

На правах рукописи

Кравец Влад Андреевич

МОДИФИКАЦИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ
 Eu^{3+} , ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель: Дементьева Екатерина Владимировна
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Липовский Андрей Александрович
доктор физико-математических наук, профессор, старший научный сотрудник
Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук

Мальчукова Евгения Валерьевна
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится 22 декабря 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 34.01.01

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе и на сайте <http://www.ioffe.ru>.

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, ученому секретарю диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 34.01.01

PhD

Калашникова А.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Технология остекловывания высокорadioактивных отходов (ВАО), образующихся при переработке облученного ядерного топлива, используется на промышленном уровне в различных странах мира использующих ядерную энергию (Франции, России, Англии, Индии, Японии, Китае и др.). Перевод долгоживущих опасных радионуклидов в химически инертную нерастворимую в воде форму посредством их внедрения в матрицу стекла должен обеспечить последующую надежную и окончательную изоляцию отходов в геологической среде. Основной проблемой обоснования долговременной безопасности (в течение не менее 10 тысяч лет) захоронения остеклованных ВАО является не только подтверждение их химической устойчивости при контакте с водой, но и доказательство стабильности стекла в условиях мощного самооблучения, которое способно привести к различным негативным эффектам, включая трещинообразование и полное механическое разрушение изначально монолитного материала, раскристаллизацию матрицы с переходом части радионуклидов в химически нестойкие формы и/или изменение химического состава стекла в локальных участках с существенным понижением на макроуровне как его механической, так и химической устойчивости при контакте с водой. Разработка составов стекла с повышенной радиационной стойкостью исключительно востребована, т.к. обеспечит безопасную иммобилизацию самых опасных радиоактивных отходов и стабильное успешное развитие ядерной энергетики в целом.

Также важнейшей задачей является исследование радиационной стойкости стекол, в том числе при повышенной температуре. На сегодняшний день радиационная стойкость стекол оценивается по ряду изменений, наблюдающихся в материале под воздействием высокоэнергетического

облучения: появление центров окраски и изменение оптического пропускания, повышение выщелачивания, понижение плотности, увеличение поверхности стекла за счет трещинообразования при длительном хранении и в процессе выщелачивания, изменение электропроводности, теплопроводности и т.д. Однако данные исследования лишь опосредованно отражают радиационную устойчивость стекол. В тоже время данные исследования не берут в расчет то, что стекло с радиоактивными отходами сохраняет повышенную температуру в течение долгого времени за счет радиоактивного распада радионуклидов, например, Sr-90, Cs-137 и др. Было рассчитано, что каждая 150-литровая канистра с остеклованными отходами после переработки облученного ядерного топлива (с выгоранием 40 МВт/сут) через сто лет хранения будет оставаться источником тепла мощностью около 100 Вт [1]. Исходная температура в могильнике остеклованных отходов может превышать 250 °С [2,3], и она снизится до значений температуры геологической среды только через несколько сотен лет (или даже тысячи лет – по некоторым расчетам [3]).

Можно констатировать, что как самооблучение, так и собственный длительный нагрев стекла приводят сходным образом к его разрушению, в основном, за счет девитрификации, но механизм этих двух процессов принципиально различен. С другой стороны, остается невыясненным, может ли самонагрев стекла привести к отжигу радиационных дефектов, что очень типично для кристаллических материалов при небольшой дозе облучения [4]. В связи с этим исследование результатов воздействия радиационного излучения, а также исследование радиационной стойкости стекол в зависимости от их температуры во время облучения является важной задачей. Боросиликатные стекла марки R7/T7 (близкая к SON 68) исследуются в качестве перспективного материала для отверждения высокорadioактивных ядерных отходов уже несколько десятилетий [5, 6]. Стекла R7/T7 состава $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-NaO-CaO$ являются химически и термически стойкими и по

своим характеристикам считаются пригодным для иммобилизации ядерных отходов [4, 5], но существует ряд нерешенных вопросов. Например, при исследовании матриц, подходящих для иммобилизации ВАО, нельзя не учитывать явление сегрегации, приводящее к распределению ионов активаторов, отличному от статистического. Известно, что в стеклах R7/T7 возникает сегрегация активатора уже при концентрации активатора менее 1 мол.%. Одним из возможных решений проблемы является добавление в состав стекла тяжелых элементов. Можно ожидать, что в таких стеклах сегрегация активатора будет наблюдаться при большем содержании, чем в стеклах R7/T7, что делает их более перспективной матрицей для иммобилизации радиоактивных отходов [5].

Важной задачей для подбора стекол является определение содержания активатора, при котором не происходит сегрегации активатора. Согласно теории Сиборга [7], лантаноиды – прямые физико-химические имитаторы актиноидов, соответственно, европий может использоваться в качестве нерадиоактивного имитатора америция. Европий обладает интенсивной люминесценцией в красном оптическом диапазоне, что позволяет определять по временам затухания люминесценции, при каких концентрациях активатора возникает сегрегация. Также Eu^{3+} можно использовать в качестве люминесцентного зонда, спектр которого крайне чувствителен к структурным изменениям легированного материала [8].

Так как стекло с радиоактивными отходами хранится при температуре порядка 250 °С, то важным является исследование радиационной стойкости стекол при повышенной температуре. Одним из возможных подходов может быть исследование изменений, происходящих в стекле при облучении электронным пучком высокой удельной мощности [9], поскольку в данной случае происходит и нагрев, и радиационное воздействие на облучаемое стекло.

