

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  $\text{Eu}^{3+}$ ,  
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

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

Санкт-Петербург

2025

## Оглавление

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                                                          | 5  |
| Глава 1. Литературный обзор .....                                                                                                      | 13 |
| 1.1. Физико-химические свойства стекол.....                                                                                            | 13 |
| 1.2. Силикатные и боросиликатные стекла .....                                                                                          | 16 |
| 1.3. Легирование стекол РЗИ и их растворимость.....                                                                                    | 18 |
| 1. 4. Люминесцентные свойства РЗИ.....                                                                                                 | 20 |
| 1.4.1. Термы ионов редкоземельных элементов .....                                                                                      | 20 |
| 1.4.2. Особенности спектров люминесценции РЗИ.....                                                                                     | 20 |
| 1.5. Требования к сцинтилляционным аморфным матрицам и<br>термодинамическая устойчивость.....                                          | 23 |
| 1.6. Исследование нагрева материала при облучении электронным пучком ....                                                              | 25 |
| 1.7. Влияние натрия в составе стекол на их сцинтилляционные свойства .....                                                             | 27 |
| Выводы к главе 1 .....                                                                                                                 | 28 |
| Глава 2. Синтез стекол и методы исследования .....                                                                                     | 29 |
| 2.1. Методы синтеза и пробоподготовка образцов.....                                                                                    | 29 |
| 2.2. Методы исследования.....                                                                                                          | 32 |
| 2.2.1. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) .....                                                                                   | 33 |
| 2.2.2. Рентгенодифракционный фазовый анализ (РДФА) .....                                                                               | 35 |
| 2.2.3. Растровая электронная микроскопия .....                                                                                         | 37 |
| 2.2.4. Атомно-силовая и Кельвин-зонд микроскопия. ....                                                                                 | 37 |
| 2.2.5. Спектры поглощения .....                                                                                                        | 38 |
| 2.2.6. Спектры фотолюминесценции .....                                                                                                 | 39 |
| 2.2.7. Катодолюминесценция .....                                                                                                       | 39 |
| 2.2.7.1. КЛ установка .....                                                                                                            | 41 |
| 2.2.7.2. Катодолюминесцентные исследования материалов, легированных<br>$\text{Eu}^{3+}$ .....                                          | 42 |
| 2.2.7.3. Измерение эффективности захвата возбуждения.....                                                                              | 44 |
| 2.2.7.4. Модификация образца электронным пучком в<br>катодолюминесцентной установке и расчет температуры радиационного<br>нагрева..... | 48 |

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.8. Теплопроводность и температура $T_g$ для стекол .....                                                             | 50 |
| 2.2.9. Плотность.....                                                                                                    | 50 |
| Глава 3. Исследование состава, структуры и люминесцентных свойств<br>исходных стекол.....                                | 51 |
| 3.1. Состав, структура и однородность полученных образцов .....                                                          | 51 |
| 3.1.1. Образцы Si-Al-х.....                                                                                              | 51 |
| 3.1.2. Образцы Si-Bi-х.....                                                                                              | 52 |
| 3.2. Люминесцентные свойства и концентрационные зависимости<br>интенсивности КЛ излучения иона $Eu^{3+}$ для стекол..... | 55 |
| 3.2.1. Образцы Si-Bi-х.....                                                                                              | 55 |
| 3.2.2. Образцы Si-Al-х.....                                                                                              | 57 |
| 3.2.3. Спектры поглощения .....                                                                                          | 59 |
| 3.2.4. Эффективность захвата возбуждения и интенсивность люминесценции                                                   | 60 |
| Выводы к главе 3 .....                                                                                                   | 61 |
| Глава 4. Модификация образцов при облучении электронным пучком .....                                                     | 62 |
| 4.1. Модификация образцов Si-Bi.....                                                                                     | 63 |
| 4.1.1. Сравнение свойств образцов до и после модификации электронным<br>пучком .....                                     | 63 |
| 4.1.2. Изменение люминесцентных свойств стекол в процессе облучения<br>электронным пучком .....                          | 67 |
| 4.2. Модификация образцов Si-Al .....                                                                                    | 73 |
| 4.2.1. Исследования оптических и морфологических изменений при<br>модификации боросиликатного стекла Si-Al.....          | 73 |
| 4.2.2. Изменение люминесценции при модификации .....                                                                     | 75 |
| 4.2.2. Исследование изменения состава при модификации.....                                                               | 76 |
| 4.3. Изменение катодолюминесценции стекол Si-Al при облучении<br>электронным пучком с малыми плотностями тока .....      | 77 |
| Выводы к главе 4 .....                                                                                                   | 82 |
| Глава 5. Методика оценки температуры модификации стекол при облучении<br>электронным пучком.....                         | 83 |
| 5.1. Оценка температуры аналитическим способом (метод Бакалейникова).                                                    | 87 |
| 5.2. Оценка температуры в программном пакете COMSOL .....                                                                | 89 |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3. Сравнение полученных результатов с температурой стеклования образцов. ....                                                | 94  |
| 5.4. Введение поправки, зависимой от среднего атомного номера материала Z, в модель нагрева материала электронным пучком ..... | 96  |
| 5.5. Проверка введенной поправки на примере образца PbSe .....                                                                 | 99  |
| Выводы к главе 5 .....                                                                                                         | 101 |
| Заключение .....                                                                                                               | 102 |
| Благодарности .....                                                                                                            | 104 |
| Список литературы .....                                                                                                        | 105 |

## Введение

Диэлектрики, содержащие в своем составе редкоземельные ионы (РЗИ), находят широкое применение в оптоэлектронных приборах [1], дозиметрии [2, 3], сцинтилляторах [4, 5] и люминофорах [6, 7], поэтому изучению материалов, содержащих эти активаторы, уделяется столь большое внимание. Исследования радиационно-индуцированных процессов в сцинтилляционных оксидных системах, приводящие к пониманию особенностей динамики электронных возбуждений, выяснению природы люминесценции, механизмов сцинтилляции, кинетики сцинтилляций, представляются весьма актуальными для физики конденсированного состояния [8]. Предъявляемые 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 [9, 10]. Процессы в некристаллических материалах при радиационном воздействии могут значительно отличаться от протекающих в хорошо изученных кристаллических материалах [11, 12]. Оксидные стекла, активированные РЗИ, являются наиболее перспективными материалами для создания дозиметров, сцинтилляторов для регистрации ионизирующего излучения в связи с их относительно высокой химической и термической стойкостью [13, 14]. В последние годы активно ведется разработка сцинтилляционных стекол. В связи с этим растет интерес к исследованиям электронных процессов передачи энергии возбуждения активным центрам в таких материалах. Важной задачей при разработке состава сцинтилляционных стекол является определение содержания активатора, при котором не происходит его быстрого концентрационного тушения. Одним из возможных решений проблемы 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 [15].

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, раскristализацию матрицы с переходом части стекла 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 внешней средой. Также важнейшей задачей является исследование стабильности стекол под воздействием высокоэнергетического облучения, в том числе при повышенной температуре.

На сегодняшний день эксплуатационные свойства сцинтилляционных стекол оцениваются по ряду изменений, наблюдающихся в материале под воздействием высокоэнергетического облучения: появление центров окраски, изменение оптического пропускания, изменение плотности, увеличение поверхности стекла за счет трещинообразования при длительном облучении, изменение электропроводности, теплопроводности и т.д. Можно констатировать, что как облучение высокоэнергетическими частицами, так и длительный нагрев стекла приводят к его разрушению [16]. 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 [17], 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 полуэмпирическая модель Бакалейникова Л.А. для численной оценки максимальной температуры радиационного нагрева мишени при облучении электронами средних энергий [18]. Однако, предыдущий опыт показал, что такие способы расчета занижают температура нагрева и требуют уточнения модели.

