

Кравец Влад Андреевич

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

1.3.8 – физика конденсированного состояния

**Диссертация**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2022

## Оглавление

Введение .....	4
Научная новизна .....	7
Научная и практическая значимость работы.....	8
Основные положения, выносимые на защиту.....	9
Глава 1 Литературный обзор.....	10
1.1    Высокорadioактивные отходы и стекло .....	10
1.1.1 Остекловывание радиоактивных отходов .....	10
1.1.2 Современные концепции обращения с ВАО .....	12
1.1.3 Остеклованные форм ВАО.....	14
1.1.4 Силикатные и боросиликатные стекла.....	18
1.2 Люминесцентные свойства редкоземельных ионов в стеклах.....	21
1.2.1. Термы ионов.....	21
1.2.2. Особенности спектров люминесценции РЗИ .....	22
1.2.3. Внутрицентровые переходы.....	24
Глава 2 Синтез стекол и методы исследования.....	26
2.1 Методы синтеза и проб подготовка образцов .....	26
2.2 Методы исследования.....	29
2.2.1 Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) .....	30
2.2.2 Рентгенодифракционный фазовый анализ (РДФА) .....	32
2.3 Растровая электронная микроскопия.....	34
2.4 Атомно-силовая микроскопия .....	34
2.5 Спектры поглощения .....	35
2.6 Спектры фотолюминесценции .....	35
2.7 Катодолюминесценция .....	35
2.7.1 КЛ установка .....	37
2.7.2 Катодолюминесцентные исследования стеклокристаллических материалов.....	38
2.7.3 Измерение эффективности захвата возбуждения .....	41
2.7.4 Модификация образца в катодолюминесцентной установке .....	44
3.1 Состав, структура и однородность полученных образцов.....	46
3.1.1 Образцы Si-Al-x .....	46
3.1.2 Образцы Si-Bi-x .....	47
3.2 Люминесцентные свойства и концентрационные зависимости стекол .....	50
3.2.1 Образцы Si-Bi-x.....	50
3.2.1 Образцы Si-Al-x.....	52

3.2.3 Спектры поглощения .....	55
3.2.4. Эффективность захвата и интенсивность люминесценции .....	57
Выводы к главе 3.....	58
Глава 4 Модификация образцов электронным пучком .....	59
4.1 Модификация образцов Si-Bi .....	59
4.1.1 Сравнение свойств образцов до и после модификации электронным пучком. ....	60
4.1.2 Исследование изменения люминесцентных свойств.....	64
4.2 Модификация образцов Si-Al.....	73
4.2.1 Исследования оптических и морфологических изменений при модификации боросиликатного стекла Si-Al .....	73
4.2.2 Исследование изменения люминесценции при модификации.....	75
4.2.2 Исследование изменения состава при модификации.....	77
4.3 Исследование процесса модификации стекол при облучении электронным пучком .....	77
Выводы к главе 4.....	81
Глава 5 Методика оценки радиационной стойкости стекол .....	82
5.1.1 Оценка температуры аналитическим способом .....	87
5.1.2 Оценка температуры в программном пакете COMSOL .....	90
Выводы к главе 5.....	97
Заключение .....	98
Благодарности.....	100
Список литературы.....	101

## **Введение**

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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$ , 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**

- Был предложен новый состав висмутового боросиликатного стекла с высокой радиационной стойкостью (получен патент на изобретение #2744539 от 11 марта 2021 г.)
- Впервые были определены оптимальные температуры синтеза висмутовых боросиликатных стекол без выработки. Показано, что при температурах ниже 1180 °С в висмутовой боросиликатной матрице формируются кристаллиты  $\text{YVO}_3$ .

- Впервые были определены диапазоны концентраций европия в двух боросиликатных системах: в висмутовом стекле – до 3 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , в боросиликатных стеклах типа R7/T7 – до 0,7 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , при которых не происходит его сегрегации.
- 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 электронных пучков 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. Продемонстрировано, что при температуре синтеза 1180 °С формируются однородные рентгеноаморфные висмутовые боросиликатные стекла. Показано, что при температуре 1030 °С в висмутовой боросиликатной матрице кристаллизуется  $YVO_3$ .
2. Показано, что 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. Показано, что 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

## **Глава 1 Литературный обзор**

### **1.1 Высокорадиоактивные отходы и стекло**

#### **1.1.1 Остекловывание радиоактивных отходов**

Остекловывание радиоактивных отходов получило свое развитие с 50-х годов прошлого столетия [10-20], а в настоящее время приобрело промышленное применение во Франции, России (на ПО Маяк), Англии, Японии, Китае и др. Потенциально, остекловывание было рекомендовано для утилизации самых разных типов радиоактивных отходов, но экономически обоснованное применение получило в настоящее время только остекловывание высокорадиоактивных отходов (ВАО) от переработки облученного ядерного топлива, а также разнообразных отходов прошлых военных ядерных программ. Большинство стран, использующих или разрабатывающих технологии остекловывания ВАО, используют опыт Франции, успешно внедрившей боросиликатное стекло. Этот вариант стекла, синтезируемый при температуре 1100-1300 С, позволяет изменять химический состав расплава в широком диапазоне, подбирая оптимальную рецептуру под конкретные виды ВАО [1,3-6]. В России на ПО Маяк до настоящего времени применяется алюмофосфатное стекло [16-20], которое имеет как свои преимущества (например, низкую температуру синтеза – не более 1000 С и возможность переработки ВАО с большим содержанием алюминия), так и недостатки (меньшую по сравнению с боросиликатным стеклом химическую устойчивость и большую вероятность раскристаллизации или девитрификации). Фосфатное стекло на ПО Маяк (на заводе РТ-1) обычно варится при температуре 850-950 С в течение нескольких смен. Слив в 200-литровые стальные бидоны осуществляется со скоростью примерно 100 литров в минуту. После заливки бидоны выдерживают в течение 4-5 часов в токе воздуха. После дополнительной выдержки в течение 12 часов считается, что стекло полностью застыло, и бидоны перемещают в пеналы.

Предполагается, что длительная выдержка расплава в печи позволяет полностью растворить все компоненты ВАО и шихты, чтобы получить гомогенное однофазное стекло с максимально возможными характеристиками физико-химической устойчивости. В ближайшие годы Россия перейдет на использование боросиликатного стекла, что заложено в технологии переработки ВАО в ОДЦ (опытном демонстрационном центре) и будущем радиохимическом заводе РТ-2 в г. Железногорске (Красноярский край).

Изучение устойчивости стекла включает себя несколько направлений: 1) оценка скорости выщелачивания различных базовых компонентов и радионуклидов в воде (или модельном водном растворе) из матрицы стекла при температурах 25 С и 90 С в течение относительно короткого периода до 28 дней [21-25]; 2) исследование процессов химического и механического разрушения стекла и образования новых фаз при температуре от 90 С до 150 С в течение длительного периода до 1 года и даже нескольких лет [22,23]; 3) облучение стекла гамма-квантами и тяжелыми ионами с последующим материаловедческим исследованием облученного участка или фрагмента [26-35]; 4) активирование стекла примесью Pu-238 или Cm-244 с целью создания ускоренных радиационных повреждений – с последующими тестами на выщелачивание, химическое разрушение и изучением новообразованных фаз [36-39].

Главным препятствием к получению комплексной надежной информации о химической и радиационной стойкости различных типов стекол является исключительно высокая стоимость исследования реальных высокорadioактивных образцов и крайне ограниченная возможность проведения таких исследований лишь в единичных лабораториях мира. Формальное исследование химической устойчивости нерадиоактивных стекол не может быть напрямую экстраполировано на поведение остеклованных ВАО в условиях интенсивного самооблучения. В связи с этим предпринимаются попытки модифицировать методики исследования радиационной стойкости

стекло для нерадиоактивных образцов. Например, проводят облучение образцов стекла различного химического состава тяжелыми ионами при одновременном наблюдении возникающих эффектов в матрице образца с помощью просвечивающего электронного микроскопа [32,35]. Возникающий на поверхности радиоактивного стекла электрический заряд (который может привести к локальному растрескиванию стекла [40]) можно имитировать с помощью электронного пучка рентгеноспектрального микроанализатора с последующим исследованием в локальной зоне изменения химического состава и раскристаллизации материала [27].

Таким образом, исследование радиационной стойкости стекол при различной температуре и процессы локализации электрического заряда в зависимости от состава стекла и температуры являются актуальными, имеют большое значение для оптимизации состава стекол, но ранее не проводились.

### **1.1.2 Современные концепции обращения с ВАО**

Существующая концепция обращения с ВАО - максимальное уменьшение их объема, перевод в инертную стабильную форму и долговременное хранение или захоронение в глубоких геологических формациях, чтобы максимально надежно изолировать ВАО от биосферы. В таких хранилищах кондиционированные ВАО должны находиться в течение времени, необходимого для уменьшения их активности до уровня естественного фона (десятки миллионов лет). Хранение ВАО представляет наиболее трудную проблему заключительного этапа ЯТЦ, так как даже незначительная по объему утечка из подземного хранилища вследствие высокой удельной активности может представлять экологическую опасность. При проектировании хранилища, в соответствии с рекомендациями Международной комиссии по радиационной защите [41], возможность проникновения радионуклидов в биосферу должна быть сведена к разумному минимуму, т.е. должна быть настолько низкой, насколько это достижимо с учетом социальных и

экономических факторов. В основе концепции обращения с ВАО лежит принцип мультибарьерной защиты, согласно которой изоляцию отходов должны обеспечивать несколько барьеров. Первым является консервирующая матрица, в которую заключаются отходы. Вторым барьером - металлический контейнер, в который помещается матрица с инкорпорированными радионуклидами. Роль третьего барьера играет материал, заполняющий пространство между контейнером и стенками подземной выработки (скважины), куда помещают контейнер (буфер из слабопроницаемого сорбционного материала). Последним барьером, обеспечивающим экологическую безопасность подземного хранилища с ВАО, является толща горных пород, отделяющая их от биосферы [15].

Консервирующие матрицы должны обладать следующими свойствами:

- Высокая гидролитическая и радиационная устойчивость;
- Долговременная (термодинамическая) стабильность;
- Максимальное уменьшение объема;
- Механическая прочность;
- Высокая теплопроводность;
- Гомогенное распределение радионуклидов (особенно для делящихся материалов);
- Простая, надежная и безопасная технология производства;
- Возможно более низкая температура синтеза.

Матриц, удовлетворяющих всем перечисленным требованиям, не существует. Например, стекло имеет высокую гидролитическую устойчивость и хорошую радиационную стойкость, но стеклообразное состояние термодинамически нестабильно и стекло при определенных условиях

подвержено девитрификации. Этот процесс, протекающий при температурах ниже температуры стеклования, может привести к снижению гидролитической устойчивости и/или механической деструкции.

В других случаях кристаллизация фаз в стекле может быть полезной, если выделяющаяся фаза аккумулирует определенные радионуклидов и обладает высокой гидролитической и радиационной устойчивостью. Такие стеклокристаллические матрицы могут быть получены по той же технологии, что и стекло, но обладать преимуществами в сравнении со стеклом [42].

Перечень предложенных к использованию матриц насчитывает десятки названий, проведены исследования этих матриц, результаты которых суммированы в большом количестве публикаций [43-47]. С целью сопоставить эти исследования были разработаны специальные тесты, в которых исследуется поведение матрицы в условиях, максимально приближенных к реальным при хранении отвержденных форм, содержащих РН. Они включают опыты по выщелачиванию в статических условиях, медленном и быстром потоке контактного раствора и при различных температурах. В качестве контактного раствора (выщелачивателя) используется дистиллированная вода, а также водные растворы солей. Были также разработаны рекомендации по технике приготовления поверхности образцов для опытов, их размеру, форме, длительности экспериментов.

### **1.1.3 Остеклованные форм ВАО**

Стеклом называют все аморфные тела, которые получаются в результате переохлаждения расплава, независимо от его химического состава и температурного режима затвердевания. И, как следствие, в результате повышенной вязкости, обладают свойствами присущими механическим телам, при этом процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым. [48]. Типичные стеклообразные тела обладают следующими характеристиками:

- изотропны, то есть неизменяемости свойств во всех направлениях;
- постепенное размягчение (но не плавление) при нагревании, при котором вещества переходят в хрупкое тягучее, высоковязкое и, наконец, капельно-жидкое состояние, при этом все свойства непрерывно меняются;
- Обратимость размягчения и затвердевания. Стекла бывают элементарные (одноатомные – стеклообразные селен, сера, мышьяк, фосфор) и также в виде соединений (оксидные, фторидные, оксисульфидные, галогенидные, халькогенидные, металлические и др. сплавы).

В технологии остекловывания РАО используются стекла из оксидов, как наиболее прочные, дешевые и гидро-стойкие. Стекла на основе оксидов могут быть однокомпонентными (стеклообразные  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ , др.) и многокомпонентными. Существует две основные гипотезы строительного стекла: кристаллитная (Лебедев, 1921) и случайная решетка (Захариазен, 1932) [49, 50].

Согласно первой гипотезе, стекло состоит из микрокристаллов размером порядка  $10^9 - 10^{11}$  м и менее, он имеет склонность к кристаллизации, которая образуется в стеклах вместе с метастабильной жидкостью. Такая склонность к кристаллизации вполне объяснима термодинамически, поскольку аморфное состояние - метастабильное, промежуточное между жидким и кристаллическим состояниями. Следовательно, кристаллизация дает возможность материалу занимать меньший объем с меньшими запасами внутренней энергии. Это стремление проявляется по-разному в разных материалах. Процесс кристаллизации состоит из двух этапов: зарождение из центров кристаллизации и последующего роста кристаллов. Различают гомогенную и гетерогенную кристаллизацию. При однородной кристаллизации зарастание происходит в результате локальных колебаний состава и структуры: появление разделения фаз и приближение состава фаз к стехиометрическому, т.е. будущему составу

кристаллов, являются факторами, способствующими кристаллизации стекла (ликвационный механизм кристаллизации).

При гетерогенной кристаллизации зародышей, разного рода дефекты становятся катализаторами роста кристаллов. Как правило, эти процессы нежелательны для стекол с ВАО, так как улетучивание радионуклидов, изменение вязкости расплава могут привести к образованию малостойких фаз.

Захариасен предположил, что стекло полностью образовано неупорядоченной сеткой из координатных полиэдров, в которой статически распределены ионные модификаторы. В отличие от кристаллов стекло решетчатое несимметрично и не имеет периодичной повторяемости расположения его элементов.

В своей теории Захариасен провел классификацию всех элементов (оксидов) в соответствии с их способностью образовывать стекло: стеклообразователи (В, Si, Р), промежуточные соединения (промежуточные соединения, например Al, Ti, Zr, Pb) и модификаторы сетки (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba). К стеклообрабатывателям относятся элементы и их оксиды, способные координировать формирование сетки из полиэдров, а которые служат структурной основой стекла. Сетка имеет трехмерные внутренние полости, в которой расположены компоненты ВАО. Кроме того, благодаря нестехиометрическому составу стекла появляется возможность хранить в нем в определенных пределах практически все элементы Периодической таблицы [50, 51]. Для стеклообразующих (сеткообразующих) катионов характерны высокие заряды ( $\geq 3$ ), более высокие значения ионных радиусов, координационных чисел (КЧ), высокий ионный потенциал, большая энергия связи с кислородом, большая напряженность катионного поля (напряженность электростатического поля); для ионов модификаторов – зависимости обратные.

Модификаторы сетки образуют ионно-немостиковые кислородные соединения, нарушающие непрерывность трехмерной решетки. Промежуточные продукты

не способны формировать собственные структурные сетки, но способны упрочнять, или разрыхлять их. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования не дали однозначного подтверждения той или иной гипотезы, и в дальнейшем были предложены различные гибридные модели, позволяющие рассматривать существование в стекле как полностью неупорядоченных, так и упорядоченных фаз, с различными степенями дифференциации и интеграции компонент. При остекловывании ВАО всегда образуются многокомпонентные составы на основе щелочно-алюмо-боросиликатных, или щелочно-алюмофосфатных систем. Для некоторых видов ВАО требуются специальные системы, например, для высокожелезистых ВАО завод в Саванна-Ривер (США) разработал свинцово-железную фосфатную систему. Промышленное применение при остекловывании ВАО нашли системы на основе боросиликатов и алюмофосфатов. Самые главные характеристики стекол для иммобилизации ВАО - это кристаллизационная, термическая, гидrolитическая устойчивость и радиационная безопасность. Кристаллизационные свойства стекол в значительной степени зависят от качества приготовления, степени однородности стекломассы и состава. Состав стекла влияет совершенно однозначно, так как один и тот же компонент может затруднить или облегчить кристаллизацию в зависимости от состава и количества вводимого компонента. В большинстве случаев способность к кристаллизации как правило уменьшается с увеличением количество компонентов в составе стекла. Кристаллизация увеличивает содержание компонент, плохо растворяющихся в стекле. Кристаллизационная способность снижается также при введении компонентов, влияющих на вязкость стекол в температурном диапазоне кристаллизации [53]. Температурный диапазон кристаллизации расплавленного стекла на практике ограничен нижним пределом температурного диапазона температуры стеклования, при которой появляются первые видимые кристаллы, и верхним показателем температуры разделения фаз, при котором кристаллы растворяются. Ниже и выше этих температур

стекло не кристаллизуется, т.к. находится в ловушке между данным интервалами кристаллизации. Чем дольше стекло выдерживается в опасном температурном диапазоне, тем больше вероятность его кристаллизации. В работе [54] при термоанализе стекол GAF установлено, что температурный диапазон кристаллизации фосфатных стекол очень широк - от 460 до 796°C преимущественно остекленной формы является одноэтапность технологического режима приготовления и низкая чувствительность к изменению состава отходов. В наше время, в установках для остекления ВАО используют нагрев за счет пропуска электрического тока через расплав или индукционный нагрев средних частот. Для иммобилизации ядерных отходов в основном используются два типа стекол – боросиликатные и фосфатные. Их точный состав различается в разных странах и в основном определяет разницу в составе отходов [52]. В случае боросиликатного стекла синтез происходит при температуре 1150-1250°C путем обработки РАО с использованием стеклообразующих силикатов (кроме стекол, не содержащих заметных кристаллических соединений) могут быть изготовлены другие типы материалов: стеклокомпозиционные и плавленые, напоминающие по своей структуре балзаты – поликристаллические микрогетерогенные тела [55].

#### **1.1.4 Силикатные и боросиликатные стекла**

Материалы на основе стекла приобрели популярность, в качестве матриц для иммобилизации РАО, благодаря способности стекла с неупорядоченной решеткой накапливать ионы с широкими вариациями заряда и радиуса. Стекло на основе силиката были впервые предложены для иммобилизации в Канаде во второй половине 1950-х годов [56, 57]. Например, отходы содержащие  $^{137}\text{Cs}$  заключали в систему на основе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  при температуре варки около 1350°C. Гидро-, термостойкое и радиационно-стойкое стекло образуется в системе  $\text{Na}_2\text{O}-(\text{K}_2\text{O})-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , но их температура кипения – не ниже 1350°C, а при температурах выше 1200°C потери компонент шихты становятся значительными. Эта температура, обычно представляет собой верхний предел процесса остеклования ВАО, в том числе с  $^{137}\text{Cs}$ . В дальнейших

исследованиях для снижения температуры процесса и повышения гидролитической стабильности было предложено использовать стекло на боросиликатном основании [58-60]. Структурный каркас такого стекла построен из кварцевых тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , ковалентно связанных друг с другом (Q4). При введении оксидных модификаторов образуются не мостиковые ионы кислорода, а при увеличении концентрации модификаторов последовательно образуются три- (Q3), два- (Q2) и односвязные (Q1) тетраэдры  $\text{SiO}_4$ . При соотношении  $\text{Si}:\text{O} < 0,3$  стекла при нормальных условиях не образуются и полностью изолированные тетраэдры Q0 могут существовать только в кристаллических соединениях. В щелочно-боросиликатных стеклах кремнекислородные тетраэдры соединяются, как и все остальные, и так через тетраэдр  $\text{BO}_4$ , в которых локализованы ионы щелочных металлов или некоторых других компонентов (Tl, Sr, Ba). Максимальная стойкость к гидролизу боросиликатных срезков достигается, когда бор в первую очередь четырехкоординатный. Для этого необходимо, чтобы молярное отношение общего содержания оксидов щелочи к  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\psi\text{B}$ ) было значительно выше единицы и было тем больше, чем меньше содержание в стеклах кремнезема. Например, для стекол, содержащих 71-80 мол.%  $\text{SiO}_2$ , весь бор является четырехкоординированным при  $\psi\text{B} \geq 1,8$  [61]. Для многокомпонентных стекол должно выполняться условие:

$$\psi\text{B} = \frac{[(\text{MeI}_2\text{O} + \text{BaO}) + 0,7(\text{CaO} + \text{SrO} + \text{CdO} + \text{PbO}) + 0,3(\text{Li}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{ZnO}) - \text{Al}_2\text{O}_3]}{\text{B}_2\text{O}_3} \geq 1 \quad (1) \text{ где } \text{MeI}_2\text{O} - \text{ оксиды щелочных металлов (кроме лития) и таллия, и } K = [\text{SiO}_2] \gg [\text{B}_2\text{O}_3]$$

(2) Для малокремнеземных стекол должно быть  $\psi\text{B} \gg 1$ .

Как и в [60], если содержание кремнезема в боросиликатных стеклах составляет 45-50% даже при  $\psi\text{B} \cong 6$  остается значительная доля тригонально-координированного бора. Чтобы стекло обладало высокой гидролитической стабильностью, его структура должна быть максимально кварцеподобной, то есть доля тетраэдрически-координированного бора должна быть

максимальной. За рубежом широко используется стекло на боросиликатном основании, основными компонентами которого являются оксиды кремния, бора и натрия. Простейший состав - стекло АВМ, применяется во Франции, основа состоит только из указанных элементов [61]. Во многих стеклах вводится  $\text{Li}_2\text{O}$ , а в некоторых -  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Каждый элемент оказывает соответствующее влияние на гидро-литическую стабильность стекла, его вязкость, электропроводность и другие свойства [61, 62].

Оксиды кремния, алюминия и, в меньшей степени, циркония способствуют повышению вязкости и гидrolитической устойчивости стекла, снижению летучести. Бор и щелочи действуют в противоположном направлении. Оксиды кальция, магния и цинка благоприятны для стабилизации структуры стекла и повышения гидrolитической стабильности, повышения вязкости стекла при низких температурах ( $400\text{-}600^\circ\text{C}$ ) и снижения при высоких ( $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ ). Титан способствует кристаллизации стекла с образованием минералов - концентраторов радионуклидов. Степень влияния отдельных элементов на свойства стекла зависит от содержания в нем других элементов. Добавление элемента может одновременно улучшить некоторые свойства стекла и ухудшить другие. Например, алюминий и кремний повышают гидrolитическую стабильность стекол, но увеличивают вязкость [61], что увеличивает продолжительность процесса, называемого остеклением, затраты энергии и затраты на производство. К компонентам, плохо растворимым в силикатных и боросиликатных стеклах, относятся сульфаты, хроматы, молибдаты, хлориды, фосфаты,  $\text{PuO}_2$  и некоторые другие. Растворимость оксидов и актинидов РЗЭ в боросиликатных  $\text{cntrkf}$  варьируется в широких пределах – от доли одного процента до десятков процентов, в зависимости от многих факторов: состояния вещества, состава и температуры приготовления. Растворимость ионов  $\text{U}^{6+}$  и  $\text{U}^{5+}$  в щелочно-силикатных расплавах в 4-10 раз выше  $\text{U}^{4+}$ . Он падает в присутствии промежуточных ионов, способных выполнять в таких системах роль сеткообрабатывающих устройств

(Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), т.е. при повышении степени структурной связности скелета стекла. Растворимость оксидов плутония в боросиликатных стеклах значительно ниже, чем у оксидов урана. В частности, плутоний находится в четырехвалентном состоянии (не более 80% от общего количества) [63]. Максимальная концентрация PuO<sub>2</sub> в стекле, согласно различным источникам, составляет от ~ 0,2 до 4-5% по весу. Примерно такие же концентрации характерны и для оксидов Np, Am и Cm, причем нептуний обычно присутствует в четырехвалентной, а америций и кюрий – в трехвалентной формах. Растворимость уменьшается с уменьшением заряда, а радиус ионов уменьшается. актиниды, т.е. An(VI) > An(V) > An(III) и Th, U(IV) > Np(IV) > Pu(IV). Соответственно растворимость в силикатных стеклах рассчитана на максимальный для UO<sub>3</sub> и минимум для PuO<sub>2</sub>, AmO<sub>2</sub>, Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и Cm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [64]. Существуют лантанид-боросиликатные (лабораторные) стекла, специально предназначенные для иммобилизации плутония, в которых может активироваться до ~10 мас.% Pu (~11% PuO<sub>2</sub>) [88]. Повышение растворимости плутония в лабораторном стекле, вероятно, связано с разрыхлением его структурной решетки достаточно крупными катионами, входящими в состав лантаноидов и образующими собственную кислородную среду. Повышенное количество плутония (до ~ 3,5-5,6%) содержится и в алюминиевых («коробочных») стеклах, разработанных в России [65].

## 1.2 Люминесцентные свойства редкоземельных ионов в стеклах

### 1.2.1. Термы ионов

Термом называется совокупность уровней с заданными квантовыми числами:  $L$  – *полный орбитальный момент иона* и  $S$  – *полный спиновый момент иона*, но различными  $J$  – *полный момент количества движения иона*. Уровнем иона называется совокупность состояний иона, соответствующих определенной энергии. Определенное состояние характеризуется набором квантовых чисел.

$^{2S+1}L_J$  – это стандартное обозначение терма. Число  $2S+1$  характеризует *мультиплетность*. Квантовое число  $S$  определяет *мультиплетность* терма с заданным  $L$ , т.е. максимальное число уровней с различными  $J$ . Энергия терма зависит от мультиплетности следующим образом – чем больше мультиплетность, тем «глубже» (или ниже по энергии) лежат термы. Для обозначения квантового числа  $L$  применяют заглавные буквы латинского алфавита S,P,D,F,G,H и т.д., которые соответствуют значениям  $L=0,1,2,3,4,5$  и т.д. Квантовое число  $J$  представляет собой сумму квантовых чисел  $L$  и  $S$ . От  $J$  зависит расстояние между термами с заданными  $L$  и  $S$  – чем больше  $J$ , тем больше расстояние между уровнями с различным  $J$ . Число  $2J+1$  характеризует значение максимального количества уровней, которое способен расщепиться терм во внешнем магнитном поле [66].

### 1.2.2. Особенности спектров люминесценции РЗИ

Редкоземельные ионы, в том числе ионы европия, при небольшой концентрации выступают в качестве излучающих центров в широкозонных материалах. В  $Gd_2O_3$  ионы европия замещают ионы гадолиния, принимая трехвалентное состояние, и образуют при этом до трех неэквивалентных центра излучения с разной локальной симметрией в зависимости от формы полиморфа  $Gd_2O_3$  [67].

Оптические спектры РЗИ определяются переходами f-электронов и d-электронов. Благодаря тому, что 4f- оболочка не завершена и имеет свободные электронные состояния, возможны переходы внутри неё. Вследствие взаимодействия электрического и магнитного момента иона с электромагнитной волной, появляются вероятности как электрического дипольного, так и магнитного дипольного переходов. При испускании фотона изменяется полный момент количества движения иона  $J$ . Так как  $J = L+S$ , то есть зависит от полного спинового момента  $S$  и полного орбитального момента  $L$ , изменение  $J$  может быть связано либо с изменением  $L$ , либо с изменением  $S$ .

При *магнитных дипольных переходах* не изменяется орбитальный момент, а при *электрических дипольных переходах* не изменяется абсолютная величина спина. Вероятности электрических дипольных переходов значительно больше магнитных дипольных переходов. Взаимодействие с моментами более высоких порядков в данной работе не рассматриваются [67].

Согласно правилам отбора, *электрические дипольные переходы* РЗИ, принадлежащие одной  $f^N$ -конфигурации, запрещены по четности, или так называемому правилу Лапорта. Однако из-за кристаллического поля, состояния РЗИ, принадлежащие разным по четности конфигурациям, могут смешиваться и запрет частично снимается. У РЗИ, кроме переходов внутри 4f-оболочки, существуют разрешённые электродипольные переходы между уровнями электронных оболочек 5d и 4f, но в спектрах люминесценции  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  они не наблюдаются [68]. Вследствие того, что эти переходы разрешены, вероятность таких переходов в сравнении с 4f→4f переходами будет высока, а время релаксации мало.

*Магнитные дипольные переходы* разрешены только между состояниями одинаковой четности, поэтому они являются разрешенными внутри f-оболочки. Магнитные дипольные переходы являются запрещенными между состояниями разной мультиплетности, поэтому между уровнями европия  $^5D_J$  и  $^7F_J$ , ответственными за полосы в видимом диапазоне спектра, они запрещены, однако из-за спин-орбитального взаимодействия происходит смешивание мультиплетов уровней и переходы возникают [67].

Спектр люминесценции редкоземельных ионов в твердом теле представляет собой набор узких полос и мало отличается от спектра свободных редкоземельных ионов (например, в ионизированных парах). Такой вид спектра нехарактерен для твёрдого тела. Узкие полосы обусловлены запрещенными переходами между уровнями f-оболочки, которые происходят без изменения главного и азимутального квантовых чисел. Также нужно отметить, что 4f-оболочка частично экранирована от влияния кристаллического поля, поэтому

положение полосы слабо зависит от поля матрицы, в которой находится ион европия [66]. Влияние кристаллического поля окружающей матрицы может проявляться в расщеплении энергетических уровней иона (следствием чего является появление тонкой структуры полос спектра – эффект Штарка), в изменении соотношения интенсивностей различных полос спектра и в изменении полуширины полос. Данный эффект проявляется благодаря неполному экранированию f-оболочки внешними оболочками. По спектрам РЗИ можно судить о штарковском расщеплении электронных уровней в поле матрицы, в особенности по спектрам иона европия, благодаря высокому квантовому выходу и относительно простой структуре спектра [1].