Целью диссертационной работы является разработка нового состава стекла с высоким содержанием висмута (тяжелого элемента), легированного ионами Eu^{3+} , и исследования результатов воздействия на стекла электронного пучка различной мощности.

Были поставлены следующие основные задачи:

1. Разработка состава стекол и отработка технологии синтеза. Синтез стекол R7/T7 и стекол с высоким содержанием висмута с различным содержанием европия.
2. Комплексное исследование синтезированных образцов стекол (структуры, состава и оптических свойств).
3. Определение наибольшей концентрации европия, при которой не происходит его сегрегации в обоих типах стекол.
4. Определение пороговых значений параметров электронного пучка, при которых происходят необратимые изменения в стеклах (плотность тока, энергия электронов).
5. Сравнение структуры, состава и оптических свойств стекол после облучения электронным пучком мощностью выше пороговых значений.
6. Оценка вклада нагрева стекол и радиационно-стимулированных процессов в декомпозицию стекол.

Научная новизна

1. Был предложен новый состав висмутового боросиликатного стекла с высокой радиационной стойкостью (получен патент на изобретение #2744539 от 11 марта 2021 г.)
2. Впервые были определены оптимальные температуры синтеза висмутовых боросиликатных стекол без выработки. Показано, что при

температурах ниже 1180 °С в висмутовой боросиликатной матрице формируются кристаллиты YVO_3 .

3. Впервые были определены диапазоны концентраций европия в двух боросиликатных системах: в висмутовом стекле – до 3 мол.% Eu_2O_3 , в боросиликатных стеклах типа R7/T7 – до 0,7 мол.% Eu_2O_3 , при которых не происходит его сегрегации.
4. Впервые была проведена оценка вклада нагрева и радиационно-стимулированных процессов в боросиликатных стеклах при облучении электронным пучком средних энергий. Висмутовые боросиликатные стекла показали большую радиационную стойкость по сравнению со стеклами R7/T7.

Научная и практическая значимость работы

Научная значимость работы состоит в детальном исследовании механизмов воздействия электронного пучка средней энергии на стекла. Продемонстрировано, что процесс декомпозиции стекла под воздействием электронного пучка имеет явную радиационную составляющую, и что радиационная стойкость зависит от температуры стекла.

Практическая значимость работы состоит в предложенном новом составе радиационностойкого стекла, а также в предложенной методике определения радиационной стойкости стекол. Успешное получение и исследование радиационной стойкости боросиликатных материалов открывает перспективы их широкого применения не только для иммобилизации тяжелой фракции радиоактивных отходов, но и для разработки защитных покрытий объектов, подвергающихся непрерывному радиационному воздействию.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью при повторно проводимых измерениях и внутренней

согласованностью результатов, полученных различными методами исследования.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При температуре синтеза 1180 °С формируются однородные рентгеноаморфные висмутовые боросиликатные стекла, при температуре 1030 °С в висмутовой боросиликатной матрице формируются микрокристаллиты YVO_3 .
2. В стеклах не происходит сегрегации европия при концентрации Eu_2O_3 в висмутовом стекле до 3 мол.%, а в боросиликатных стеклах R7/T7 до 0,7 мол.%.
3. Процесс модификации стекол имеет пороговый характер, то есть для выбранной энергии электронного пучка существует значение плотности тока, ниже которой модификации не происходит даже при длительном облучении. При плотности тока выше этого значения происходит существенное изменение состава и оптических свойств облученной области образца.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах Лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а также на международных школах, конференциях и симпозиумах, в том числе наиболее важных:

- 5th International Conference on RARE EARTH MATERIALS, Wroclaw, Poland, 2018 г.;
- XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, Ekaterinburg, Russia, 2018 г.;

- 8th International Symposium on Optical Materials, Wroclaw, Poland, 2019 г.;
- Международная зимняя школа по физике полупроводников, г. С.-Петербург – Зеленогорск, 2020 г.;
- Международная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика», г. Черноголовка, 2021 г..

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 работ в журналах, индексируемых в WoS и Scopus, список публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад

Личный вклад автора является определяющим: все результаты работы получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. В частности, автор разработал состав висмутовых боросиликатных стекол. Участвовал в синтезе стекол и проводил их пробоподготовку для дальнейших исследований. Автором лично проведены исследования методами катодolumинесценции, фотolumинесценции, определены пороговые значения плотности тока и энергии электронов, проведен расчет температуры и предложена методика определения радиационной стойкости стекол.

Получение изображений РЭМ проводились к.ф.-м.н. А.В. Нащекным, АСМ изображений – П.А. Дементьевым, исследования методом РФА – М.А. Яговкиной. Измерения температуропроводности и теплоемкости образцов проводились в лаборатории "Теплофизические измерения и приборы" Университета ИТМО В.А. Крыловым.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, благодарностей и списка литературы. Работа содержит 110 страниц машинописного текста, включая 45 рисунков, 9 таблиц и библиографию из 105 наименований.

Краткое содержание работы

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследований, изложена новизна и практическая ценность работы, сформулированы основные защищаемые положения.

В первой главе представлен обзор современных исследований стеклования высокорadioактивных отходов, рассмотрены силикатные и боросиликатные стекла, предлагающиеся как матрица для иммобилизации ВАО. Также в главе приведен обзор особенностей люминесценции европия и продемонстрировано, каким образом ближнее окружение влияет на спектр европия.