Таким образом, разработка состава сцинтилляционных 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 сцинтилляционных особенностей боросиликатных стекол 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 стекол 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, начина 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 °C 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 %)  $27.2SiO_2-9.3Bi_2O_3-40B_2O_3-3.7Al_2O_3-4.4BaO-5.1SrO-7.8ZnO$  – до 2,7 мол.%  $Eu_2O_3$ ,

-в боросиликатном стеклах Si-Al (мол %)  $45.2SiO_2-17.3B_2O_3-3.9Al_2O_3-27.7NaO-6CaO$  – 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 в составе щелочного компонента. 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 [18] 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  $\text{Eu}^{3+}$  не наблюдается при содержании  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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 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.  $\text{Eu}^{3+}$  как люминесцентный зонд для исследования структуры  $\text{R}_2\text{O}_3$ -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  $\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$  // 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  $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$ -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  $\text{Eu}^{3+}$  // 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  $\text{SiO}_2$  sol-gel glass doped with  $\text{Eu}^{3+}$  // 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  $\text{Eu}^{3+}$  // 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.

### **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. Нащекиным, атомно-силовой микроскопией – П.А. Дементьевым, исследования методом рентгенодифракционного фазового анализа – М.А. Яговкиной. Измерения теплопроводности 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 123 наименований.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Физико-химические свойства стекол

Стеклом называют все аморфные тела, которые получаются в результате переохлаждения расплава, независимо от его химического состава и температурного режима затвердевания. Как следствие, в результате повышенной вязкости, стекла обладают свойствами присущими твердым телам, при этом процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым [19]. Типичные стеклообразные тела обладают следующими характеристиками:

- изотропность, то есть постоянность свойств во всех направлениях;
- постепенное размягчение (но не плавление) при нагревании, при котором вещества переходят в хрупкое тягучее, далее в 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).

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 строения стекла: кристаллитная (Лебедев, 1921) и неупорядоченная сетка (Захариазен, 1932) [19, 20].

Согласно первой гипотезе, стекло состоит из микрокристаллов размером порядка  $10^9$  длин волн рентгеновского излучения  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$  м и менее. Теория кристаллитов, предложенная Лебедевым, развивалась параллельно с развитием гипотезы сетей и также была поддержана рентгеновскими исследованиями [20, 21]. По мнению Лебедева, структуру стекол можно рассматривать как скопление микрокристаллических образований [22-25]. Стекло имеет склонность к

кристаллизации. 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. Процесс кристаллизации состоит из двух этапов: зарождение из центров кристаллизации и последующего роста кристаллов. Различают гомогенную и гетерогенную кристаллизацию. Кристаллизация в стекле происходит в результате локальных колебаний состава и структуры. Разделения фаз и приближение состава фаз к стехиометрическому составу возможных кристаллов являются факторами, способствующими кристаллизации стекла (ликвационный механизм кристаллизации).

В 1930-х годах Захариазен предложил теорию случайных сетей, которая была развита в работах по кристаллохимии [26-29]. В отличие от кристаллов сетка стекла не имеет периодичной повторяемости расположения его элементов (не имеет дальнего порядка). Гипотеза сетей, подкрепленная рентгеновскими дифракционными измерениями Уоррена, представляла собой скачок вперед в понимании структуры стекол [30]. Захариазен [20] предположил, что стекло полностью образовано неупорядоченной сеткой из координатных полиэдров, в которой статически распределены ионные модификаторы (рис. 1.1).

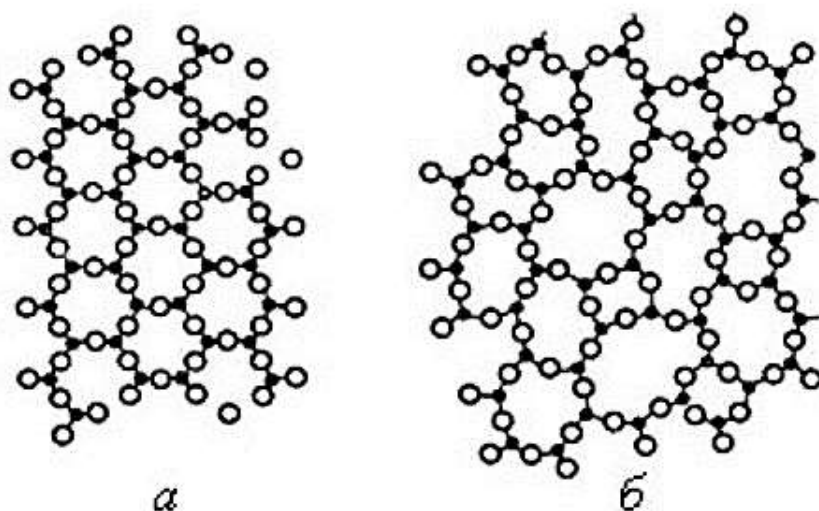


Рис. 1.1. Схематическое изображение сочленения тетраэдров в структуре кристаллического (а) и стеклообразного (б)  $\text{SiO}_2$ .

В своей теории Захариазен провел классификацию всех элементов (оксидов) в соответствии с их способностью образовывать стекло: стеклообразователи (B, Si, P), промежуточные соединения (промежуточные соединения, например, Al, Ti, Zr, Pb) и модификаторы сетки (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba). К стеклообразователям относятся элементы и их оксиды, способные координировать формирование сетки из полиэдров, которые служат структурной основой стекла. Кроме того, благодаря нестехиометрическому составу стекла появляется возможность растворять в нем в определенных пределах практически все элементы Периодической таблицы [31, 32]. Для стеклообразующих (сеткообразующих) катионов характерны высокие валентные состояния ( $\geq 3$ ) координационных чисел (КЧ), большая энергия связи с кислородом, большая напряженность катионного поля (напряженность электростатического поля); для ионов модификаторов – зависимости обратные.

Модификаторы сетки образуют ионно-немостииковые кислородные соединения, нарушающие непрерывность трехмерной решетки (рис. 1.2).

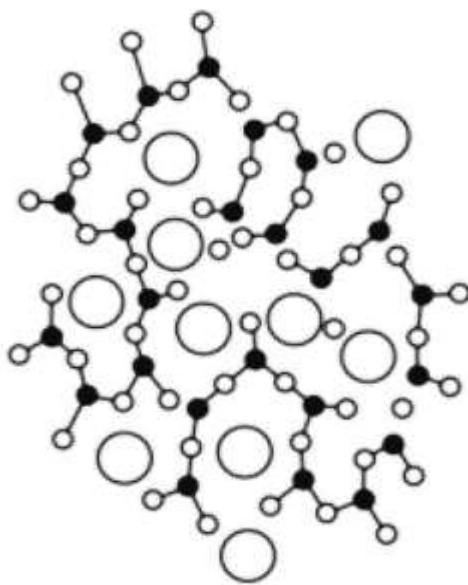


Рис 1.2. Силикатное стекло с ионом-модификатором.

Модификаторы 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.

## **1.2. Силикатные и боросиликатные стекла**

Материалы на основе силикатного стекла приобрели популярность, благодаря их высокой химической и термической стойкости [33, 34]. Структурный каркас кварцевого стекла построен из кварцевых тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , ковалентно связанных друг с другом (Q4). При введении оксидных модификаторов образуются немостиковые 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 боратных стеклах  $\text{B}_2\text{O}_3$  является стеклообразователем. При этом основная структурная единица таких стекол это  $[\text{BO}_3]^{3-}$ . Боратные стекла не образуют трехмерной разветвленной структурной сетки, но формируют молекулярные группировки – борксольные кольца (рис. 1.3).

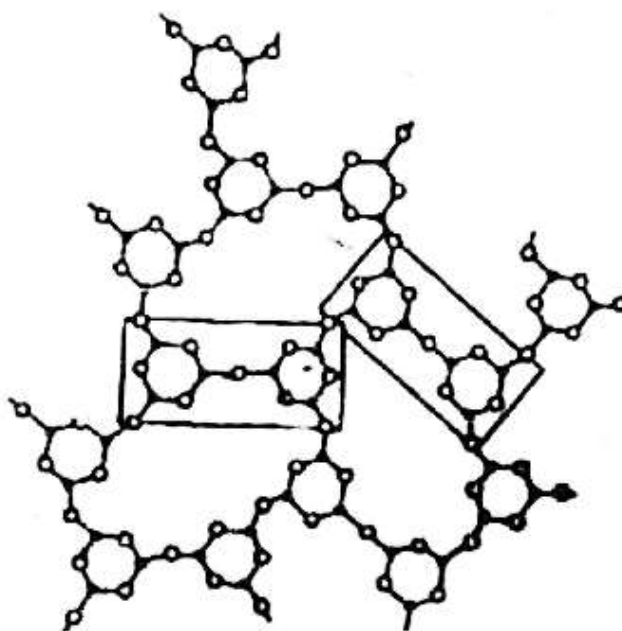


Рис. 1.3. Строение боратного стекла.

