

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской
академии наук

На правах рукописи

Кравец Влад Андреевич



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

1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Дементьева Е. В.

Санкт-Петербург

2025

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

Научный руководитель:

Дементьева Екатерина Владимировна

к. ф.-м. н., старший научный сотрудник лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках, ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Подсвиров Олег Алексеевич, д. ф.-м. н., профессор высшей инженерно-физической школы Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Лошаченко Антон Сергеевич, к. ф.-м. н., директор междисциплинарного ресурсного центра по направлению "Нанотехнологии", Санкт-Петербургский государственный университет

Ведущая организация:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Защита диссертации состоится «15» сентября 2025 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета АУ 02.01 СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова по адресу: 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8, корп. 3, литер А

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова и на сайте университета www.spbau.ru в разделе «Диссертационный совет» - «Информация о защитах».

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8, корп. 3, литер А на имя ученого секретаря диссертационного совета АУ 02.01

Автореферат разослан «__» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета АУ 02.01
к.ф.-м.н. Шубина К. Ю.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Диэлектрики, содержащие в своем составе редкоземельные ионы (РЗИ), находят широкое применение в оптоэлектронных приборах [1], дозиметрии [2, 3] и сцинтилляторах [4, 5], поэтому изучению материалов, содержащих эти активаторы, уделяется столь большое внимание. Препъявляемые к таким соединениям требования стимулируют исследования по разработке материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами и поиску новых перспективных активированных матриц.

Стекла обладают высокой технологичностью, их легко формовать, резать и проводить обработку, по сравнению с кристаллическими материалами. Процессы в некристаллических материалах при радиационном воздействии могут значительно отличаться от протекающих в хорошо изученных кристаллических материалах [6, 7]. Важной задачей при разработке состава сцинтилляционных стекол является определение содержания активатора, при котором не происходит его быстрого концентрационного тушения. Одним из возможных решений проблемы концентрационного тушения люминесценции является добавление в состав стекла тяжелых элементов. В данной работе в качестве тяжелого элемента был выбран безопасный для человека висмут. Можно ожидать, что в стеклах, содержащих висмут, сегрегация активатора будет наблюдаться при большем содержании активатора, что делает их более перспективной матрицей для приложений, где происходит непрерывное облучение высокоэнергетическими частицами [8].

Основной проблемой обоснования долговременной эксплуатации аморфных сцинтилляторов является не только подтверждение их химической устойчивости при контакте с внешней средой, но и доказательство стабильности стекла в условиях мощного облучения. Облучение потоками

заряженных частиц с высокой мощностью способно привести к различным негативным эффектам в стекле, включающим трещинообразование, механическое разрушение и раскристаллизацию матрицы. Также важнейшей задачей является исследование стабильности стекол под воздействием высокоэнергетического облучения, в том числе при повышенной температуре. Можно констатировать, что как облучение высокоэнергетическими частицами, так и длительный нагрев стекла приводят к его разрушению [9]. В связи с этим исследование результатов воздействия облучения высокоэнергетическими частицами, а также исследование стабильности свойств стекол в зависимости от их температуры во время облучения является важной задачей. Одним из возможных подходов для решения таких задач может быть исследование изменений, происходящих в стекле при облучении электронным пучком высокой удельной мощности [10], поскольку в данном случае происходит и нагрев, и радиационное воздействие на облучаемое стекло. Для изучения процессов, происходящих при таком облучении в стеклах, необходимо правильно оценивать температуру нагрева. Существует полумпирическая модель Бакалейникова Л.А. для численной оценки максимальной температуры радиационного нагрева мишени при облучении электронами средних энергий [11]. Однако, предыдущий опыт показал, что такие способы расчета занижают температура нагрева и требуют уточнения модели.

Таким образом, разработка состава скнтилляционных стекол с высокой стабильностью при облучении потоком заряженных частиц является актуальной задачей. Также актуальной является разработка методики оценки нагрева материала при непрерывном облучении электронным пучком.

Целью диссертационной работы является разработка методики синтеза и исследование скнтилляционных особенностей боросиликатных

стекло при облучении электронным пучком с различной плотностью мощности.

Были поставлены следующие основные задачи:

1. Разработка состава стекол и отработка технологии синтеза. Синтез боросиликатных стекол Si-Al и стекло с высоким содержанием висмута Si-Bi с различным содержанием европия.