Во второй главе представлено обоснование выбора такого состава стекол, описание синтеза стекол и основных методов исследования. Для увеличения поглощения радиации стеклами рационально увеличить плотность стекол добавлением более тяжелых элементов. В связи с этим было предложено модифицировать состав стекла “R7/T7” таким образом, чтобы основой оставалась боросиликатная матрица, которая уже зарекомендовала себя как химически и термически стойкая. Было предложено добавить в матрицу стекла висмут, заменить Са на более тяжелые ионы Ва, Sr и Zn, а также убрать из стекла легкий щелочной компонент Na. Таким образом, получился следующий состав висмутового боросиликатного $V_2O_5-SiO_2-Al_2O_3-Vi_2O_3-MO$ (где M= Ва, Sr, Zn).

Первый синтез (образец Si-Bi-0.2) проводился при температуре 1030 °С, образец получился неоднородным, поэтому последующий синтез висмутовых стекол проводился при 1180 °С с выдержкой в течение 40 минут.

Полученные образцы исследовались комплексом методов. Однородность образцов и наличие включений исследовались в оптическом микроскопе. Для определения элементного состава образцов использовался метод

рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для контроля включений кристаллической фазы образцы были исследованы методом рентгенодифракционного фазового анализа (РДФА). Люминесцентные свойства исследовались методами локальной катодolumинесценции (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ). Для исследования оптических свойств были получены спектры поглощения. Изменения морфологии поверхности в процессе облучения электронным пучком высокой удельной мощности были исследованы методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для облучения стекол использовался электронный пучок, формируемый в электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ. Оборудование позволяло исследовать облучаемый объем методами КЛ и РСМА непосредственно в процессе модификации.

Для расчета температуры нагрева стекол под электронным пучком была измерена плотность образцов гравиметрическим методом, а также их температуропроводность. Метод расчета температуры подробно описан в Главе 5.

В главе приведено исследование влияния лигандов на спектр излучения Eu^{3+} в оксидных материалах, которое было использовано для диагностики структуры стекла и включений.

В третьей главе представлены экспериментальные исследования синтезированных стекол. Состав образцов был исследован методом РСМА. Состав полученных стекол значительно отличается от состава исходной шихты, это связано с различной скоростью улетучивания компонентов шихты, а также с диффузией оксида алюминия из тигля при синтезе стекол. Состав синтезированных образцов приведен в таблице 1 и таблице 2. Стекла, синтезированные на основе стекла R7/T7, обозначены Si-Al-x, где x –

молярная концентрация Eu_2O_3 . Стекла с высоким содержанием висмута обозначены Si-Bi-x, где x – также молярная концентрация Eu_2O_3 .

Таблица 1. Состав образцов Si-Al мол%

Образцы	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	Eu_2O_3
Si-Al-0.2	21.7	42.5	15.0	15.9	4.8	0.2
Si-Al-0.6	22.5	49.7	8.1	17.2	5.7	0.6
Si-Al-0.7	22.9	38.2	16.1	16.8	5.4	0.7
Si-Al-1	22.6	39.9	15.6	15.7	5.1	1.0
Si-Al-1.4	23.4	38.5	15.3	16.2	5.2	1.4

Таблица 2. Состав образцов Si-Bi мол%

Образцы	B_2O_3	SiO_2	Bi_2O_3	Al_2O_3	BaO	SrO	ZnO	Y_2O_3	Eu_2O_3
Si-Bi-0.4	31.1	35.5	7.5	7.2	4.2	4.7	8.0	1.4	0.4
Si-Bi-1.1	32.9	27.0	9.6	11.2	4.1	5.3	8.1	0.8	1.1
Si-Bi-2.7	30.7	28.3	8.5	11.1	4.4	6.5	8.1	0	2.7
Si-Bi-5.1	30.2	21.1	10.7	11.0	4.6	7.9	9.3	0.0	5.1
Si-Bi-6.4	28.8	21.3	11.2	10.8	4.1	7.7	9.7	0.0	6.4
Si-Bi-7.1	29.0	19.2	14.7	11.4	3.3	7.0	8.2	0.0	7.1
Si-Bi-0.2g	32.4	32.6	8.3	4.8	5.7	7.1	7.7	1.1	0.2
Si-Bi-0.2k	41.8	18.2	5.1	2.3	3.1	4.0	4.4	19.8	1.3

Было определено, что в результате синтеза получены стекла с разной концентрацией Eu_2O_3 : стекла R7/T7 с концентрацией от 0,2 до 1,4 мол.%, висмутовые боросиликатные стекла с концентрацией от 0,4 до 7,1 мол.%.

Была исследована латеральная однородность образцов в оптическом микроскопе, а также методами РСМА, КЛ и РДФА. Показано, что образец, синтезированный при температуре 1030 °С, содержит включения YVO_3 : Eu^{3+} . Данный факт был подтвержден методами РСМА, КЛ (Рис. 1) и РДФА.

Образцы, синтезированные при температуре 1180 °С, однородны и не имеют кристаллических включений.