В щелочно-боросиликатных стеклах кремнекислородные тетраэдры соединяются, в том числе через тетраэдр  $\text{BO}_4$ , в которых локализованы ионы щелочных металлов или других компонентов (Sr, Ba). Максимальная стойкость к гидролизу боросиликатных стекол достигается, когда бор в первую очередь четырехкоординированный. Для этого необходимо, чтобы молярное отношение общего содержания оксидов щелочи к  $\text{B}_2\text{O}_3$  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 [33].

Как и в [34], если содержание кремнезема в боросиликатных стеклах составляет 45-50%, остается значительная доля трехкоординированного бора. Чтобы стекло обладало высокой гидролитической стабильностью, его структура должна быть максимально кварцеподобной, то есть доля четырехкоординированного бора должна быть максимальной.

В мире широко используется стекло на боросиликатном основании, основными компонентами которого являются оксиды кремния, бора и натрия. Оксиды кремния, алюминия и, в меньшей степени, циркония

способствуют повышению вязкости и гидролитической устойчивости стекла, снижению летучести. Бор и щелочи действуют в противоположном направлении. Оксиды кальция, магния и цинка благоприятны для стабилизации структуры стекла и повышения гидролитической стабильности, повышения вязкости стекла при низких температурах (400-600°C) и снижения при высоких (1000-1300°C). Титан способствует кристаллизации стекла. 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 гидролитическую стабильность стекол, но увеличивают вязкость [33], что увеличивает продолжительность процесса, называемого остеклением, затраты энергии и затраты на производство.

### **1.3. Легирование стекол РЗИ и их растворимость**

Стекла, содержащие РЗИ, используют в различных областях фотоники в качестве активного элемента генерации фотонов в УФ, видимом и ИК диапазоне спектра [35].

Спектр люминесценции редкоземельных ионов представляет собой набор узких полос (как правило для всех РЗИ<sup>3+</sup>, кроме Y, La, Lu, Ce). Полосы РЗИ<sup>3+</sup> незначительно меняют свое спектральное положение в различных диэлектрических матрицах. Соотношение интенсивности полос и количество расщеплений в спектрах редкоземельных ионов зависит от локальной симметрии иона в материале [36, 37]. Это позволяет по люминесцентным данным исследовать легированный РЗИ материал, в том числе и стекла. В оксидных стеклах РЗИ ионы занимают позиции близкие к  $C_{2v}$  [38]. При этом полосы люминесценции РЗИ в стеклах как правило обладают большим уширением и меньшими временами жизни, чем в кристаллических материалах. Уширение полос и уменьшение времен жизни люминесценции происходит за счет

отсутствия дальнего порядка в материале [39]. Для исследования сцинтилляционных материалов, в качестве активатора часто выбирают редкоземельный ион  $\text{Eu}^{3+}$ , который 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 [39].

Растворимость оксидов РЗИ в боросиликатных стеклах варьируется в широких пределах – от доли процента до десятков процентов, в зависимости от состава, температуры приготовления. Так, например, растворимость Nd в боросиликатных стеклах может достигать 4% при стандартных условиях синтеза, при повышении данной концентрации начинается фазовое расслоение [40]. В боросиликатном стекле Si-Al растворимость Eu может не превышать 2% [41]. При добавлении же более тяжелых ионов при синтезе можно увеличить растворимость РЗИ в стеклах в разы.

Также стоит отметить химическое сходство РЗИ и актинидов, что позволяет использовать РЗИ в качестве имитаторов актинидов в различных матрицах и сопоставлять данные экспериментов при изготовлении стёкол с РЗИ и актинидами. Максимальная концентрация  $\text{PuO}_2$  в стекле, согласно различным источникам, составляет от  $\sim 0,2$  до 4-5% весовых процентов. Примерно такие же концентрации характерны и для оксидов Np, Am и Cm.

Растворимость уменьшается с уменьшением заряда и уменьшением радиуса ионов актинидов и РЗИ [40, 41]. Существуют лабораторные стекла, специально предназначенные для растворения в них до  $\sim 10$  вес.% РЗИ и актинидов [42, 43]. Повышение растворимости ионов в лабораторном стекле, вероятно, связано с «разрыхлением» его структурной решетки достаточно крупными катионами, входящими в состав стекла.

## **1. 4. Люминесцентные свойства РЗИ**

### **1.4.1. Термы ионов редкоземельных элементов**

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. Энергетическим уровнем иона называется совокупность состояний иона, соответствующих определенной энергии. Определенное состояние иона 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, на которое способен расщепиться терм во внешних полях [35].

### **1.4.2. Особенности спектров люминесценции РЗИ**

Редкоземельные ионы, в том числе ионы европия, выступают в качестве излучающих центров в широкозонных материалах [37]. 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 [35, 36].

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 [36]. 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, например, 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 [36].

Спектр люминесценции редкоземельных ионов (кроме некоторых исключений) 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. Причина этого состоит в том, что 4f-оболочка частично экранирована от влияния кристаллического поля, поэтому положение полосы слабо зависит от поля матрицы, в которой находится ион европия [36]. Однако 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 [45, 46].

Спектры РЗИ зависят от температуры, поэтому интенсивность люминесценции 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.

Переходы между энергетическими уровнями РЗИ являются внутрицентровыми. Внутрицентровым переходом называется переход между электронными состояниями одного и того же объекта (дефекта, примеси, активатора). Если в результате перехода происходит оптическое излучение, такой объект называется излучающим центром. 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).

### **1.5. Требования к сцинтилляционным аморфным матрицам и термодинамическая устойчивость**

Было показано что аморфные материалы, легированные РЗИ, обладают достаточным сцинтилляционным выходом, чтобы использоваться в физике высоких энергий [46, 47].

Исходя из экспериментов по эффективности и эксплуатационной пригодности сцинтилляционных материалов [48-54], можно сделать выводы, что аморфная сцинтилляционная матрица должна обладать следующими свойствами:

- Высокая гидролитическая и радиационная устойчивость;
- Долговременная (термодинамическая) стабильность;
- Достаточная оптическая прозрачность;
- Механическая прочность;
- Гомогенное распределение активатора;
- Простая, надежная и безопасная технология производства;
- Высокая способность поглощать высокоэнергетическое ионизирующее излучение (зависит от эффективного атомного номера  $Z$ ).

Например, стекло имеет высокую гидролитическую устойчивость и хорошую радиационную стойкость, но стеклообразное состояние термодинамически нестабильно и стекло при определенных условиях подвержено девитрификации (частичной кристаллизации). 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 ионы-активаторы. Такие стеклокристаллические матрицы могут быть получены по той же технологии, что и стекло, но обладать преимуществами в сравнении со стеклом [16, 55]. Однако в данном случае стекло теряет свою однородность, прозрачность и может

механически разделиться (трещинообразование) на различные фазы. Как правило, эти процессы нежелательны для сцинтилляционных стекол.

Кристаллизационные свойства стекол в значительной степени зависят от качества приготовления, степени однородности стекломассы и состава. Состав стекла не всегда влияет 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 количества компонентов в составе стекла. Кристаллизационная способность снижается также при введении компонентов, влияющих на вязкость стекол в температурном диапазоне кристаллизации [56]. 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.

Процессы, происходящие в твердых телах при облучении электронным пучком, представляют большой интерес, как для фундаментальных, так и для прикладных исследований сцинтилляционных материалов. Как облучение высокоэнергетическими частицами, так и длительный нагрев стекла приводят к его разрушению, в основном, за счет девитрификации. С другой стороны, остается невыясненным, может ли нагрев стекла при большой дозе облучения привести к значительным изменениям сцинтилляционных свойств стекла, что очень типично для кристаллических материалов [57, 58]. В связи с этим исследование результатов воздействия облучения высокоэнергетическими частицами, а также исследование стойкости стекол в зависимости от их температуры во время облучения является важной задачей. Одним из возможных подходов может быть исследование изменений, происходящих в стекле при облучении электронным

пучком высокой удельной мощности [58], поскольку в данной случае происходит и нагрев, и радиационное воздействие на облучаемое стекло.