Спектры РЗИ зависят от температуры, поэтому интенсивность КЛ может заметно меняться при разных температурах образца. При низких температурах происходит уменьшение полуширины линий и проявляется тонкая структура полос, которая оказывается уширенной при более высокой температуре из-за тепловых колебаний.

### **1.2.3. Внутрицентровые переходы**

Переходы между энергетическими уровнями РЗИ являются внутрицентровыми. Внутрицентровым переходом называется переход между электронными состояниями одного и того же микрообъекта (дефекта, примеси, активатора). Если в результате перехода происходит оптическое излучение, такой объект называется излучающим центром (Рис. 2.3.1, I). Характер люминесценции при переходе внутри излучающего центра зависит от электронной структуры (т.е. свойств этого дефекта) и от матрицы вещества, в котором он находится (пример – f-f переходы в РЗИ).

Материалы, содержащие  $\text{Eu}^{3+}$ , используют в различных областях фотоники в качестве активного элемента генерации фотонов в красном диапазоне спектра. В том числе возможно использование иона  $\text{Eu}^{3+}$  в качестве люминесцентного зонда для исследования локальной структуры активированного материала [68].

Спектр люминесценции редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  представляет собой набор узких полос, связанных с переходами внутри экранируемой f-оболочки. Экранирование ослабляет влияние кристаллического поля матрицы на электроны f-оболочки, из-за чего полосы  $\text{Eu}^{3+}$  незначительно меняют свое спектральное положение в различных диэлектрических матрицах. Полосы в спектре определяются запрещенными переходами между  ${}^5\text{D}_J$  и  ${}^7\text{F}_J$  уровнями иона [69]. Соотношение интенсивности полос и количество расщеплений в спектрах редкоземельных ионов зависит от локальной симметрии иона в материале, благодаря чему  $\text{Eu}^{3+}$  можно использовать в качестве люминесцентного зонда, спектр которого крайне чувствителен к структурным изменениям легированного материала. Так, например, интенсивность электродипольного (ЭД) перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  сильно зависит от окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , тогда как интенсивность магнитодипольного (МД) перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  слабо зависит от его локального окружения. Это происходит вследствие различий действующих правил отбора для данных переходов [66, 69]. По изменению соотношения интенсивностей полос, связанных с этими переходами (коэффициенту асимметрии -  $I_{(\text{ЭД})}/I_{(\text{МД})}$ ) можно судить об изменении локальной симметрии иона  $\text{Eu}^{3+}$  [68]. Это позволяет исследовать локальное положение активатора относительно лигандов матрицы люминесцентными методами. Данный метод можно применить к исследованию наноматериалов, аморфных и поликристаллических материалов, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ .

## Глава 2 Синтез стекол и методы исследования

### 2.1 Методы синтеза и проб подготовка образцов

Для увеличения поглощения стекла радиации рационально увеличить плотность стекол добавлением более тяжелых элементов. В связи с этим было предложено модифицировать состав стекла “R7/T7”, при этом, чтобы основой оставалась боросиликатная матрица, которая уже зарекомендовала себя как химически и термически стойкая. В промышленности для данных целей используются тяжелые стекла с добавкой свинца. Однако свинец является вредным для человека, связи с чем лучше использовать безопасный висмут в качестве добавки [70]. Помимо добавления Вi в стекле был заменен Са на более тяжелые ионы Ва, Sr и Zn, также из стекла был убран легкий щелочной компонент Na.

Таким образом получился следующий состав висмутового боросиликатного стекла  $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-Vi_2O_3-MO$  (где  $M= Ba, Sr, Zn$ ). Тяжелые висмутовые стекла имеют высокую плотность, высокий показатель преломления и низкую колебательную энергию фононов, что делает их перспективной матрицей для активации редкоземельными ионами, в частности легированный  $Eu^{3+}$ . [71, 72]. Наибольший интерес представляют стеклянные сцинтилляторы для альфа- и бета-излучения, работающие в красном диапазоне спектра, поскольку наиболее доступные кремниевые фотодиоды имеют максимальную чувствительность в красном диапазоне спектра [73].  $Eu^{3+}$  в качестве активатора был выбран ион, обладающий интенсивной люминесценцией в красной области спектра [74-82]. Также  $Eu^{3+}$  можно использовать в качестве люминесцентного зонда, спектр которого чрезвычайно чувствителен к структурным изменениям в легированном материале [79-82].

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-Vi-x, где x – также молярная концентрация  $Eu_2O_3$ .

### *Особенности синтеза боросиликатных стекол (Si-Al-x)*

Образцы Si-Al-x представляли собой оксидную систему с шихтой состава мол%: 45.2SiO<sub>2</sub>-17.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27.7NaO-6CaO. Стекла Si-Al-x варились в окислительных условиях в муфельной лабораторной электрической высокотемпературной печи Deltech DT-29-SBLA-AE-6 с суперканталовыми нагревателями. Содержание Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> варьировалось в стекле от 0,2 до 2 мол%. Увеличение концентрации европия происходило за счет добавления оксида европия в шихту при неизменном соотношении остальных компонентов шихты. Шихта нагревалась до 1480 °С и выдерживалась около 60 минут. Все образцы данной серии, кроме образца Si-Al-2 получились оптически прозрачными и без видимых включений (Рис. 2.1).

### *Синтез висмут-боросиликатных стекол (Si-Bi-x)*

Образцы Si-Bi-x представляют собой базовую матрицу с шихтой состава мол%: 27.2SiO<sub>2</sub>-9.3Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4.4BaO-5.1SrO-7.8ZnO-2,7Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В данной матрице оксид иттрия эквимолярно замещался оксидом европия вплоть до 2.7 мол%, дальнейшее увеличение концентрации европия до 7.1 мол% происходило за счет добавления оксида европия в шихту при неизменном соотношении остальных компонентов шихты. Образцы Si-Bi-x синтезировали в окислительных условиях (на воздухе) в муфельной лабораторной электрической печи СНОЛ 6/12 с нихромовыми нагревателями, изначально осуществлялся нагрев до 500 °С в течение 20 минут для удаления летучих компонентов шихты. 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. Все образцы данной серии кроме Si-Bi-0.3 получились прозрачными и без видимых включений (Рис. 2.1). Состав стекол предложен Кравцом В.А. и запатентован (Патент РФ #2744539 от 11 марта 2021, тип: Изобретение, Автор: Кравец В. А).



Рис.2.1. Фотографии стекол: а) Si-Al-х, б) Si-Bi-х.

Все стекла плавил в корундовых тиглях объемом ~ 50 мл. Исходными компонентами для плавления стекла служили оксиды кремния, алюминия, бора, цинка, иттрия и висмута чистотой не ниже «чда», а также оксид европия «осч». Кроме того, использовали следующие соединения чистотой не ниже «чх» в пересчете на оксиды: нитрат бария и гидроксид стронция.

Каждая порция шихты была рассчитана на 20-25 г. стекла. Исходные компоненты взвешивали на аналитических весах (II класс точности), тщательно перемешивали и растирали в фарфоровой или агатовой ступке. Впоследствии процедура сушки проводилась в сушильном шкафу с постепенным пошаговым нагревом (150 °С, 250 °С, 400 °С) при перемешивании в ступке после каждого этапа. Предварительный нагрев проводился для удаления летучих компонентов и уменьшения газообразования в смеси в процессе плавления. Скорость нагрева во всех случаях составляла от 6 до 7 °С/мин. Все расплавы, полученные в тиглях, оставляли в печи для охлаждения до комнатной температуры. Условия синтеза подбирались так, чтобы не требовалось выработки стекла. Это сделано для уменьшения количества манипуляций, требующих участия человека, и соответствует технологии синтеза стекол для иммобилизации радиоактивных элементов в лабораторных условиях.

Стекла с видимыми внутренними напряжениями подвергались отжигу при 400°С для снятия напряжений. После стекла освобождались от тигля, отбирались оптически однородные фрагменты. Из них изготавливали плоскопараллельные образцы размером ~5x5 мм и толщиной 2.5-4 мм, поверхности которых шлифовали и полировали.

Для катодоллюминесцентных исследований и измерения состава методом рентгеноспектрального микроанализа образцы закреплялись в пластик в форме

шайбы и полировались. Для обеспечения стока заряда на полученные шайбы напылялась углеродная пленка с использованием вакуумного универсального поста JEE-4C (JEOL, Япония).



Рис. 2.2. Фотография образцов, подготовленных для исследований электронно-зондовыми методами.

## 2.2 Методы исследования

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 определения наличия кристаллической фазы образцы были исследованы методом рентгенодифракционного фазового анализа (РДФА). Люминесцентные свойства исследовались методами локальной катодлюминесценции (КЛ), 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 расчета температуры нагрева стекол под электронным пучком была измерена плотность образцов гравиметрическим методом, а также их температуропроводность. Для облучения аморфного диоксида кремния использовался электронный пучок, формируемый в электронно-зондовом

микроанализаторе САМЕВАХ. Оборудование позволяло исследовать облучаемый объем методами локальной катодлюминесценции (КЛ) и рентгеноспектрального микроанализа в процессе модификации.

### 2.2.1 Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Эксперименты проводились на рентгеноспектральном микроанализаторе "Camebax" (Cameca, France) (Рис.2.3). Установка состоит из колонны с системой откачки вакуума и спектрометров. При измерениях РСМА используются рентгеновские спектрометры, а при измерениях КЛ – оптические спектрометры. Таким образом, в экспериментах можно одновременно проводить измерения КЛ и РСМА в одном и том же микрообъеме исследуемого образца.

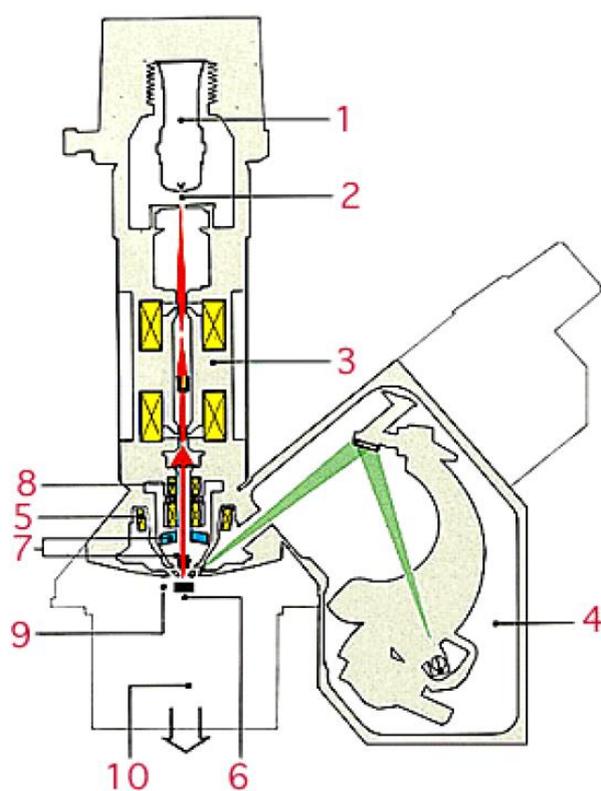


Рис.2.3. Схема рентгеноспектрального микроанализатора "Camebax"

1. Электронная пушка с системой механической юстировки.
2. Регулируемый анод.
3. Конденсорная линза с системой стабилизации тока электронного зонда.
4. Волновой спектрометр с кристаллами-анализаторами.
5. Линза объектива, формирующая электронный пучок.
6. Держатель образцов с координатным столиком.
7. Коаксиальная оптическая система.
8. Сканирующая катушка.
9. Воздушный шлюз.
10. Вакуумная система.

Установка снабжена механизированным координатным столиком для перемещения образца, а также системой стабилизации тока, измерения полного тока пучка (цилиндр Фарадея) и поглощенного тока пучка (схема измерения показана на Рис. 2.3)

Система микроанализа оснащена четырьмя рентгеновскими волновыми спектрометрами. На каждом спектрометре есть два различных кристалла-анализатора, что расширяет возможности анализа и позволяет проводить одновременные измерения четырех различных элементов. Кристалл анализатор необходим для выделения рентгеновского излучения определенной длины волны согласно закону Вольфа-Брегга. Имеющийся набор кристаллов-анализаторов (PET – пентаэритрит, TAP – фталат таллия, LiF – фтористый литий) с различными постоянными решетки позволяет перекрывать весь диапазон длин волн рентгеновского излучения в интервале от 1 Å до 100 Å. Выделенное монохроматическое излучение регистрируется газо-пропорциональным счетчиком. Обработка полученных данных и управление установкой реализовано на базе микропроцессора и персонального компьютера.

Локальность метода РСМА зависит от диаметра электронного пучка, может варьироваться в диапазоне от 1 до 200 микрон. Измерение состава образцов проводилось при ускоряющем напряжении электронов 20 кэВ и поглощенном токе 15 нА, диаметре электронного пучка 2 микрон. В качестве эталонов использовались монокристаллы  $\text{EuPO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Na}_8\text{Cl}_2\text{AlSiO}_4$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Содержание кислорода и бора не измерялось, содержание кислорода рассчитывалось по валентности, в предположении, что материал является смесью оксидов. Содержание оксида бора рассчитывалось как разность между 100% и суммой остальных оксидов. Для каждого образца было проведено не менее пяти анализов состава в случайных областях. Это позволило получить усредненный элементный состав и оценить однородность распределения элементов в образцах. Так как исследования методами КЛ и РСМА проводятся на одном приборе, возможно анализировать состав и

регистрировать спектры КЛ в одной и той же области образца, что позволяет более качественно интерпретировать контраст КЛ изображения и неоднородность образца по составу.

### 2.2.2 Рентгенодифракционный фазовый анализ (РДФА)

Образцы были исследованы на наличие кристаллических включений - были получены дифрактограммы на просвечивающем дифрактометре Bruker Discover D8. Работы проводились в ресурсном центре «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» ФТИ им. А.Ф.Иоффе.

Физической основой метода РДФА является дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке исследуемых твердотельных материалов. Когда рентгеновские лучи попадают на кристалл, они отражаются от сетки атомных плоскостей с определёнными межплоскостными расстояниями по закону Вульфа-Брега (Рис. 2.4),

$$2d \sin \theta = m\lambda$$

где  $m$  – порядок дифракции,  $d$  – межплоскостное расстояние, характеризующее материал,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол падающего и отраженного луча (рис. 18). Данный метод используется для анализа структуры материала.

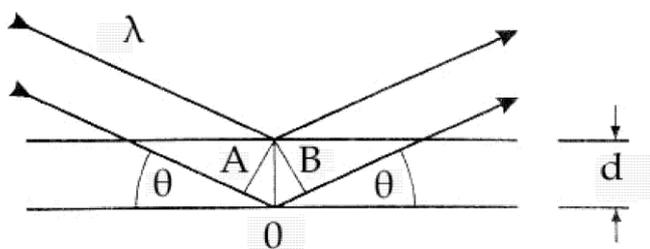


Рис. 2.4. Отражение рентгеновских лучей от плоскостей кристаллической решетки

Благодаря проникающей способности рентгеновских лучей методом РДФА можно исследовать объёмные материалы. Данный метод позволяет определять наличие кристаллитов в материале, параметры кристаллической решетки кристаллитов и идентифицировать структуру кристаллитов. Стандартным прибором для рентгеноструктурных исследований является рентгеновский дифрактометр, который состоит из следующих компонентов:

- 1) Источник рентгеновских лучей (как правило, рентгеновская трубка)
- 2) Регистрирующая система (детектор)
- 3) Гониометр (основной узел установки, на котором крепятся держатель для образцов, источник и детектор рентгеновского излучения)

Оптическая схема такого прибора показана на Рис. 2.5.

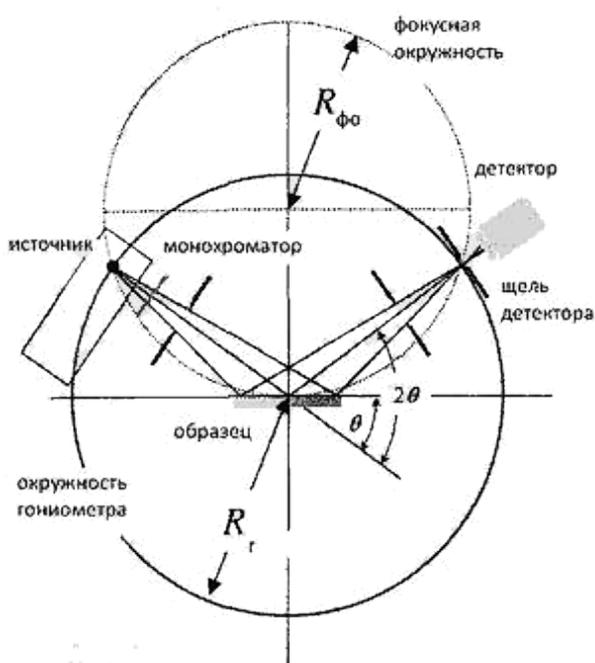


Рис. 2.5. Оптическая схема дифрактометра.

Полнопрофильный анализ дифрактограмм и расчет количественного соотношения различных фаз в смеси проводился по методу Ритвельда при помощи специализированного ПО Bruker Topas 4.2. Положения пиков сопоставлялись с положением эталонных рефлексов из базы данных порошковой дифракции ICDD-2011-PDF-2 [83]. Расчеты осуществлялись с учетом инструментальной функции дифрактометра, в качестве которой

принимались характеристики пиков эталона порошка NaCl, полученного в аналогичных условиях.

### ***2.3 Растровая электронная микроскопия***

Изменения рельефа поверхности исследовались методом вторичных электронов на электронном микроскопе JSM 7001F (JEOL, Japan) с энергией электронов 15 кэВ.

### **2.4 Атомно-силовая микроскопия**

Атомно-силовой микроскоп основан на прямом механическом контакте зонда с поверхностью. Изобретен он был в 1986 г. Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйттом и Кристофером Гербером. Существует несколько режимов изучения поверхности и регистрации информации, однако в основе всегда лежит сканирующий зонд. В приборах различного производства конструктивный вид зондов может отличаться, однако в целом они похожи.

Зонд представляет собой плоскую консоль, на которой закреплена одна или несколько упругих балок. На концах последних имеются иглы, которые, собственно, и приходят в соприкосновение с поверхностью. У современных зондов радиус закругления окончания составляет порядка 10 нм. В зависимости от задач исследования, иглы зондов могут покрываться различными веществами, делающими зонд электро- или магнитовосприимчивым, либо придавая ему другие свойства. Однако в нашей работе мы пользовались лишь обычными кремниевыми зондами.

В процессе исследования зонд меняет свои параметры, такие как изгиб балки, амплитуда, фаза и частота ее колебаний. Именно изменения этих параметров и дают исследователю информацию о поверхности. Регистрировать изменения, происходящие с балкой, призвана система оптической регистрации. Ее схематическое изображение дано на Рис. 2.6.

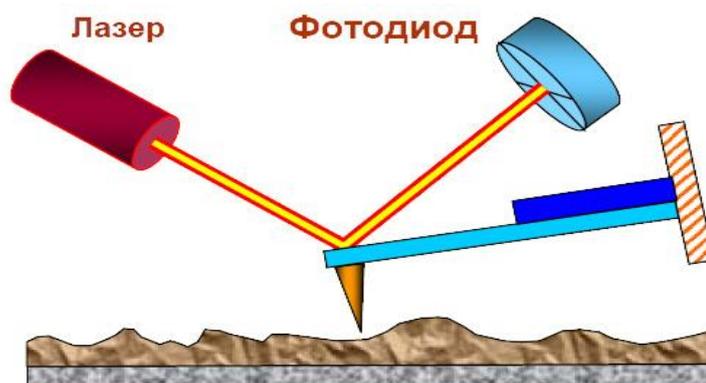


Рис. 2.6 Система оптической регистрации отклонения балки зонда

Как видно из схемы, система оптической регистрации состоит из лазера, сфокусированного на точке оптимального сигнала на зонде, и четырехсекционного фотодетектора, регистрирующего отраженные от зонда лучи. Выбор оптимальной точки зависит от методики исследования и конкретного зонда.

### **2.5 Спектры поглощения**

Спектры поглощения получены на спектрометре Lambda 900 «Perkin Elmer».

### **2.6 Спектры фотолюминесценции**

Фотолюминесцентные исследования проводились на установке ДФС 36, ЛОМО с полупроводниковым лазером. Установка позволяет регистрировать спектры люминесценции в видимом спектральном диапазоне. Спектры ФЛ были получены при облучении полупроводниковым лазером с  $\lambda_{ex} = 405 \text{ nm}$ , диаметр лазерного луча составлял  $0.6 \text{ mm}$  на образце, ток на лазерном диоде  $1.75 \text{ A}$ , угол между лазерным лучом и образцом составлял  $40^\circ$ . Плотность мощности облучения по оценке составляла  $\sim 30 \text{ W/cm}^2$ .

### **2.7 Катодолюминесценция**

Катодолюминесценция (КЛ) — физическое явление, заключающееся в свечении вещества, облучаемого электронами. К катодолюминесценции относят электромагнитное излучение, лежащее в ультрафиолетовом, видимом или инфракрасном диапазоне. Катодолюминесценция как метод исследования

различных объектов выступает в одном ряду с другими спектроскопическими методами, такими как фотолюминесценция, поглощение. Метод КЛ обладает обширной областью применения и имеет ряд преимуществ по сравнению с фотолюминесценцией. Стоит отметить основные особенности КЛ как метода исследования.

*Метод является локальным.* Электронный пучок можно фокусировать до малых размеров – от сотен нанометров. При таких условиях латеральное разрешение метода составляет единицы микрон.

*Метод позволяет исследовать зонную структуру в УФ диапазоне.* Для фотовозбуждения некоторых переходов в широкозонных материалах требуется вакуумный ультрафиолет (порядка 6 эВ и выше), что является технически сложной задачей. Но при использовании метода КЛ, даже если энергия электронов не превышает 1 кэВ, она все равно на два порядка больше ширины запрещенной зоны любого твердотельного объекта и такая энергия способна возбуждать переходы в УФ диапазоне.

*Возможность визуального исследования.* Наблюдая КЛ в широком электронном пучке, можно визуализировать неоднородность образца: пространственное распределение дефектов, фаз, концентраций и т.д.

Также существует ряд недостатков КЛ как метода исследования:

*Невозможность селективного возбуждения.* При возбуждении электронным пучком возбуждаются все возможные состояния.

*Нагрев образца.* Для образцов с низкой теплопроводностью нагрев может быть существенным до сотен градусов. Для полупроводниковых материалов при стандартных режимах работы нагрев незначителен и составляет доли градусов.

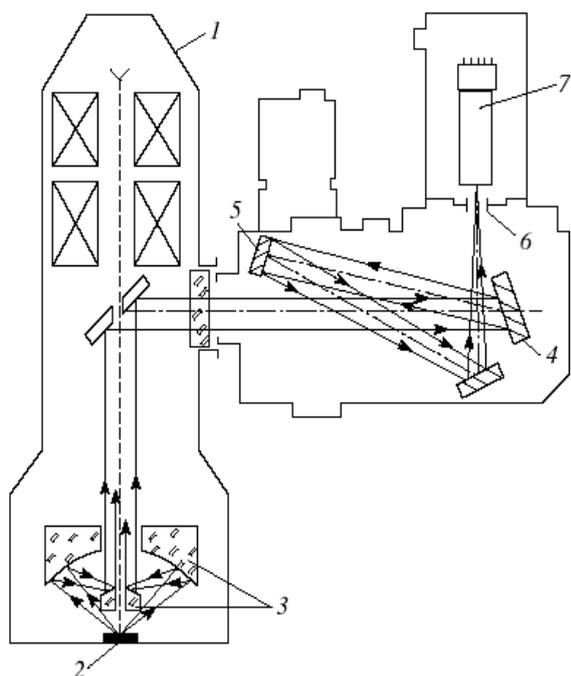
*Возможность деградации образца вследствие нагрева или разрыва химических связей электронами пучка.* Такие эффекты проявляются при экстремальных

условиях возбуждения (очень высокий ток пучка) или в органических материалах. Для подавляющего большинства материалов при стандартных режимах работы этот эффект не наблюдается.

*Необходимость дополнительной пробоподготовки образца с низкой проводимостью (диэлектрик).* Необходимо нанести на образец токопроводящую плёнку (например, напылить слой углерода или нанести проводящую пасту на часть образца) для обеспечения стока заряда, приносимого электронным пучком. В противном случае в образце будет накапливаться пространственный заряд, что приведет к отклонению электронного пучка. Поскольку наши образцы являются диэлектриками, процедура нанесения токопроводящей пленки является обязательной. Пленка является легкоразрушимой при физическом контакте, поэтому обращение с образцами покрытыми пленкой требует большой аккуратности.

### 2.7.1 КЛ установка

Исследования проводились на установке, основой которой является рентгеноспектральный микроанализатор САМЕВАХ производства фирмы Самеса. Для исследования КЛ использовался спектрометр оригинальной конструкции [84], который пристыковывался к САМЕВАХ вместо бинокуляра оптического микроскопа (Рис. 2.7).



1. колонна микроанализатора
2. образец
3. обращенный объектив Кассегрена
4. дифракционная решетка
5. вогнутое зеркало
6. выходная щель спектрометра

## 7. приемник излучения (ФЭУ)

Рис. 2.7 Оптическая схема КЛ установки.

Такая экспериментальная техника позволила с локальностью 1-3 мкм исследовать люминесценцию образца при возбуждении его электронным пучком. Катодолюминесцентная система в совокупности с регистрирующим электронным оборудованием и пакетом программного обеспечения позволила получить спектры катодолюминесценции, а также наблюдать динамику полос излучения (разгорание—затухание) и измерять характерные времена жизни возбуждённых состояний.

Метод локальной катодолюминесценции позволяет получать спектры КЛ с латеральным разрешением от 1 микрона, что позволяет исследовать однородность люминесцентных свойств образцов. Метод также дает возможность получать КЛ изображения образцов в расфокусированном электронном пучке, по которым можно оценить однородность катодолюминесценции образца в области диаметром до 200 микрон. Спектры КЛ были получены при диаметре электронного пучка 2 микрона, ускоряющем напряжении электронов 20 кэВ и поглощенном токе 3 нА. КЛ изображения были получены при диаметре электронного пучка 200 микрон, ускоряющем напряжении электронов 20 кV и поглощенном токе 100 нА.

### *2.7.2 Катодолюминесцентные исследования стеклокристаллических материалов*

Одним из подходов исследования структурных свойств материалов является использование редкоземельных активаторов в качестве люминесцентного зонда. Этот подход позволяет исследовать структуру легированного материала, в том числе ближний порядок аморфных материалов [85]. Обычно при таком подходе материал активируется редкоземельными ионами (РЗИ), например,  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектр люминесценции редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  представляет собой набор узких полос, связанных с переходами внутри экранируемой f-оболочки. Экранирование ослабляет влияние кристаллического поля матрицы на электроны f-оболочки, из-за чего полосы  $\text{Eu}^{3+}$  незначительно меняют свое спектральное положение в различных диэлектрических матрицах. Полосы в спектре определяются запрещенными переходами между  $^5\text{D}_J$  и  $^7\text{F}_J$  уровнями иона [86]. Соотношение интенсивности полос и количество расщеплений в спектрах редкоземельных ионов зависит от локальной симметрии иона в материале, благодаря чему  $\text{Eu}^{3+}$  можно использовать в качестве люминесцентного зонда, спектр которого крайне чувствителен к структурным изменениям легированного материала. Так, например, интенсивность электродипольного (ЭД) перехода  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  сильно зависит от окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , тогда как интенсивность магнитодипольного (МД) перехода  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  слабо зависит от его локального окружения. Это происходит вследствие различий действующих правил отбора для данных переходов [86, 87]. По изменению соотношения интенсивностей полос, связанных с этими переходами (коэффициенту асимметрии -  $I_{(\text{ЭД})} / I_{(\text{МД})}$ ) можно судить об изменении локальной симметрии иона  $\text{Eu}^{3+}$  [88, 89]. Это позволяет исследовать локальное положение активатора относительно лигандов матрицы люминесцентными методами. Данный метод можно применить к исследованию наноматериалов, аморфных и стеклокристаллических материалов, активированных  $\text{Eu}^{3+}$ .

Например, в работе [89] представлены изменения спектров  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  в зависимости от кристаллического окружения

На рис. 2.8 представлен спектр КЛ образца 12, а также приведена интерпретация полос излучения, связанных с переходами между  $^5\text{D}_J$  и  $^7\text{F}_J$  [90] уровнями  $\text{Eu}^{3+}$  в порошке  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Идентификация переходов между  $^5\text{D}_J$  и  $^7\text{F}_J$  уровнями  $\text{Eu}^{3+}$  в спектре производилась на основании работы [91]. Благодаря высокой энергии возбуждения, в спектре наблюдались полосы, соответствующие переходам с высокоэнергетических  $^5\text{D}_3$  термов в области спектра от 400 нм до 460 нм.

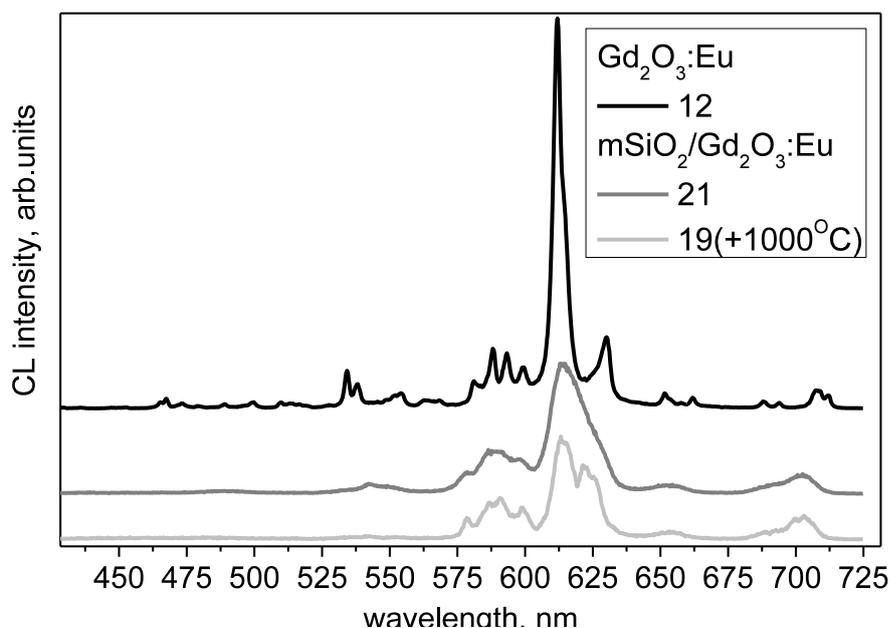


Рис. 2.8 Спектры КЛ  $\text{Eu}^{3+}$  образцов: а) (образец 12)  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (5 мол%  $\text{Eu}^{3+}$ ) - порошок, полученный разложением нитратов Gd и Eu, с последующим отжигом при  $800^\circ\text{C}$ , б) (образец 21) монодисперсные сферические частицы мезопористого (диаметр пор 3,1 нм) оксида кремния ( $\text{mSiO}_2$ ), с синтезированным в порах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (5 мол%  $\text{Eu}^{3+}$ ). в) (образец 19) образец 21 подвергнутый дополнительному отжигу дважды при  $600^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$ .