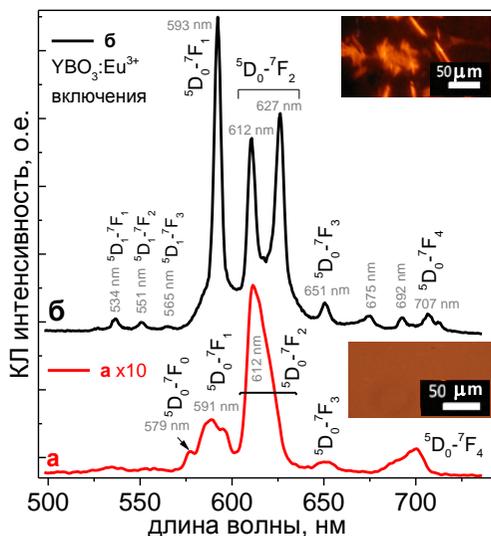


Рис. 1. КЛ спектры: а) матрицы Si-Bi-0.2g б) включений Si-Bi-0.2k

Были получены спектры фотолуминесценции и КЛ. В спектрах ФЛ и КЛ аморфных образцов Si-Bi-x наблюдаются оптические переходы Eu^{3+} только с терма $^5\text{D}_0$, наиболее интенсивным в спектрах является электродипольный переход $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ (с максимумом 612 нм). Это свидетельствует о низкосимметричной локальной позиции Eu^{3+} в данном материале. Также были измерены времена затухания перехода $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$. Зависимости интенсивности и времени затухания перехода $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ от концентрации европия представлены на Рис. 2. На представленных зависимостях наблюдается спад интенсивности и времени затухания при концентрации Eu_2O_3 более 0,7 мол% для стекол R7/T7, который скорее всего связан с сегрегацией европия.

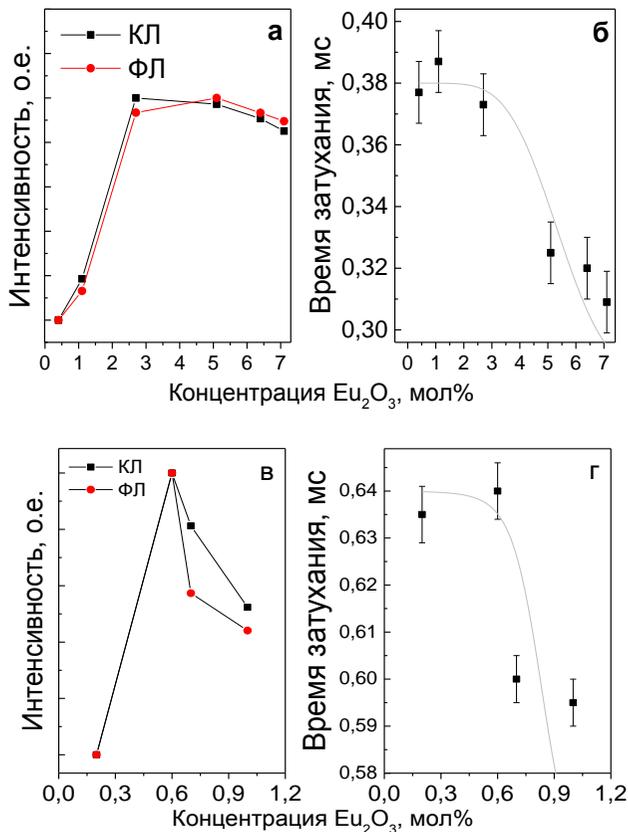


Рис 2. Зависимость от содержания Eu_2O_3 в мольных процентах:

- (а) интенсивности люминесценции перехода ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2 \text{Eu}^{3+}$ в стекле Si-Bi,
- (б) времени затухания люминесценции перехода ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2 \text{Eu}^{3+}$ в стекле Si-Bi,
- (в) интенсивности люминесценции перехода ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2 \text{Eu}^{3+}$ в стекле R7/T7,
- (г) времени затухания люминесценции перехода ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2 \text{Eu}^{3+}$ в стекле R7/T7.

Также в стеклах Si-Bi тушение интенсивности люминесценции наблюдается при концентрации Eu_2O_3 более 3 мол%. Это говорит о том, что до 3 мол% не наблюдается сегрегации европия. Так как европий является

имитатором америция, то это означает, что в данную матрицу можно ввести существенно большее содержание активатора до начала сегрегации ионов.

В четвертой главе описано исследование процессов, происходящих в стекле при облучении электронным пучком с высокой плотностью мощности. В ходе исследований было обнаружено, что при облучении образца электронным пучком при достижении определенной плотности мощности облучения образец начинает модифицироваться. Это явление можно зафиксировать с помощью оптической системы рентгеновского микроанализатора и фотокамеры. На Рис. 3 представлены фотографии поверхности образца боросиликатного стекла. По поверхности образца были прочерчены полосы электронным пучком. Диаметр пучка был постоянным и составлял 5 мкм. Оптические изображения были получены непосредственно в процессе облучения. На Рис. 3 наблюдается оранжевая люминесценция в области, которая облучалась электронным пучком непосредственно в момент получения изображения.

Видно, что при увеличении тока (диаметр пучка и энергия электронов остаются постоянными) возникает изменение рельефа поверхности в центре электронного пучка, причем ширина области, в которой возникает изменение, увеличивается при увеличении тока электронного пучка. Такие изменения наблюдались на всех синтезированных стеклах.

Образцы были исследованы методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, измерены изменения состава и люминесцентных свойств в облученных областях стекол. Показано, что модифицированные области декорированы вздутием углеродной пленки, пустотами (пузырями) в материале и области (линии) модификации представляют собой бороздки с высокими краями.

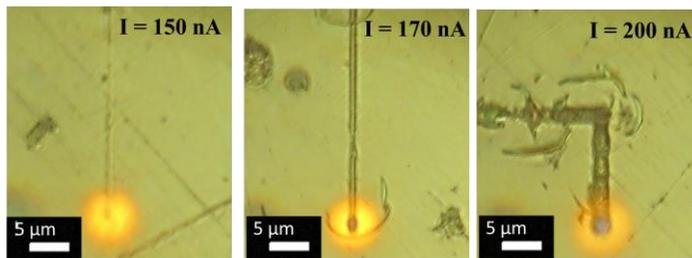


Рис. 3. Оптическая микроскопия образца боросиликатного стекла во время облучения электронным пучком с разной плотностью тока. Ток электронного пучка указан на рисунках.