### **1.6. Исследование нагрева материала при облучении электронным пучком**

Электронный пучок средних энергий (1-50 кэВ) используется в электронных микроскопах [59, 60], катодолюминесцентных станциях [61], рентгеноспектральных микроанализаторах [62] для исследования состава, структуры и сцинтилляционных свойств твердотельных образцов. Облучение электронным пучком таких энергий, как правило, не приводит к радиационным дефектам в неорганических материалах из-за малого импульса электронов, однако в облучаемых 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 локальный нагрев образца электронным пучком (радиационный нагрев) с последующим возможным изменением физико-химических свойств облучаемого вещества (диффузионные процессы и изменение химического состава, процессы дефектообразования, размягчение материала и т.д.). Поток электронов имеет ограниченную глубину проникновения в материал и неравномерное распределение потерянной энергии по глубине, вследствие этого область нагрева образца крайне локальна и имеет неоднородное распределение температурных полей, это мешает напрямую измерить максимальную температуру нагрева материала электронным пучком. Таким образом, это сложная проблема прикладной микротермометрии.

На сегодняшний день надежные решения для количественного измерения локальной температуры и теплового потока в микро- и субмикро- размерах весьма ограничены [63-71]. В частности, неоднородные распределения температуры в этих масштабах размеров нелегко исследовать с помощью типичных мелкомасштабных тепловых измерений, таких как инфракрасные термометры или

сканирующая термическая микроскопия [64, 70]. Сканирующая термомикроскопия [64] требует сложной установки, которую трудно совместить с электронно-лучевым прибором.

Температуры фазового перехода являются наиболее удобными реперными точками в экспериментальном исследовании нагрева материала при облучении электронным пучком [65-70]. Например, температуры плавления различных материалов: SiN [66], углеродных нанотрубок [67], сплава Al-Si [68, 69]. Также при исследовании нагрева материала электронным пучком в качестве реперных использовались температура перехода металл-изолятор в оксиде ванадия VO<sub>2</sub> [65] и температурно-индуцированное формирование наноразмерного аморфного кремния в SiO<sub>2</sub> с помощью электронного пучка [71].

В связи со сложностью экспериментальной оценки температуры нагрева электронным пучком особую ценность приобрели теоретические и полуэмпирические подходы к оценке температуры нагрева материала электронным пучком [72-79]. Модель нагрева с использованием методов Монте-Карло была использована для тонких пленок (SiN<sub>x</sub>) [74], Ti-6Al-4V [75], GaAs [76]. В работе [72] с использованием возможностей пакета COMSOL Multiphysics рассмотрено динамическое моделирование тепловых процессов при воздействии непрерывным и пульсирующим зондом.

Однако данные способы численной оценки ограничены достоверностью вводимых «входных» данных и не дают гарантии в правильности расчета температуры нагрева. Особо сложной является оценка размера области эффективной генерации тепла в материале при облучении электронным пучком, что может приводить к искажению рассчитанной температуры нагрева в несколько раз. Неоднократно предпринимались попытки создания упрощенной полуэмпирической формулы для оценки максимального нагрева электронным пучком материала [18, 72, 78, 79]. В данных работах даны простые аналитические формулы оценки максимального нагрева электронным пучком материала. Для использования данных формул нужно знать параметры электронного пучка (радиус на поверхности материала, поглощенный ток, ускоряющее напряжение) и

свойства самого облучаемого материала (эффективная плотность, эффективный средний атомный номер, эффективная теплопроводность).

Однако известные формулы [18, 72, 78, 79] занижают температуру нагрева, это было неоднократно зарегистрировано в исследованиях соискателя и коллектива лаборатории, где работает соискатель.

В данной же работе для оценки температуры нагрева будут использованы результаты работы [18] и возможностей пакета COMSOL Multiphysics.

### **1.7. Влияние натрия в составе стекол на их сцинтилляционные свойства**

Соединения натрия в стекольной шихте служат флюсом при производстве стекла [80]. Это ингредиент, ответственный за понижение температуры плавления шихты [81], понижение вязкости расплава [82] и выход пузырьков воздуха в процессе варки [83], что, в свою очередь, упрощает синтез однородного и прозрачного стекла. Это также крайне важно и при синтезе сцинтилляционных стекол.

Однако существуют разрозненные данные о изменении свойств стекол, содержащих натрий, при облучении электронным пучком. Известным в рентгеноспектральном микроанализе является эффект термической диффузии натрия из облучаемого электронным пучком микрообъёма образца [84, 85]. Таким образом в облученной области может значительно изменяться состав стекла.

Известен эффект кластеризации натрия при облучении электронным пучком в стекле после нагрева образца до температуры стеклования [86, 87]. Данное явление объясняется полевой миграцией подвижных положительных ионов натрия в область стекла, отрицательно заряженную электронным пучком.

Также известен эффект падения интенсивности катодолюминесценции в люминесцентных стеклах, содержащих натрий [88, 89]. Данное падение интенсивности катодолюминесценции ассоциируется с формированием в образце

дефектов (центров безызлучательной рекомбинации), ассоциированных с термодиффузией натрия из облучаемой области.

Таким образом, элементный состав и люминесцентные свойства оксидных стекол, содержащих натрий, могут быть крайне восприимчивы к облучению электронным пучком.

## **Выводы к главе 1**

Таким образом, боросиликатные стекла представляют собой химически и термически стойкие материалы, обладающие значительным потенциалом для применения в физике высоких энергий в качестве сцинтилляторов. Легирование редкоземельными элементами (РЗЭ) позволяет целенаправленно модифицировать их оптические и сцинтилляционные характеристики. Ключевым фактором, определяющим эксплуатационные свойства таких стекол, является их элементный состав. В частности, введение тяжелых элементов (например, висмута) способствует улучшению радиационной стойкости и эффективности сцинтилляционного отклика.

Несмотря на перспективность боросиликатных стекол, влияние длительного облучения пучками заряженных частиц на их сцинтилляционные свойства изучено недостаточно. Особый интерес представляет исследование роли щелочных компонентов (таких как натрий) в изменении характеристик стекол под действием электронного пучка, поскольку имеющиеся в литературе данные носят фрагментарный характер. Кроме того, отсутствие надежных методов определения локального нагрева материала при облучении затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов. Это требует в свою очередь разработки методики точной оценки локального нагрева материала при облучении электронным пучком.

## Глава 2. Синтез стекол и методы исследования

### 2.1. Методы синтеза и пробоподготовка образцов

Было синтезировано две серии стекол. Первая серия «Si-Al» – это стекло состава  $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-NaO-CaO$ , являющееся химически и термически стойким [90, 91]. Данная серия стекол была активирована разным содержанием Eu. Для улучшения эксплуатационных свойств сцинтилляционных стекол рационально увеличить плотность стекол добавлением более тяжелых элементов. В связи с этим было предложено модифицировать состав стекла Si-Al, чтобы основой оставалась боросиликатная матрица. В промышленности для данных целей используются тяжелые стекла с добавкой свинца. Однако свинец является токсичным для человека, в связи с чем лучше использовать относительно безопасный висмут в качестве добавки [92]. Помимо добавления Bi в стекле был заменен Ca на более тяжелые ионы Ba, Sr и Zn, также из стекла был убран легкий щелочной компонент Na. Таким образом получился следующий состав висмутового боросиликатного стекла «Si-Bi»:  $B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-Bi_2O_3-MO$  (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  $Eu^{3+}$  [93]. Наибольший интерес представляют аморфные сцинтилляторы на основе стёкол для альфа- и бета-излучения, работающие в красном диапазоне спектра, поскольку наиболее доступные кремниевые фотодиоды имеют максимальную чувствительность в красном диапазоне спектра [94]. В качестве активатора был выбран ион  $Eu^{3+}$ , обладающий интенсивной люминесценцией в красной области спектра [95-102]. Также  $Eu^{3+}$  можно использовать в качестве люминесцентного зонда, спектр которого чрезвычайно чувствителен к структурным изменениям в легированном материале [99-102].