По данным РДФА при отжиге  $\text{mSiO}_2/(\text{Gd},\text{Eu})_2\text{O}_3$  при  $600^\circ\text{C}$  (образец 21) данный материал становится рентгеноаморфным, при дополнительном отжиге при  $1000^\circ\text{C}$  (образец 19) в порах синтезируется  $\text{Gd}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Eu}^{3+}$  с гексагональной кристаллической системой и характерными локальными позициями для  $\text{Eu}^{3+}$  –  $\text{C}_s$  и  $\text{C}_3$  в соотношении 7 к 9 соответственно [92]. Преобладающее положение  $\text{C}_3$  для  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Gd}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Eu}^{3+}$  обладает более высокой симметрией, чем преобладающее положение  $\text{C}_2$  в  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , поэтому значение соотношения  $I_{(\text{ЭД})}/I_{(\text{МД})}$  для образца 19 гораздо меньше, чем для 12. КЛ спектры аморфного образца 21 во многом повторяют спектры образца 19, хотя спектр последнего имеет более сложную структуру (Рис. 2.8). Схожесть спектров свидетельствует о том, что в аморфном образце 21 при отжиге в  $600^\circ\text{C}$  начинает формироваться вещество  $\text{Gd}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Eu}^{3+}$  с характерными локальными позициями. Значение коэффициента асимметрии  $I_{(\text{ЭД})}/I_{(\text{МД})}$  для

образца 21 несколько больше чем, для образца 19, это можно объяснить тем, что в образце 21 помимо  $Gd_{4.67}(SiO_4)_3O:Eu^{3+}$  присутствует фаза аморфного  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  с характерными позициями для  $Eu^{3+}$ , что увеличивает коэффициент асимметрии.

Измеряя коэффициент асимметрии  $I_{(ЭД)}/I_{(МД)}$  или  $\max I_{(ЭД)}/I_{(МД)}$  в случайных областях образца и рассчитывая разброс получившихся величин, можно сделать выводы о том, насколько образцы однородны по фазовому составу. Разброс в значениях измеренного коэффициента включает в себя как погрешность измерения, так и изменение коэффициента в различных областях, связанное с неоднородностью образца.

### 2.7.3 Измерение эффективности захвата возбуждения

Для экспериментального определения эффективности захвата возбуждения уровней излучения использовался метод, описанный в [93]. Основным условием применимости этого метода является сильная локализация возбужденных и основных состояний и отсутствие взаимодействия между возбужденными уровнями, т. е. относительно малое содержание центров излучения. Этот метод может быть применен для внутрицентровых переходов в широкозонных материалах, например, для редкоземельных ионов в оксидных кристаллах. В этих случаях уровни эмиссии РЗИ могут быть описаны в рамках двухуровневой модели. В рамках этой модели интенсивность люминесценции пропорциональна содержанию возбужденных центров люминесценции. Скорость изменения числа возбужденных центров определяется двумя процессами: захватом возбуждения и спонтанным излучением. Этот процесс можно описать следующим выражением.

$$\frac{dn_1}{dt} = L J n_0 - n_1 \tau^{-1} \quad (1)$$

где  $n_0$  и  $n_1$  - количество невозбужденных и возбужденных центров люминесценции соответственно;  $L$  — коэффициент, пропорциональный эффективности захвата возбуждения излучающего уровня [ $\mu\text{км}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$ ];  $J$  — плотность тока первичного электронного пучка [ $\text{нА}/\mu\text{км}^2$ ] в условиях

эксперимента при одном ускоряющем напряжении;  $\tau^{-1}$  — скорость затухания (обратное время затухания) излучающего уровня. Сумма возбужденных и невозбужденных центров равна общему содержанию центров люминесценции  $N = n_+ + n_1$ . При условии, что в начальный момент времени число возбужденных центров равно нулю ( $n_1 = 0$ ), решением уравнения является следующее выражение:

$$n_1 = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}} (1 - \exp\{- (LJ + \tau^{-1})t\}) \quad (2)$$

где  $\tau^{-1}$  — время затухания и

$$LJ + \tau^{-1} = (\tau_{\text{rise}})^{-1} \quad (3)$$

— скорость разгорания излучающего уровня. Время разгорания и затухания определяли путем аппроксимации, экспоненциальной функцией, полученных кинетических кривых (Рис. 2.9) в областях разгорания и спада интенсивности КЛ.

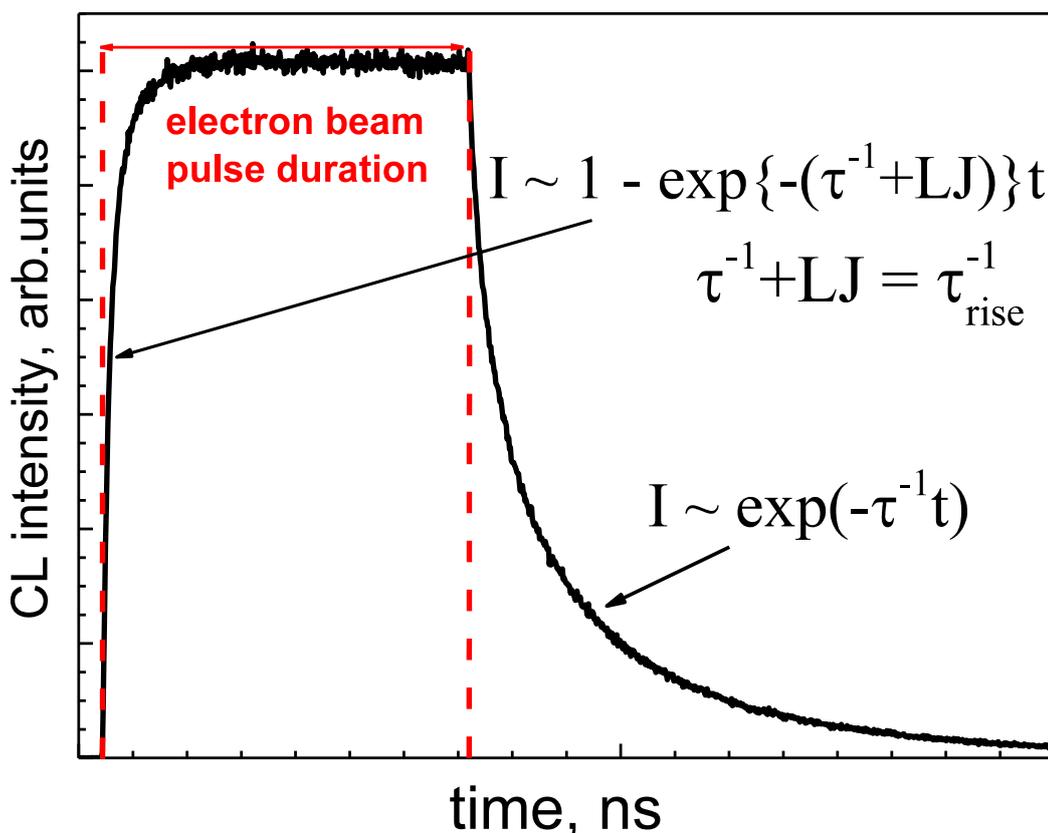


Рис. 2.9. Пример временной зависимости интенсивности излучения полосы КЛ.

Таким образом, время нарастания зависит не только от времени затухания возбужденного уровня, но и от плотности тока электронного пучка  $J$  и коэффициента эффективности захвата возбуждения КЛ -  $L$  (рис.1).

При прерывании возбуждения изменение содержания возбужденных центров можно описать следующим образом:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 P \quad (4)$$

Решением этого уравнения является следующее выражение:

$$n_1 = n_{10} \exp(-Pt) = n_{10} \exp(-\tau^{-1}t) \quad (5)$$

где  $n_{10}$  — населенность возбужденного уровня в момент окончания возбуждения. Если возбуждение происходило в течение достаточно длительного времени

$$(\exp\{-(LJ + \tau^{-1})t\} \ll 1), \quad n_{10} = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}},$$

то населенность излучательного уровня зависит от времени следующим образом:

$$n_1 = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}} \exp(-\tau^{-1}t) \quad (6)$$

Модельные кривые зависимости интенсивности КЛ от времени при различных плотностях тока представлены на рис. 2.10.

Из полученных выражений видно, что при выполнении условия  $LJ \ll \tau^{-1}$  времена разгорания и затухания люминесценции равны. Время затухания можно получить путем экстраполяции экспериментальной зависимости времени нарастания от плотности тока электронного пучка. Совпадение времени затухания, полученного путем экстраполяции экспериментальных данных, с экспериментально определенным временем затухания свидетельствует о правильности результатов.

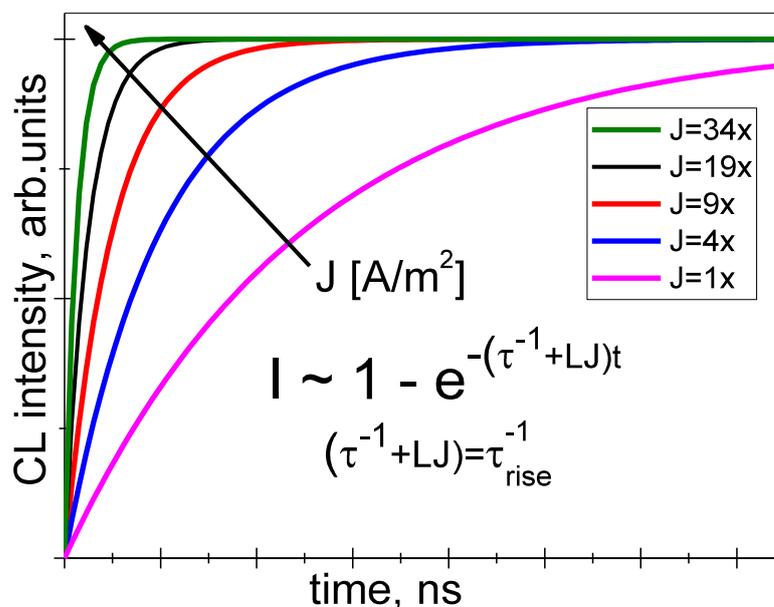


Рис. 2.10 Моделирование зависимости интенсивности КЛ от времени после начала возбуждения при различных значениях плотности тока электронного пучка. Плотности тока электронного пучка для кривых связаны соотношением 1/4/9/19/34)

#### 2.7.4 Модификация образца в катодолюминесцентной установке

При облучение электронным пучком средних энергий в образцах происходят динамические процессы, которые могут приводить как к обратимым, так и к необратимым изменениям в твердом теле. К таким процессам относятся в первую очередь захват электронов глубокими уровнями энергии, формирование и отжиг дефектов. Данные процессы происходят в результате локального нагрева образца под действием электронного пучка или радиационного воздействия электронов.

Исследование влияния высокоэнергетичного электронного пучка на свойства образцов осуществлялось следующим образом: 1) подбирались условия модификации электронным пучком (энергия электронов, плотность тока, время облучения), и, также, подбирались условия, при которых не происходит существенного изменения люминесценции и состава облучаемых областей; 2) Проводилась модификация выбранных областей 3) Модифицированные и немодифицированные области были исследованы различными локальными

методами в режимах, при которых не происходит изменения люминесцентных свойств и состава. В работе предложена оригинальная методика оценки радиационной стойкости стекол. Методика позволяет оценить пороговую энергию облучения электронами, при котором стекло начнет разрушаться вследствие радиационно-стимулированных процессов. А также оценить вклад температуры локального нагрева стекла электронным пучком в его разрушение.

### 3.1 Состав, структура и однородность полученных образцов

Синтезированные стекла были исследованы рядом методов. Стекла, синтезированные на основе стекла R7/T7, обозначены Si-Al- $x$ , где  $x$  – молярная концентрация  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Стекла с высоким содержанием висмута обозначены Si-Vi- $x$ , где  $x$  – также молярная концентрация  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

#### 3.1.1 Образцы Si-Al- $x$

Была исследована латеральная однородность образцов в оптическом микроскопе, а также методами РСМА и КЛ. Состав синтезированных стекол был определен методом РСМА, условия измерений описаны выше (в главе 2 пункт 2.1) Результаты приведены в таблице 1. Погрешность измерения содержания оксидов в шихте кроме бора составляет не менее 10% относительных процентов. 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 варке стекол [9].

**Таблица 3.1. Состав образцов Si-Al mol%**

Образцы	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
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

Все стекла из серии Si-Al-x получились оптически прозрачными кроме образца Si-Al-2. Однако метод РСМА показал, что образец Si-Al-2 однороден по составу, а методом РДФА было показано, что в образце не наблюдается кристаллических включений. Был проведен дополнительный отжиг данного образца при температурах 480 °С и 740 °С в течение 4 часов, однако, это не привело к улучшению оптической прозрачности.

Были получены изображения КЛ всех образцов Si-Al-x, на изображениях отсутствует контраст, что говорит о латеральной однородности люминесценции образцов.

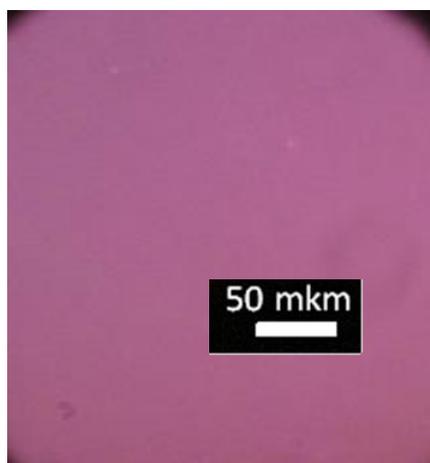


Рис. 3.1. КЛ изображение образца Si-Al-0.6

### 3.1.2 Образцы Si-Bi-x

Была исследована латеральная однородность образцов в оптическом микроскопе, а также методами РСМА и КЛ. Составы образцов, измеренные методом РСМА, приведены в таблице 2.

Показано, что все образцы однородны, кроме образца Si-Bi-0.2, в котором наблюдались включения размером порядка нескольких микрон (Рис. 3.2а). Методом РСМА был исследован как состав включений Si-Bi-0.2к, так и состав основной матрицы Si-Bi-0.2g (Табл. 2). Было выявлено, что состав основной матрицы Si-Bi-0.2g коррелирует с составами остальных стекол из серии Si-Bi-x. Во включениях наблюдается существенное увеличение содержания В, У и Еи. КЛ спектры основной матрицы (рис. 1с) по форме не отличаются от спектров  $\text{Eu}^{3+}$  в аморфных образцах Si-Bi. CL спектры включений (рис. 1b)

соответствуют спектру  $\text{Eu}^{3+}$  в борате иттрия [94]. Это позволяет идентифицировать включения как кристаллиты  $\text{YVO}_3: \text{Eu}^{3+}$ .

**Таблица 3.2. Состав образцов Si-Bi mol%**

Образцы	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{SrO}$	$\text{ZnO}$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
<b>Si-Bi-0.4</b>	31.1	35.5	7.5	7.2	4.2	4.7	8.0	1.4	0.4
<b>Si-Bi-1.1</b>	32.9	27.0	9.6	11.2	4.1	5.3	8.1	0.8	1.1
<b>Si-Bi-2.7</b>	30.7	28.3	8.5	11.1	4.4	6.5	8.1	0	2.7
<b>Si-Bi-5.1</b>	30.2	21.1	10.7	11.0	4.6	7.9	9.3	0.0	5.1
<b>Si-Bi-6.4</b>	28.8	21.3	11.2	10.8	4.1	7.7	9.7	0.0	6.4
<b>Si-Bi-7.1</b>	29.0	19.2	14.7	11.4	3.3	7.0	8.2	0.0	7.1
<b>Si-Bi-0.2g</b>	32.4	32.6	8.3	4.8	5.7	7.1	7.7	1.1	0.2
<b>Si-Bi-0.2k</b>	41.8	18.2	5.1	2.3	3.1	4.0	4.4	19.8	1.3

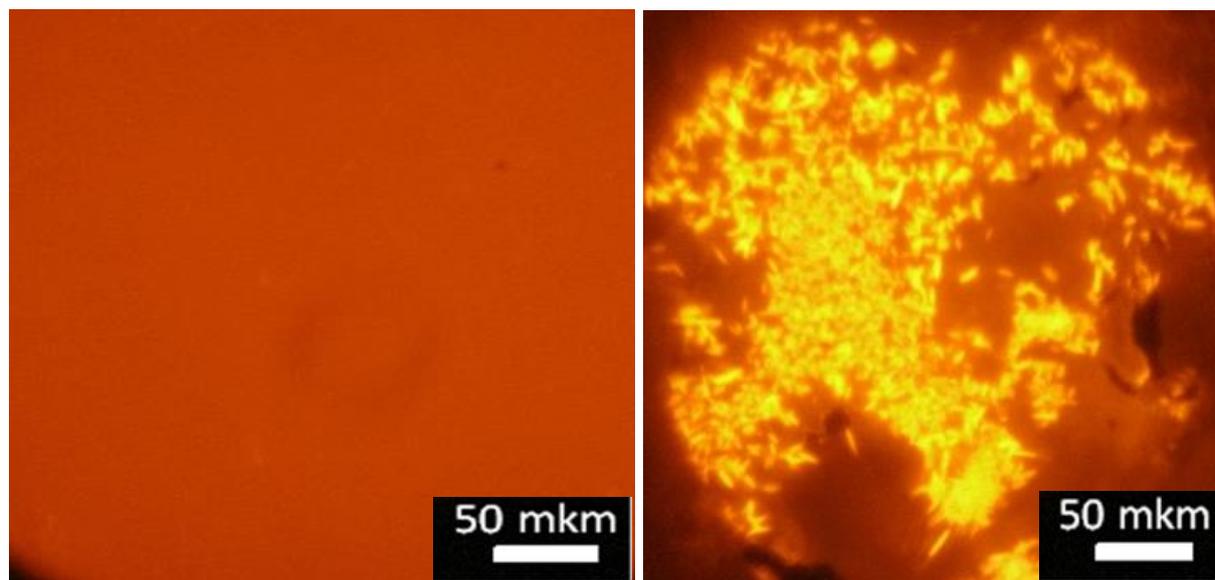


Рис.3.2. КЛ изображения образцов а) образца Si-Bi-2.7 б) образца Si-Bi-0.2

Образцы были исследованы методом РДФА было показано, что все образцы кроме Si-Bi-0.2 аморфные (Рис.3.4а) В образце Si-Bi-0.2 методом РДФА было подтверждено наличие кристаллической фазы  $\text{YVO}_3$  (Рис.3.4б).

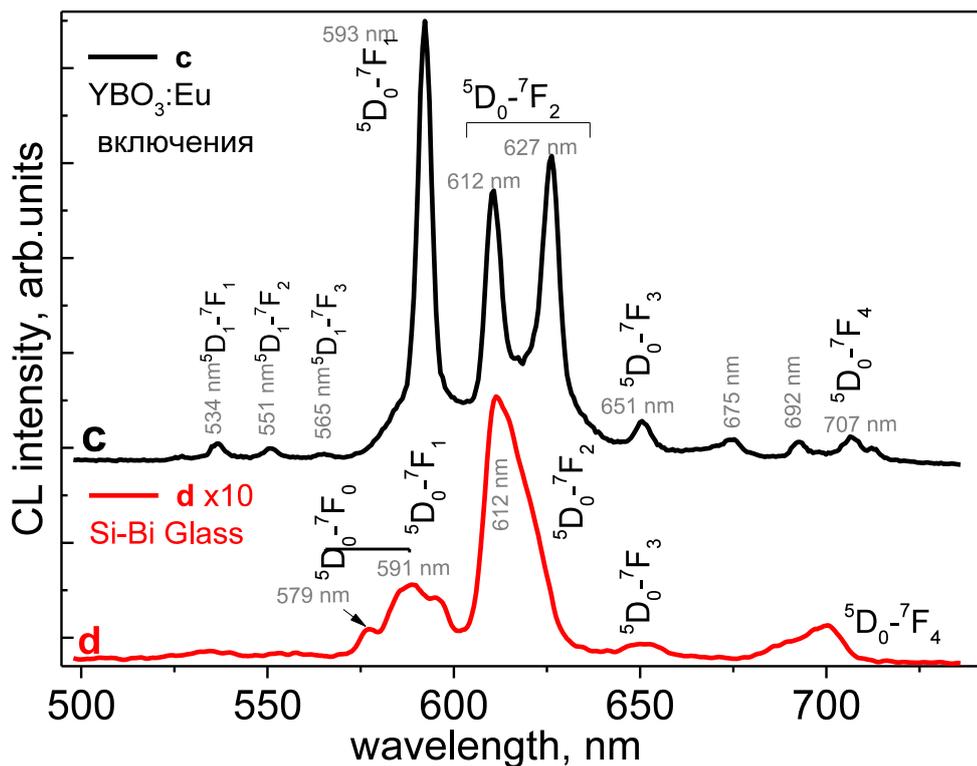


Рис. 3.3. КЛ спектры а) матрицы Si-Bi-0.2г б) включений Si-Bi-0.2к

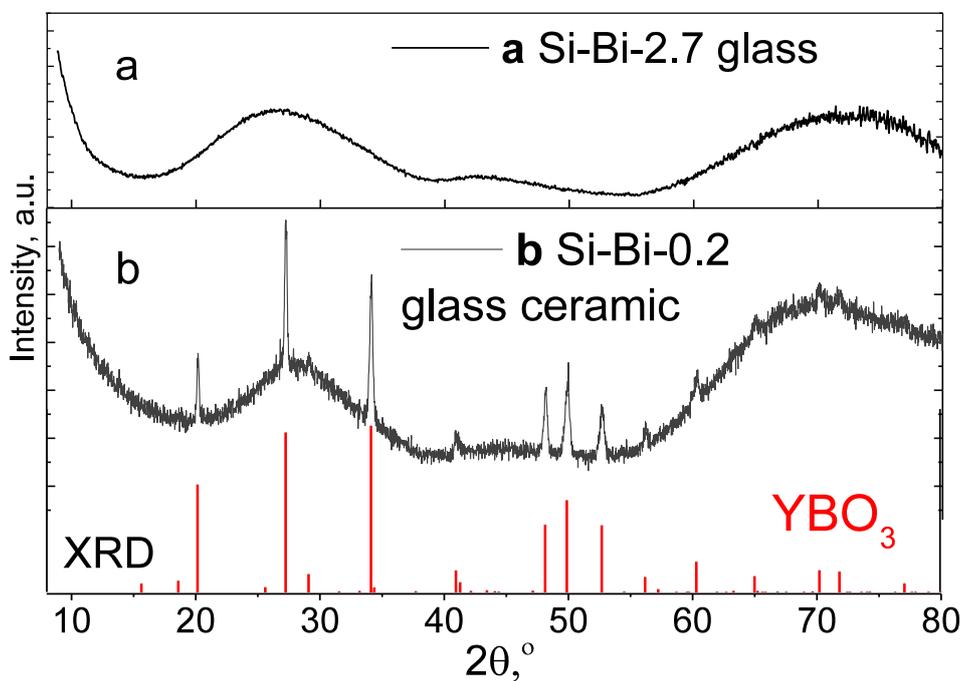


Рис. 3.4 Диффрактограммы образцов Si-Bi-2.7(а) и Si-Bi-0.2(б). Красным указаны табличные данные по линиям дифракции YBO<sub>3</sub>.

## 3.2 Люминесцентные свойства и концентрационные зависимости стекол

### 3.2.1 Образцы Si-Bi-x

Были получены спектры катодолюминесценции и фотолюминесценции всех образцов. Характерный КЛ спектр стекол Si-Bi-x представлен на Рис. 3.5 (с). Форма спектров не меняется в зависимости от образца и не зависит от способа возбуждения. В спектрах ФЛ и КЛ аморфных образцов Si-Bi-x наблюдаются оптические переходы  $\text{Eu}^{3+}$  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 nm). Это свидетельствует о низкосимметричной локальной позиции  $\text{Eu}^{3+}$  в данном материале [94].

Для перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  были измерены кинетики затухания (Рис.3.5b). Кинетики затухания были аппроксимированы экспоненциальной зависимостью.

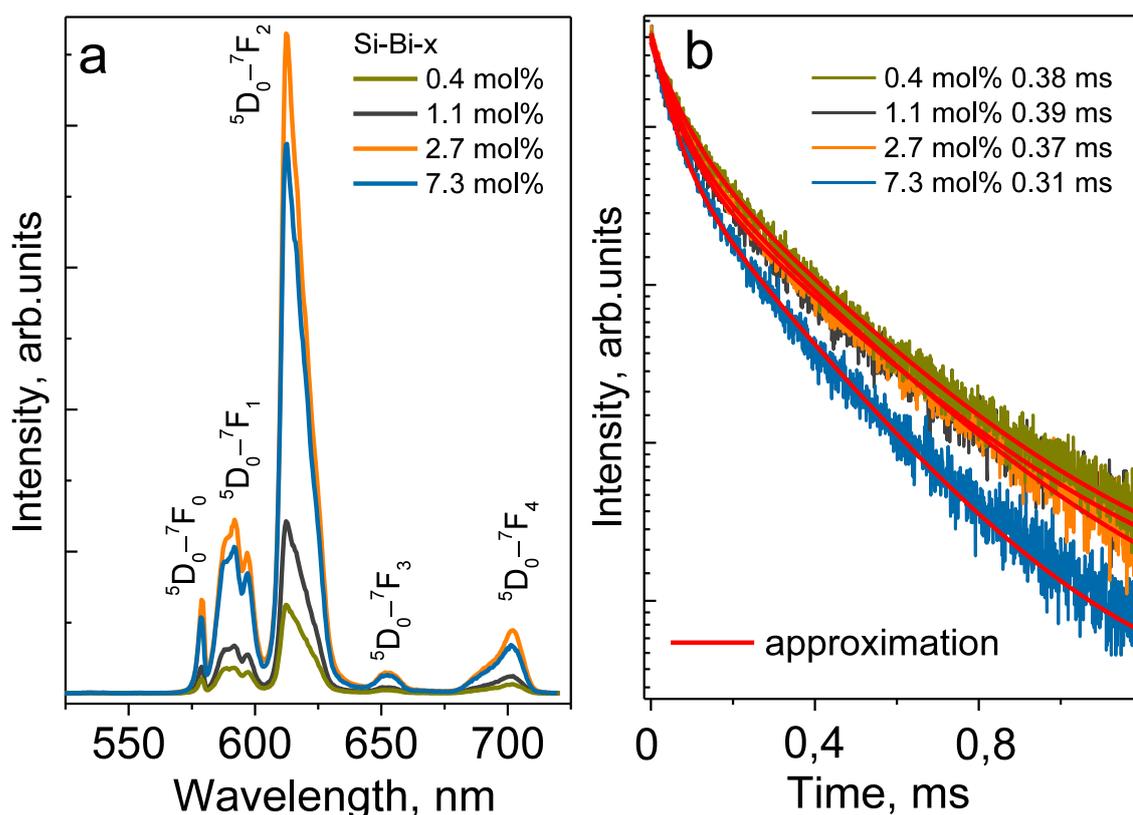


Рис.3.5 а) КЛ спектры образцов Si-Bi-x б) кинетики затухания перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$

Зависимости интенсивности и времени затухания перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  от концентрации активатора представлены на Рис. 3.6. Зависимость интенсивности одинакова в пределах погрешности, как для

катодолюминесценции, так и для фотолюминесценции (рис. 3.6а). Максимум интенсивности перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  в CL и PL наблюдается между 2.7 mol% и 4.3 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , после чего наблюдается плавный спад, объясняющийся концентрационным тушением. Наличие концентрационного тушения в образцах Si-Bi-x с концентрацией больше, чем 2.7 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , подтверждается резким изменением времени затухания люминесценции в области перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (Рис. 3.6(b)). Таким образом, оптимальная концентрация активатора в стеклах Si-Bi-x находится в диапазоне 2.7-4.3 mol%. Характерные времена затухания для образцов Si-Bi-x до концентрационного тушения составляют 0.38 ms.