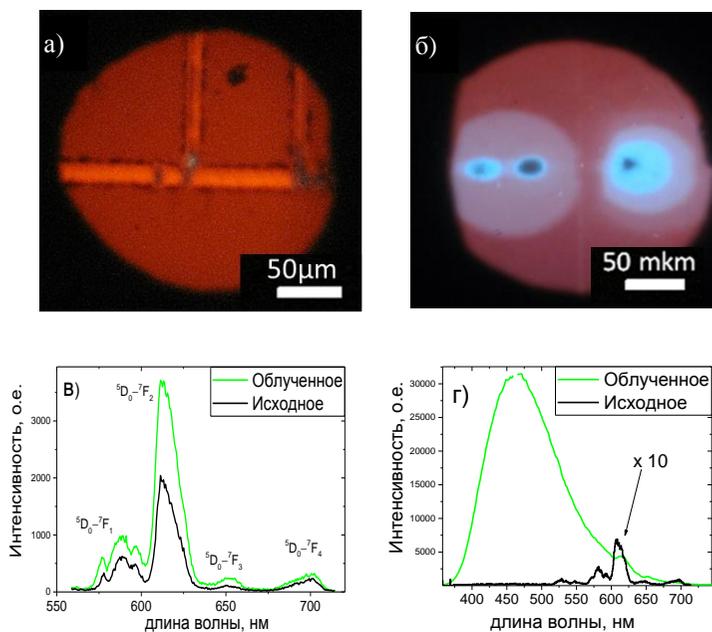


Рис. 4. КЛ изображения модифицированных областей (а) в стекле Si-Bi-2.7 (б) в стекле Si-Al-0.7, КЛ спектры (в) стекла Si-Bi-2.7 (г) стекла Si-Al-0.7.

Из проведенных исследований видно, что при облучении образцов происходит существенное изменение состава, рельефа поверхности,

оптических и электрофизических свойств образца. Изменения топологии поверхности, состава и образование сильно заряженных областей говорит о процессах декомпозиции стекла, сопровождающейся активным газообразованием. Показано, что состав и люминесцентные свойства облученных областей не зависят от энергии электронного пучка. В модифицированных областях стекла Si-Bi улетучивается В и Bi и увеличивается относительное содержание европия, в модифицированных областях стекла R7/T7 – уменьшается содержание В и Na

В модифицированных областях наблюдается значительное изменение люминесцентных свойств. В образце Si-Bi-2.7 существенно увеличивается интенсивность люминесценции европия (Рис. 4 (а)). Это происходит в связи с относительным увеличением содержания европия и уменьшением содержания висмута в облученной области. В спектре образца Si-Al-0.7 наблюдается появление дополнительной синей полосы (Рис. 4(г)), которая скорее всего связана с люминесценцией вакансий кислорода.

В пятой главе описана методика оценки радиационной стойкости стекол.

Были определены пороговые параметры тока и диаметра электронного пучка для энергии электронов от 5 кэВ до 35 кэВ для стекол Si-Al-0.7 и Si-Bi-2.7. Для боросиликатных стекол температура нагрева значительна, поскольку они имеют достаточно низкую теплопроводность. Для расчета температуры были измерены плотность образцов гравиметрическим методом и зависимость температуропроводности и теплоемкости от температуры, была рассчитана зависимость теплопроводности от температуры.

Было проведено моделирование потери энергии электронами по глубине в программе Casino 2.4.8.1. Затем был проведен расчет температуры аналитически и в программном пакете COMSOL. Для моделирования был предложен следующий подход. Зависимость плотности потерянной энергии от глубины аппроксимировалась, как показано на Рис. 5(а). Область, в которой

электроны теряют энергию и, соответственно, область генерации тепла аппроксимировалась тремя цилиндрами (Рис. 5).

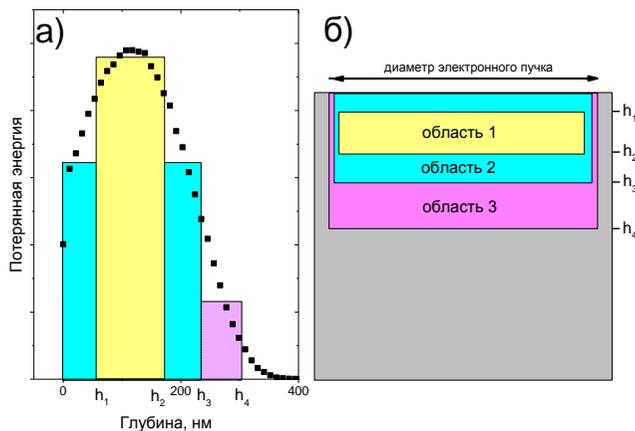


Рис. 5. а) Распределение потерянной энергии электронами с энергией 5 кэВ в стекле Si-Al-0.7 (прямоугольниками показана доля потерянной энергии, которая используется в дальнейшей аппроксимации), б) схема образца, на которой показано расположение в образце цилиндров, в которых генерируется тепло.

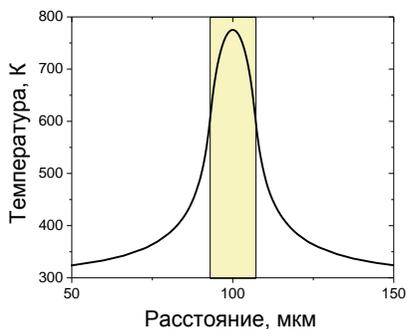


Рис. 6. Распределение температуры вдоль поверхности образца. Желтым показана область, облучаемая электронным пучком.