2. Исследование структуры, состава и оптических свойств синтезированных образцов стекол.

3. Определение наибольшей концентрации европия, при которой не происходит концентрационного тушения люминесценции в стеклах.

4. Определение пороговых значений плотности тока электронного пучка, начиная с которых происходят необратимые изменения в стеклах.

5. Определение механизмов модификации стекол при облучении электронным пучком с плотностью тока выше пороговых значений. Сравнение структуры, состава и оптических свойств стекол до и после облучения электронным пучком.

6. Разработка модели для определения температуры нагрева стекол сфокусированным электронным пучком и ее апробация.

Научная новизна

- Был предложен новый состав висмутового боросиликатного стекла Si-Bi с улучшенными сцинтилляционными свойствами (получен патент на изобретение #2744539 от 11 марта 2021 г.)

- Впервые был проведен синтез висмутовых боросиликатных стекол без закалки. Показано, что при температурах ниже 1180 °С в разработанной висмутовой боросиликатной матрице формируются кристаллиты YVO_3 .

Впервые были определены диапазоны оптимальных концентраций европия в двух боросиликатных стеклах

-в висмутовом стекле Si-Bi (мол %) $27.2\text{SiO}_2-9.3\text{Bi}_2\text{O}_3-40\text{B}_2\text{O}_3-3.7\text{Al}_2\text{O}_3-4.4\text{BaO}-5.1\text{SrO}-7.8\text{ZnO}$ – до 2,7 мол.% Eu_2O_3 ,

-в боросиликатном стеклах Si-Al (мол %) $45.2\text{SiO}_2-17.3\text{B}_2\text{O}_3-3.9\text{Al}_2\text{O}_3-27.7\text{NaO}-6\text{CaO}$ – до 0,6 мол.% Eu_2O_3 , при которых не происходит его концентрационного тушения люминесценции.

- Впервые было проведено исследование вклада величины радиационного нагрева в боросиликатных стеклах при облучении электронным пучком средних энергий в процессе модификации образца. Висмутовые боросиликатные стекла с содержанием Eu_2O_3 2,7 мол.% показали большую стойкость люминесцентных свойств при облучении по сравнению со стеклами Si-Al с содержанием Eu_2O_3 0,6 мол.%.

Научная и практическая значимость работы

Научная значимость работы состоит в детальном исследовании механизмов воздействия электронных пучков средней энергии на боросиликатные стекла. Показано, что облучение электронным пучком значительно меняет люминесцентные свойства стекол в зависимости от состава стекла, в частности наличия щелочного компонента в составе стекла. Продемонстрировано, что процесс декомпозиции стекла под воздействием электронного пучка связан с нагревом. В работе предложена оригинальная методика оценки температуры нагрева материалов при облучении электронным пучком. Методика основана на эксперименте, где оценивалась пороговая плотность облучения электронами, при которой стекло начинает размягчаться. В том числе была уточнена формула Бакалейникова [11] для определения максимального нагрева материалов при облучении их электронным пучком средних энергий.

Практическая значимость работы заключается в разработке состава и технологии синтеза нового стекла, содержащего висмут. Успешное получение и исследование процессов, происходящих при облучении электронным

пучком боросиликатных стекол, открывает перспективы их широкого применения не только в качестве сцинтилляционных материалов, но и для иммобилизации радиоактивных отходов, а также для разработки защитных покрытий объектов, подвергающихся непрерывному радиационному воздействию.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается данными полученными современными методами исследования которые согласуются с литературными. Воспроизводимость данных при повторно проводимых измерениях и внутренняя согласованность результатов, также подтверждает достоверность полученных результатов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Концентрационное тушение люминесценции Eu^{3+} не наблюдается при содержании Eu_2O_3 в висмутовом стекле Si-Bi (мол %) $27.2\text{SiO}_2-9.3\text{Bi}_2\text{O}_3-40\text{B}_2\text{O}_3-3.7\text{Al}_2\text{O}_3-4.4\text{BaO}-5.1\text{SrO}-7.8\text{ZnO}$ менее 2.7 мол.%, а в боросиликатном стекле Si-Al (мол %) $45.2\text{SiO}_2-17.3\text{B}_2\text{O}_3-3.9\text{Al}_2\text{O}_3-27.7\text{NaO}-6\text{CaO}$ менее 0.6 мол.%

2. Модификация исследованных стекол при облучении электронами с энергией 15-35 кэВ имеет пороговый характер в зависимости от плотности мощности облучения. При превышении порогового значения плотности мощности наблюдается изменение рельефа поверхности, состава и люминесцентных свойств облученной области образца.