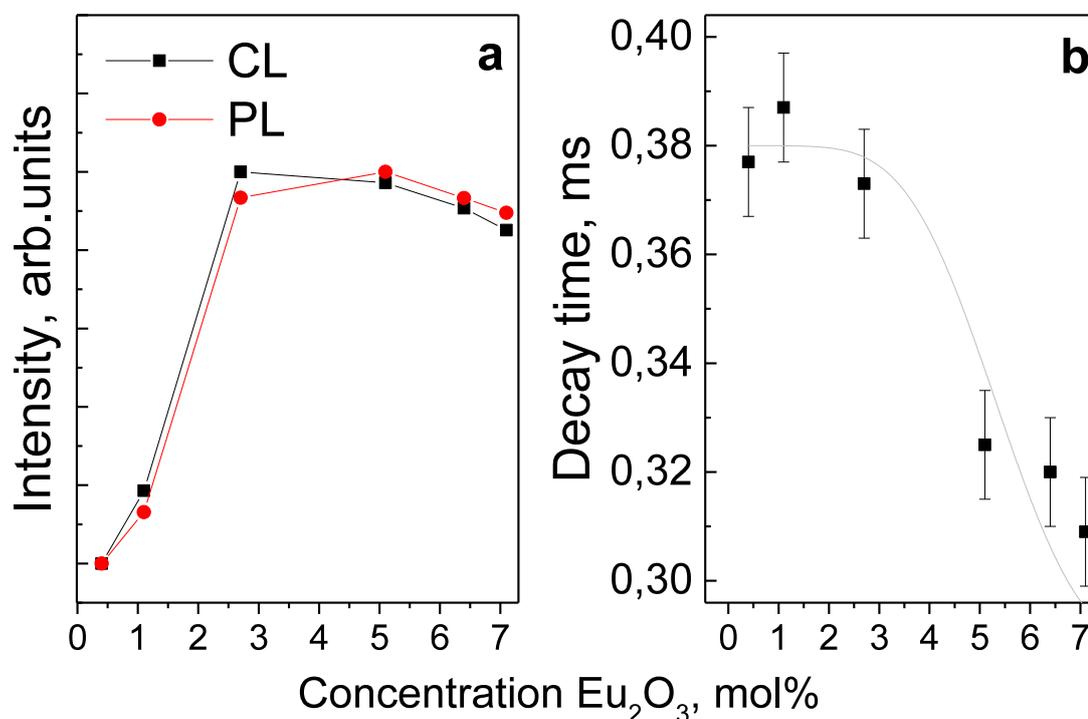


Рис 3.6. (а) Зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в области  ${}^5D_0-{}^7F_2$  и (b) зависимость времени релаксации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в области  ${}^5D_0-{}^7F_2$  от содержания  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в мольных процентах в образцах Si-Bi.

### 3.2.1 Образцы Si-Al-x

Типичные ФЛ и КЛ спектры стекол Si-Al-x представлены на рис. 3.7. Помимо переходов  $\text{Eu}^{3+}$  в ФЛ спектрах наблюдается широкая полоса с максимумом в области 450 nm (рис. 3.7 (1)). В КЛ спектрах также присутствует широкая полоса, но ее максимум смещен в область 510 nm (Рис. 3.7 (2)). Подобные широкие полосы наблюдаются в оксиде кремния и обычно их связывают с точечными дефектами дефицита кислорода [95]. Разница в форме спектра скорей всего связана с разным типом и мощностью возбуждения. Для перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  были измерены кинетики затухания. Кинетики затухания были аппроксимированы экспоненциальной зависимостью.

Изменение КЛ и ФЛ интенсивности перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  в зависимости от концентрации активатора представлена на рис. 3.8 (а). При концентрации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  более 0,6 mol% наблюдается спад интенсивности, объясняющийся концентрационным тушением. Наличие концентрационного тушения в образцах Si-Al-x с концентрацией больше, чем 0,6 mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , также подтверждается резким уменьшением времени затухания люминесценции перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  (рис.3.8 (b)). Таким образом, наиболее оптимальная концентрация  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в стеклах Si-Al-x составляет 0.6 mol%. Характерные времена затухания для образцов Si-Al-x составляют 0.64 ms.

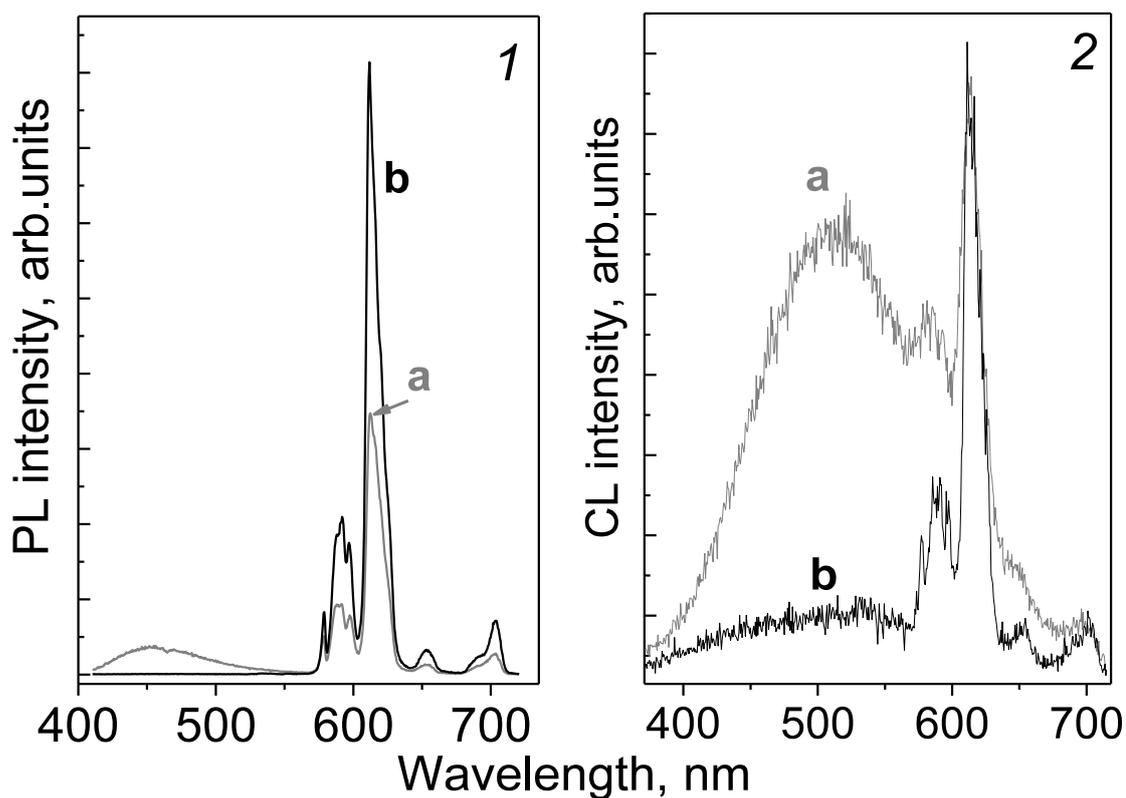


Рис 3.7. 1- спектры ФЛ стеклов Si-Al, 2- типичные спектры КЛ стеклов Si-Al-x (a) спектры образца Si-Al-0.2, (b) спектры образца Si-Al-0.6

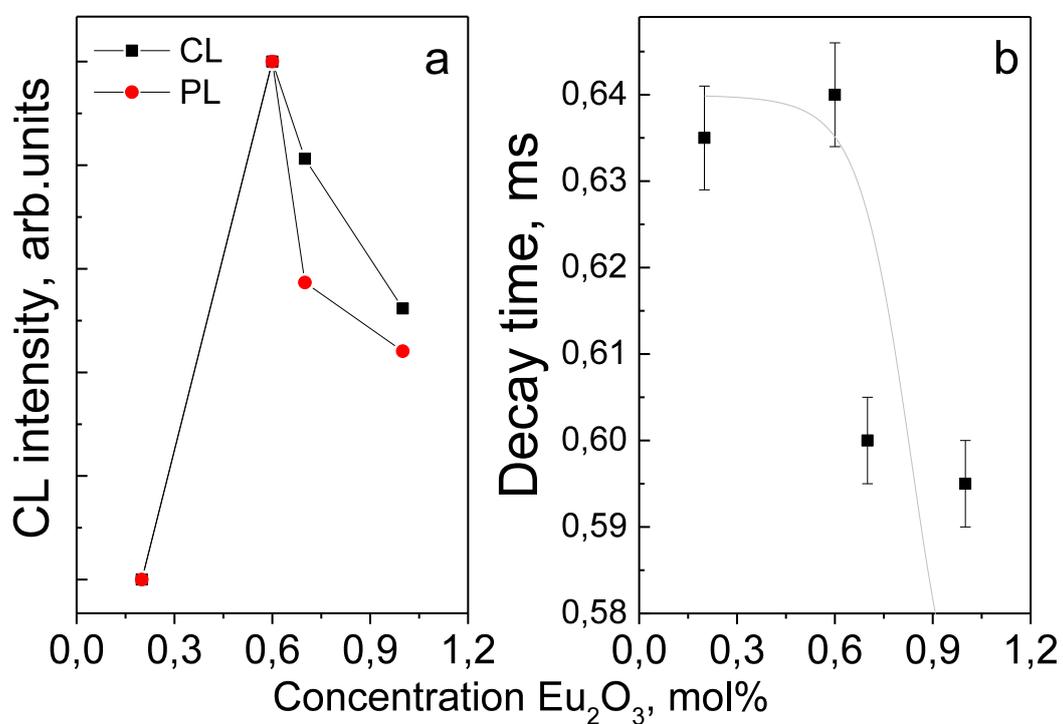


Рис 3.8. (a) Зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в области  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  и (b) зависимость времени релаксации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в области

## $^5D_0-^7F_2$ от содержания $\text{Eu}_2\text{O}_3$ mol% в образцах Si-Al.

При детальном рассмотрении широких полос в спектрах ФЛ были обнаружено резкое уменьшение интенсивности на длинах волн 465 nm, 525 nm и 533 nm (Рис. 3.9 (a,b)). При этом, чем больше Eu содержится в материале, тем сильнее наблюдается этот эффект. Было показано, что данные провалы соответствуют пикам возбуждения перехода  $^5D_0-^7F_2 \text{Eu}^{3+}$  [94]. Для наглядности представлены спектры возбуждения перехода  $^5D_0-^7F_2 \text{Eu}^{3+}$  для  $\text{ZrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . (Рис. 3.9(c)). Таким образом, уменьшение интенсивности связано с поглощением излучения собственных дефектов переходом  $^5D_0-^7F_2$  ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Данный эффект не наблюдается в спектрах КЛ, так как глубина генерации катодолюминесценции существенно меньше глубины генерации фотолюминесценции и, соответственно, поглощающий слой будет существенно тоньше.

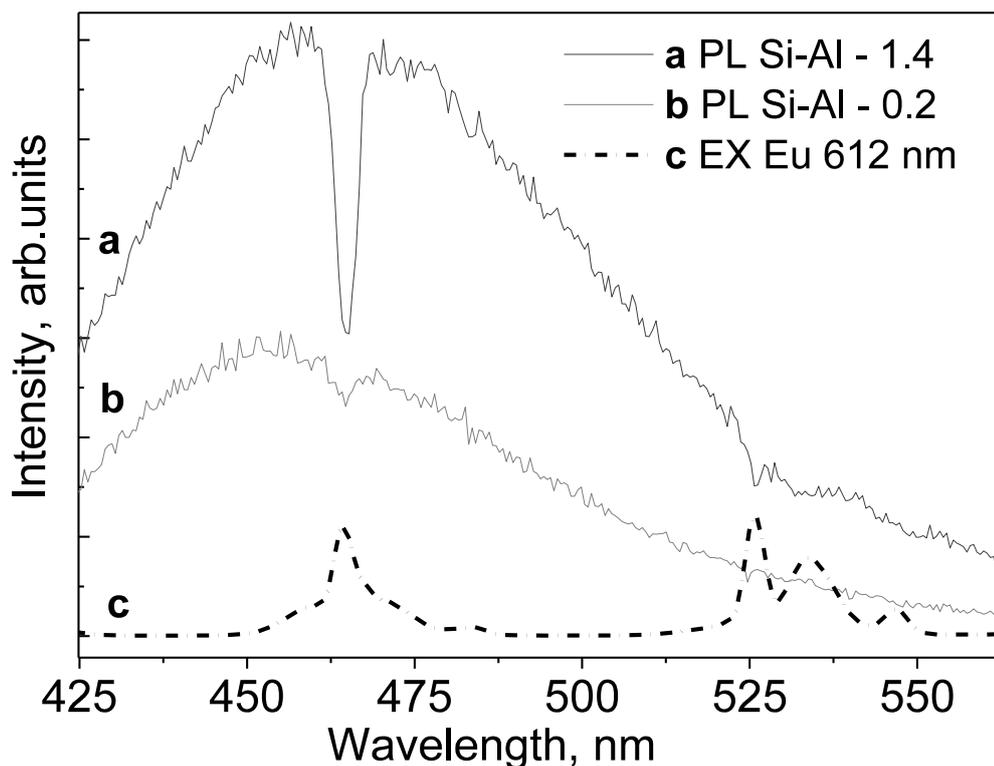


Рис 3.9. (a) ФЛ спектры образца Si-Al-2 (b) ФЛ спектры образца Si-Al-0.2 (c) спектры возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$  в области перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  (612 nm)

### 3.2.3 Спектры поглощения

Спектры поглощения были получены для всех образцов, кроме образца Si-Bi-0,2, так как он не был прозрачным в видимом диапазоне. На рис. 3.10 представлены спектры поглощения стекол, которые отражают основные особенности синтезированных стекол. В таблице 3 представлены расчеты ширины запрещенной зоны стекол.

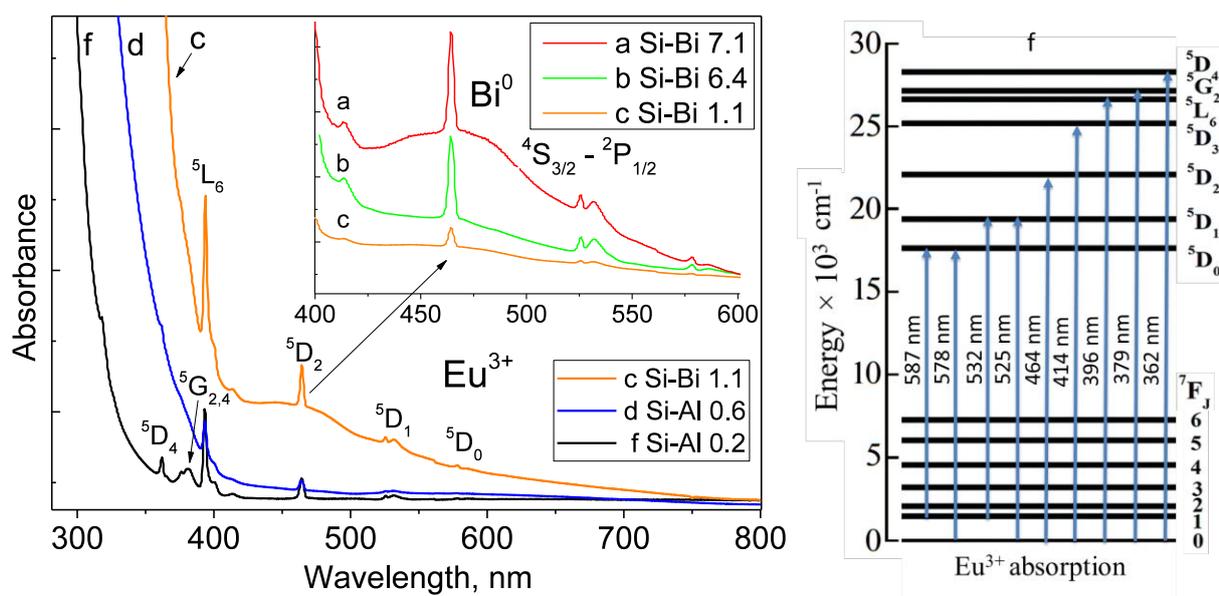


Рис.3.10 Спектры поглощения образцов (а) Si-Bi-7.1, (б) Si-Bi-6.4, (в) Si-Bi-1.1, (г) Si-Al-0.2, (д) Si-Al-0.6. Диаграмма поглощения энергетических уровней Eu в стекле.

Таблица 3 Ширина запрещенной зоны синтезированных стекол

Sample	$E_0$ (eV)	Sample	$E_0$ (eV)
Si-Bi-0.4	$3.35 \pm 0.05$	Si-Al-0.2	$3.42 \pm 0.05$
Si-Bi-1.1	$3.15 \pm 0.04$	Si-Al-0.6	$3.94 \pm 0.06$
Si-Bi-2.7	$3.18 \pm 0.04$	Si-Al-0.7	$3.30 \pm 0.05$
Si-Bi-5.1	$3.17 \pm 0.04$	Si-Al-1	$3.21 \pm 0.04$
Si-Bi-6.4	$3.16 \pm 0.04$		
Si-Bi-7.1	$3.14 \pm 0.04$		

Во всех образцах, помимо края собственного поглощения в спектрах наблюдались узкие пики поглощения, связанные с поглощением  $\text{Eu}^{3+}$ . В образцах Si-Bi-х также наблюдалась широкая полоса поглощения, связанная с  $\text{Bi}^0$  [94]. По-видимому, окраска стекол серии Si-Bi-х связана именно с полосой поглощения  $\text{Bi}^0$ . Интенсивность полос поглощения хорошо коррелирует с содержанием Eu и Bi, соответственно, (Рис. 3.10 (а, б, в, г)).

### 3.2.4. Эффективность захвата и интенсивность люминесценции

Для описания излучающего центра, в частности редкоземельных ионов, в диэлектрических материалах используют двухуровневой модели. На основании двухуровневой модели была предложена методика оценки эффективности захвата возбуждения [96] описанная в главе 2.

Величина  $L$  показывает, насколько эффективно преобразуется высокоэнергетическое излучение в кванты, излучаемые определенным энергетическим переходом активатора в исследуемом материале. По вышеуказанной методике для образцов Si-Bi-2.7 и Si-Al-0.6, была рассчитана эффективность захвата  $L$  в области перехода  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$   $Eu^{3+}$  (Табл 3).

Для образца Si-Bi-2.7 эффективность захвата составляет  $132 \text{ m(sA)}^{-1}$ . Для образца Si-Al-0.6 эффективность захвата составляет  $141 \text{ m(sA)}^{-1}$ . С учётом погрешности в 20% значения  $L$  для стекол Si-Bi-х и Si-Al-х одинакова.

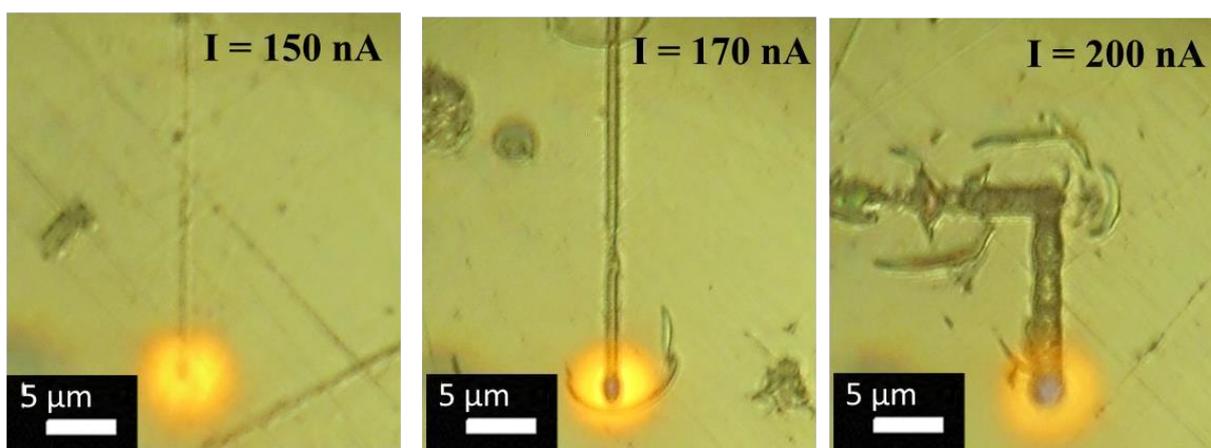
Также, было проведено сравнение интенсивности люминесценции стекол с оптимальной концентрацией европия для переходов  $Eu^{3+}$ . Интенсивность КЛ образца Si-Bi-2.7 в 1.6 раза меньше, чем интенсивность КЛ образца Si-Al-0.6, а интенсивность ФЛ образца Si-Bi-2.7 в 3.8 раза больше, чем интенсивность ФЛ образца Si-Al-0.6 (Табл. 3). Данный факт может быть связан с различной плотностью мощности или с различным способом возбуждения и требует дополнительных исследований.

### **Выводы к главе 3.**

1. Подобраны составы и условия синтеза стекол с различным содержанием европия. Синтезированы стекла с разной концентрацией  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ : 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  $1080\text{ }^\circ\text{C}$  образуется стеклокристаллический материал с образованием кристаллитов  $\text{YVO}_3$ .
3. Получены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции от содержания европия и зависимости времени затухания от концентрации европия. Определен диапазон концентраций  $\text{Eu}$ , при котором не происходит сегрегации европия.

## Глава 4 Модификация образцов электронным пучком

В ходе исследований было обнаружено, что при облучении электронным пучком образца при достижении определенной плотности облучения образец начинает модифицироваться. Это явление можно зафиксировать с помощью оптической системы рентгеновского микроанализатора и фотокамеры. На Рис. 4.1 представлены фотографии поверхности образца боросиликатного стекла. По поверхности образца были прочерчены полосы электронным пучком. 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.



4.1 Микроскопия образца боросиликатного стекла во время облучения электронным пучком с разной плотностью тока.

### 4.1 Модификация образцов Si-Bi

Были подобраны условия модификации образца Si-Bi-2.7 при облучении электронным пучком с энергиями 5 кэВ и 30 кэВ. Процесс начала модификации фиксировался и регистрировался при помощи оптического микроскопа установки, в которой происходила модификация. Было установлено, что процесс модификации стекол, при котором наблюдаются значительные

оптические и морфологические изменения на поверхности образцов, 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 оптических свойств образца.

Было установлено, что модификация при облучении электронным пучком с энергией 5 кэВ начинается при плотностях облучения порядка  $27 \text{ А/м}^2$  (ток 2000 нА), а при облучении электронным пучком с энергией 30 кэВ при  $6 \text{ А/м}^2$  (ток 300 нА).

#### **4.1.1 Сравнение свойств образцов до и после модификации электронным пучком.**

*Исследования оптических и морфологических изменений при модификации висмутового боросиликатного стекла*

Оптические изображения областей, модифицированных электронным пучком с энергиями при 5 кэВ и 30 кэВ продемонстрированы на рис. 4.2 (а) и рис. 4.3 (а), соответственно. В первом случае модифицированная область представлена в виде многократно очерченной электронным пучком цифры «5», во втором случае – однократно прочерченной цифры «30».

На рис. 4.2(а) и рис. 4.3(а) видно, что модифицированные области значительно меняют свою оптическую плотность и рельеф по сравнению с остальным образцом. В областях модифицированной поверхности, наблюдаются «бороздки», совпадающие с траекторией электронного пучка при модификации. «Бороздки» по краям имеют большую оптическую плотность, чем в центре линий.

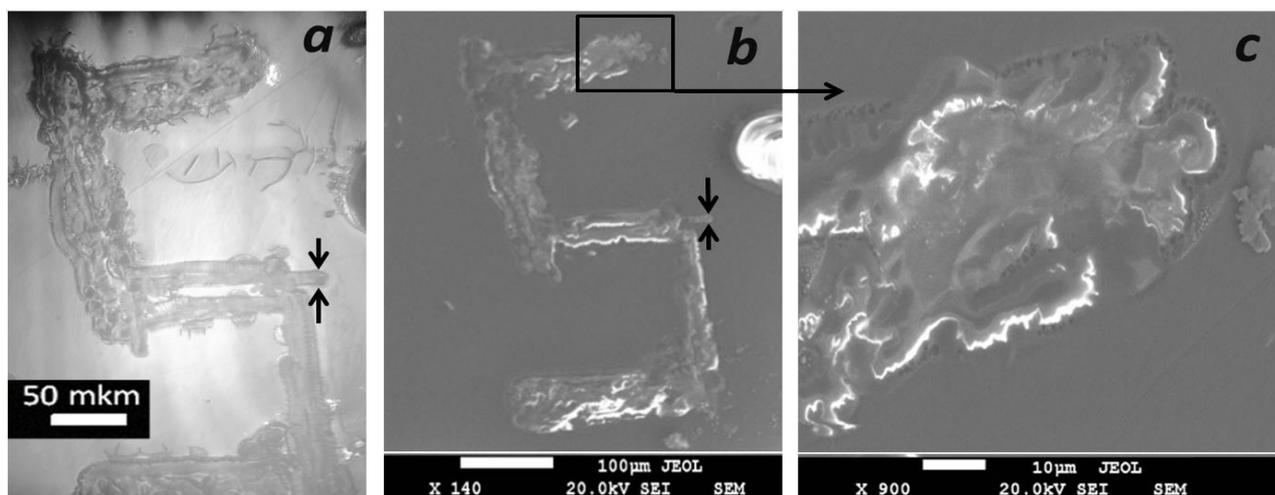
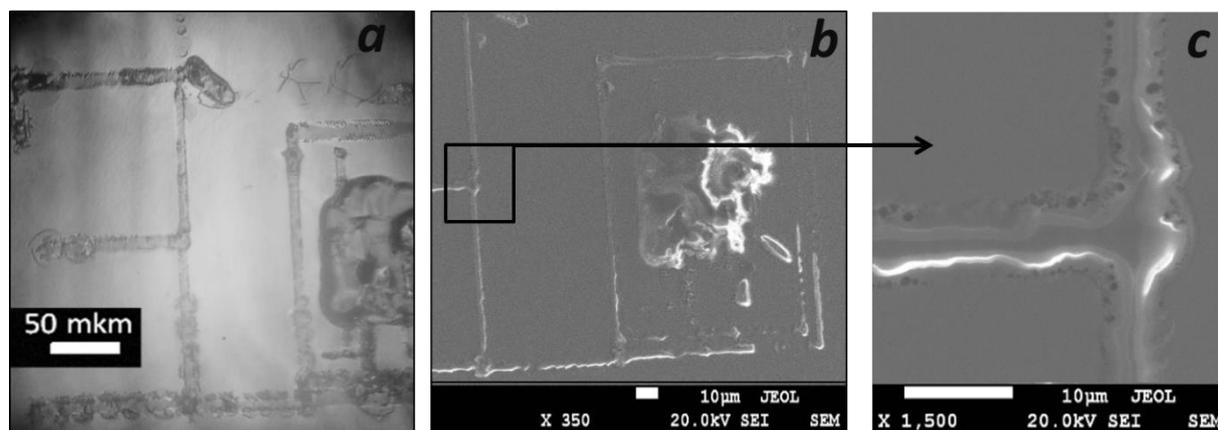


Рис. 4.2 Оптическое изображение модифицированной области (а), РЭМ



изображение модифицированной области (b,c).

Рис. 4.3 Фотография модифицированной области в оптический микроскоп (а), РЭМ изображение модифицированной области (b,c).

На рис. 4.2(b) и рис. 4.3(b) продемонстрированы РЭМ изображения модифицированных областей. Наблюдаются морфологические изменения поверхности, совпадающие с начертанными электронным пучком фигурами «5» и «30». При увеличении (рис. 4.2(c) и рис 4.3(c)) было замечено, что модифицированные области декорированы вздутием углеродной пленки, пустотами (пузырями) в материале и области (линии) модификации представляют собой бороздки с высокими краями. Данный факт

подтверждается исследованиями, проведенными на атомно-силовом микроскопе (Рис. 4.4)

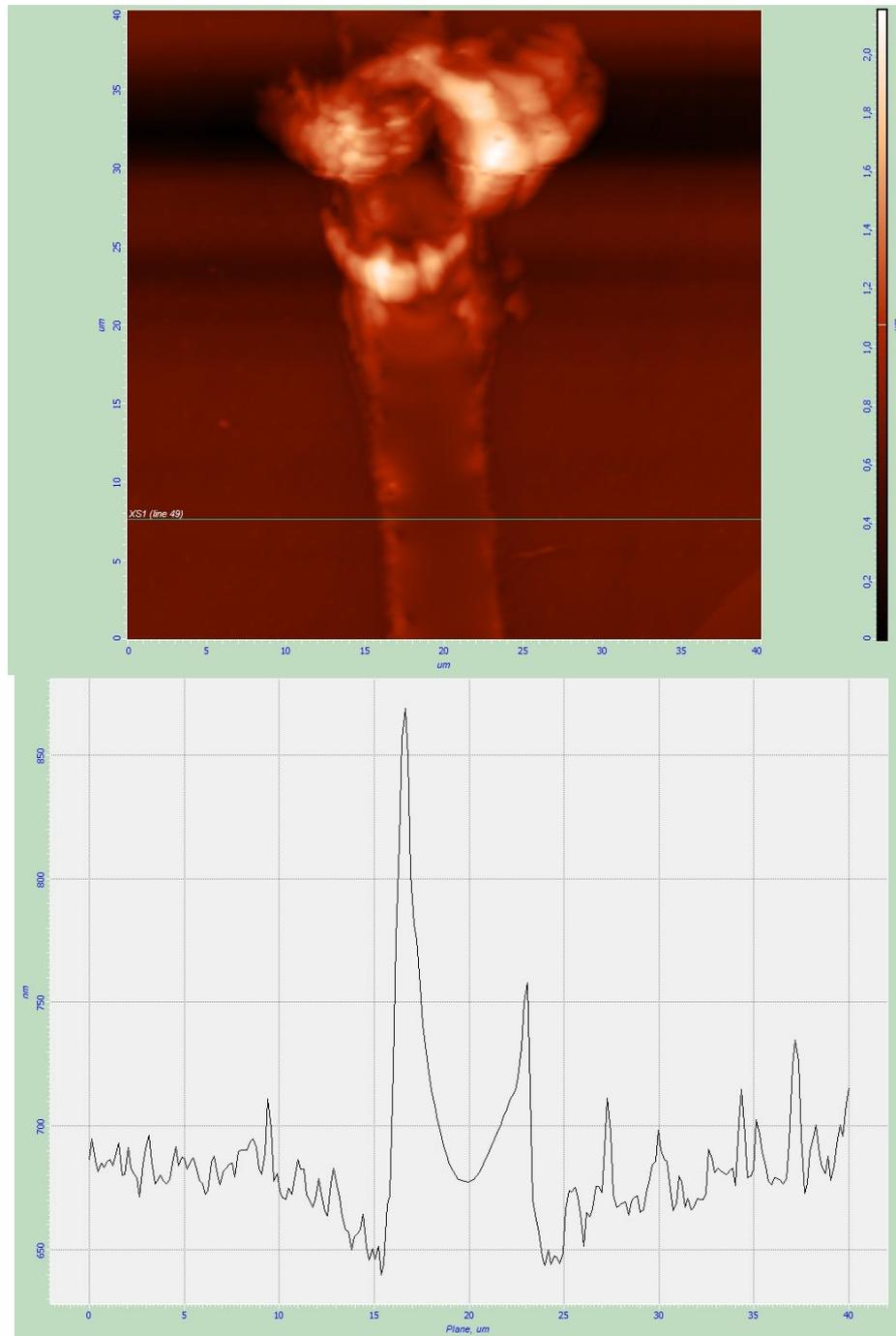


Рис.4.4 Результаты исследования модифицированного стекла методом Кельвин-зонд микроскопии. (а) Топография поверхности (в) Профиль поверхности вдоль белой линии

Интересно, что профиль модифицированной линии может существенно меняться, возможно это связано со скоростью перемещения электронного

пучка. На рис. 4.5 представлены результаты исследования методом АСМ и Кельвин-зонд микроскопии.