В каждом цилиндре постоянно генерируется мощность, которая рассчитывается как площадь соответствующей фигуры на Рис.5(a). Данные расчеты были проведены для электронного пучка с энергиями от 5 кэВ до 35 кэВ.

На рис. 6 приведено распределение температуры вдоль поверхности. Видно, что область наибольшего нагрева имеет размер существенно меньше, чем диаметр электронного пучка. Это объясняет процессы, проиллюстрированные на Рис. 3. Видно, что температура в центре превышает температуру на границах пучка более чем на 100 градусов.

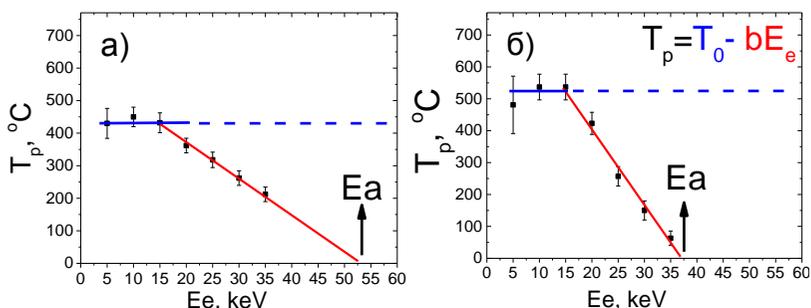


Рис. 7. Зависимости пороговых значений температуры локального нагрева образца электронным пучком от энергии электронов а) для стекла Si-Bi-2.7, б) для стекла Si-Al-0.7.

На рис. 7 представлены зависимости пороговых значений температуры локального нагрева образца электронным пучком, при которых начинает происходить модификация образца от энергии электронного пучка, рассчитанные в программе COMSOL. Полученные температуры существенно превышают температуру, рассчитанную аналитическим способом. Расчет показал, что пороговая температура декомпозиции для висмутового боросиликатного стекла при облучении электронным пучком с энергиями до 15 кэВ является постоянной и составляет около 430 ± 30 °C. Данная величина, вероятно, имеет значение температуры стеклования данного стекла, что

хорошо согласуется с литературными данными. При энергии электронного пучка более 15 кэВ начинается уменьшение температуры декомпозиции, который хорошо аппроксимируется линейной зависимостью $T_p = T_0 - bE_e$, где T_p – пороговая температура нагрева образца электронным пучком, при которой наблюдается декомпозиция, T_0 – температура плавления материала, E_e – энергия электронов, облучающих образец.

Уменьшение температуры декомпозиции при увеличении энергии электронов свидетельствует в пользу того, что процесс модификации электронным пучком с энергией большей, чем 15кэВ имеет явную радиационно-стимулированную составляющую и не объясняется обычным нагревом. Если продолжить линейную часть графика до точки пересечения с осью абсцисс, то можно определить энергию электронов, которой достаточно для декомпозиции материала без нагрева. Для висмутовых стекол энергия электронов, достаточная для декомпозиции материала, составила 53 кэВ.

В разделе «**Заключение**» сформулированы основные результаты и выводы:

1. Подобраны составы и условия синтеза стекол с различным содержанием европия. Синтезированы стекла с разной концентрацией Eu_2O_3 : стекла R7/T7 с концентрацией от 0,2 до 1,4 мол.%, висмутовые боросиликатные стекла с концентрацией от 0,4 до 7,1 мол.%.
2. Обнаружено, что при температуре синтеза 1080 °С образуется стеклокристаллический материал с образованием кристаллитов YVO_3 .
3. Получены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции от содержания европия и зависимости времени затухания от концентрации европия. Определен диапазон концентраций Eu , при котором не происходит сегрегации европия.
4. Были подобраны условия модификации стекол при облучении электронным пучком с энергиями от 5 кэВ до 35 кэВ. Проведена

оценка температуры локального нагрева образца в процессе модификации стекла электронным пучком. Было показано, что процесс модификации имеет явную радиационно-стимулированную составляющую.

5. Показано, что процесс модификации стекол имеет пороговый характер, то есть для выбранной энергии электронного пучка существует значение плотности тока, ниже которой модификация не происходит даже при длительном облучении, при плотности тока выше этого значения происходит существенное изменение состава и оптических свойств образца.
6. Изменения морфологии и оптической плотности материала в процессе облучения электронным пучком могут быть вызваны процессами газообразования (улетучивания материала) в процессе облучения электронным пучком.
7. Проведены исследования изменения состава в образце в модифицированных областях. Показано, что в модифицированных областях висмутовых боросиликатных стекол уменьшается количество В, В_і и Zn, в модифицированных областях стекол R7/T7 уменьшается содержание В и Na.
8. Получены спектры КЛ модифицированных и не модифицированных областей в видимом оптическом диапазоне. Показано, что изменение интенсивности катодоллюминесценции связано с изменением состава облучаемой области.
9. Проведена оценка температуры локального нагрева образца в процессе модификации стекла электронным пучком. Было показано, что процесс модификации имеет явную радиационно-стимулированную составляющую.