3. Основным механизмом модификации стекол под действием электронов с энергией 15–35 кэВ является локальный нагрев. Для корректного расчёта температуры нагрева материала при облучении электронным пучком необходимо введения поправки зависящей от среднего атомного номера материала.

Апробация работы

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

- 5th International Conference on RARE EARTH MATERIALS, Wroclaw, Poland, 2018 г.;
- XVII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, Ekaterinburg, Russia, 2018 г.;
- 8th International Symposium on Optical Materials, Wroclaw, Poland, 2019 г.;
- Международная зимняя школа по физике полупроводников, г. С.-Петербург – Зеленогорск, 2020 г.;
- Международная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика», г. Черноголовка, 2021 г..
- XVIII Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (IFS-2022), Москва, 22-27 августа 2022 г.
- Школа молодых ученых: Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла г. Коломна 2023

Публикации

По теме диссертации опубликовано 10 работ в журналах, индексируемых в WoS и Scopus и получен 1 патент. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад

Личный вклад автора является определяющим: все результаты работы получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. В

частности, автор разработал состав висмутовых боросиликатных стекол. Участвовал в синтезе стекол и проводил их пробоподготовку для дальнейших исследований. Автором лично проведены исследования методами катодolumинесценции, фотolumинесценции, определены пороговые значения плотности тока и энергии электронов, и предложена методика оценки температуры нагрева материалов при облучении электронным пучком.

Получение изображений методом растровой электронной микроскопией проводились к.ф.-м.н. А.В. Нащекным, атомно-силовой микроскопией – П.А. Дементьевым, исследования методом рентгенодифракционного фазового анализа – М.А. Яговкиной. Измерения температуропроводности и теплоемкости образцов проводились в лаборатории "Теплофизические измерения и приборы" Университета ИТМО В.А. Крыловым.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, благодарностей и списка литературы. Работа содержит 115 страниц машинописного текста, включая 46 рисунков, 11 таблиц и библиографию из 124 наименований.

Краткое содержание работы

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

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертационной работы, рассмотрены силикатные и боросиликатные стекла, предлагающиеся как активированная матрица для сцинтилляционных материалов. Также в главе приведен обзор особенностей люминесценции редкоземельных ионов (РЗИ). Описаны факторы, влияющие на эксплуатацию сцинтилляционных стекол, в том числе при облучении заряженными частицами. Описаны

известные подходы к исследованию нагрева материала при облучении электронным пучком.

Во второй главе представлено обоснование выбора состава стекол, приведено описание синтеза стекол и основных методов исследования. Стекла, синтезированные с составом, близким к стеклам R7/T7 (система B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 - NaO - CaO), обозначены Si-Al-x, где x – молярная концентрация Eu_2O_3 . Стекла с высоким содержанием висмута обозначены Si-Bi-x, где x – также молярная концентрация Eu_2O_3 .

Для увеличения поглощения ионизирующего излучения стеклами рационально увеличить плотность стекол добавлением более тяжелых элементов. В связи с этим было предложено модифицировать состав стекла “R7/T7” таким образом, чтобы основой оставалась боросиликатная матрица, которая уже зарекомендовала себя как химически и термически стойкая. Было предложено добавить в матрицу стекла висмут, заменить Ca на более тяжелые ионы Ba, Sr и Zn, а также убрать из стекла легкий щелочной компонент Na. Таким образом, получилась следующая система висмутового боросиликатного стекла B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 - Bi_2O_3 - Y_2O_3 -MO (где M= Ba, Sr, Zn).

Полученные образцы исследовались комплексом методов. Однородность образцов и наличие включений исследовались в оптическом микроскопе. Для определения элементного состава образцов использовался метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для контроля включений кристаллической фазы образцы были исследованы методом рентгенодифракционного фазового анализа (РДФА). Люминесцентные свойства исследовались методами локальной катодолюминесценции (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ). Для исследования оптических свойств были получены спектры поглощения. Изменения морфологии поверхности в процессе облучения электронным пучком высокой удельной мощности были исследованы методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для облучения

стекло использовался электронный пучок, формируемый в электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX. Оборудование позволяло исследовать облучаемый объем методами КЛ и РСМА непосредственно в процессе модификации.

