, Optically Stimulated Luminescence and Radioluminescence Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C,Mg}$." *Radiation Measurements*, vol. 46, no. 12, Dec. 2011, pp. 1469–73, doi:10.1016/j.radmeas.2011.04.026.
- Rojas-Hernandez, R. E., et al. "Role of the Oxidizing Agent to Complete the Synthesis of Strontium Aluminate Based Phosphors by the Combustion Method." *RSC Adv.*, vol. 5, no. 4, Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 3104–12, doi:10.1039/C4RA10460A.
- Rojas-Hernandez, Rocío Estefanía, et al. "Precise Tuning of the Nanostructured Surface Leading to the Luminescence Enhancement in SrAl_2O_4 Based Core/Shell Structure." *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017, p. 462, doi:10.1038/s41598-017-00541-w.
- Salek, G., et al. "Optical Properties versus Temperature of Cr-Doped γ - and α - Al_2O_3 : Irreversible Thermal Sensors Application." *Journal of Luminescence*, vol. 179, Nov. 2016, pp. 189–96, doi:10.1016/j.jlumin.2016.07.004.
- Singh, Vijay, et al. "Synthesis, Photoluminescence, Thermoluminescence and Electron Spin Resonance Investigations of $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ Phosphor." *Journal of Luminescence*, vol. 126, no. 1, Sept. 2007, pp. 1–6, doi:10.1016/j.jlumin.2006.04.003.
- Smits, Krisjanis, et al. "Luminescence of Eu Ion in Alumina Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation." *Applied Surface Science*, vol. 337, Elsevier B.V., 2015, pp. 166–71, doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.085.
- Stathakis, Sotirios, et al. "Characterization of a Novel 2D Array Dosimeter for Patient-Specific Quality Assurance with Volumetric Arc Therapy." *Medical Physics*, vol. 40, no. 7, July 2013, p. 071731, doi:10.1118/1.4812415.
- Stevens, A. L. N. "Effect of Non-Stoichiometry on the Luminescence of Eu^{2+} -Doped Aluminates with the β -Alumina-Type Crystal Structure." *Journal of Luminescence*, vol. 17, no. 1, June 1978, pp. 121–33, doi:10.1016/0022-2313(78)90032-7.
- Stojadinović, S., et al. "Synthesis and Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/ZnO}$ Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation." *Surface and Coatings Technology*, vol. 276, 2015, pp. 573–79, doi:10.1016/j.surfcoat.2015.06.013.
- Stojadinović, Stevan, et al. "The Formation of Tungsten Doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/ZnO}$ Coatings on Aluminum by Plasma Electrolytic Oxidation and Their Application in Photocatalysis." *Applied Surface Science*, vol. 377, 2016, pp. 37–43, doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.104.
- Terraschke, Huayna, et al. " $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}(\text{Dy}^{3+})$ Nanosized Particles: Synthesis and Interpretation of Temperature-Dependent Optical Properties Huayna." *Journal of Spectroscopy*, vol. 2015, no. Article ID 541958, 2015, p. 12 pages, doi:10.1016/j.jlumin.2007.11.015.
- Ueda, Jumpei, et al. "Evidence of Three Different Eu^{2+} Sites and Their Luminescence Quenching Processes in $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$." *Optical Materials*, vol. 41, Mar. 2015, pp. 84–89, doi:10.1016/j.optmat.2014.12.010.
- Van den Eeckhout, Koen, et al. "Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review." *Materials*, vol. 3, no. 4, 2010, pp. 2536–66, doi:10.3390/ma3042536.
- van Die, A., et al. "A Search for Luminescence of the Trivalent Manganese Ion in Solid Aluminates." *Materials Research Bulletin*, vol. 22, no. 6, June 1987, pp. 781–88, doi:10.1016/0025-5408(87)90032-8.
- White, Leon, et al. "Enhanced Mechanical Properties and Increased Corrosion Resistance of a Biodegradable Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)." *Materials Science and Engineering: B*, vol. 208, 2016, pp. 39–46, doi:10.1016/j.mseb.2016.02.005.
- Wu, Yiqiang, et al. "A Green Route to Prepare Fluorescent and Absorbent Nano-Hybrid Hydrogel for Water Detection." *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, Springer US, 2017, p. 4380, doi:10.1038/s41598-017-04542-7.
- Xin, Shigang, et al. "Influence of Cathodic Current on Composition, Structure and Properties of Al_2O_3 Coatings on Aluminum Alloy Prepared by Micro-Arc Oxidation Process." *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 1, Sept. 2006, pp. 326–32, doi:10.1016/j.tsf.2005.12.087.
- Xue, Zhiping, et al. "Synthesis and Luminescence Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Hollow Microspheres via a Solvothermal Co-Precipitation Method." *Journal of Rare Earths*, vol. 31, no. 3, The Chinese Society of Rare Earths, 2013, pp. 241–46, doi:10.1016/S1002-0721(12)60265-8.

- Yang, Yan, et al. "Blue Emission of Eu²⁺-Doped Translucent Alumina." *Journal of Luminescence*, vol. 168, Dec. 2015, pp. 297–303, doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.015.
- Yen, W. M., et al. "Phosphor Handbook." *CRC Press*, 2nd ed., CRC Press, 2006, doi:10.1109/MEL2004.1342445.