10. Показано, что висмутовые стекла продемонстрировали большую устойчивость к облучению электронным пучком средних энергий, чем стекло R7/T7, предназначенное для иммобилизации радиоактивных отходов.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в журналах, индексируемых в WoS и Scopus:

1. Structural and luminescent properties of Gd oxide doped with Eu^{3+} embedded in mesopores of SiO_2 particles / K. N. Orekhova, D. A. Eurov, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev, D. A. Kirilenko, V. A. Kravets, M. V. Zamoryanskaya. – DOI 10.1016/j.jallcom.2016.04.017. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 678. – P. 434-438.
2. Eu^{3+} как люминесцентный зонд для исследования структуры R_2O_3 -материалов (R – Y, Eu и Gd) / В. А. Кравец, К. Н. Орехова, М. А. Яговкина, Е. В. Иванова, М. В. Заморянская. – DOI 10.21883/OS.2018.08.46356.54-18. // Оптика и спектроскопия. – 2018. – № 8. – С. 180.
3. Исследование контаминационной пленки, формирующейся под действием электронного пучка. / К. Н. Орехова, Ю. М. Серов, П. А. Дементьев, Е. В. Иванова, В. А. Кравец, В. П. Усачева, М. В. Заморянская. – DOI 10.21883/JTF.2019.09.48068.43-19. // Журнал технической физики. – 2019. – № 89(9). – С. 1412-1419.
4. Properties of Eu^{3+} -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing. / E. V. Ivanova, V. A. Kravets, K. N. Orekhova, G. A. Gusev, T. B. Popova, M. A. Yagovkina, O. G. Bogdanova, B. E. Burakov, M. V. Zamoryanskaya. – DOI 10.1016/j.jallcom.2019.151778. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 808. – ArtNo: #151778.
5. Synthesis and Luminescent Properties of Gadolinium Tantalum Niobates $\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$. E. V. Ivanova, S. M. Masloboeva, V. A. Kravets, K. N. Orekhova,

G. A. Gusev, A. N. Trofimov, O. B. Shcherbina, M. A. Yagovkina, A. A. Averin, M. V. Zamoryanskaya. – DOI 10.1134/S0030400X19120348. // Optics and Spectroscopy. – 2019 – V. 127(6). – С. 1011-1017.

6. Kinetic properties of YAG: Eu^{3+} emission upon electron beam excitation. / G. A. Gusev, K. N. Orekhova, V. A. Kravets, A. I. Isakov, A. N. Trofimov, M. V. Zamoryanskaya. – DOI 10.1016/j.jlumin.2020.117084. // Journal of Luminescence. – 2020 – V. 222. – ArtNo: #117084.

7. Synthesis and luminescent properties of bismuth borosilicate glass doped with Eu^{3+} . / V. A. Kravets, E. V. Ivanova, K. N. Orekhova, M. A. Petrova, G. A. Gusev, A. N. Trofimov, M. V. Zamoryanskaya. – DOI 10.1016/j.jlumin.2020.117419. // Journal of Luminescence. – 2020. – V. 226. – ArtNo: #117419.

8. Низкотемпературный синтез стеклокерамики с кристаллитами $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$. / В. А. Кравец, Е. В. Иванова, К. Н. Орехова, Г. А. Гусев, В. В. Васьевич, М. И. Москвичев, М. В. Заморянская. – DOI 10.21883/OS.2021.02.50559.179-20. // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129(2). – С. 207-213.

9. Получение и исследование ниобатов-танталатов гадолиния, активированных ионами европия. / Г. А. Гусев, С. М. Маслбоева, В. А. Кравец, М. А. Яговкина. – DOI 10.31857/S0002337X21040060. // Неорганические материалы. – 2021 – Т. 57(4) – С. 404-411.

10. Self-glowing crystals-radioactive decay energy converters into optical emission. / M. V. Zamoryanskaya, E. V. Dementeva, K. N. Orekhova, V. A. Kravets, A. N. Trofimov, G. A. Gusev, I. Ipatova, B. E. Burakov. – DOI 10.1016/j.materresbull.2021.111431. // Materials Research Bulletin. – 2021. – V. 142 – ArtNo: #111431.

11. Низкотемпературный синтез стеклокерамики с кристаллитами $\text{YNbO}_4:\text{Tb}^{3+}$. / В. А. Кравец, Е. В. Иванова, М. А. Яговкина, М. В. Заморянская.

– DOI 10.21883/OS.2021.11.51642.2083-21. // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129(11). – С. 1417-1423.

12. Excitation capture efficiency of rare-earth ions emission levels upon electron-beam irradiation. / M. V. Zamoryanskaya, K. N. Orekhova, E. V. Dementeva, V. A. Kravets, G. A. Gusev. – DOI 10.1016/j.jlumin.2021.118350. // Journal of Luminescence. – 2021. – V. 239. – ArtNo: #118350.

Патент:

Патент № 2744539 Российская Федерация, МПК C03C 4/12(2006.01), C03C 3/066(2006.01), C03C 3/068(2006.01). Люминесцирующее стекло : № 2020119697 : заявл. 08.06.2020 : опубл. 11.03.2021 / В. А. Кравец. – 6 с.

Публикации в прочих изданиях:

1. Катодолуминесценция оксидных материалов, активированных редкоземельными ионами / Е. В. Иванова, К. Н. Орехова, В. А. Кравец, А. Н. Трофимов, Т. Б. Попова, М. В. Заморянская. – DOI 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.40-45. // Химия и материаловедение (Труды Кольского научного центра). – 2018. – № 1. – С. 40.

2. **Kravets, V. A.** Structure and luminescence properties of SiO₂ sol-gel glass doped with Eu³⁺. / V. A. Kravets, E. V. Ivanova, M. V. Zamoryanskaya. – DOI 10.1088/1742-6596/1697/1/012163. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1697(1) – ArtNo: #012163.