Стекла, синтезированные на основе боросиликатного стекла, обозначены Si-Al-x, где x – молярная концентрация  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Стекла с высоким содержанием висмута обозначены Si-Bi-x, где x – также молярная концентрация  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Образцы Si-Al-x представляли собой оксидную систему состава (мол.%):  $45.2\text{SiO}_2-17.3\text{B}_2\text{O}_3-3.9\text{Al}_2\text{O}_3-27.7\text{NaO}-6\text{CaO}$ . Стекла Si-Al-x варились в окислительных условиях в муфельной лабораторной электрической высокотемпературной печи Deltech DT-29-SBLA-AE-6 с суперканталовыми нагревателями. Содержание  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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 °C и выдерживалась около 60 минут. Все образцы данной серии, кроме образца Si-Al-2, получились оптически прозрачными и без видимых включений (рис. 2.1a).

Образцы Si-Bi-x представляют собой оксидную систему состава мол.%:  $27.2\text{SiO}_2-9.3\text{Bi}_2\text{O}_3-40\text{B}_2\text{O}_3-3.7\text{Al}_2\text{O}_3-4.4\text{BaO}-5.1\text{SrO}-7.8\text{ZnO}-2.7\text{Y}_2\text{O}_3$ . В данной матрице оксид иттрия эквимольно 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 были синтезированы в окислительных условиях (на воздухе) в муфельной лабораторной электрической печи СНОЛ 6/12 с нихромовыми нагревателями, изначально осуществлялся нагрев до 500 °C в течение 20 минут для удаления летучих компонентов шихты. Первый синтез (образец Si-Bi-0.2) проводился при температуре 1030 °C, образец получился неоднородным, поэтому последующий синтез висмутовых стекол проводился при 1180 °C с выдержкой в течение 40 минут. Все образцы данной серии кроме Si-Bi-0.3 получились прозрачными и без видимых включений (рис. 2.1б). Состав стекол предложен автором диссертации 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  $\sim 50$  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 «хч» 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. Процедура сушки проводилась в сушильном шкафу с постепенным пошаговым нагревом (150, 250, 400 °C) 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 °C/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.

Стекла с видимыми внутренними напряжениями подвергались отжигу при 400 °C для снятия напряжений. Затем стекла освобождались от тигля, отбирались оптически однородные фрагменты. Из них изготавливали плоскопараллельные пластинки размером  $\sim 5 \times 5$  мм и толщиной 2,5-4 мм, поверхности которых шлифовали и полировали.

Для катодOLUMиНесцентных исследований и измерения состава методом рентгеноспектрального микроанализа образцы закреплялись в пластик в форме шайбы и полировались (Рис. 2.2). 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 катодOLUMиНесценции (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 теплопроводность. Для облучения образцов использовался электронный пучок, формируемый в электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX. Оборудование позволяло исследовать облучаемый объем методами локальной катодOLUMиНесценции (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 четырех волновых рентгеновских спектрометров.

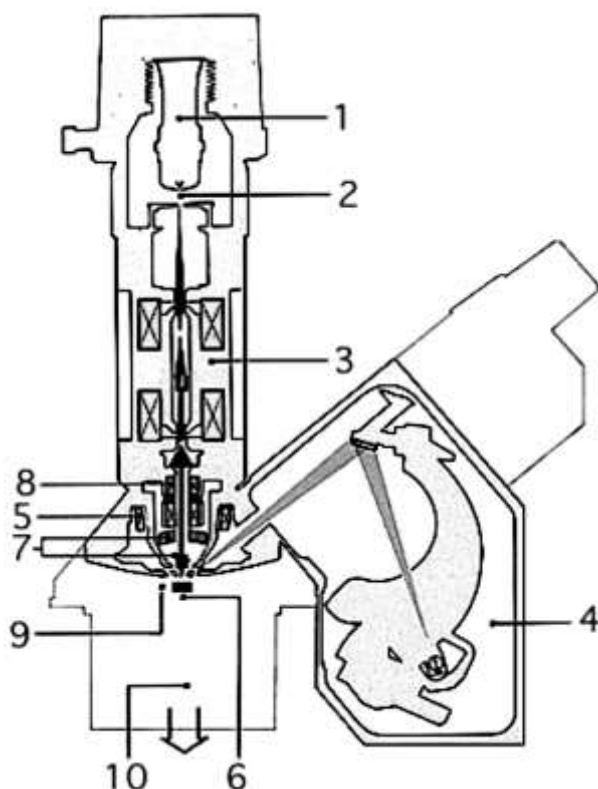


Рис. 2.3. Схема рентгеноспектрального микроанализатора "Camebax":

1. Электронная пушка с системой механической юстировки;
2. 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 и позволяет проводить одновременные измерения четырех различных элементов. На каждом спектрометре есть два различных кристалла-анализатора, что расширяет возможности анализа. Кристалл анализатор необходим для выделения рентгеновского излучения определенной длины волны согласно закону Вульфа-Брегга. Имеющийся набор кристаллов-анализаторов (РЕТ – пентаэритрит, ТАР – 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 кВ и поглощенном токе 15 нА, диаметре электронного пучка 5 микрон. В качестве эталонов использовались монокристаллы  $\text{EuPO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , Bi, 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 стехиометрии, 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.

### 2.2.2. Рентгенодифракционный фазовый анализ (РДФА)

Образцы были исследованы на наличие кристаллических включений – были получены дифрактограммы на 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. Данный метод используется для анализа структуры материала.

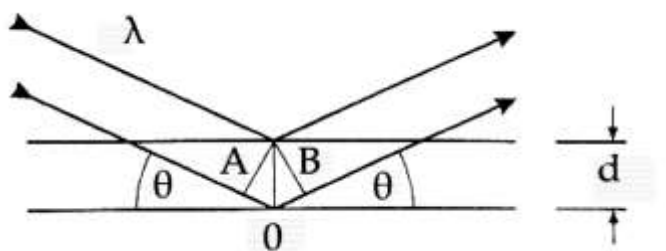


Рис. 2.4. Отражение рентгеновских лучей от плоскостей кристаллической решетки.

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), схема такого прибора показана на рис. 2.5.

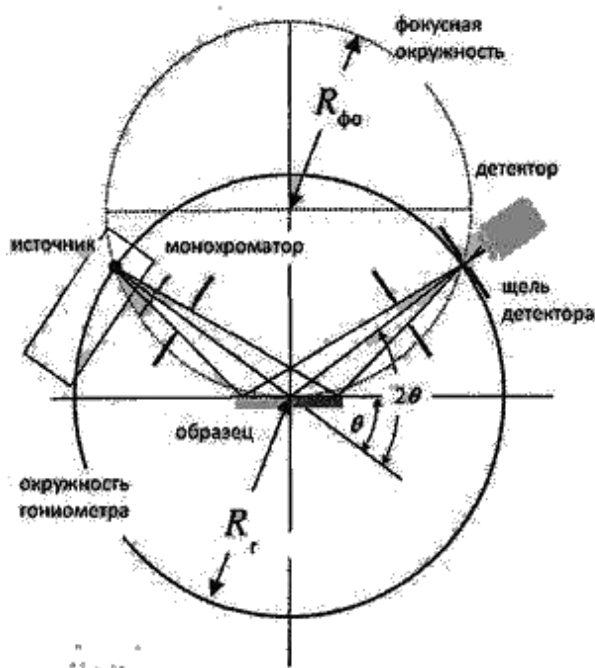


Рис. 2.5. Схема дифрактометра.

Полнопрофильный анализ дифрактограмм и расчет количественного соотношения различных фаз в смеси проводился по методу Ритвельда при помощи специализированного программного обеспечения Bruker Topas 4.2. Положения пиков сопоставлялись с положением эталонных рефлексов из базы данных порошковой дифракции ICDD-2011-PDF-2 [103]. Расчеты осуществлялись с учетом пиков эталона порошка NaCl, полученного в аналогичных условиях.

### **2.2.3. Растровая электронная микроскопия**

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

### **2.2.4. Атомно-силовая и Кельвин-зонд микроскопия.**

Атомно-силовой микроскоп основан на прямом механическом контакте зонда с поверхностью. Изобретен он был в 1986 г. Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйтом 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, осуществляется системой оптической регистрации. Ее схематическое изображение дано на рис. 2.6.