Для расчета температуры нагрева стекол под электронным пучком была измерена плотность образцов гравиметрическим методом, зависимость теплопроводности от температуры методом лазерной вспышки и температура T_g методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Также в главе описана методика исследования модификации образца в катодолумinesцентной установке при облучении электронным пучком с большой плотностью мощности.

В главе приведены примеры использования методики люминесцентного зонда для исследования влияния структуры на спектр излучения Eu^{3+} в оксидных материалах, которое в дальнейшем было использовано для диагностики структуры стекла и включений.

В третьей главе представлены экспериментальные исследования синтезированных стекол. Была исследована латеральная однородность образцов в оптическом микроскопе, а также проведены исследования методами РСМА, КЛ, РДФА.

Состав полученных стекол значительно отличается от состава исходной шихты, это связано с различной скоростью улетучивания компонентов шихты, а также с диффузией оксида алюминия из тигля при синтезе стекол.

В стеклах была определена достоверная концентрация Eu_2O_3 : стекла Si-Al содержали от 0,2 до 1,4 мол.%, висмутовые боросиликатные стекла содержали от 0,4 до 7,1 мол.%.

Была исследована латеральная однородность образцов в оптическом микроскопе, а также методами РСМА, КЛ. Образцы, синтезированные при температуре 1180 °С, однородны и не имеют кристаллических включений.

Были получены спектры фотолюминесценции и катодолуминесценции. В спектрах ФЛ и КЛ аморфных образцов Si-Bi-x наблюдаются оптические переходы Eu^{3+} только с терма ${}^5\text{D}_0$, наиболее интенсивным в спектрах является электродипольный переход ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ (с максимумом 612 нм). Это свидетельствует о низкосимметричной локальной позиции Eu^{3+} в данном материале. Также были измерены времена затухания перехода ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$. Зависимости интенсивности и времени затухания перехода ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ от концентрации европия представлены на Рис. 1.

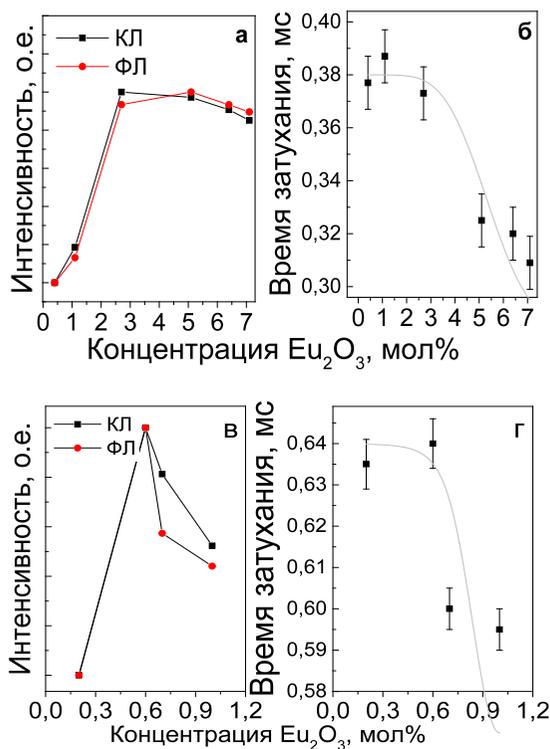


Рис 1. Зависимость от содержания Eu_2O_3 в мольных процентах:

(а) интенсивности и (б) времени затухания люминесценции перехода ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ Eu^{3+} в стекле Si-Bi, (в) интенсивности и (г) времени затухания люминесценции перехода ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ Eu^{3+} в стекле Si-AL.

На представленных зависимостях наблюдается спад интенсивности и времени затухания при концентрации Eu_2O_3 более 0,6 мол% для стекол Si-AL, который скорее всего связан с сегрегацией европия.

Также, в стеклах Si-Vi тушение интенсивности люминесценции наблюдается при концентрации Eu_2O_3 более 3 мол%. Это говорит о том, что до 3 мол% не наблюдается сегрегации европия. Соответственно, в данную матрицу можно ввести существенно большее содержание активатора до начала сегрегации ионов.