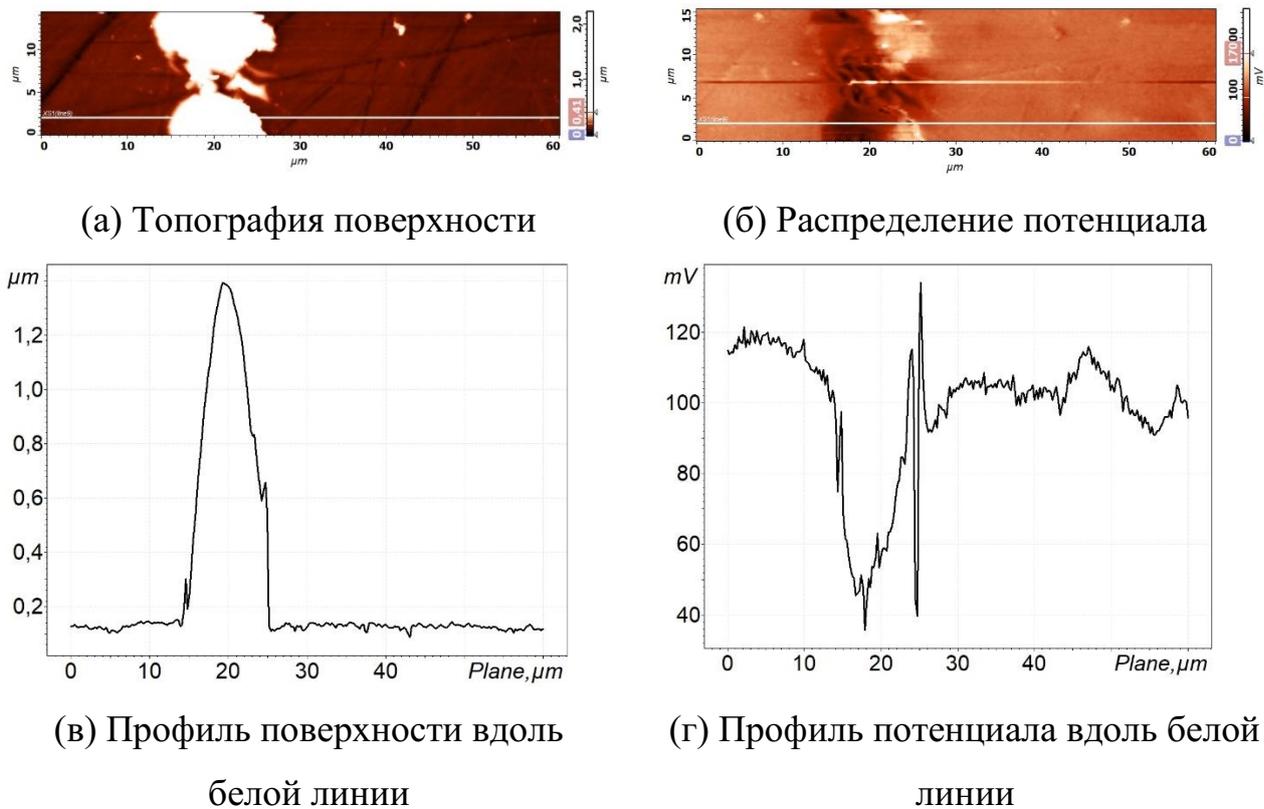


Рис. 4.5 Результаты исследования модифицированного стекла методом Кельвин-зонд микроскопии.

Как видно из Рис. 4.5 (а) при облучении электронным пучком происходит существенное изменение топографии поверхности. Облученная область значительно (до 2 микрон) выступает над матрицей (белая область на Рис. 4.5(а)). Кроме того, как видно из рис. 4.5(в)(г) в данной области происходит локализация значительного количества электрических зарядов обоих знаков. Как показали исследования потенциал заряженной области сохраняется в течение полугода. Эти факты говорят о том, что при облучении области электронным пучком с высокой плотность мощности образуются ловушки с большой энергией активации.

Данные факты говорят о том, что изменения морфологии и оптической плотности в материале могут быть вызваны процессами газообразования (улетучивания материала) в процессе облучения электронным пучком.

#### **4.1.2 Исследование изменения люминесцентных свойств**

Для более подробного изучения влияния процесса модификации на люминесцентные свойства, были исследованы образцы с разными активаторами – с европием (образец Si-Bi-2.7) и тербием (образец Si-Bi-Tb). Оба образца были локально подвергнуты модификации сфокусированным электронным пучком с энергией 20 кэВ и током 1000 нА, диаметр пучка 4 микрона.

КЛ изображения (в расфокусированном электронном пучке) образцов Si-Bi-Tb и Si-Bi-2.7 продемонстрированы на рис. 4.6(a) и рис. 4.6(b), соответственно. В первом случае модифицированная область представлена в виде ярких зигзагообразных полосок рис. 4.6(a), во втором случае – менее яркими вертикальными и горизонтальной полосами рис. 4.6(b). В обоих случаях модифицированные области обладают более интенсивной катодолюминесценцией, чем немодифицированные области.

a)

b)

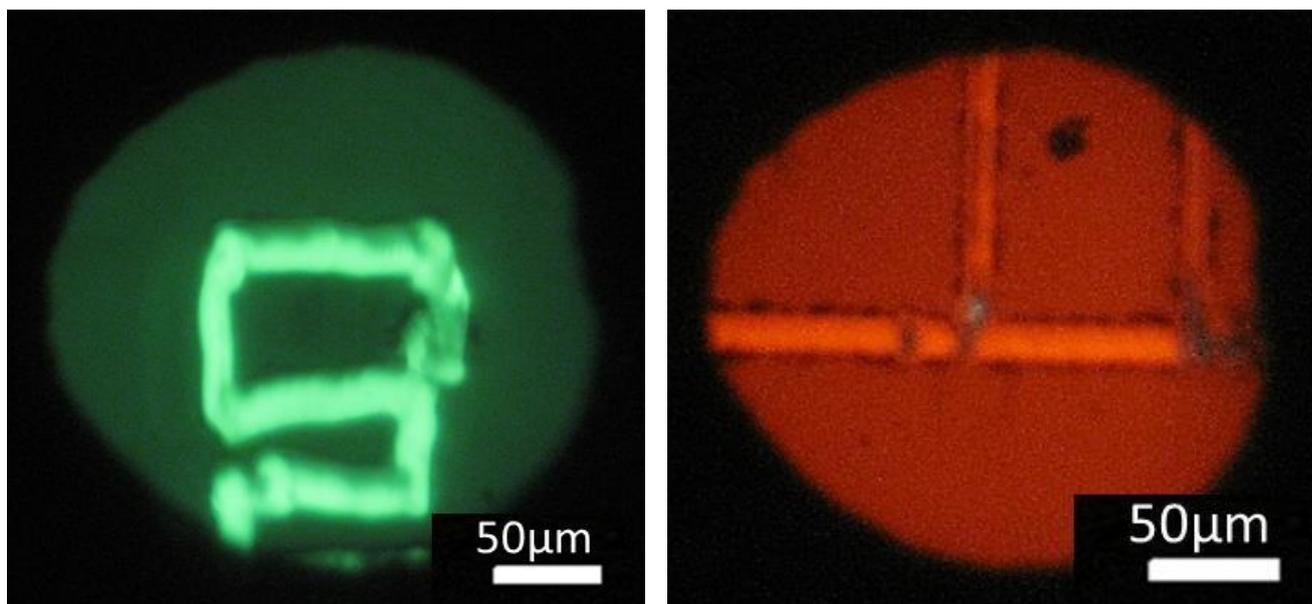


Рис. 4.6. КЛ изображения поверхности образцов (a) Si-Bi-2.7 и (b) Si-Bi-Tb.

Спектры катодолуминесценции образца с тербием Si-Bi-Tb представлены на рис.4.7. Спектры получены в немодифицированной области (черный) и в модифицированной (зеленый). Узкие полосы люминесценции соответствуют излучению  $Tb^{3+}$ . На КЛ спектрах обозначены переходы соответствующие люминесценции  $Tb^{3+}$ . Расшифровка переходов проводилась по диаграмме Дике оптических переходов  $Tb^{3+}$ . Наблюдаются люминесцентные полосы, соответствующие переходам с уровней  $^5D_4$  и  $^5D_3$  (рис 4.7. (вставка)). Самая интенсивная линия люминесценции 545 нм соответствует переходу  $^5D_4-^7F_5$ . В спектрах КЛ, полученных в модифицированной области, полосы люминесценции, соответствующие переходам с уровней  $^5D_4$ , имеют в разы большую интенсивность. При этом интенсивность полос люминесценции, соответствующие переходам с уровней  $^5D_3$  до и после модификации фактически не меняется. Исследование природы данного явления требует дополнительных исследований.

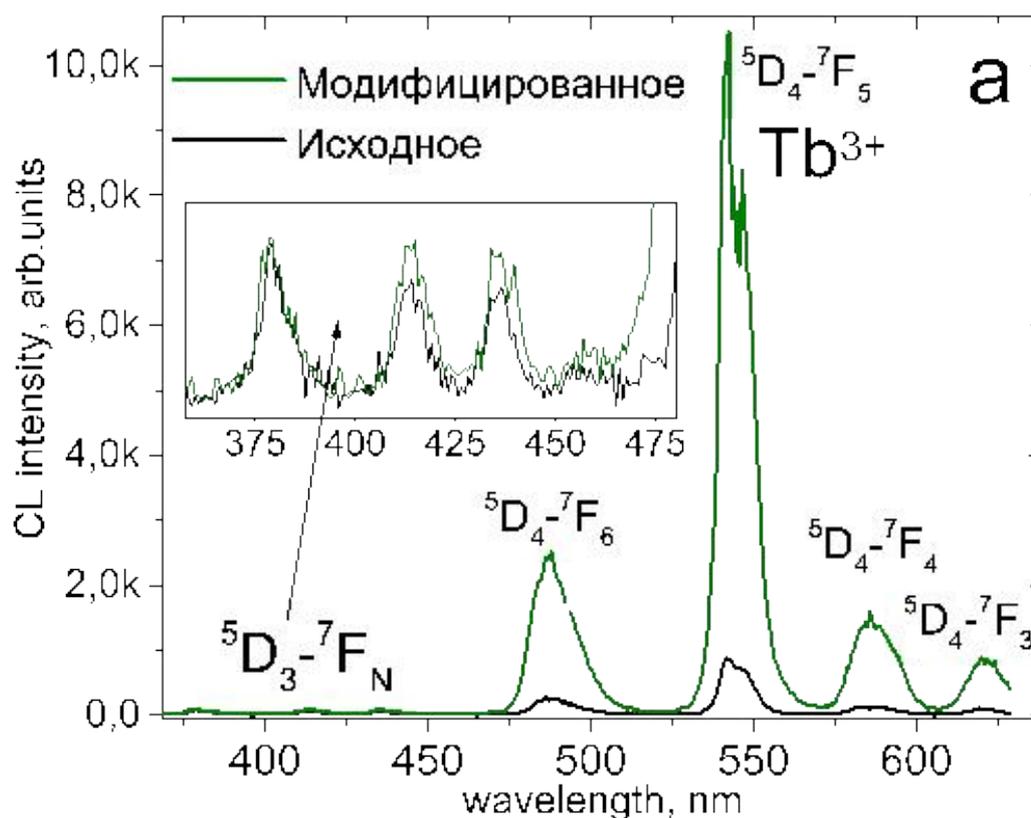


Рис. 4.7. Спектры катодолуминесценции образца с тербием Si-Bi-Tb модифицированной и исходной областей.

Спектры катодолуминесценции образца с европием Si-Bi-2.7 представлены на рис.4.8. Спектры получены в немодифицированной области (темно-красный) и в модифицированной (красный). Полосы люминесценции соответствуют излучению  $\text{Eu}^{3+}$ . На КЛ спектрах обозначены переходы, соответствующие люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектры КЛ, полученные из модифицированной области не отличаются по форме, но имеют более интенсивную катодолуминесценцию отличие от спектров, полученных из исходных областей образца (рис.4.8). При рассмотрении КЛ полос  $\text{Eu}^{3+}$  с уровня  ${}^5\text{D}_0$  можно установить, что оба спектра характерны для аморфных оксидных соединений, где  $\text{Eu}^{3+}$  занимает позиции преимущественно близкие к  $\text{C}_{2v}$  [97, 98].

Таким образом, можно заключить, что структура окружения активатора в процессе модификации меняется слабо. Увеличение интенсивности КЛ активированных стекол в модифицированных областях может быть связано,

как с передачей возбуждения с уровней, ассоциированных с дефектами, образованными в процессе модификации, так и с изменением состава.

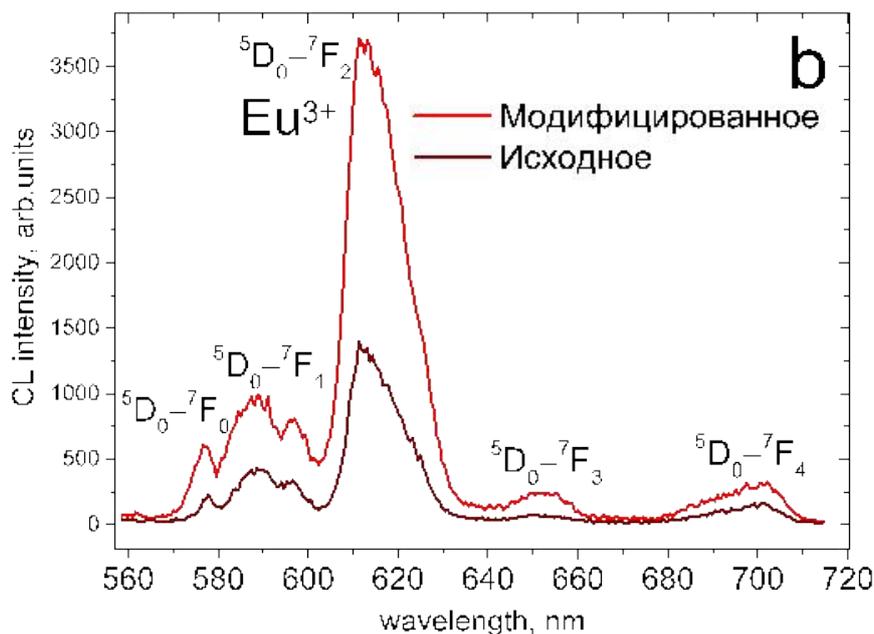


Рис. 4.8. Спектры катодоллюминесценции образца с европием Si-Bi-2.7 модифицированной и исходной областей.

В Табл. 4.1 и Табл. 4.2 представлены результаты измерения методом РСМА состава образцов Si-Bi-2.7 и Si-Bi-Tb в модифицированной и немодифицированной областях. Из результатов представленным в таблицах видно, что в модифицированных областях уменьшается количество В, Вi и Zn. Исходя из данных полученных растровой электронной микроскопией (процесс газообразования), можно предположить, что данные элементы улетучиваются в процессе модификации электронным пучком. Стоит отметить, что концентрация активаторов (Tb или Eu) возрастает в весовых процентах. Насколько данные изменения состава оказывают влияние на люминесцентные характеристики, требует дополнительных исследований.

Таблица 4.1. Состав Si-Bi-2.7 образцов измеренный методом РСМА, мол%

Оксиды	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO 2	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba O	Sr O	ZnO	Eu <sub>2</sub> O 3

НЕ модифицированная область	29, 3	26, 5	7,3	14,5	3,6	8,6	7,5	2,7
модифицированная область	<b>19,</b> <b>4</b>	36, 0	<b>1,1</b>	18,5	5,9	11, 3	<b>4,0</b>	3,7

Таблица 4.2. Состав Si-Bi-Tb образцов измеренный методом PCMA, мол%

Оксиды	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	SrO	ZnO	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
НЕ модифицированная область	30,9	26,5	9,3	13,4	3,6	5,9	7,3	3,1
модифицированная область	<b>13,1</b>	41,6	<b>1,0</b>	22,7	4,7	10,0	<b>2,0</b>	4,8

*Спектры возбуждения люминесценции Eu<sup>3+</sup> до и после облучения электронным пучком*

На Рис. 4.9 представлены спектры возбуждения люминесценции Eu<sup>3+</sup> для перехода <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (612 нм) в областях образца до и после облучения электронным пучком. Во всех спектрах наблюдаются полосы, связанные с переходами трехвалентного европия, которые дают вклад в излучение наиболее интенсивного перехода Eu<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (612 нм). Видно, что спектры возбуждения в облученной области более интенсивны, чем в исходной. Однако увеличения интенсивности в спектрах возбуждения существенно меньше, чем в случае спектров катодоллюминесценции. Это объясняется различной областью генерации сигнала и тем, что в случае со спектрами возбуждения сигнал регистрируется в том числе из немодифицированной области. Сравнивая форму спектров возбуждения можно утверждать, что не возникает дополнительных

механизмов возбуждения и, соответственно, что увеличение интенсивности связано с увеличением концентрации европия и уменьшением концентрации висмута.

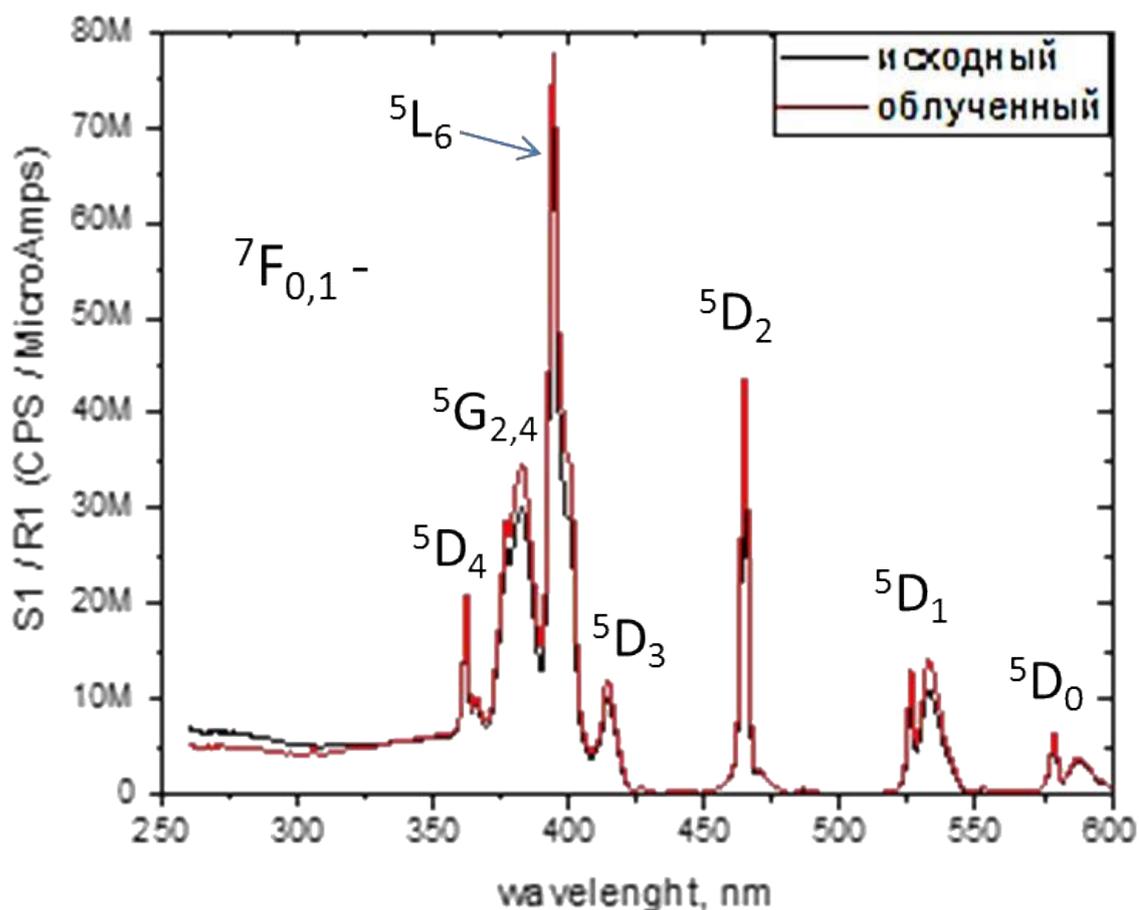


Рис. 4.9. Спектры возбуждения, полученные для перехода  $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$  (612 нм).

Для подтверждения этого вывода была проведена модификация стекол с различным содержанием активатора Si-Bi-2.7 и Si-Bi-7.1. На Рис. 4.10 (а, б) приведены КЛ изображения образцов и спектры, полученные в облученных областях и необлученных. Спектры КЛ были получены при параметрах электронного пучка, при которых на происходит никаких изменений в люминесценции материала.

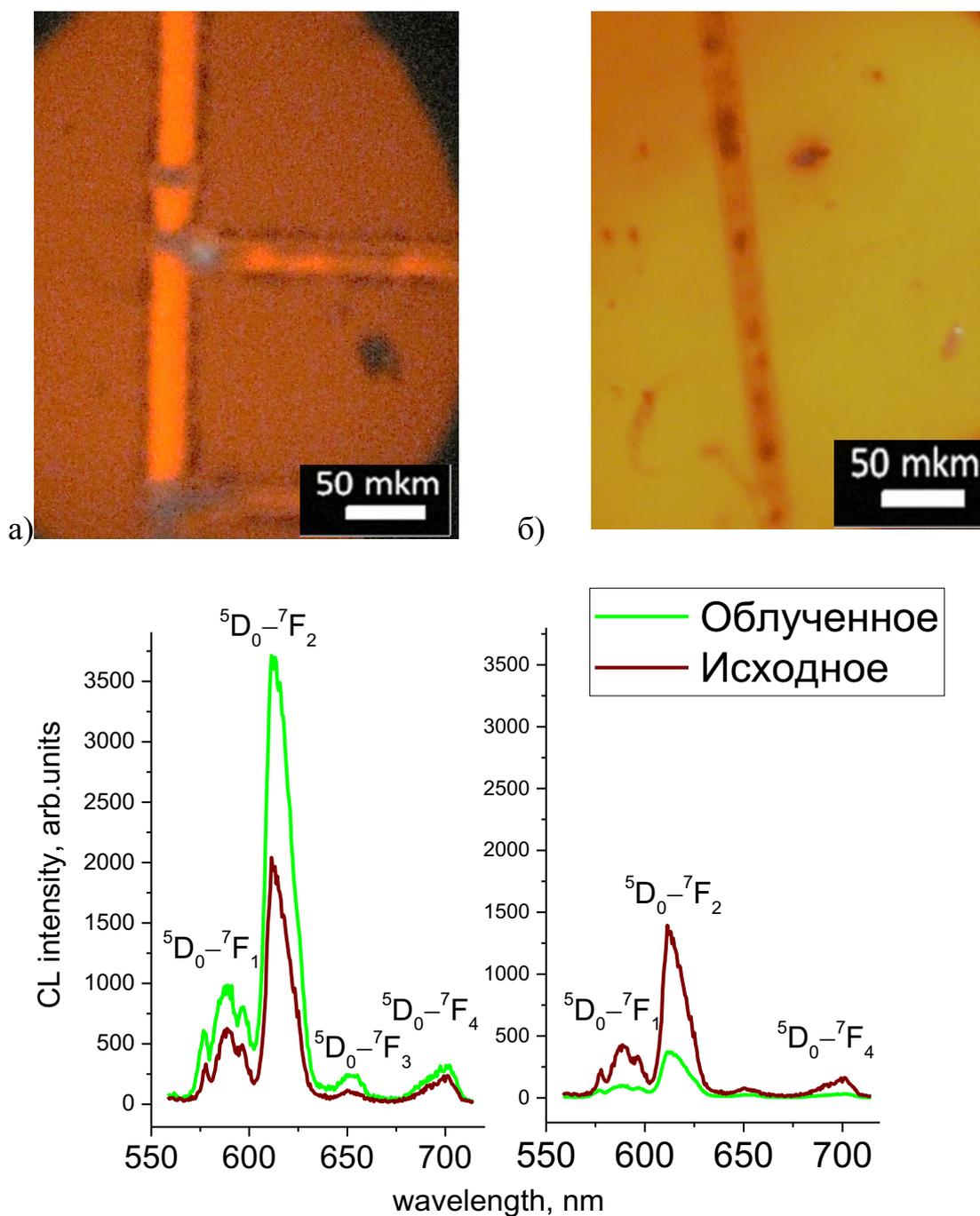


Рис. 4.10 КЛ изображения модифицированных областей: а) Si-Bi-2.7 б) Si-Bi-7.1  
и КЛ спектры: в) Si-Bi-2.7 г) Si-Bi-7.1

Видно, что при одних и тех же условиях модификации происходит как увеличение интенсивности (Si-Bi-2.7), так и уменьшение (Si-Bi-7.1). Были измерены времена затухания основного перехода  $\text{Eu}^{3+} \text{}^5\text{D}_0 \text{}^7\text{F}_2$  и содержание европия. Результаты представлены на концентрационных зависимостях, представленных ранее в Главе 3 (Рис. 4.11 и Рис. 4.12).

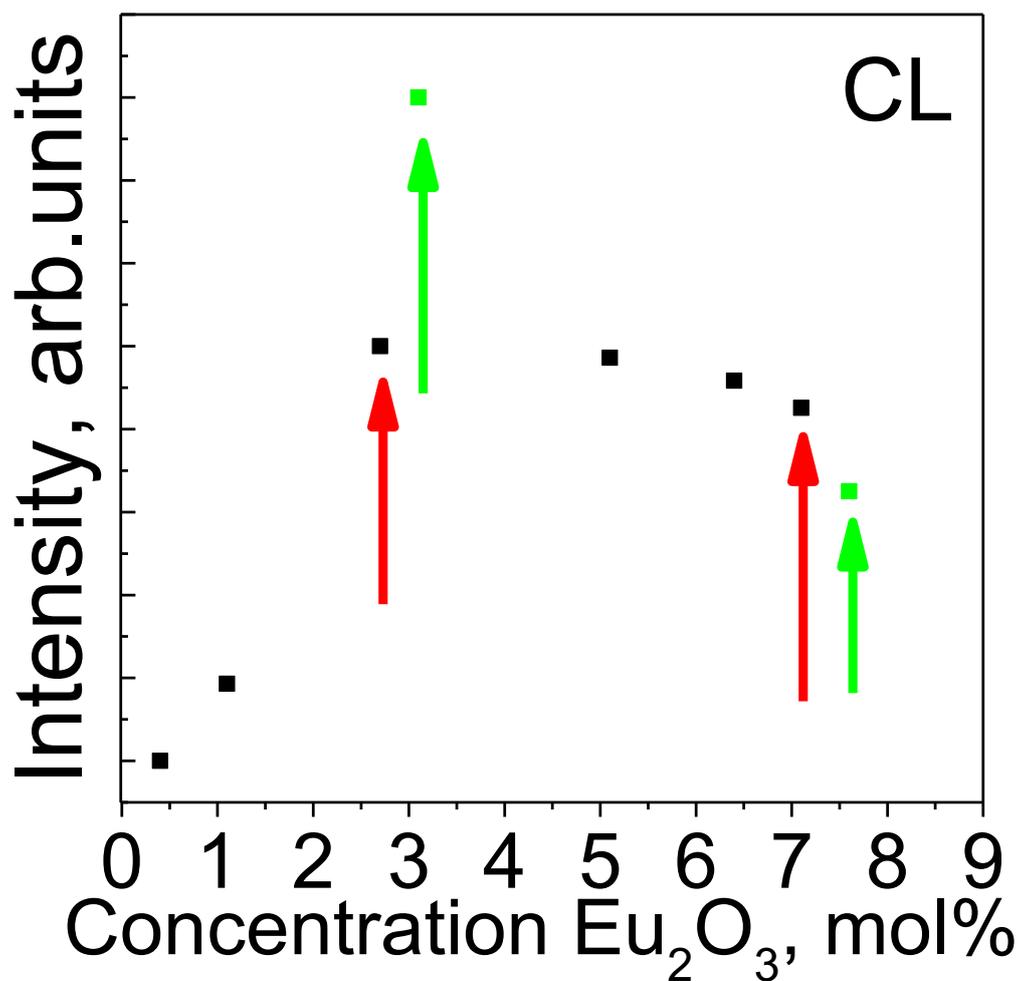


Рис. 4.11 Зависимость интенсивности катодоллюминесценции перехода  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^5\text{D}^0$ - ${}^7\text{F}^2$  от концентрации. Красными стрелками показаны начальные значения для стекол Si-Bi-2.7 и Si-Bi-7.1, зелеными точками показаны значения в модифицированных областях.