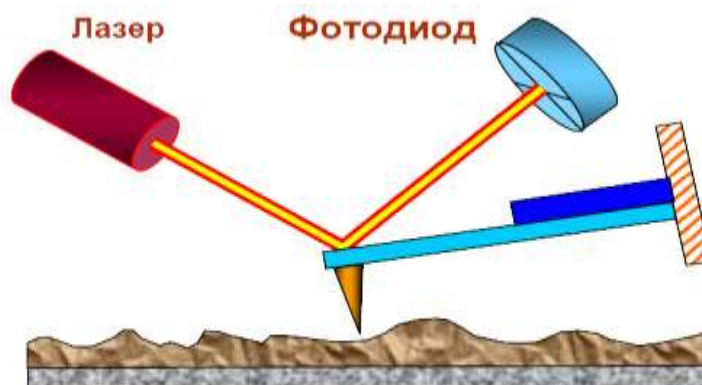


Рис. 2.6. Система оптической регистрации отклонения балки зонда.

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. Исследования проводились на приборе SMENA (NT-MDT).

Кельвин-зонд микроскопия осуществлялась с использованием коммерческих проводящих зондов НА\_FM/W2C (NTMDT) на атомно-силовом микроскопе. Измерения проводились следующим образом. На каждом из изображений выбирались области для исследования. В этой области производилась инжекция заряда через зонд. Для инжекции на зонде использовался потенциал  $\pm 7$  В, что гарантированно превышает возможные барьеры в цепи «зонд – образец – заземляющий электрод». Инжекция осуществлялась путем приведения зонда с приложенным к нему потенциалом в непосредственный контакт с поверхностью. Время зарядки (контакта) составляло нескольких десятков секунд.

### 2.2.5. Спектры поглощения

Спектры поглощения в диапазоне 400-700 нм получены на спектрометре Lambda 900 «Perkin Elmer».

### 2.2.6. Спектры фотолюминесценции

Фотолюминесцентные исследования проводились на установке ДФС 36, ЛОМО. Установка позволяет регистрировать спектры люминесценции в видимом спектральном диапазоне. Спектры ФЛ были получены при облучении полупроводниковым лазером с  $\lambda_{ex} = 405$  нм, диаметр лазерного луча составлял 0,6 мм на образце, ток на лазерном диоде 1,75 А, угол между лазерным лучом и образцом составлял  $40^\circ$ . Плотность мощности облучения по оценке составляла  $\sim 30$  В/см<sup>2</sup>.

### 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 единицы 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 образцы являются диэлектриками, процедура нанесения токопроводящей пленки является обязательной. Пленка является легкоразрушимой при физическом контакте, поэтому обращение с образцами, покрытыми пленкой, требует большой аккуратности.

### 2.2.7.1. КЛ установка

Исследования проводились на установке, основой которой является рентгеноспектральный микроанализатор САМЕВАХ производства фирмы Самеса. Для исследования КЛ использовался оптический спектрометр оригинальной конструкции [104], который пристыковывался к САМЕВАХ вместо бинокуляра оптического микроскопа (рис. 2.7).

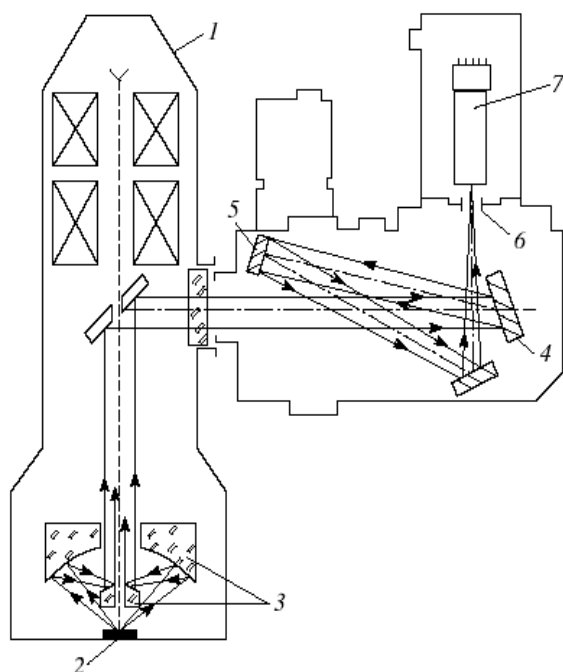


Рис. 2.7. Оптическая схема КЛ установки:

1. колонна микроанализатора;
2. образец;
3. обращённый объектив

Кассегрена;

4. дифракционная решетка;
5. вогнутое зеркало;
6. выходная щель спектрометра;
7. приемник излучения (ФЭУ).

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 кинетику полос излучения (разгорание, затухание) и измерять характерные времена затухания 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 кВ и поглощенном токе 3 нА. КЛ изображения были получены при диаметре электронного пучка 200 микрон, ускоряющем напряжении электронов 20 кВ и поглощенном токе 100 нА.

#### **2.2.7.2. Катодолюминесцентные исследования материалов, легированных $\text{Eu}^{3+}$**

Одним из подходов к исследованию 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 [36, 45]. Обычно при таком подходе материал активируется редкоземельными ионами, например,  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектр люминесценции редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  представляет собой набор узких полос, связанных с переходами внутри экранируемой f-оболочки. Полосы в спектре определяются запрещенными переходами между  $^5\text{D}_J$  и  $^7\text{F}_J$  уровнями иона [36]. 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  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  сильно зависит от окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , тогда как интенсивность магнитодипольного (МД) перехода  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$  слабо зависит от его локального окружения. Это происходит вследствие различий действующих правил отбора для данных переходов [35, 36]. По изменению соотношения интенсивностей полос, связанных с этими переходами (коэффициенту асимметрии –  $I_{(\text{ЭД})}/I_{(\text{МД})}$ ) можно судить об изменении локальной

симметрии иона  $\text{Eu}^{3+}$  [100, 102, 105]. 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 соискателя [100] представлены изменения спектров  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  в мезопористых частицах  $\text{SiO}_2$ ) в зависимости от условий синтеза.

На рис. 2.8 представлен спектр КЛ образца  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , а также приведена интерпретация полос излучения, связанных с переходами между  $^5\text{D}_J$  и  $^7\text{F}_J$  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 работ [106, 107].

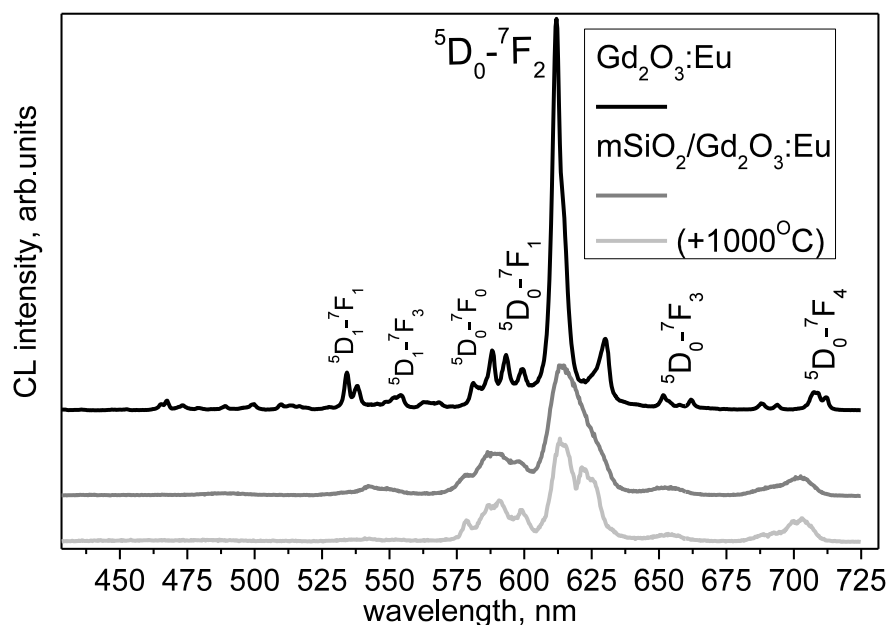


Рис. 2.8. Спектры КЛ  $\text{Eu}^{3+}$  образцов: порошок  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , аморфный  $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  - частицы мезопористого оксида кремния ( $\text{mSiO}_2$ ), с синтезированным в порах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , образец  $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  подвергнутый отжигу при 1000 °С.