В четвертой главе описано исследование процессов, происходящих в стекле при облучении электронным пучком с высокой плотностью мощности. В ходе исследований было обнаружено, что при облучении образца электронным пучком при достижении определенной плотности мощности облучения образец начинает модифицироваться. Это явление можно зафиксировать с помощью оптической системы рентгеновского микроанализатора и фотокамеры. На Рис. 2 представлены фотографии поверхности образца боросиликатного стекла. Образец облучался электронным пучком с энергией 15 кэВ, диаметр пучка был постоянным и составлял 5 мкм, поглощенный ток на образцах был от 150 до 200 нА. На Рис. 2 наблюдается оранжевая люминесценция в области, которая облучается электронным пучком непосредственно в момент получения изображения. В процессе облучения образец перемещался, оптические изображения были получены непосредственно в процессе облучения. Видно, что при облучении электронным пучком с током $\geq 150 \text{ нА}$ возникает изменение рельефа поверхности (вертикальная линия). При увеличении тока увеличивается ширина области, в которой происходит изменение рельефа.

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.

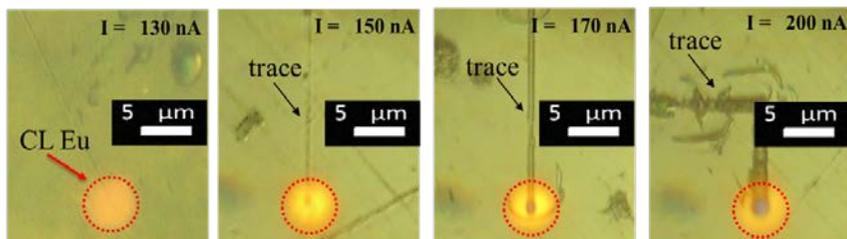


Рис. 2. Оптическая микроскопия образца висмутового боросиликатного стекла Si-Bi-2.7 во время облучения электронным пучком с разной плотностью тока. Ток электронного пучка указан на рисунках.

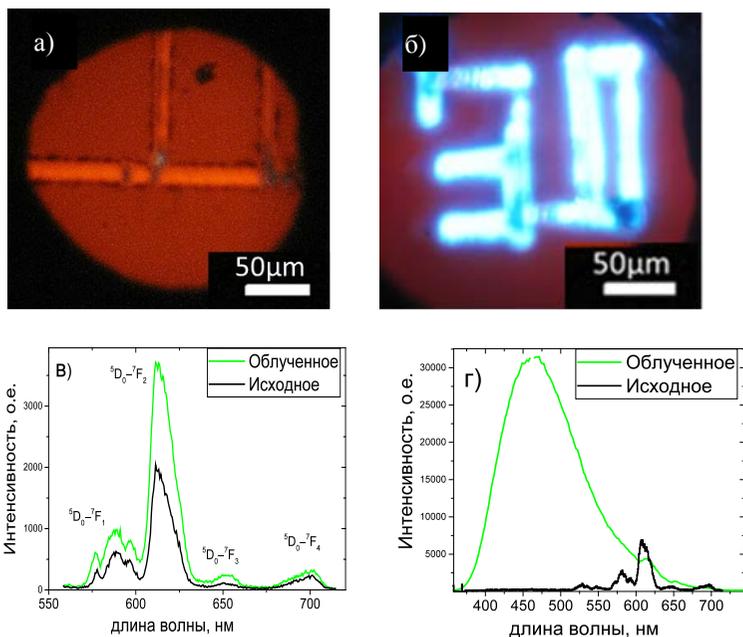


Рис. 3. КЛ изображения модифицированных областей (а) в стекле Si-Bi-2.7 (б) в стекле Si-Al-0.7, КЛ спектры (в) стекла Si-Bi-2.7 (г) стекла Si-Al-0.7.

Образцы были исследованы методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, измерены изменения состава и люминесцентных свойств в облученных областях стекол. Показано, что модифицированные области декорированы вздутием углеродной пленки,

пустотами (пузырями) в материале и области (линии) модификации представляют собой бороздки с высокими краями. Из проведенных исследований видно, что при облучении образцов происходит существенное изменение состава, рельефа поверхности, оптических и электрофизических свойств образца.