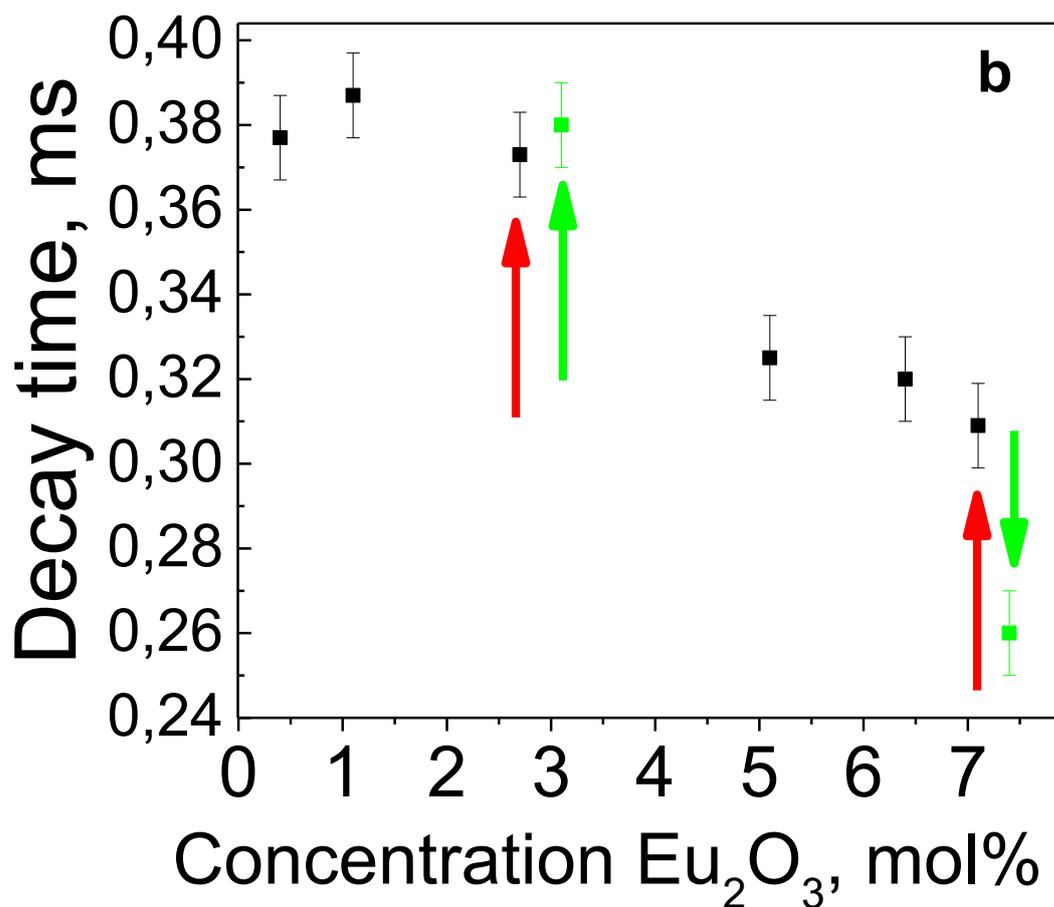


Рис. 4.12 Зависимость времени затухания интенсивности перехода  $\text{Eu}^{3+} \text{ } _5\text{D}^0 \text{ } _7\text{F}^2$  от концентрации. Красными стрелками показаны начальные значения для стекол Si-Bi-2.7 и Si-Bi-7.1, зелеными точками показаны значения в модифицированных областях.

Видно, что и значения интенсивности и значения времен затухания хорошо ложатся на концентрационную кривую, кроме интенсивности модифицированной области образца Si-Bi-2.7. Возможно дополнительное увеличение интенсивности связано с уменьшением содержания висмута и, соответственно, уменьшения поглощения стекла в красной области.

Таким образом из проведенных исследований видно, что при облучении образцов происходит существенное изменение состава (улетучивается В и Bi, увеличивается содержание активатора), 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 при различных энергиях электронного пучка в стекле происходят схожие процессы.

## **4.2 Модификация образцов Si-Al**

Были подобраны условия модификации образца Si-Al-0.7 при облучении электронным пучком с энергиями 5 кэВ и 30 кэВ. Процесс начала модификации фиксировался и регистрировался при помощи оптического микроскопа установки, в которой происходила модификация. Было установлено, что процесс модификации стекол, при котором наблюдаются значительные оптические и морфологические изменения на поверхности образцов, также 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 оптических свойств образца.

Было установлено, что модификация при облучении электронным пучком с энергией 5 кэВ начинается при плотностях облучения порядка  $41 \text{ А/м}^2$  (ток 3000 нА), а

### **4.2.1 Исследования оптических и морфологических изменений при модификации боросиликатного стекла Si-Al**

Оптические изображения областей, модифицированных электронным пучком с энергиями при 5 кэВ и 30 кэВ продемонстрированы на рис. 4.13(а) и рис. 4.14(а), соответственно. В первом случае модифицированная область представлена в виде еле очерченной электронным пучком цифры «5» (для наглядности показано пунктиром). Во втором случае – однократно прочерченной цифры «30».

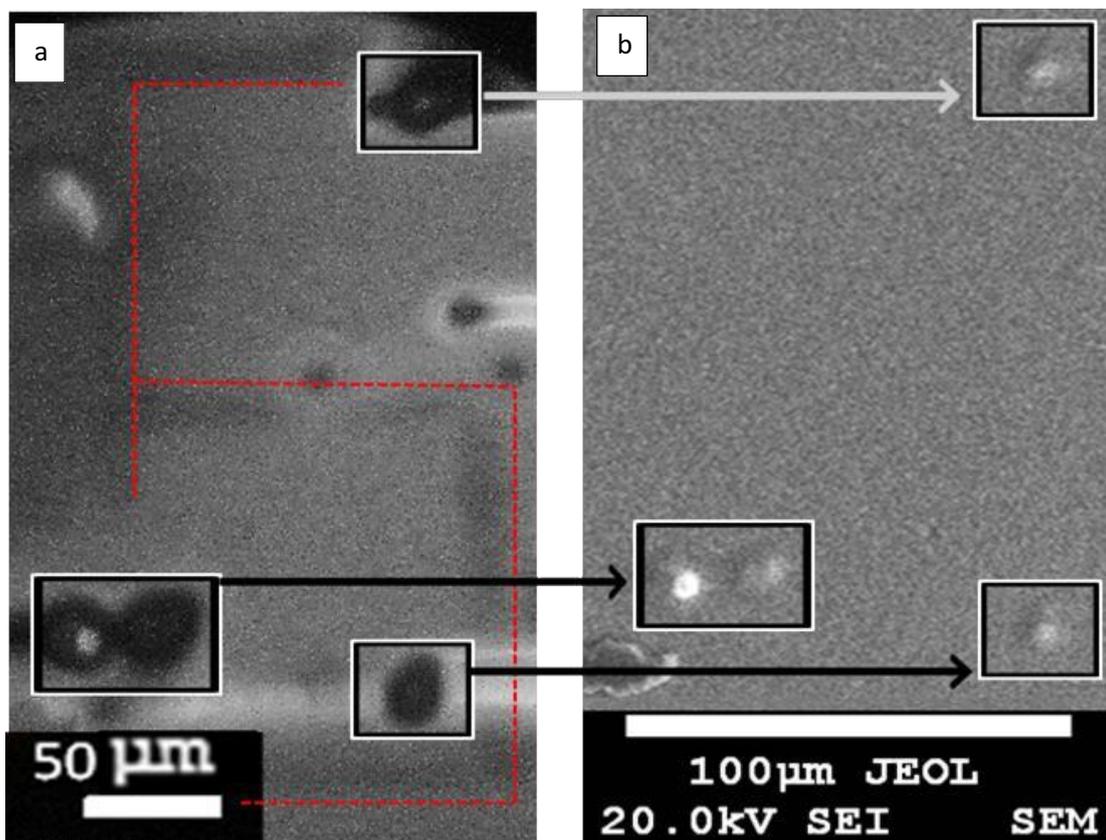


Рис. 4.13 РЭМ изображение модифицированной области.

Не смотря на значительную плотность тока при облучении, рис. 4.13(а) видно, что модифицированные области меняют свою оптическую плотность и рельеф по сравнению с остальным образцом. В областях модифицированной поверхности, наблюдаются «бороздки», совпадающие с траекторией электронного пучка при модификации. «Бороздки» по краям имеют большую оптическую плотность, чем в центре линий.

На Рис. 4.14(а) видно, что модифицированные области значительно меняют свою оптическую плотность и рельеф по сравнению с остальным образцом. В областях модифицированной поверхности, наблюдаются «бороздки», совпадающие с траекторией электронного пучка при модификации. «Бороздки» по краям имеют большую оптическую плотность, чем в центре линий.

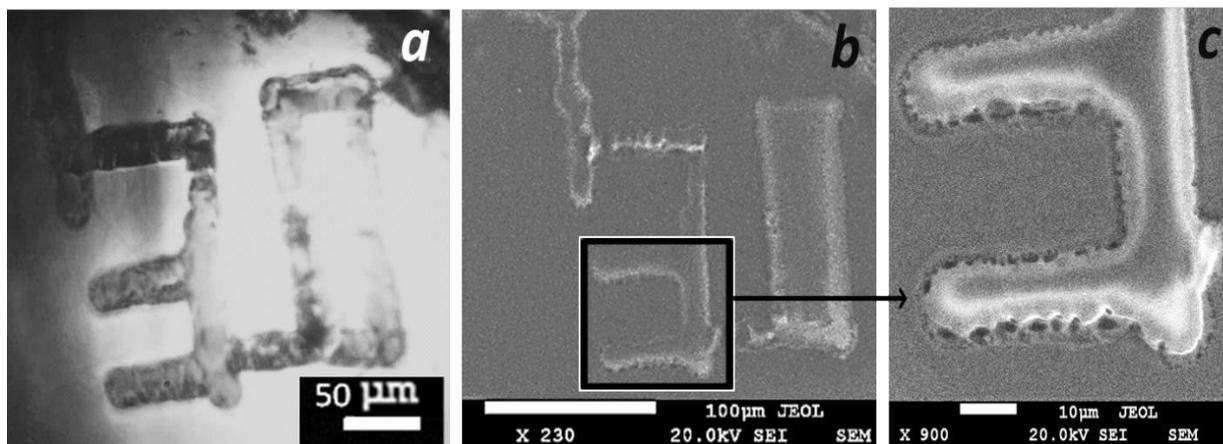


Рис. 4.14 Фотография модифицированной области в оптический микроскоп (a), РЭМ изображение модифицированной области (b,c).

При увеличении (Рис. 4.13(c) и Рис 4.14(c)) было замечено, что модифицированные области также декорированы вздутием углеродной пленки, пустотами (пузырями) в материале.

#### ***4.2.2 Исследование изменения люминесценции при модификации***

Для исследования влияния электронного пучка на образец был проведен следующий эксперимент. Стекло облучалось электронным пучком с током 300 нА, энергией электронов 15 кэВ. Сначала диаметр электронного пучка составлял 5 микрон, затем его увеличивали до 50 микрон и затем еще раз увеличивали до 200 микрон. На Рис.4.14 представлены КЛ изображения процесса облучения. Видно, что облучение сфокусированным пучком приводит к уменьшению интенсивности катодолюминесценции, облучение более широким пучком приводит к изменению цвета КЛ изображения.

Была проведена модификация электронным пучком с током 1000 нА с энергией электронов 15 кэВ и диаметром пучка 7 микрон. КЛ изображение и КЛ спектры облученной области продемонстрированы на Рис. 4.16.

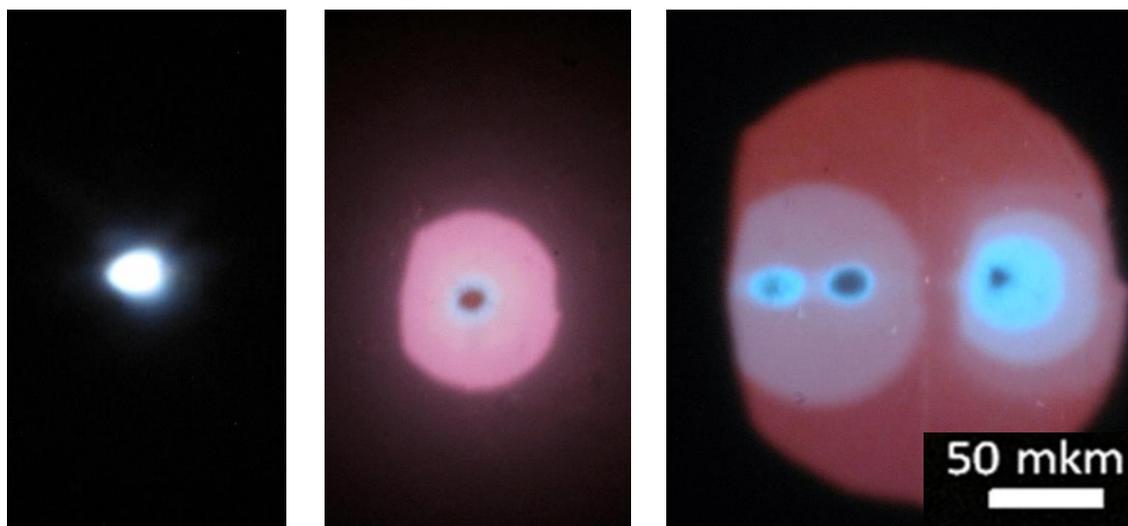


Рис. 4.15. КЛ изображения поверхности образцов Si-Al-0.7 при диаметре электронного пучка: а) 10 микрон б) 50 микрон и в) 200 микрон

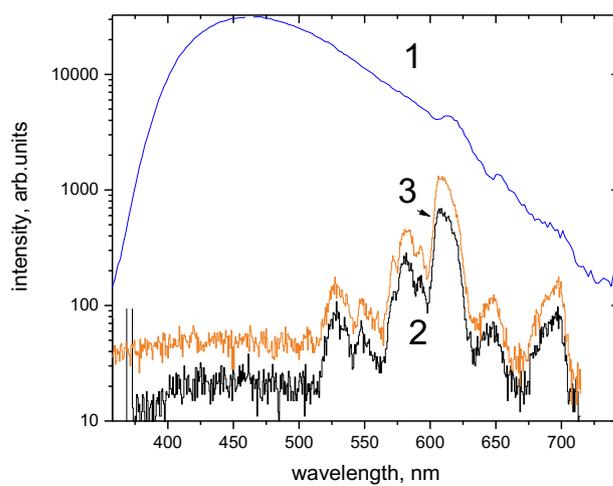
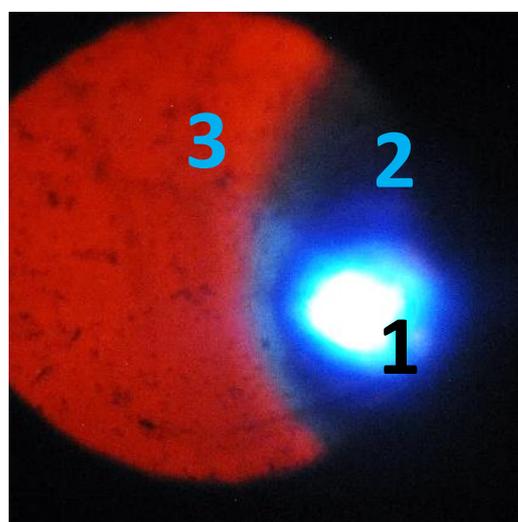


Рис. 4.16 а) КЛ изображение и б) КЛ спектры образца Si-Al-0.7 в различных областях.

Видно, что при длительном облучении электронным пучком в спектре стекла возникает широкая полоса в синем диапазоне с максимумом 470 нм, которая скорее всего связана с люминесценцией собственных дефектов.

#### 4.2.2 Исследование изменения состава при модификации

В Табл. 4.3 представлены результаты измерения методом РСМА состава образца Si-Al-0.7 в модифицированной и немодифицированной областях, представленных на рис.4.13. Из результатов видно, что в модифицированных областях уменьшается количество В и Na. Исходя из данных полученных растровой электронной микроскопией (процесс газообразования), можно предположить, что данные элементы улетучиваются в процессе модификации электронным пучком.

Таблица 4.3. Состав Si-Al-0.7 образцов измеренный методом РСМА, вес%						
Samples	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca O	Na <sub>2</sub> O	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	немодифицированная область	24,3	34,9	24,9	5,8	7,8
модифицированная область	20,9	41,2	28,5	5,8	4,5	2,2

#### 4.3 Исследование процесса модификации стекол при облучении электронным пучком

Были исследованы изменения люминесцентных свойств и состава образцов при плотности мощности, при которой не происходит изменения рельефа образца. Имеющееся оборудование позволяет регистрировать изменение люминесценции области в процессе облучения ее электронным пучком. Для образца Si-Al-0.7 была измерена зависимость интенсивности дефектной полосы

от времени облучения (Рис. 4.17). Видно, что в процессе облучения интенсивность полосы сначала растет, а затем уменьшается.

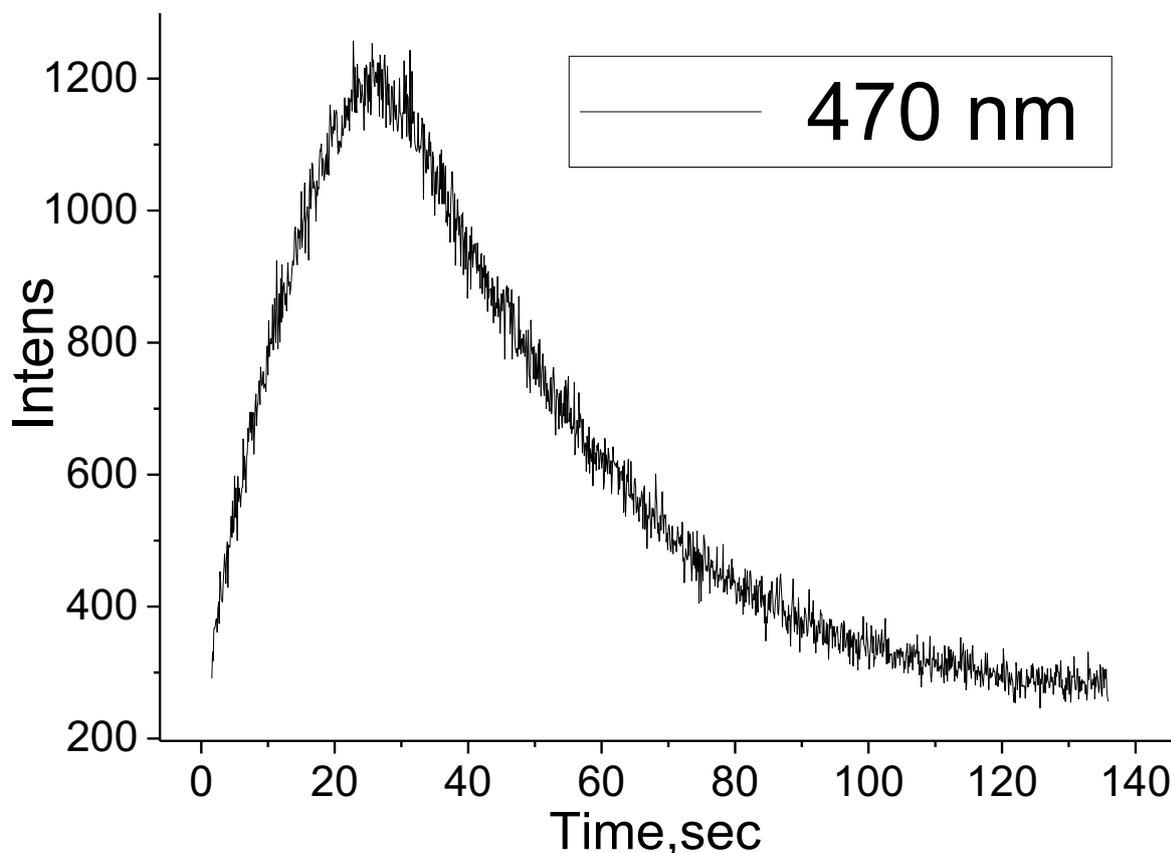


Рис. 4.17 Зависимость интенсивности полосы с максимумом 470 нм от времени облучения.

Для образцов Si-Al-х и Si-Bi-х была измерена динамика интенсивности CL  $\text{Eu}^{3+}$  перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  при длительном облучении электронным пучком. Динамики затухания CL характерные для каждой серии образцов представлены на (Рис. 4.18). На рисунке видно, что динамики затухания стекол серий Si-Al-х и Si-Bi-х отличаются скоростью уменьшения интенсивности. Уменьшение интенсивности перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  для образцов Si-Bi-х имеет характерное время порядка 80 секунд (Рис. 4.17(a)) и связано с поглощением излучения углеводородной пленкой, возникающей на поверхности при облучении электронным пучком [99, 100]. В динамике интенсивности перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  для образцов Si-Al-х наблюдается падение интенсивности с

характерным временем порядка 20 секунд (Рис. 4.17b). Такая скорость уменьшения интенсивности не может быть объяснена только нарастанием углеводородной пленки, и вероятно связана с возникновением центров безызлучательной рекомбинации. За 50 секунд облучения интенсивность люминесценции падает для образцов Si-Bi-x на 12%, а для образцов Si-Al-x на 60%. Таким образом, CL интенсивность стекол Si-Al-x значительно уменьшается под действием электронного пучка. В [101] подобные эффекты тушения люминесценции наблюдались в стеклах, содержащих щелочные элементы.

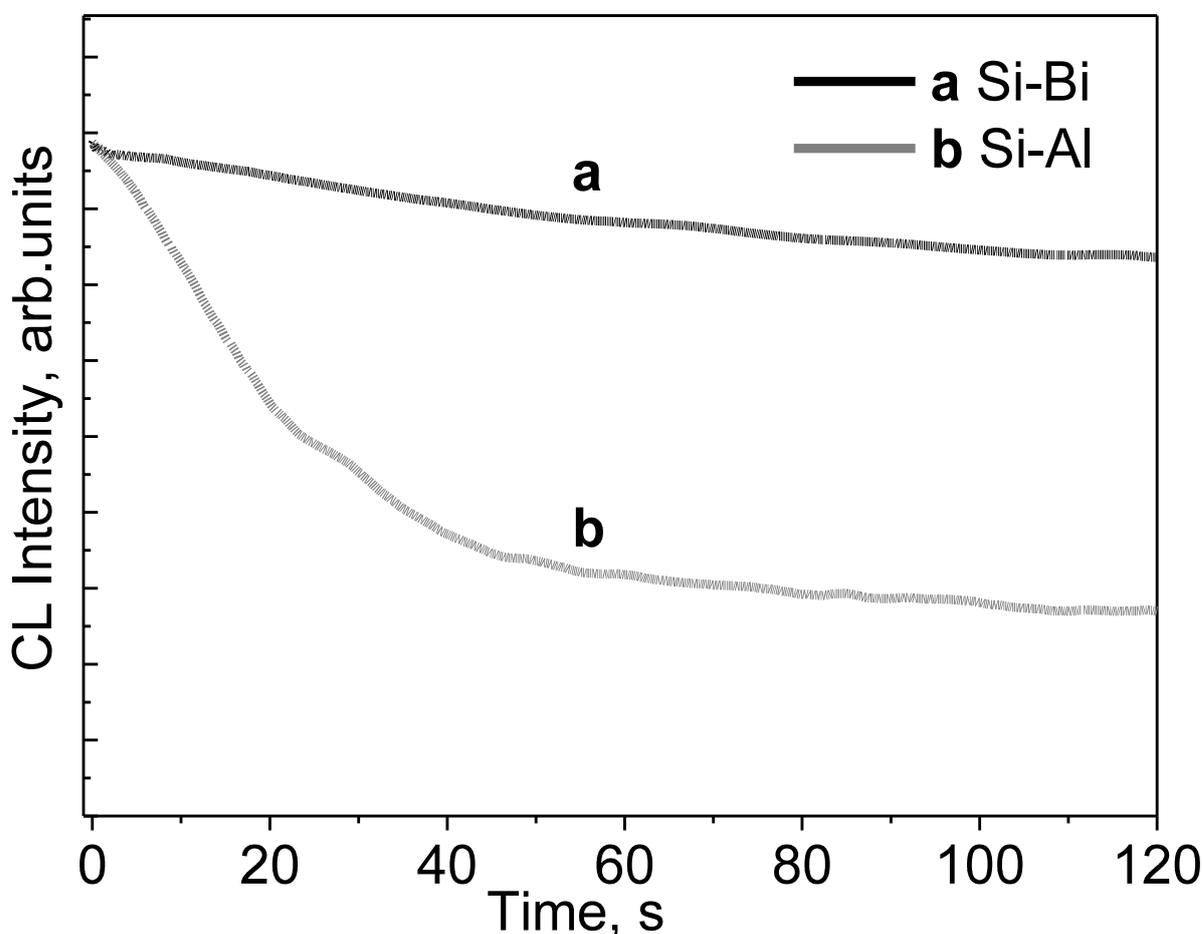


Рис 4.18. (a) Динамика интенсивности КЛ перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $Eu^{3+}$  в зависимости от времени облучения электронным пучком образцов Si-Bi-x; (b) динамика интенсивности КЛ перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $Eu^{3+}$  в зависимости от времени облучения электронным пучком образцов Si-Al-x

Для всех образцов Si-Al-х было замечено значительное изменение состава в области, подвергшейся длительному облучению электронным пучком. На Рис. 4.18 показана зависимость содержания натрия от времени облучения, полученная методом РСМА. Видно, что содержание натрия уменьшается за 6 минут почти в два раза. Также было показано, что этот процесс необратимый и изменения сохраняются и после выключения электронного пучка. Известно, что щелочные элементы в стеклах имеют большую подвижность [102]. Поэтому, изменение состава связано с диффузией Na из области, облучаемой электронным пучком. Содержание остальных измеряемых элементов увеличивалось соответственно уменьшению содержания Na. Таким образом, было показано, что состав стекол серии Si-Al-х не стабилен при воздействии электронного пучка.

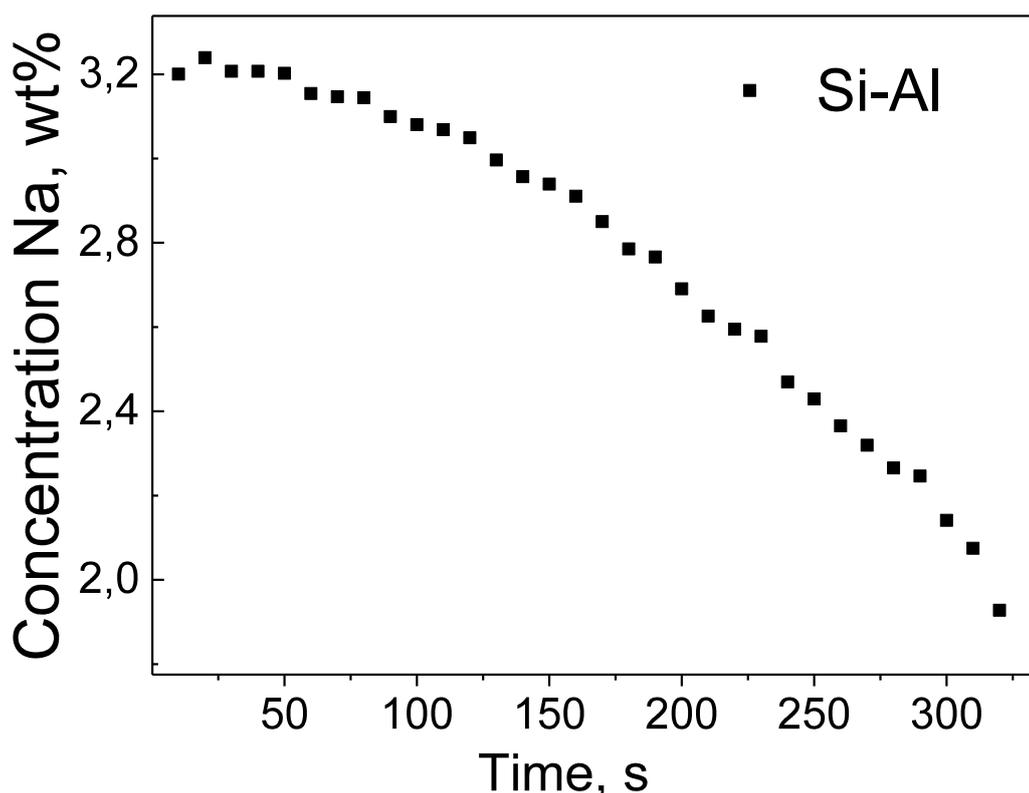


Рис 4.18. Динамика содержания натрия в образцах Si-Al-х при длительном облучении электронным пучком.

## Выводы к главе 4

1. 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 оптических свойств образца.
2. Изменения морфологии и оптической плотности материала в процессе облучения электронным пучком могут быть вызваны процессами газообразования (улетучивания материала) в процессе облучения электронным пучком.
3. Проведены исследования изменения состава в образце в модифицированных областях. Показано, что в модифицированных областях висмутовых боросиликатных стекол уменьшается количество В, Вi и Zn, в модифицированных областях стекол R7/Г7 уменьшается содержание В и Na.
4. Получены спектры КЛ модифицированных и не модифицированных областей в видимом оптическом диапазоне. Показано, что спектры КЛ модифицированной области имеют более интенсивную катодолуминесценцию отличие от спектров исходных областей образца.
5. Получены спектры КЛ модифицированных и не модифицированных областей в видимом оптическом диапазоне. Показано, что изменение интенсивности катодолуминесценции связано с изменением состава облучаемой области.

## Глава 5 Методика оценки радиационной стойкости стекол

При облучение электронным пучком средних энергий в образцах происходят динамические процессы, которые могут приводить как к обратимым, так и к необратимым изменениям в твердом теле. В данном случае мы рассматривает необратимые изменения, приводящие к изменению рельефа, элементного состава и люминесцентных свойств облучаемого стекла.

Модификация образца при облучении электронным пучком может происходить либо за счет локального нагрева образца из-за торможения электронов в небольшой области, либо за счет создания радиационных дефектов. Температура локального нагрева пропорциональна плотности тока и уменьшается при увеличении энергии электронов, так как объем, в котором электроны теряют энергию растёт следующим образом  $V \sim E^{1.67}$ , где  $E$  – энергия электронов. Для создания радиационных дефектов необходимо, чтобы энергия электронов превышала некоторую пороговую, например, для аморфного диоксида кремния радиационные дефекты могут возникать при энергиях электронного пучка не менее 100кэВ [103].

Предложенная методика позволяет сравнивать радиационную стойкость объектов и определять вклад нагрева стекол и радиационно-стимулированных процессов в декомпозицию стекол. Ниже будут представлены экспериментальные результаты, полученные для образцов Si-Al-0.7 и Si-Bi-2.7.

На первом этапе были установлены пороговые токи модификации, при различных энергиях электронного пучка в диапазоне от 5 до 35 кэВ. Пороговый ток определялся как наименьший ток, при котором происходят изменения топографии образца (Рис.4.1.). Радиус электронного пучка был постоянным и составлял около 10 микрон.