По данным РДФА при отжиге  $\text{mSiO}_2/(\text{Gd},\text{Eu})_2\text{O}_3$  при 600 °С данный материал остается рентгеноаморфным, при дополнительном отжиге при 1000 °С 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  $\text{Eu}^{3+}$  –  $\text{C}_5$  и  $\text{C}_3$  в соотношении 7:9 соответственно [108]. 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 образцов значительно меняется. КЛ спектры аморфного образца  $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  во многом повторяют спектры образца с дополнительным отжигом, хотя спектр последнего имеет более сложную структуру (рис. 2.8). Схожесть спектров свидетельствует о том, что в аморфном образце при отжиге 600 °C начинает формироваться вещество  $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Eu}^{3+}$  с характерными локальными позициями. По значению коэффициента асимметрии  $I_{(\text{эд})}/I_{(\text{мд})}$  было продемонстрировано, что в образце  $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  с отжигом при 1000 °C помимо  $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Eu}^{3+}$  присутствует фаза аморфного  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  с характерными позициями для  $\text{Eu}^{3+}$ , что увеличивает коэффициент асимметрии.

Измеряя коэффициент асимметрии  $I_{(\text{эд})}/I_{(\text{мд})}$  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.

### 2.2.7.3. Измерение эффективности захвата возбуждения

Для экспериментального определения эффективности захвата возбуждения уровней излучения использовался метод, описанный в [109]. 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.

$$\frac{dn_1}{dt} = LJn_0 - n_1\tau^{-1}, \quad (1)$$

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

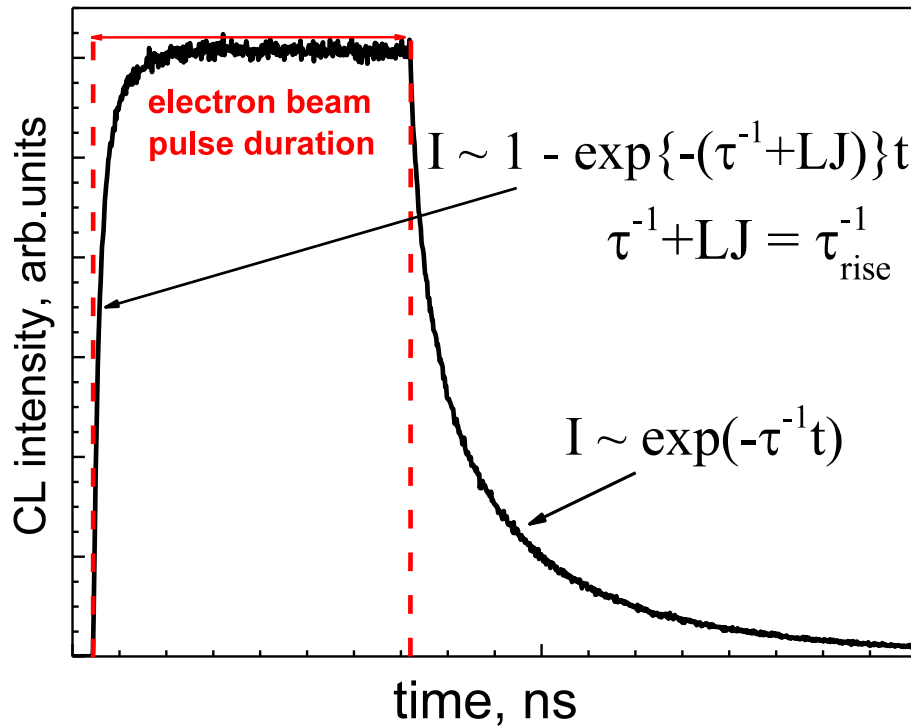


Рис. 2.9. Пример временной зависимости интенсивности излучения полосы КЛ.

Таким образом, время разгорания зависит не только от времени затухания возбужденного уровня, но и от плотности тока электронного пучка  $J$  и коэффициента эффективности захвата возбуждения КЛ –  $L$ .

При прекращении 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  $n_{10}$  – заселенность возбужденного уровня в момент окончания возбуждения. Если возбуждение происходило в течение достаточно длительного времени:

$$(\exp\{-(LJ + \tau^{-1})t\} \ll 1), \quad n_{10} = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}}, \quad (6)$$

то на заселенность излучательного уровня зависит от времени следующим образом:

$$n_1 = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}} \exp(-\tau^{-1}t) \quad (7)$$

Интенсивность КЛ пропорциональна заселенности возбужденного состояния. 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.

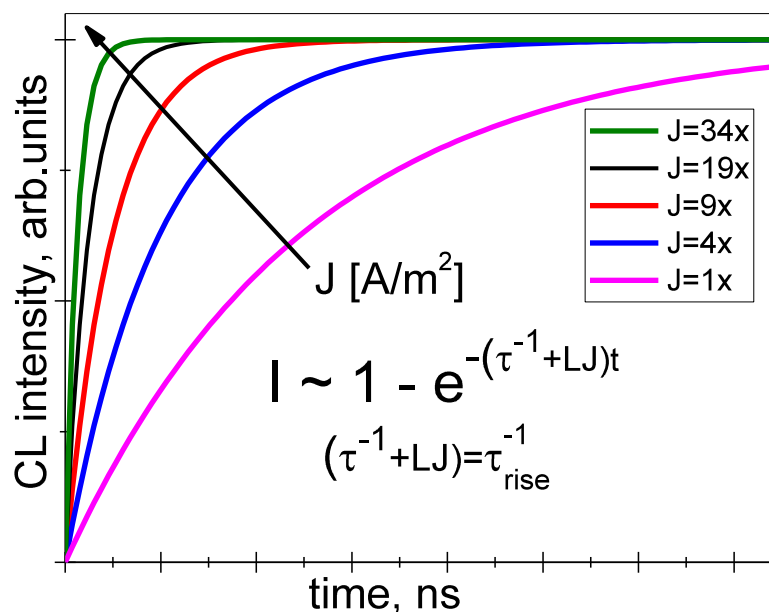


Рис. 2.10. Моделирование зависимости интенсивности КЛ от времени после начала возбуждения при различных значениях плотности тока электронного пучка. Плотности тока электронного пучка для кривых связаны соотношением 1/4/9/19/34).

#### 2.2.7.4. Модификация образца электронным пучком в катодолюминесцентной установке и расчет температуры радиационного нагрева

При облучении 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.

В рамках данной работы основное внимание было уделено изучению необратимых изменений в боросиликатном стекле, в результате нагрева электронным пучком с большой плотностью тока (порядка 100 нА/мкм<sup>2</sup>). К таким процессам относится, в первую очередь переход из состояния твердого

тела в вязко-текучее состояние (размягчение). Данный переход при непрерывном облучении электронным пучком сопровождается изменением состава, изменениями люминесцентных свойств и рельефа поверхности облученной области стекла.

Исследование влияния электронного пучка с высокой плотностью тока на свойства образцов осуществлялось следующим образом:

- 1) подбирались условия модификации электронным пучком (энергия электронов, плотность тока, время облучения);
- 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.

Для первоначальной оценки температуры нагрева боросиликатного стекла при облучении электронным пучком были использованы результаты работы д.ф.-м.н. Л.А. Бакалейникова [18] и программный пакет COMSOL Multiphysics. Более детально параметры расчета представлены в главе 5.

Для точной оценки температуры радиационного нагрева стекла было проведено:

- 1) исследование термодинамических характеристик стекол, определена теплопроводность и температура размягчения;
- 2) определены плотность и элементный состав стекла;
- 3) определены значения плотности тока при облучении электронами от 15 до 40 кэВ, при которых начинается процесс размягчения стекла в облучаемой области ;
- 4) определена глубина проникновения электронного пучка в образец при облучении и распределение потерянной энергии электронов внутри образца.

Все это позволило зарегистрировать процесс размягчения образца под действием облучения и оценить аналитически температуру нагрева стекол, при которой происходят данные превращения. Далее это позволило сравнить насколько оцененная аналитически температура отличается от температуры

размягчения стекла, полученной методом дифференциально сканирующей калориметрии и внести коррективы в методику (в том числе на основании распределение потерь энергии первичных электронов в образце).