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

В модифицированных областях наблюдается значительное изменение люминесцентных свойств. В образце Si-Bi-2.7 существенно увеличивается интенсивность люминесценции европия (Рис. 3 (а)). Это происходит в связи с относительным увеличением содержания европия и уменьшением содержания висмута в облученной области. В спектре образца Si-Al-0.6 наблюдается появление дополнительной синей полосы (Рис. 3(г)), которая скорее всего связана с люминесценцией Eu^{2+} .

В пятой главе подробно описаны используемые подходы и результаты оценки нагрева электронным пучком исследуемых стекол, а также была уточнена методика оценки температуры нагрева материалов электронным пучком. Были определены пороговые параметры тока и диаметра электронного пучка для энергии электронов от 5 кэВ до 35 кэВ для стекол Si-Al-0.6 и Si-Bi-2.7. Было проведено моделирование потери энергии электронами по глубине в программе Casino 2.4.8.1. Затем был проведен расчет температуры аналитически и в программном пакете COMSOL. Изначально, для моделирования был предложен следующий подход. Область, в которой электроны теряют энергию, и, соответственно, область генерации

тепла аппроксимировалась цилиндром. Зависимость плотности потерянной энергии от глубины при данном подходе усредняется на всем пути пробега электронного пучка вглубь образца.

Показано, что область наибольшего нагрева имеет размер существенно меньше, чем диаметр электронного пучка. Это объясняет процессы, проиллюстрированные на Рис. 2. Показано, что температура в центре облучаемой области превышает (до 100 градусов) температуру на границах данной области.

Были рассчитаны значения температуры локального нагрева образца электронным пучком, при которой начинается модификация, в программе COMSOL и аналитическим методом по формуле Бакалейникова Л.А. [11]. На рис. 4 представлены зависимости значений температуры от энергии электронного пучка.

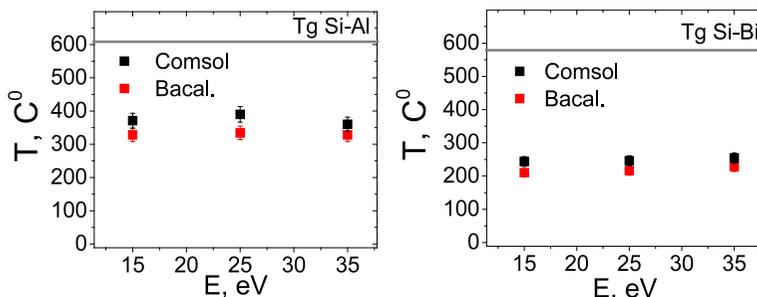


Рис. 4. Зависимость пороговых значений температуры радиационного разогрева, рассчитанные в программе COMSOL и аналитическим методом по формуле Бакалейникова Л. А. [11] для стекла Si-Bi-2.7 и для стекла Si-Al-0.6.

Для оценки максимальной температуры нагрева образца, облучаемом электронным пучком, в работе Бакалейникова Л.А. [11] была предложена простая модель для материала с теплопроводностью k , в модели область генерации тепла аппроксимировалась полуэллипсоидом с размерами полуосей a , b , внутри которого плотность генерации тепла q_0 считалась постоянной:

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

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

Независимо от способа расчета полученные температуры нагрева не отличаются в пределах погрешности. В случае значительного вклада радиационных повреждений в модификацию стоило ожидать понижения необходимой температуры нагрева электронным пучком в зависимости от энергии электронов. Также в случае радиационных повреждений возможно наблюдать эффекты, связанные с накоплением дозы облучения без пороговых эффектов, независимых от плотности облучения. Однако расчет показал, что температура модификации стекла фактически не зависит энергии электронного пучка в диапазоне от 15 до 35 кэВ. При этом сохраняется пороговый характер модификации. Это говорит о слабом вкладе радиационных повреждений в процесс модификации стекла при облучении электронным пучком средних энергий.

Тем не менее, рассчитанные температуры нагрева электронным пучком, при которых происходит модификация, значительно ниже T_g исследуемых стекол (рис. 4). Это говорит о существенной недооценке рассчитанных значений, при использовании методов, где область взаимодействия электронного пучка с образцом считается однородным источником тепла.