Видно, что изменение рельефа поверхности образца происходит не во всей области облучения электронным пучком, а в центре электронного пучка.

Соответственно, изменение свойств материала может происходить из-за того, что облучаемая область нагревается за счет потери энергии электронами. Для боросиликатных стекол температура нагрева значительна, поскольку они имеют достаточно низкую теплопроводность и температура нагрева в этом случае на порядки превышает температуру нагрева металлических материалов.

Для расчетов температуры была измерена плотность стекол гравиметрическим методом. Результаты измерений приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Плотность образцов, измеренная гравиметрическим методом.

Образец	Плотность г/см <sup>3</sup>	Образец	Плотность г/см <sup>3</sup>
Si-Bi-0.4	3.97±0.03	Si-Al-04	2.43±0.03
Si-Bi-1.1	3.98±0.03	Si-Al-07	2.47±0.02
Si-Bi-2.7	3.86±0.03	Si-Al-09	2.47±0.02
Si-Bi-6.4	4.68±0.03	Si-Al-13	2.43±0.03
Si-Bi-7.1	4.9±0.03		

Видно, что для образцов Si-Al плотность одинакова в пределах погрешности и близка к табличным значениям для боросиликатных стекол. Для образцов Si-Bi плотность в 1,6-2 раза выше, причем увеличение плотности коррелирует с возрастанием содержания европия и висмута в образцах.

Для верной оценки температуры нагрева под электронным пучком были измерены удельная теплоемкость в диапазоне температур от 25 С до 449 С и температуропроводность в диапазоне температур от 25 С до 300 С для исследуемых образцов стекол. В дальнейшем была рассчитана теплопроводность. Измерения проводились в Лаборатория трансляционные технологии в образовании ИТМО Крыловым В.А. на сканирующих дифференциальных калориметрах DSC 204 F1 и LFA 457 microflash. Зависимость теплоемкости и теплопроводности от температуры представлены на Рис.5.1. Видно, что значения параметров достаточно сильно меняются от температуры.

Расчет распределения энергетических потерь на один электрон производился по методу Монте-Карло в программном пакете Casino 2.4.8.1. При расчете учитывался вклад в потерянную энергию от вторичных электронов 10 %. Результаты расчетов представлены на Рис. 5.2.

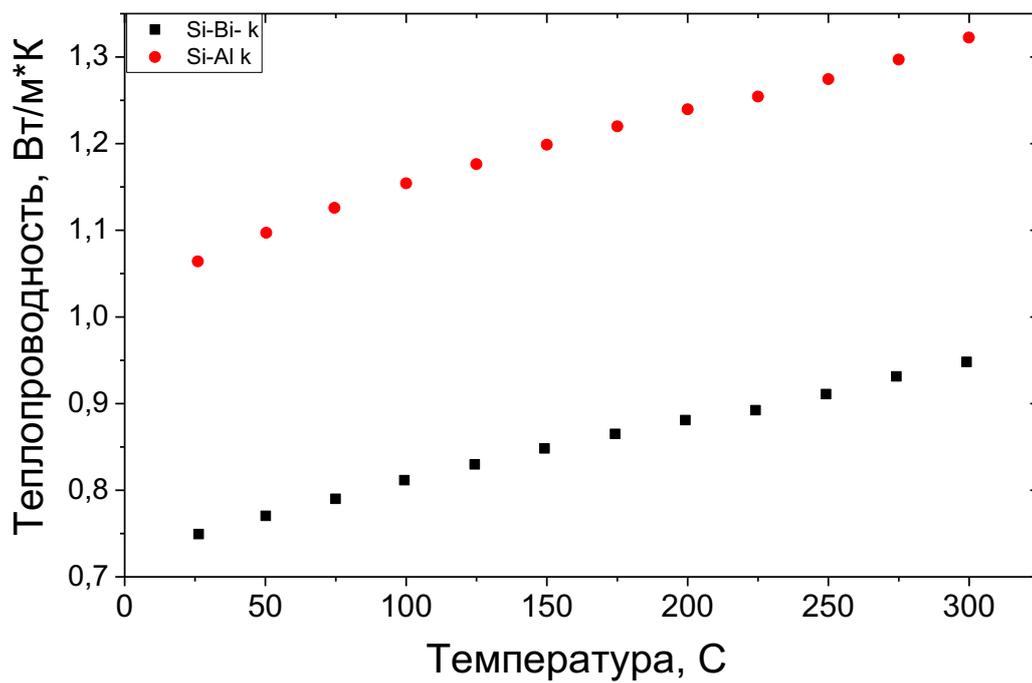
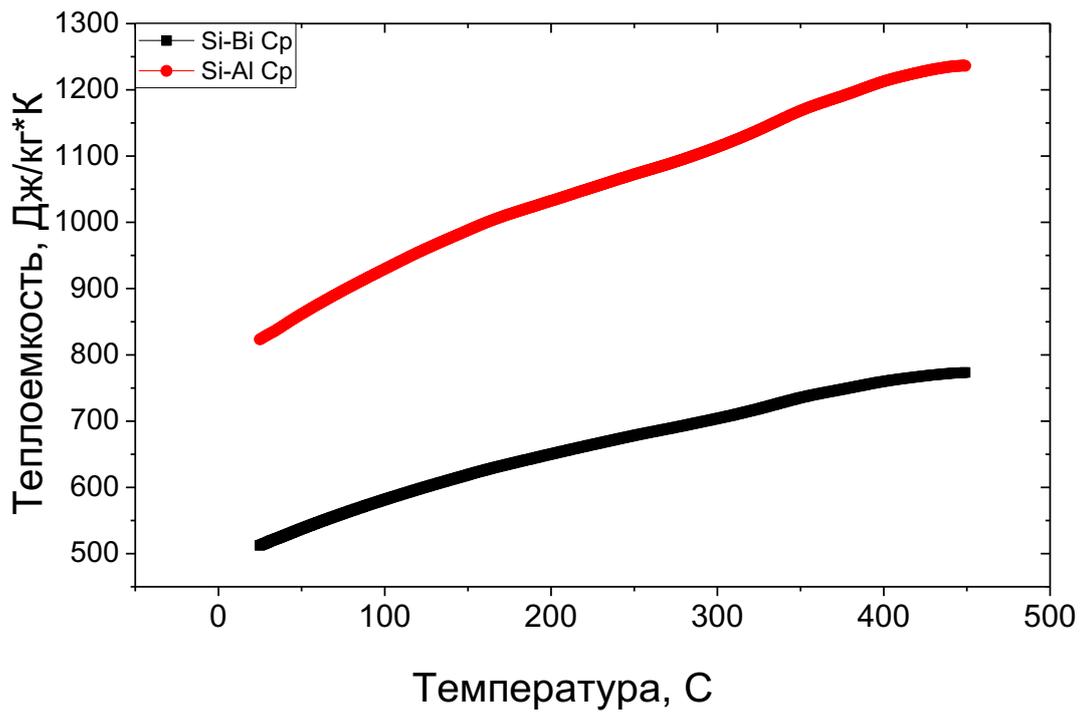


Рис.5.1. Зависимость теплоемкости и теплопроводности стекол от температуры.

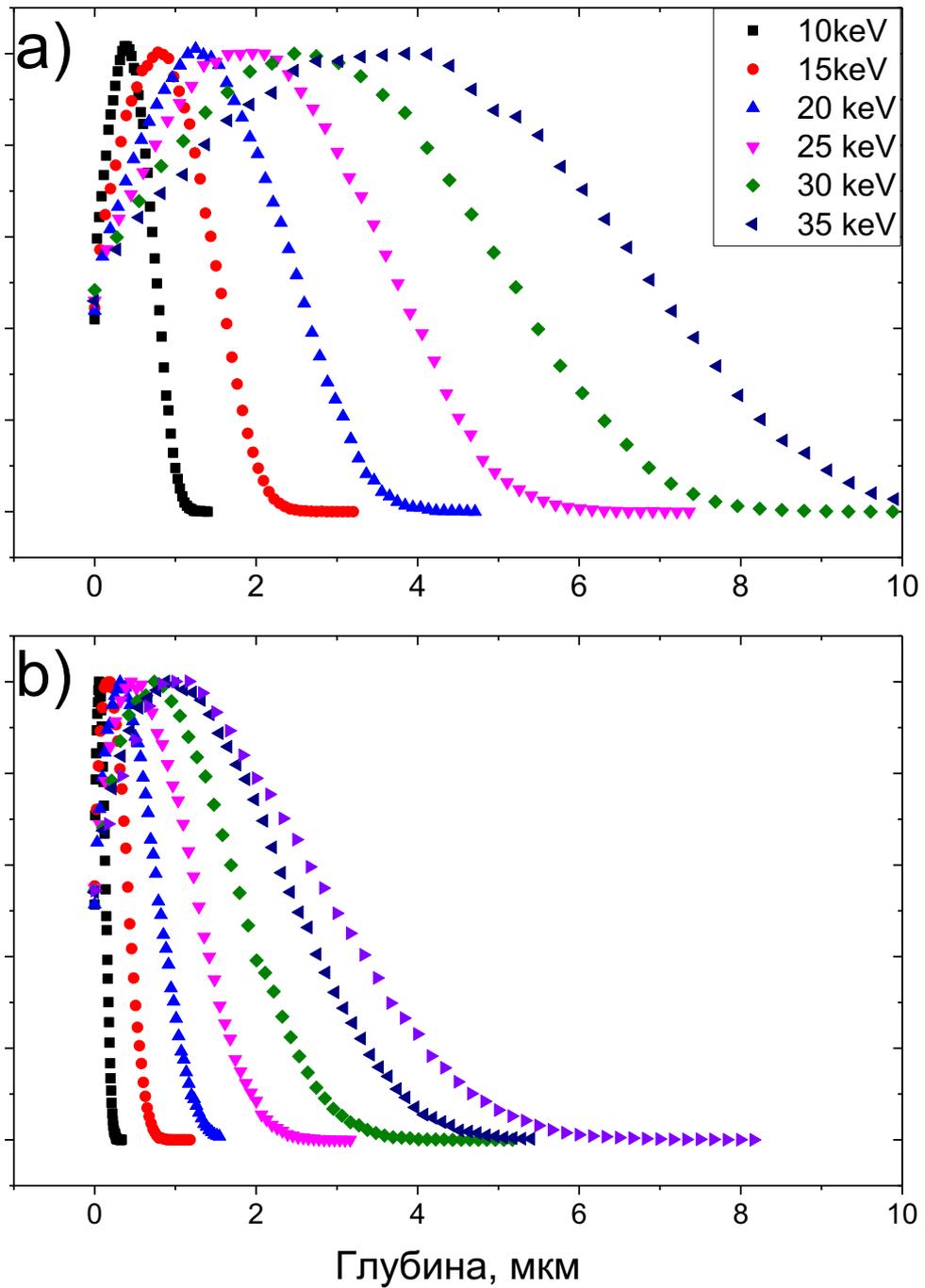


Рис. 5.2. Распределение потерянной энергии электронами в стеклах, а) Si-Al-0.7 и б) Si-Bi-2.7, полученное в программном пакете Casino 2.4.3.1.

Дальнейший расчет температуры проводился двумя способами: при использовании подхода, ранее используемого в нашей лаборатории [104] и моделирование в программном пакете COMSOL.

### 5.1.1 Оценка температуры аналитическим способом

Для того чтобы оценить температуру нагрева боросиликатного стекла при облучении электронным пучком был проведен расчет температурных полей, наводимых в стеклах. Для этого были использованы результаты работ [104].

При облучении в КЛ установке (длина проникновения электронов в образец меньше чем толщина исследуемого образца) форма области генерации тепла аппроксимировалась полуэллипсоидом (рис 5.3.)), где полуосями выступали радиус электронного пучка  $b$  и глубина проникновения электронного пучка в образец -  $a$ . Глубина проникновения электронного пучка моделировалась в программном пакете Casino v.2.4.8.1 [3].

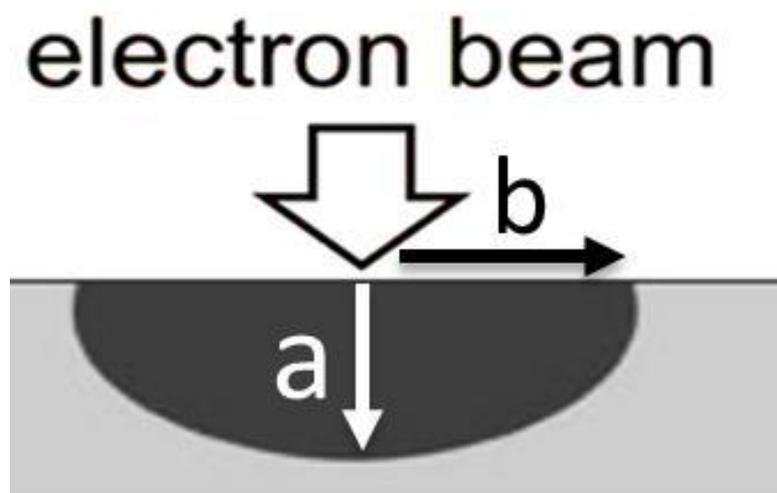


Рис. 5.3. Область взаимодействия электронного пучка с объёмным образцом в КЛ, где  $a$  – глубина проникновения электронного пучка в образец,  $b$  – радиус электронного пучка.

В соответствии с методикой расчета максимальной температуры нагрева, предложенной в [104, 105], форма области генерации тепла аппроксимировалась полуэллипсоидом, что позволяет учесть различия размеров источников в поперечном и продольном направлении, а само

распределение считается постоянным. Температурное поле при этом описывается уравнением

$$\Delta T = -q/k \quad (1),$$

где  $\Delta$  - оператор Лапласа,  $q$ - плотность потерянной энергии,  $k$  - коэффициент теплопроводности.

Источник в правой части уравнения (1) описывает равномерную генерацию тепла в объеме полуэллипсоида с полуосями  $a$ ,  $b$ .

$$q = \begin{cases} q_0, \frac{\rho^2}{b^2} + \frac{z^2}{a^2} \leq 1 \\ 0, \frac{\rho^2}{b^2} + \frac{z^2}{a^2} > 1 \end{cases} \quad (2)$$

Размеры полуосей  $a$ ,  $b$  выбирались равными удвоенным полуширинам  $\sigma_z$ ,  $\sigma_\rho$  гауссовского распределения  $A \exp(-z^2/\sigma_z^2 - \rho^2/\sigma_\rho^2)$ , аппроксимирующего распределение плотности потерянной энергии.

Согласно [82], оценки для максимальной температуры нагрева при генерации тепла в вытянутом эллипсоиде вращения ( $a > b$ ) и в сплюснутом эллипсоиде вращения ( $a < b$ ) имеют вид

$$T_{\max} = \frac{q_0}{4k} \frac{ab^2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{a - \sqrt{a^2 - b^2}}, \quad (3)$$

$$T_{\max} = \frac{q_0}{2k} \frac{ab^2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \operatorname{arcctg} \frac{a}{\sqrt{b^2 - a^2}}, \quad (4)$$

соответственно.

Плотность тока электронного пучка определялась как  $4I/(\pi d^2)$ , где  $I$ - ток через образец, а  $d$ - диаметр электронного пучка. Точность определения плотности тока электронного пучка зависит от точности определения диаметра пучка. Для повышения точности определения плотности тока и, соответственно, температуры эксперимент проводился при диаметре пучка более 10 микрон.

Таблица 5.2. Расчет температуры для стекла Si-Al-0.7

Энергия электронов, кэВ	Ток электронного пучка, нА	Средний радиус, мкм	Температура, С
5	1266	7,8	170±5
10	750	7,3	180±5
15	550	7,7	180±5
20	360	7,8	140±5
25	340	7,7	70±3
30	390	10,1	40±3
35	390	9,4	30±3

Таблица 5.3. Расчет температуры для стекла Si-Bi-2.7

Энергия электронов, кэВ	Ток электронного пучка, нА	Средний радиус, мкм	Температура, С
5	1750	9.2	260±10
10	1100	11.5	253±10
15	800	12.8	250±10
20	500	12.2	213±8
25	600	15.1	190±8
30	450	14.9	160±8
35	180	11.4	138±8
40	150	10.4	140±8

Полученные температуры при такой оценке не достаточны чтобы объяснить декомпозицию стекла, также такой подход не позволяет объяснить почему декомпозиция происходит в центре пучка при пороговом значении тока электронного пучка.

## 5.1.2 Оценка температуры в программном пакете COMSOL

Для моделирования была предложена следующий подход. Зависимость плотности потерянной энергии от глубины аппроксимировалась, как показано на Рис. 5.4.(a). Область, в которой электроны теряют энергию и, соответственно, область генерации тепла аппроксимировалась тремя цилиндрами (Рис. 5.3.).

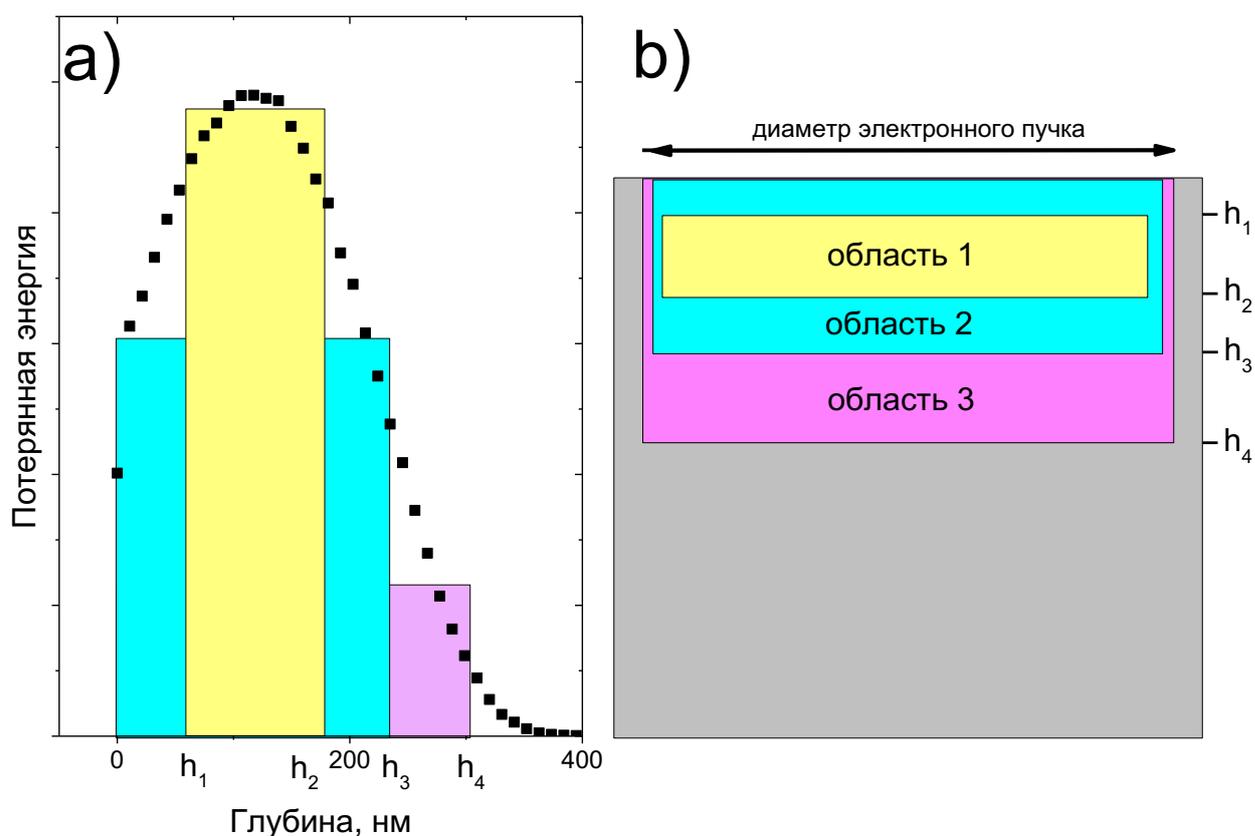


Рис. 5.4. а) Распределение потерянной энергии электронами с энергией 5 кэВ в стекле Si-Al-0.7 (прямоугольниками показана доля потерянной энергии, которая используется в дальнейшей аппроксимации), б) схема образца, на которой показано расположение в образце цилиндров, в которых генерируется тепло.

В каждом цилиндре постоянно генерируется мощность, которая рассчитывается как площадь соответствующей фигуры на Рис.5.4.(a). Данные

расчеты были проведены для электронного пучка с энергиями от 5 кэВ до 35 кэВ. Размер образца выбирался существенно больше, чем область нагрева. В качестве граничных условий было выбрано отсутствие теплообмена через верхнюю грань образца и постоянная температуры остальных граней. Параметры моделирования приведены в таблице 5.4.: E – энергия электронов, I – ток электронного пучка, R – радиус электронного пучка, параметры h1, h2, h3 и h4 – указаны на Рис. 5.4, d1 – доля энергии, потерянной в области 1, d2 – доля энергии, потерянной в области 2.

Таблица 5.4. Параметры моделирования температуры нагрева для пороговых значений параметра электронного пучка

<b>Стекло Si-Al-0,7</b>								
E (кэВ)	I (А)	R (мкм)	h1 (мкм)	h2 (мкм)	h3 (мкм)	h4 (мкм)	d1	d2
5	1,27E-06	7,8	0,05	0,19	0,24	0,34	0,6	0,34
10	7,50E-07	7,3	0,25	0,52	0,74	1	0,4	0,5
15	5,50E-07	7,7	0,4	1,1	1,5	2,2	0,48	0,43
20	3,60E-07	7,8	0,7	1,8	3	4,1	0,47	0,42
25	3,40E-07	7,7	1,1	2,4	3,7	5,5	0,38	0,53
30	3,90E-07	10,1	1,5	3,5	5,5	6,8	0,43	0,49
35	3,90E-07	9,4	2,3	4,5	7	8,8	0,34	0,57
<b>Стекло Si-Bi-2.7</b>								
5	1,75E-06	9,2	0,015	0,1	0,15	0,24	0,56	0,35
10	1,10E-06	11,4	0,07	0,26	0,5	0,72	0,48	0,43
15	8,00E-07	12,8	0,16	0,47	0,78	1,1	0,41	0,4
20	5,00E-07	12,2	0,2	0,8	1,5	2,2	0,43	0,47
25	6,00E-07	15,1	0,4	1,2	2,1	3,4	0,43	0,47
30	4,50E-07	14,8	0,5	1,5	2,7	4,4	0,38	0,49
35	1,80E-07	11,4	0,45	1,8	3,5	5,6	0,47	0,41

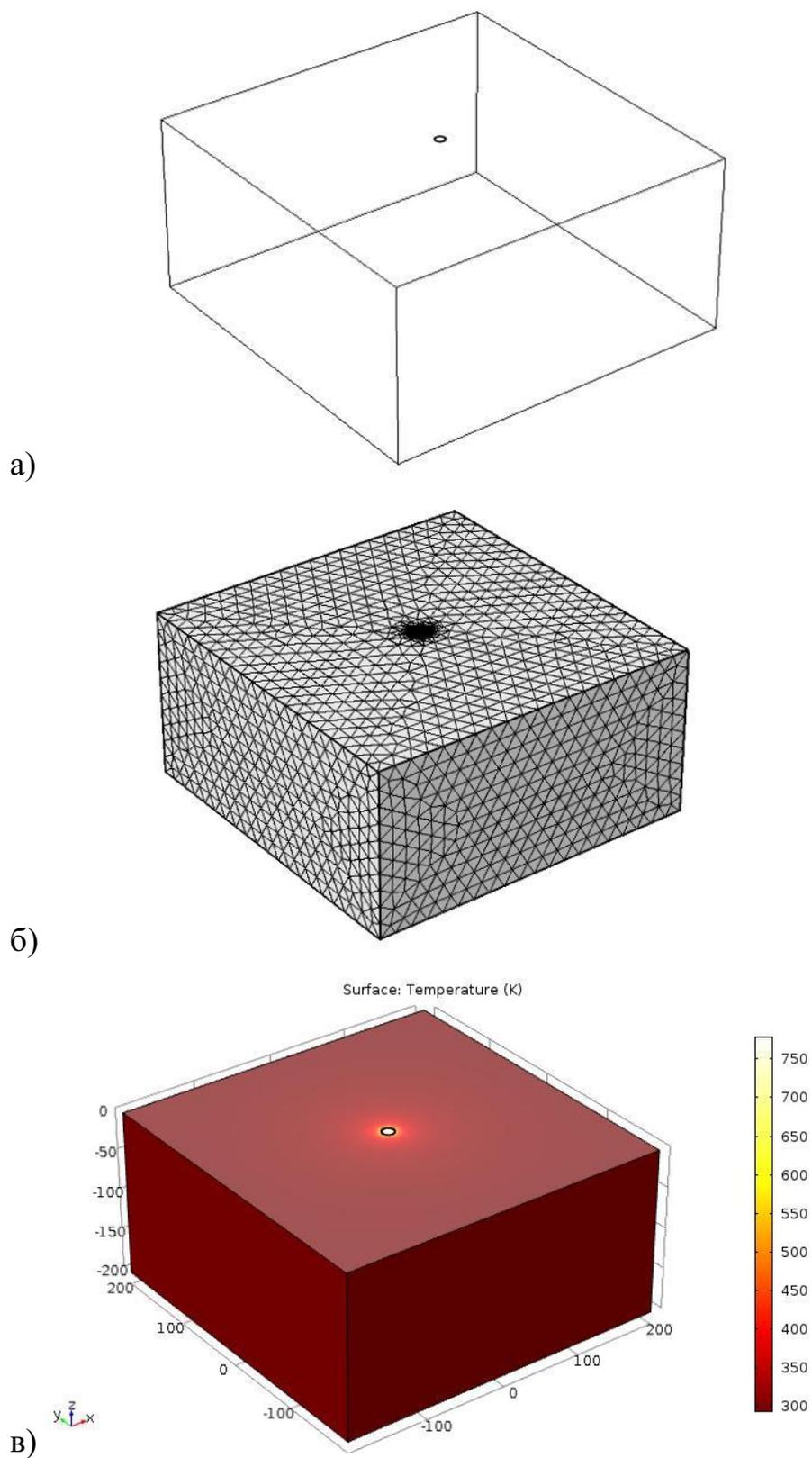


Рис. 5.5 Этапы моделирования в программном пакете COMSOL: а) модель образца, б) сетка для расчетов, в) результаты моделирования

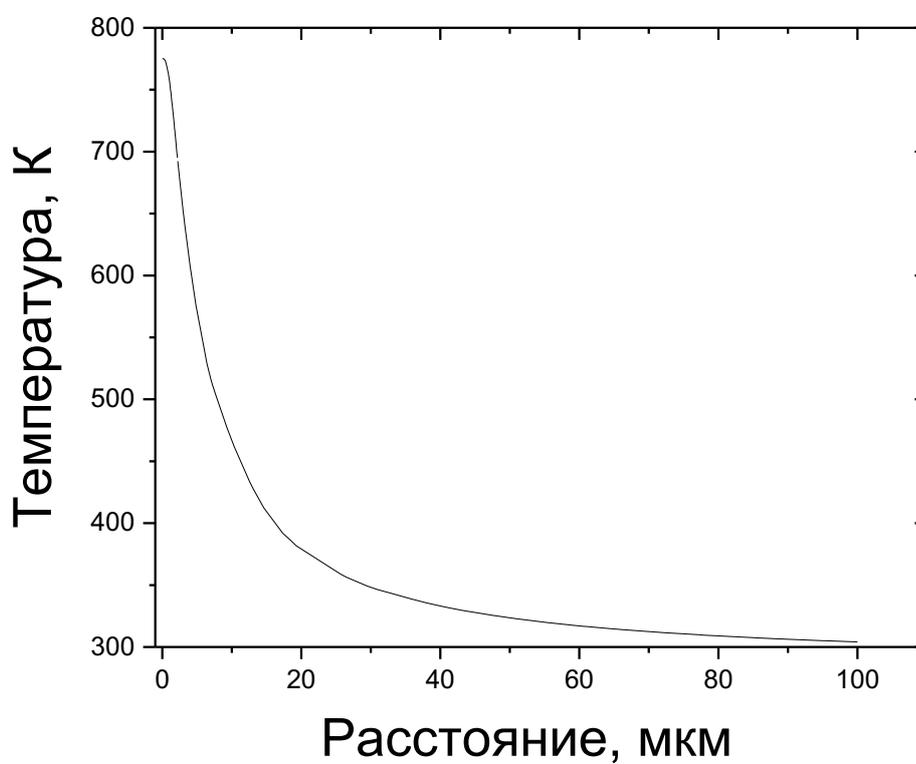
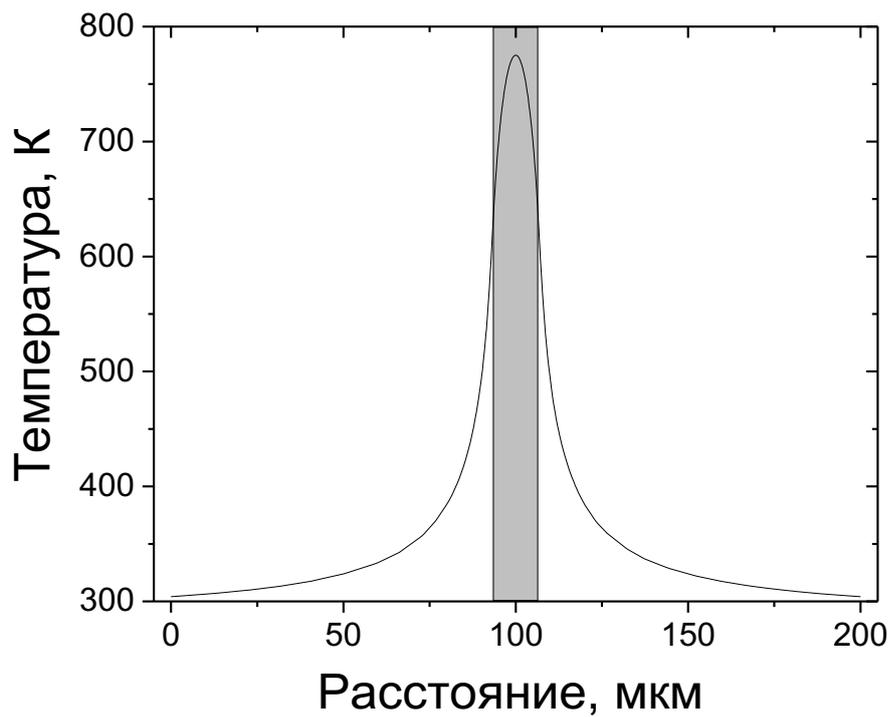


Рис. 5.6. Распределение температуры, а) вдоль поверхности образца (Серым показана область, облучаемая электронным пучком) б) по глубине.