3. Photo- and cathodoluminescence spectra of diamond single crystals formed by sintering of detonation nanodiamond / S. V. Kidalov, M. V. Zamoryanskaya, V. A. Kravets, L. V. Sharonova, F. M. Shakhov, E. B. Yudina, T. O. Artamonova, M. A. Khodorkovskii, A. Ya. Vul. – DOI 10.17586/2220-8054-2019-10-1-12-17. // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2019. – Т. 10(1). – С. 12-17.

4. **Кравец, В. А.** Католюминесцентные свойства Eu^{3+} в различных диэлектрических матрицах. / В. А. Кравец. // Международная зимняя школа по физике полупроводников, С.-Петербург – Зеленогорск 26 февраля – 1 марта 2016. Сборник тезисов. – 2016. – С. 29.
5. **Кравец, В. А.** Исследование спектров излучения Eu^{3+} в широкозонных материалах методом локальной католюминесценции. // В. А. Кравец, К. Н. Орехова, М. В. Загорянская. // XXVI Российская конференция по электронной микроскопии и в рамках Конференции 4-я Школа молодых учёных «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов», г. Москва, Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016. Сборник тезисов. – 2016. – С. 196-197.
6. **Кравец, В. А.** Трехвалентный ион европия как люминесцентный зонд для исследования структуры наноматериалов. / В. А. Кравец. // Международная конференция Физика.СПб/2016, Санкт-Петербург, 1-3 ноября 2016 г.
7. **Кравец, В. А.** Влияние коллоидного золота на люминесценцию Eu^{3+} в боросиликатных стеклах. / В. А. Кравец. // Международная зимняя школа по физике полупроводников, С.-Петербург – Зеленогорск 1–6 марта 2017 г.
8. Eu^{3+} -doped bismuth borosilicate glass systems. / V. A. Kravets, E. V. Ivanova, M. A. Petrova, M. V. Zamoryanskaya. // 5th International Conference on RARE EARTH MATERIALS, 16-18 May Wroclaw. Сборник тезисов. – 2018. – С. 85.
9. Eu^{3+} -doped bismuth borosilicate and borosilicate glass systems. / V. A. Kravets, E. V. Ivanova, M. A. Petrova, M. V. Zamoryanskaya. // XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, September 23–28, 2018, Ekaterinburg, Russia. Сборник тезисов. – 2018. – С. 135.
10. **Кравец, В. А.** Перспективные люминофоры и сцинтилляторы на основе аморфных оксидных боросиликатных систем, активированные редкоземельными ионами. / В. А. Кравец. // Международная зимняя школа по

физике полупроводников, С.-Петербург – Зеленогорск, 28 февраля – 4 марта 2019 г. Сборник тезисов. – 2019. – С. 46.

11. Sensitization of REIs luminescence by electron beam modification of the host glass matrix. / V. A. Kravets, E. V. Ivanova, M. A. Petrova, K. N. Orekhova, G. A. Gusev, V. V. Vaskevich, M. V. Zamoryanskaya. // 8th International Symposium on Optical Materials, June 9-14, 2019, Wroclaw, Poland. Сборник тезисов. – 2019. – С. P34.

12. **Кравец, В. А.** Сенсibilизация люминесценции боросиликатных стекол, активированных редкоземельными ионами, при облучении электронным пучком. / В. А. Кравец. // Международная зимняя школа по физике полупроводников, С.-Петербург – Зеленогорск, 27 февраля – 2 марта 2020 г. Научные сообщения молодых ученых. – 2020. – С. 41.

13. **Кравец, В. А.** Разработка методики оценки радиационной стойкости стекол при облучении электронами средних энергий. / В. А. Кравец, Е. В. Дементьева, М. В. Заморянская. // Международная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика», г. Черногловка, 13-17 сентября 2021 г. Сборник тезисов. – 2021. – С. 99.

Список литературы

[1] Numerical analysis of thermal process in the near field around vertical disposal of high-level radioactive waste. / H.G. Zhao, H. Shao, H. Kunz, J. Wang, R. Su, Y.M. Liu. // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. – 2014. – V. 6. – P. 55–60.

[2] Radiation effects in glass used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition. / W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angel et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 1997. – V. 12(8). – P. 1946–1978.

[3] The influence of radiation on confinement properties of nuclear waste glasses. / V. I. Malkovsky, S. V. Yudintsev, M. I. Ojovan, V. A. Petrov. – DOI

10.1155/2020/8875723. // Science and Technology of Nuclear Installations. – 2020. – Article ID 8875723. 14 p.

[4] **Ojovan, M. I.** Crystalline materials for actinide immobilization. / M. I. Ojovan, B. E. Burakov, W. E. Lee. // Imperial College Press, Materials for Engineering. – 2010. – V.1. – P. 197.

[5] **Ojovan, M. I.** Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization. / M. I. Ojovan, W. E. Lee. – DOI 10.1007/s11661-010-0525-7. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2010. – V. 42. – P. 837–851.

[6] French SON 68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media. / S. Gin, P. Jollivet, J. Mestre, M. Jullien, C. Pozo. – DOI 10.1016/s0883-2927(00)00068-8. // Applied Geochemistry. – 2001. – V. 16. – P. 861–881.

[7] **Seaborg, G. T.** The Actinide Elements. / G. T. Seaborg and J. J. Katz, eds. – New York: McGraw-Hill, 1954.

[8] **Binnemans, K.** Interpretation of europium (III) spectra. / K. Binnemans – DOI 10.1016/j.ccr.2015.02.015. // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – V. 295. – P. 1–45.

[9] Модификация диоксида кремния электронным пучком. / Л. А. Бакалейников, М. В. Загорянская, Е. В. Колесникова, В. И. Соколов, Е. Ю. Флегонтова. // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46(6). – С. 989-994.