Были проанализированы возможные ошибки в моделировании источника тепла. Наиболее вероятным является неправильное определение геометрических параметров источника тепла, где в качестве геометрических параметров берутся значения параметров области взаимодействия электронного пучка с образцом.

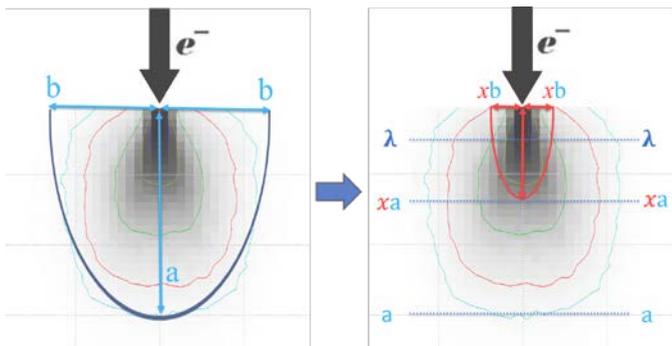


Рис. 5. Схематические энергетические потери электронного пучка вглубь мишени (в пакете CASINO) и геометрические параметры источника тепла (a,b).

Было предложено ввести эффективные параметры источника тепла - x_a и x_b Рис. 5 (справа), где x_a и x_b – геометрические параметры области взаимодействия электронного пучка с образцом a и b умноженные на параметр x , учитывающий неравномерное распределение потерь энергии электронного пучка. Чтобы рассчитанная температура нагрева электронным пучком, при которой наблюдается размягчение стекла, соответствовала измеренной температуре T_g , параметр x для стекла Si-Bi должен соответствовать $x=0.3$, а для стекла Si-Al $x = 0.5$.

Из анализа формул полного пробега электронов и глубины, на которой происходит изотропизация электронов удалось определить общий вид параметра x :

$$x = cZ^y$$

где c и y неизвестные, которые можно определить из системы двух уравнений для двух исследованных стекол, Z – эффективный атомный номер исследуемых стекол.

Зная общий вид функции x , значение x и эффективный атомный номер Z двух исследованных стекол ($Z=50$ для Si-Bi и $Z=14$ для Si-Al), рассчитаем параметры c и y и продемонстрируем конечный вид функции $x(Z)$

$$x = cZ^{-0.5}, \text{ где } c = 1.8 \pm 0.1 \text{ и } y = -0.50 \pm 0.03$$

Поправка была экспериментально проверена на монокристаллическом PbSe, показано, что она позволяет определять температуру нагрева электронным пучком с точностью 10%.

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

1. Подобраны составы и условия синтеза стекол с различным содержанием европия. Синтезированы стекла с разной концентрацией Eu_2O_3 : стекла Si-AL 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 1030 °С образуется стеклокристаллический материал с образованием кристаллитов YVO_3 .
3. Получены концентрационные зависимости интенсивности люминесценции от содержания европия и зависимости времени затухания от концентрации европия. Определен диапазон концентраций Eu, при котором не происходит сегрегации европия.
4. Были подобраны условия модификации стекол при облучении электронным пучком с энергиями от 5 кэВ до 35 кэВ. 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.
5. Изменения морфологии и оптической плотности материала в процессе облучения электронным пучком могут быть вызваны процессами газообразования (улетучивания материала) и диффузии в процессе облучения электронным пучком.
6. 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 Si-AL уменьшается содержание В и Na.

7. Получены спектры КЛ модифицированных и не модифицированных областей в видимом оптическом диапазоне. Показано, что изменение интенсивности катодолюминесценции связано с изменением состава облучаемой области.
8. Проведена оценка температуры локального нагрева образца в процессе модификации стекла электронным пучком. Было показано, что процесс модификации не имеет радиационной составляющей. Показано, что существующие модели нагрева материалов электронным пучком средних энергий существенно занижают температуры нагрева и требуют уменьшения области нагрева в зависимости от среднего атомного номера материала Z. Предложена и перепроверена формула для расчета температуры нагрева электронным пучком материалов с поправкой на средний атомный номер материала.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в журналах, индексируемых в WoS и Scopus:

1. Кравец В.А., Орехова К.Н., Яговкина М.А., Иванова Е.В., Заморянская М.В. Eu³⁺ как люминесцентный зонд для исследования структуры R₂O₃-материалов (R – Y, Eu и Gd) // Оптика и спектроскопия. – 2018. – № 8. – С. 180.
2. Ivanova E.V., Masloboeva S.M., Kravets V.A., Orekhova K.N., Gusev G.A., Trofimov A.N., Scherbina O.B., Yagovkina M.A., Averin A.A., Zamoryanskaya M.V. Synthesis and Luminescent Properties of Gadolinium Tantalum Niobates Gd(Nb_xTa_{1-x})O₄ // Opt. Spectrosc. – 2019. – Vol. 127. – № 6. – P. 1011.