Построенная модель, сетка для расчетов и пример расчета распределения температуры приведены на Рис. 5.5. На рис 5.6 приведено распределение температуры вдоль поверхности. Видно, что область наибольшего нагрева имеет радиус существенно меньше, чем радиус электронного пучка. Это объясняет процессы, проиллюстрированные на Рис. 4.1. Видно, что температура в центре превышает температуру на границах пучка более чем на 100 градусов.

На рис. 5.6. (б) показано распределение температуры по глубине. Видно, что самая высокая температура на поверхности образца. На рис. 5.7 представлены зависимости пороговых значений температуры локального нагрева образца электронным пучком, при которой начинается модификация 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  $430 \pm 30$  °С. Данная величина, вероятно, имеет значение температуры стеклования данного стекла, что хорошо согласуется с литературными данными. При энергии электронного пучка более 15 кэВ начинается спад температуры декомпозиции, которых 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.

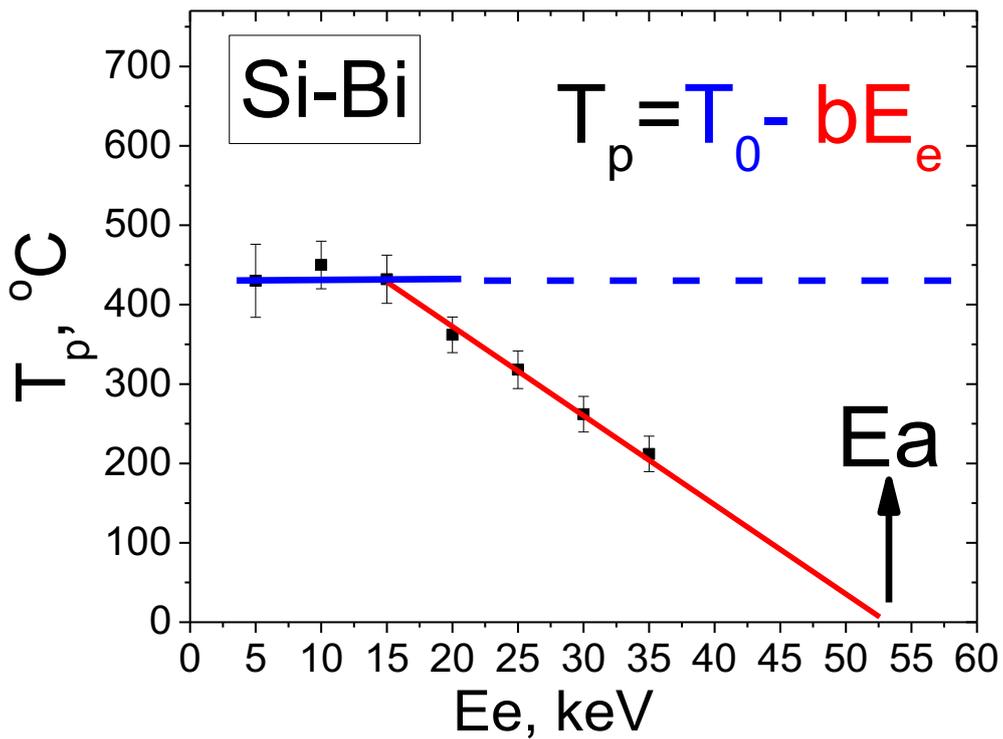
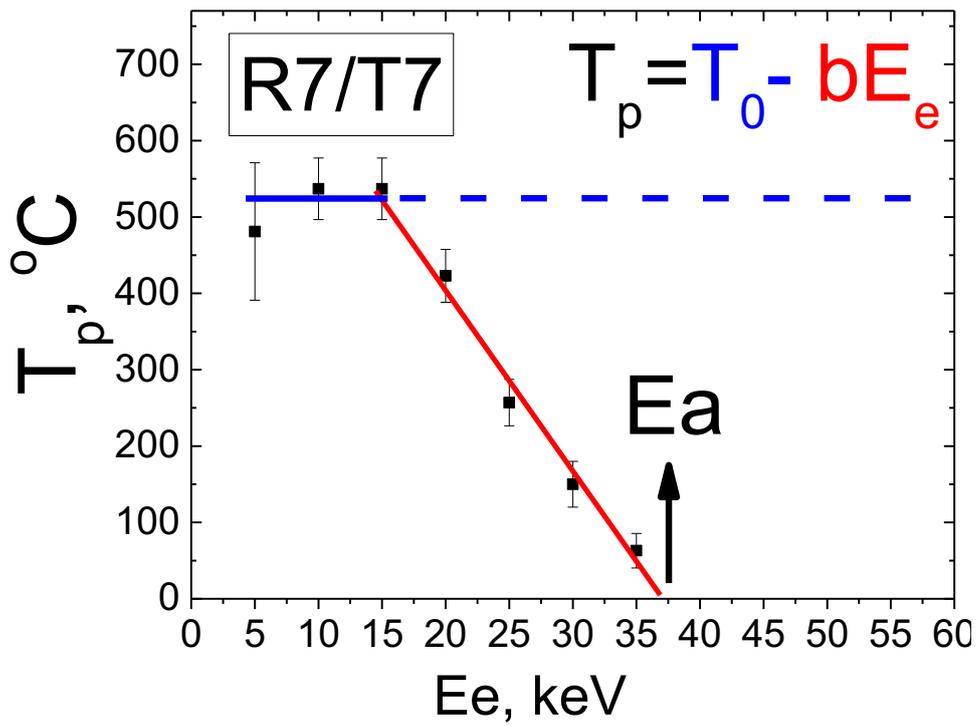


Рис.5.7. Зависимость пороговых значений температуры, рассчитанные в программе COMSOL от энергии электронов

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 стекла Si-Bi-0.7 энергия электронов достаточная для декомпозиции материала составила 53 кэВ, для стекла Si-Al-0.7 – 37 кэВ.

Так как большую часть энергии электрон теряет при упругих взаимодействиях, то возможно оценить какую энергию передаст электрон веществу по следующей формуле:

$$E_{e-a} = \frac{2 * E_e (E_e + 2m_0c^2)}{Mc^2},$$

где  $E_{e-a}$  – энергия, которую электрон передает веществу,  $m_0$  – масса электрона,  $M$  – средняя молярная масса материала,  $E_e$  – энергия электрона. Для висмутовых боросиликатных стекол было рассчитано, что электрон с энергией 53 кэВ передает материалу энергию  $4.0 \pm 0.2$  эВ. Эта энергия является энергией активации процесса декомпозиции. Для стекла Si-Al-0.7 энергия электронов достаточная для декомпозиции 37 кэВ, энергия активации составляет  $4.4 \pm 0.2$  эВ.

## **Выводы к главе 5**

- Предложена эмпирическая методика оценки радиационного вклада в процесс декомпозиции стекла.
- Проведена оценка температуры локального нагрева образца в процессе модификации стекла электронным пучком. Было показано, что процесс модификации имеет явную радиационно-стимулированную составляющую.
- Показано, что висмутовые стекла показали большую устойчивость к облучению электронным пучком средних энергий, чем стекло предназначенное для иммобилизации радиоактивных отходов R7/T7.

## Заключение

Основные результаты работы:

4. Подобраны составы и условия синтеза стекол с различным содержанием активатора. Синтезированы стекла с разной концентрацией  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ : стекла R7/T7 с концентрацией от 0,2 до 1,4 мол.%, висмутовые боросиликатные стекла с концентрацией от 0,4 до 7,1 мол.%.
5. Обнаружено, что при температуре синтеза 1080 °С образуется стеклокристаллический материал с образованием кристаллитов  $\text{YVO}_3$ .
6. Получены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции от содержания европия и зависимости времени затухания от концентрации активатора. Определен диапазон концентраций  $\text{Eu}$ , при котором не происходит сегрегации европия.
7. 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.
8. 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.
9. Изменения морфологии и оптической плотности материала в процессе облучения электронным пучком могут быть вызваны процессами газообразования (улетучивания материала) в процессе облучения электронным пучком.
10. Проведены исследования изменения состава в образце в модифицированных областях. Показано, что в модифицированных

областях висмутовых боросиликатных стекол уменьшается количество В, Вi и Zn, в модифицированных областях стекол R7/T7 уменьшается содержание В и Na.

11. Получены спектры КЛ модифицированных и не модифицированных областей в видимом оптическом диапазоне. Показано, что изменение интенсивности катодолюминесценции связано с изменением состава облучаемой области.
12. Проведена оценка температуры локального нагрева образца в процессе модификации стекла электронным пучком. Было показано, что процесс модификации имеет явную радиационно-стимулированную составляющую.
13. Показано, что висмутовые стекла продемонстрировали большую устойчивость к облучению электронным пучком средних энергий, чем стекло R7/T7, предназначенное для иммобилизации радиоактивных отходов.

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Дементьевой Е. В., заведующему лабораторией д.ф.-м.н. Загорянской М. В., Ореховой К. Н. за плодотворное обсуждение результатов, к.ф.-м.н. Потовой Т.Б за исследование состава образцов методом РСМА. Яговкиной М. А., д.ф.-м.н. Старухину А. Н., к.ф.-м.н. Нащекину А. Н., к.ф.-м.н. Бабкиной А. Н. и др за помощь в исследованиях и интерпретации результатов.

## 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. Заморянская, Е. В. Колесникова, В. И. Соколов, Е. Ю. Флегонтова. // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46(6). – С. 989-994.

- [10] W. Lutze and R.C. Ewing (Eds.) *Radioactive Waste Forms for the Future, Part 1, Noncrystalline waste forms*, North-Holland Physics Publishing, the Netherland, 1-231 (1988).
- [11] A.A. Vashman, A.V. Demine, N.V. Krylova, V.V. Kushnikov, Y.I. Matyunin, P.P. Poluektov, A.S. Polyakov, E.G. Teterin. *Phosphate Glasses with Radioactive Waste*; CNIIatominform: Moscow, Russia, 172 (1997).
- [12] M.I. Ojovan, W.E. Lee, S.N. An. Kalmykov. *Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, 3rd ed.; Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 497 (2005).
- [13] M.I. Ojovan, W.E. Lee. *New Developments in Glassy Nuclear Wasteforms*; Nova: New York, NY, USA, 131 (2007).
- [14] D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus, V. Aubin-Cheval-donnet, I. Bardez, A. Quintas. *Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes*; Nova: New York, NY, USA, 445 (2009).
- [15] C.M. Jantzen. *Development of glass matrices for HLW radioactive wastes*. In *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies*; Woodhead: Cambridge, UK, 230–292 (2011).
- [16] M.B. Remizov, P.V. Kozlov, M.V. Logunov, V.K. Koltyshev, K.K. Korchenkin. *Conceptual and technical solutions for the creation of Mayak plants for vitrification of current and accumulated liquid HLW*. *Radiat. Saf. Issues*, **3**, 17–25 (2014).
- [17] M.B. Remizov, B.F. Myasoedov, B.S. Nikonov, S.V. Stefanovsky, E.A. Belanova. *Phase composition and structure of molybdenum-, copper- and cesium-containing sodium-aluminum-phosphate glass materials for immobilization of highly active waste from nuclear reactors*. *Phys. Chem. Glass*, **40**, 707–717 (2014).
- [18] S.V. Stefanovsky, O. Stefanovsky, M. Remizov, P.V. Kozlov, E. Belanova, R. Makarovskiy, B. Myasoedov. *Sodium–aluminum–iron phosphate glasses as legacy high level waste forms*. *Prog. Nucl. Energy*, **94**, 229–234 (2017).
- [19] K.V. Martynov, A.N. Nekrasov, A.R. Kotelnikov, A.A. Shiryaev, S.V. Stefanovsky. *Subliquidus phase relations in the low-alumina section of the Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system and the radioactive waste vitrification*. *Glas. Phys. Chem.*, **44**, 591–600 (2018).

- [20] S.V. Stefanovsky, O.I. Stefanovsky, S.S. Danilov, M.I. Kadyko. Phosphate-based glasses and glass ceramics for immobilization of lanthanides and actinides. *Ceram. Int.*, **45**, 9331–9338 (2019).
- [21] P. Van Iseghem, B. Grambow. The long-term corrosion and modeling of two simulated Belgian reference high-level waste glasses. *Res. Soc. Symp. Proc.*, **176**, 631–639 (1988).
- [22] I.A. Sobolev, M.I. Ojovan, O.G. Batykhnova, N.V. Ojovan, T.D. Scherbatova. Waste glass leaching and alteration under conditions of open site tests. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **465**, 245-252 (1997).
- [23] S. Gin, I. Ribet, S. Peugeot, J.-M. Delaye. Long-term behavior of glasses. In *Nuclear Waste Conditioning*, CEA: Paris, France, 51–64 (2009).
- [24] P.P. Poluektov, O.V. Schmidt, V.A. Kascheev, M.I. Ojovan. Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass. *J. Nucl. Mater.*, **484**, 357–366 (2017).
- [25] S.V. Stefanovsky, O. Stefanovsky, B. Myasoedov, S. Vinikurov, S.S. Danilov, B. Nikonov, K.I. Maslakov, Y.A. Teterin. The phase composition, structure, and hydrolytic durability of sodium-aluminum-(iron)-phosphate glassy materials doped with lanthanum, cerium, europium, and gadolinium oxides. *J. Non-Cryst. Solids*, **471**, 421–428 (2017).
- [26] W.G. Burns, A.E. Hughes, J.A.C. Marples, R.C. Nelson, R.S. Nelson, A.M. Stoneham. Effects of radiation on the leach rates of vitrified radioactive waste. *Journal of Nuclear Materials*, **107(2-3)**, 245–270 (1982).
- [27] K. Sun, L.M. Wang, R.C. Ewing. Microstructure and chemistry of an aluminophosphate glass waste form under electron beam irradiation. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **807**, 121–126 (2004).
- [28] A. Abdelouas, K. Ferrand, B. Grambow, et al. Effect of gamma and alpha irradiation on the corrosion of the French borosilicate glass SON 68. *MRS Proceedings*, **807**, 175–180 (2004).
- [29] S. Peugeot, P.-Y. Noel, J.-L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, A. Chenet. Effects of deposited nuclear and electronic energy on the hardness of R7T7-type containment

glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **246**, 379–386 (2006).

[30] S. Peugot, E.A. Maugeri, T. Charpentier, C. Mendoza, M. Moskura, T. Fares, O. Bouty, C. Jégou. Comparison of radiation and quenching rate effects on the structure of a sodium borosilicate glass. *J. Non-Crystalline Solids*, **378**, 201-212 (2013).

[31] S. Rolland, M. Tribet, C. Jégou, V. Broudic, M. Magnin, S. Peugot, T. Wiss, A. Janssen, A. Blondel, P. Toulhoat. <sup>99</sup>Tc- and <sup>239</sup>Pu-doped glass leaching experiments: residual alteration rate and radionuclide behavior. *International Journal of Applied Glass Science*, **4(4)**, 295–306 (2013).

[32] S. Peugot, T. Fares, E.A. Maugeri, R. Caraballo, T. Charpentier, L. Martel, J. Somers, A. Janssen, T. Wiss, F. Rozenblum, M. Magnin, X. Deschanel, C. Jégou. Effect of <sup>10</sup>B(n, α) <sup>7</sup>Li irradiation on the structure of a sodium borosilicate glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, **327**, 22-28 (2014).

[33] V.I. Malkovsky, S.V. Yudintsev, M.I. Ojovan, V.A. Petrov. The influence of radiation on confinement properties of nuclear waste glasses. *Science and Technology of Nuclear Installations*, **2020**, Article ID 8875723. 14 p. (2020).

[34] A.V. Luzhetsky, V.A. Petrov, S.V. Yudintsev, V.I. Malkovsky, M.I. Ojovan, M.S. Nickolsky, A.A. Shiryaev, S.S. Danilov, E.E. Ostashkina. Effect of gamma irradiation on structural features and dissolution of nuclear waste Na–Al–P glasses in water. *Sustainability*, **12**, 4137 (2020).

[35] A.H. Mir, S. Peugot. Using external ion irradiations for simulating self-irradiation damage in nuclear waste glasses: State of the art, recommendations and prospects. *Journal of Nuclear Materials*, **539**, 152246 (2020).

[36] S. Peugot, V. Broudic, C. Jégou, P. Frugier, D. Roudil, X. Deschanel, H. Rabiller, P.Y. Noel. Effect of alpha radiation on the leaching behavior of nuclear glass. *Journal of Nuclear Materials*, **362**, 474–479 (2007).

[37] S. Peugot, J.-M. Delaye, C. Jégou. Specific outcomes of the research on the radiation stability of the French nuclear glass towards alpha decay accumulation. *Journal of Nuclear Materials*, **444**, 6–91 (2014).

- [38] B.Y. Zubekhina, A.A. Shiryaev, B.E. Burakov, I.E. Vlasova, A.A. Averin, V.O. Yapaskurt, V.G. Petrov. Chemical alteration of  $^{238}\text{Pu}$ -loaded borosilicate glass under saturated leaching conditions. *Radiochimica Acta*, **108(1)**, 19–27 (2020).
- [39] B.Y. Zubekhina, B.E. Burakov, M.I. Ojovan. Surface alteration of borosilicate and phosphate Nuclear waste glasses by hydration and irradiation. *Challenges*, **11**, 14 (2020).
- [40] В.В. Громов, В.В. Суриков. Электрический заряд в радиоактивных диэлектриках, *Атомная энергия*, 32(2), 172-173 (1972).
- [41] The International Commission on Radiological Protection / Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 Unported License URL: <http://www.icrp.org/> (дата обращения: 19.01.2018)
- [42] Caurant, D. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes / D. Caurant, P. Loiseau, O. Majérus - Nova Science Publishers, Inc., 2009, P. 445.
- [43] Donald, I. W. Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes / I. W. Donald. – Wiley-Blackwell Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd., 2010. – 507 p
- [44] Stefanovsky, S.V. Nuclear Waste Forms / S.V. Stefanovsky, S.V. Yuditsev, R. Giere // *Energy, Waste and the Environment: A Geological Perspective*. Geological Society, Special Publication. London. 2004. V.236. P. 37-63.
- [45] *Waste Forms Technology and Performance: Final Report*. Washington, D.C. The National Academies Press, 2011. 340 p.
- [46] Ojovan, M.I. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. / M.I. Ojovan, W.E. Lee - Amsterdam: Elsevier, 2005. 310 p.
- [47] Винокуров, С. Е. Минералоподобные матрицы для иммобилизации актинидов, выделенных из высокоактивных отходов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 / Винокуров Сергей Евгеньевич. – М., 2004. -131 с.
- [48] Лебедев, А. А. О полиморфизме и отжиге стекла // *Тр. ГОИ*. 1921. Т. 2. С. 1–26.

- [49] Zachariassen, W.H. The atomic arrangement in glass // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – V. 54. – № 10. – pp. 3841–3851.
- [50] Соболев, И.А. Стекла для радиоактивных отходов / И.А. Соболев, М. И. Ожован, Т.Д. Щербатова – М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.: ил.117
- [51] Ожован, М. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов /М. Ожован, П. Полуэктов // Atomic-Energy.ru 2008- 2017. URL: <http://www.atomicenergy.ru/technology/33037>
- [52] Мухин, Е.Я. Кристаллизация стекол и методы ее предупреждения / Е.Я. Мухин, Н.Г. Гуткина - М.: Государственное издательство оборонной промышленности,1960.
- [53] Галактионов, А.Д. Физико-химические свойства щелочных алюмофосфатных стекол. Сборник «Синтез и свойства соединений редких элементов 3-5 групп» / А.Д.
- [54] Галактионов, А.А. Фотиев, А.П. Штин - АН СССР, УНЦ, Свердловск, 1976, с.95-104.
- [55] Кобеко, П.П. Аморфные вещества / П.П. Кобеко – Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1952. – 435 с
- [56] Watson, L.C. The Permanent Disposal of Highly Radioactive Wastes by Incorporation into Glass / L.C. Watson, A.M. Aikin, A.R. Bancroft // Disposal of Radioactive Wastes. Proc. Conf. Monaco, 16-21 Nov. 1959. Vienna: IAEA, 1960. V.1. P. 375-390.
- [57] Брежнева, Н.Е. Свойства фосфатных и силикатных стекол для отверждения радиоактивных отходов / Н.Е. Брежнева, С.Н. Озиранер, А.А. Минаев // Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle. Vienna: IAEA, 1976. V.2. P. 85-94.
- [58]. Characteristics of Solidified High Level Waste Products. Techn. Rep. Series No. 187. Vienna: IAEA, 1979.
- [59] Hench, L.L. High level Waste Immobilization Forms / L.L. Hench, D.E. Clark, J. Campbell // Nucl. Chem. Waste Manag. 1984. V.5. P. 149-173.
- [60] Аппен, А.А. Химия стекла / А.А. Аппен - Л.: Химия, 1974. 351 с

- [61] Князев, О.А. Особенности структуры остеклованных радиоактивных отходов /О.А. Князев, Б.С. Никонов, С.В. Стефановский // Перспект. Матер. 1996, №6. С. 92-98.
- [62] Veal, B.W. Actinides in silicate glasses. Handbook of the Physics and Chemistry of Actinides / B.W. Veal, J.N. Mundy, D.J. Lam - Eds. A.J. Freeman and G.H. Lander, 1987, p. 271-309.
- [63] Maslakov, K.I. X-Ray Photoelectron Study of Lanthanide Borosilicate Glass / K.I.Maslakov, S.V. Stefanovsky, A.Yu. Teterin // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – V. 35 – pp. 21-27.
- [64] Matyunin, Y.I. Immobilization of plutonium dioxide into borobasalt, pyroxene and andradite compositions / Y.I. Matyunin, O.A. Alexeev, T.N. Ananina //GLOBAL 2001 International Conference on «Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions», Paris. – 2001.
- [65] Wirkus, C.D. Uranium-Bearing Glasses in the Silicate and Phosphate Systems / C.D. Wirkus, D.R. Wilder // J. Nucl. Mat. – 1962. – V.5. – P. 140-146
- [66] М.А. Ельяшевич, *Спектры редких земель* – Москва: ГИТТЛ 1953.- 456 с.
- [67] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова, *Спектры люминесценции европия* – Москва: НАУКА 1974. – 196 с.
- [68] Eric R. Smith, John B. Gruber, *Spectra and energy levels of Eu in cubic faze Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Phys. Status Solidi B, 247, No. 7, 1807–1813 2010.
- [69] A. Bril and W.L. Wanmaker, Fluorescent properties of some europium-activated phosphors, Journal of Electrochemistry Society, vol. 111, pp. 1363–1368, 1964.
- [70] <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.013>
- [71] Ojovan, M. I., & Lee, W. E. (2010). Glassy Wasteforms for Nuclear Waste ImmoBilization. Metallurgical and Materials Transactions A, 42(4), 837–851. DOI: 10.1007/s11661-010-0525-7
- [72] M. Mohapatra and B.S. Tomar, "Spectroscopic Investigations of Radiation Damage in Glasses Used for ImmoBilization of Radioactive Waste", Defect and Diffusion Forum, Vol. 341, pp. 107-128, 2013+

- [73] L. Vivien, L. Pavesi (ed.), Handbook of silicon photonics, CRC Press, Taylor & Francis, 2016.
- [74] G. Pucker, K. Gatterer, H.P. Fritzer, M. Bettinelli, M. Ferrari, Optical investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 53 (1996) 6225–6234.
- [75] Z. Yao, Y. Ding, T. Nanba, Y. Miura, Intensified Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  in the Phase-Separated Borosilicate Glass, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 106 (1998) 1043–1047.
- [76] H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu, E. Yue-Bun Pun, Optical absorption and photoluminescence in  $\text{Sm}^{3+}$ - and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped rare-earth borate glasses, *J. Lumin.* 113 (2005) 121–128.
- [77] S. Mukhopadhyay, K.P. Ramesh, J. Ramakrishna,  $^{11}\text{B}$  NMR spin-lattice relaxation study in  $\text{Nd}^{3+}$ -doped binary alkali borate glasses: A possible method to look at the environment of rare-earth sites in glasses, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 054201.
- [78] B. Henderson, Spectroscopic effects of disorder in laser materials, *Contemp. Phys.* 43 (2002) 273-300.
- [79] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45.
- [80] V.A. Kravets, K.N. Orekhova, M.A. Yagovkina, E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya,  $\text{Eu}^{3+}$  As a Luminescent Probe for Studying the Structure of  $\text{R}_2\text{O}_3$  Materials (R = Y, Eu, and Gd), *Opt. Spectrosc.* 125 (2018) 180-186.
- [81] K.N. Orekhova, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev, D.A. Kirilenko, V.A. Kravets, M.V. Zamoryanskaya, Structural and luminescent properties of Gd oxide doped with  $\text{Eu}^{3+}$  embedded in mesopores of  $\text{SiO}_2$  particles, *J. Alloys Compd.* 678 (2016) 434–438.
- [82] 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, Properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing, *J. Alloys Compd.* 808 (2019) 151778.
- [83] <https://www.icdd.com/pdf-2/>

- [84] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii *Instrum. Exp. Tech.*, 47 (4) (2004), pp. 477-483
- [85] Kravets,VA; Orekhova,KN; Yagovkina,MA; Ivanova,EV; Zamoryanskaya,MV 2018, *Opt. Spectrosc.*, v.125, 2 188-194
- [86] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова, *Спектры люминесценции европия* – Москва: НАУКА 1974.
- [87] М.А. Ельяшевич, *Спектры редких земель* – Москва: ГИТТЛ 1953.- 456 с.
- [88] Tanner P.A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2013. Vol. 42, № 12. P. 5090–5101.
- [89] Eu<sup>3+</sup> As a Luminescent Probe for Studying the Structure of R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials (R = Y, Eu, and Gd) Авторы: Kravets,VA; Orekhova,KN; Yagovkina,MA; Ivanova,EV; Zamoryanskaya,MV 2018, *Opt. Spectrosc.*, v.125, 2 страницы: 188-194 DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S0030400X18080167>
- [90] Mirosław Karbowski, Agnieszka Mech, Leszek Kepnski, Witold Mielcarek , Solange Hubert, Effect of crystallite size on structural and luminescent properties of nanostructured Eu<sup>3+</sup>:KGdF<sub>4</sub> synthesised by co-precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds* 400 (2005) 67–75.
- [91] Mirosław Karbowski, Agnieszka Mech, Leszek Kepnski, Witold Mielcarek , Solange Hubert, Effect of crystallite size on structural and luminescent properties of nanostructured Eu<sup>3+</sup>:KGdF<sub>4</sub> synthesised by co-precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds* 400 (2005) 67–75.
- [92] Chambers M D, Rousseve P A and Clarke D R 2009 *J. Lumin.* 129 263
- [93] M.V. Zamoryanskaya, A.N. Trofimov, Cathodoluminescence of radiative centers in wide-bandgap materials, *Opt. Spectrosc.* 115 (2013) 79–85. <https://doi.org/10.1134/S0030400X13050251>
- [94] Kravets,VA; Ivanova,EV; Orekhova,KN; Petrova,MA; Gusev,GA; Trofimov,AN; Zamoryanskaya,MV Synthesis and luminescent properties of bismuth borosilicate glass doped with Eu<sup>3+</sup>, *J. Lumin.*, v.226 ArtNo: #117419 (2020)
- [95] E.V. Kolesnikova (Ivanova) , M.V. Zamoryanskaya, *Physica B*, v.404, 23-24 pp. 4653-4656 (2009)

- [96] Zamoryanskaya, M.V., Trofimov, A.N. Cathodoluminescence of radiative centers in wide-bandgap materials. *Opt. Spectrosc.* 115, 79–85 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0030400X13050251>
- [97] Mukhopadhyay, Sutirtha, K. P. Ramesh, and J. Ramakrishna. "B 11 NMR spin-lattice relaxation study in Nd 3+-doped binary alkali borate glasses: A possible method to look at the environment of rare-earth sites in glasses." *Phys. Rev. B* 72.5 (2005): 054201. DOI:10.1103/PhysRevB.72.054201
- [98] Henderson, Brian. "Spectroscopic effects of disorder in laser materials." *Contemporary Physics* 43.4 (2002): 273-300.
- [99] A.Y. Mester, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya, A.M. D'yakonov, Hydrocarbon film formed on the surface of a semiconductor irradiated by an electron beam, *Tech. Phys.* 59 (2014) 1536–1539. <https://doi.org/10.1134/s1063784214100211>
- [100] K.N. Orekhova, Yu.M. Serov, P.A. Dement'ev, E.V. Ivanova, V.A. Kravets, V.P. Usacheva, M.V. Zamoryanskaya, Investigation of a Contamination Film Formed by the Electron Beam Irradiation, *Tech. Phys.* 64 (2019) 1336–1342. <https://doi.org/10.1134/S1063784219090123>
- [101] Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стекле, Стройиздат, Ленинград (1970)],
- [102] F.V. Natrup, M. Grofmeier, H. Bracht, Self- and foreign alkaline-earth diffusion in mixed cation silicate glasses, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.007>
- [103] E.V. Kolesnikova, M.V. Zamoryanskaya, *Physica B*, v.404, 23-24 pp. 4653-4656 (2009)
- [104] Бакалейников Л.А., Галактионов Е.В., Третьяков В.В., Троп Э.А. Расчет теплового воздействия электронного зонда на образец нитрида галлия // ФТТ. – 2001. – Т. 43, № 5. – С.779-785
- [105] Бакалейников Л.А., Заморянская М.В., Колесникова Е.В., Соколов В.И., Флегонтова Е.Ю. Модификация диоксида кремния электронным пучком. // ФТТ, 2004, Т. 46, В 6, стр. 989-994