3. Gusev G.A., Orekhova K.N., Kravets V.A., Isakov A.I., Trofimov A.N., Zamoryanskaya M.V. Kinetic properties of YAG:Eu³⁺ emission upon electron beam excitation // *J. Lumin.* – 2020. – Vol. 222. – P. 117084.
4. Ivanova E.V., Kravets V.A., Orekhova K.N., Gusev G.A., Popova T.B., Yagovkina M.A., Bogdanova O.G., Burakov B.E., Zamoryanskaya M.V. Properties of Eu³⁺-doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 808. – P. 151778.
5. Kravets V.A., Ivanova E.V., Orekhova K.N., Petrova M.A., Gusev G.A., Trofimov A.N., Zamoryanskaya M.V. Synthesis and luminescent properties of bismuth borosilicate glass doped with Eu³⁺ // *J. Lumin.* – 2020. – Vol. 226. – Art. No. 117419.
6. Zamoryanskaya M.V., Orekhova K.N., Dementeva E.V., Kravets V.A., Gusev G.A. Excitation capture efficiency of rare-earth ions emission levels upon electron-beam irradiation // *J. Lumin.* – 2021. – Vol. 239. – P. 118350.
7. Gusev G.A., Masloboeva S.M., Kravets V.A., Yagovkina M.A. Preparation and Characterization of Gadolinium Niobate Tantalates Activated with Europium Ions // *Inorg. Mater.* – 2021. – Vol. 57. – № 4. – P. 383.
8. Kravets V.A., Ivanova E.V., Zamoryanskaya M.V. Structure and luminescence properties of SiO₂ sol-gel glass doped with Eu³⁺ // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2020. – Vol. 1697. – № 1. – Art. No. 012163.
9. Кравец В.А., Попова Т.Б. О поведении натрия в стеклах R7/T7 при облучении электронным пучком // *ФТТ.* – 2023. – Т. 65. – № 10. – С. 1722–1726.
10. Kravets V.A., Dementeva E.V., Popova E.V., Burakov B.E., Zamoryanskaya M.V. Synthesis, optical and cathodoluminescent properties of borosilicate glass doped with Eu³⁺ // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2023. – Vol. 619. – Art. No. 122558.

Патент:

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

Список литературы

[1] Adeleye S. O. et al. A Review of Rare Earth Ion-Doped Glasses: Physical, Optical, and Photoluminescence Properties //Trends in Sciences. – 2024. – Т. 21. – №. 12.

[2] De Vicente S. M. G., Hodgson E. R., Shikama T. Functional materials for tokamak in-vessel systems—status and developments //Nuclear Fusion. – 2017. – Т. 57. – №. 9. – С. 092009.

[3] Rajakumar G. et al. Yttrium oxide nanoparticle synthesis: an overview of methods of preparation and biomedical applications //Applied Sciences. – 2021. – Т. 11. – №. 5. – С. 2172.

[4] Yanagida T. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors //Proceedings of the Japan Academy, Series B. – 2018. – Т. 94. – №. 2. – С. 75-97.

[5] Martin T., Koch A., Nikl M. Scintillator materials for x-ray detectors and beam monitors //MRS Bulletin. – 2017. – Т. 42. – №. 6. – С. 451-457.

[6] Malkovsky V. I. et al. The influence of radiation on confinement properties of nuclear waste glasses //Science and Technology of Nuclear Installations. – 2020. – Т. 2020. – №. 1. – С. 8875723.

[7] Б. Келли. Радиационное повреждение твердых тел (М., Атомиздат, 1970)

[8] 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.

[9] Ojovan, M. I. Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization. / M. I. Ojovan, W. E. Lee. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2010. – V. 42. – P. 837–851.

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

[11] 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