#### **2.2.8. Теплопроводность и температура $T_g$ для стекол**

Измерения теплопроводности и температуры  $T_g$  проводились на дифференциальных сканирующих калориметрах (ДСК) DSC 204 F1 и LFA 457 microflash. Измерения проводились в Лаборатории трансляционных технологий в образовании университета ИТМО. Для измерения ДСК кривых стекло истиралось до крупнозернистого порошка. Для измерения теплопроводности, из стекол вырезался диск диаметром 15 мм и толщиной около 2 мм. Измерения проводились от комнатной температуры до 300 °С.

#### **2.2.9. Плотность**

Плотность образцов была определена гравиметрическим методом в дистиллированной воде при комнатной температуре. Использовались весы 1-го класса точности.

### Глава 3. Исследование состава, структуры и люминесцентных свойств исходных стекол

#### 3.1. Состав, структура и однородность полученных образцов

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

##### 3.1.1. Образцы Si-Al-х

Была исследована латеральная однородность образцов в оптическом микроскопе, а также методами РСМА и КЛ. Состав синтезированных стекол был определен методом РСМА. 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 [110].

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

| 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                     |
| <i>Погрешность измерения для всех величин составляет не более 5%</i> |                        |                |                         |                       |              |                         |

Все стекла из серии Si-Al-х получились оптически прозрачными кроме образца Si-Al-1.4. Однако метод РСМА показал, что образец Si-Al-1.4 однороден по составу, а методом РДФА было показано, что в образце не наблюдается кристаллических включений и его РДФА кривые аналогичны (рис. 3.1). Был проведен дополнительный отжиг данного образца при температурах 480 и 740 °С в течение 4 часов, однако, это не привело к улучшению оптической прозрачности.

Были получены изображения КЛ всех образцов Si-Al-х, на изображениях отсутствует контраст характерный для кристаллических включений, что говорит о латеральной однородности образцов как минимум в микронном масштабе.

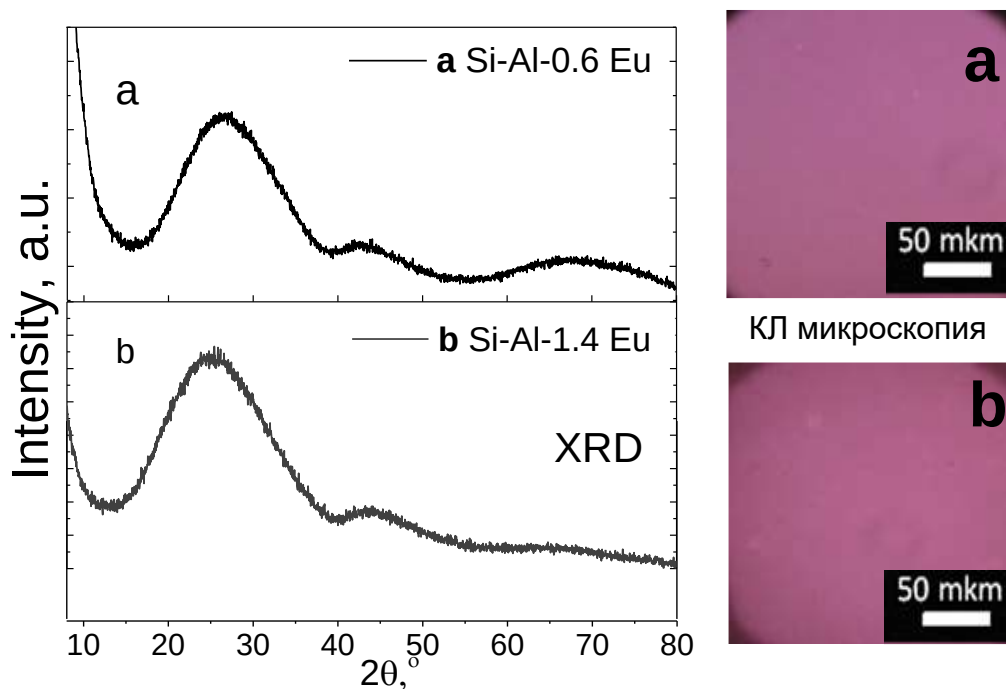


Рис. 3.1. РДФА кривые и КЛ изображения образцов Si-Al-0.6 (a) и Si Al-1.4 (b).

### 3.1.2. Образцы Si-Bi-х

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

методом РСМА, приведены в таблице 3.2. Характерные изображения КЛ образцов приведены на рис. 3.2.

Таблица 3.2. Состав образцов Si-Bi мол%

| Образцы                                                              | 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 | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-------------------------------|--------------------------------|
| Si-Bi-0.4                                                            | 31.1                          | 35.5             | 7.5                            | 7.2                            | 4.2 | 4.7 | 8.0 | 1.4                           | 0.4                            |
| Si-Bi-1.1                                                            | 32.9                          | 27.0             | 9.6                            | 11.2                           | 4.1 | 5.3 | 8.1 | 0.8                           | 1.1                            |
| Si-Bi-2.7                                                            | 30.7                          | 28.3             | 8.5                            | 11.1                           | 4.4 | 6.5 | 8.1 | 0                             | 2.7                            |
| Si-Bi-5.1                                                            | 30.2                          | 21.1             | 10.7                           | 11.0                           | 4.6 | 7.9 | 9.3 | 0.0                           | 5.1                            |
| Si-Bi-6.4                                                            | 28.8                          | 21.3             | 11.2                           | 10.8                           | 4.1 | 7.7 | 9.7 | 0.0                           | 6.4                            |
| Si-Bi-7.1                                                            | 29.0                          | 19.2             | 14.7                           | 11.4                           | 3.3 | 7.0 | 8.2 | 0.0                           | 7.1                            |
| Si-Bi-0.2g                                                           | 32.4                          | 32.6             | 8.3                            | 4.8                            | 5.7 | 7.1 | 7.7 | 1.1                           | 0.2                            |
| Si-Bi-0.2k                                                           | 41.8                          | 18.2             | 5.1                            | 2.3                            | 3.1 | 4.0 | 4.4 | 19.8                          | 1.3                            |
| <i>Погрешность измерения для всех величин составляет не более 5%</i> |                               |                  |                                |                                |     |     |     |                               |                                |

Показано, что все образцы однородны, кроме образца Si-Bi-0.2, в котором наблюдались включения размером порядка нескольких микрон (рис. 3.2b). Методом РСМА был исследован как состав включений Si-Bi-0.2к, так и состав основной матрицы Si-Bi-0.2g (табл. 3.2). Было выявлено, что состав основной матрицы Si-Bi-0.2g совпадает с составами остальных стекол из серии Si-Bi-х. Во включениях наблюдается существенное увеличение содержания В, Y и Eu.

КЛ спектры основной матрицы (рис. 3.3b) по форме не отличаются от спектров Eu<sup>3+</sup> в аморфных образцах Si-Bi. CL спектры включений (рис. 3.3a) соответствуют спектру Eu<sup>3+</sup> в борате иттрия [111]. Это позволяет предположить, что включения являются кристаллитами YBO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>.

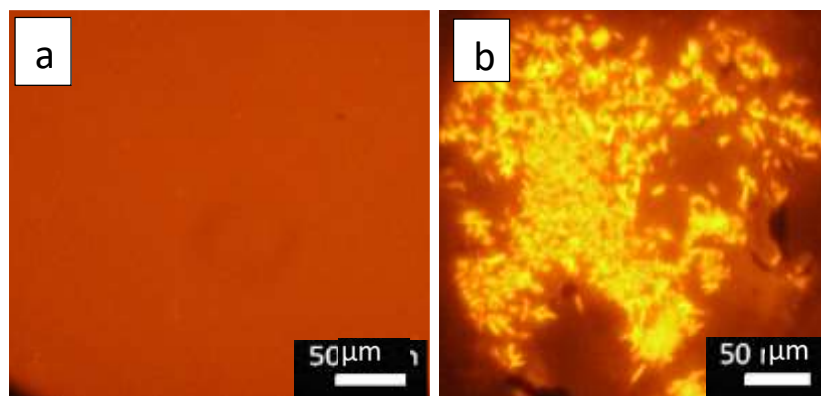


Рис. 3.2. КЛ изображения образцов: а) образца Si-Bi-2.7 б) образца Si-Bi-0.2.

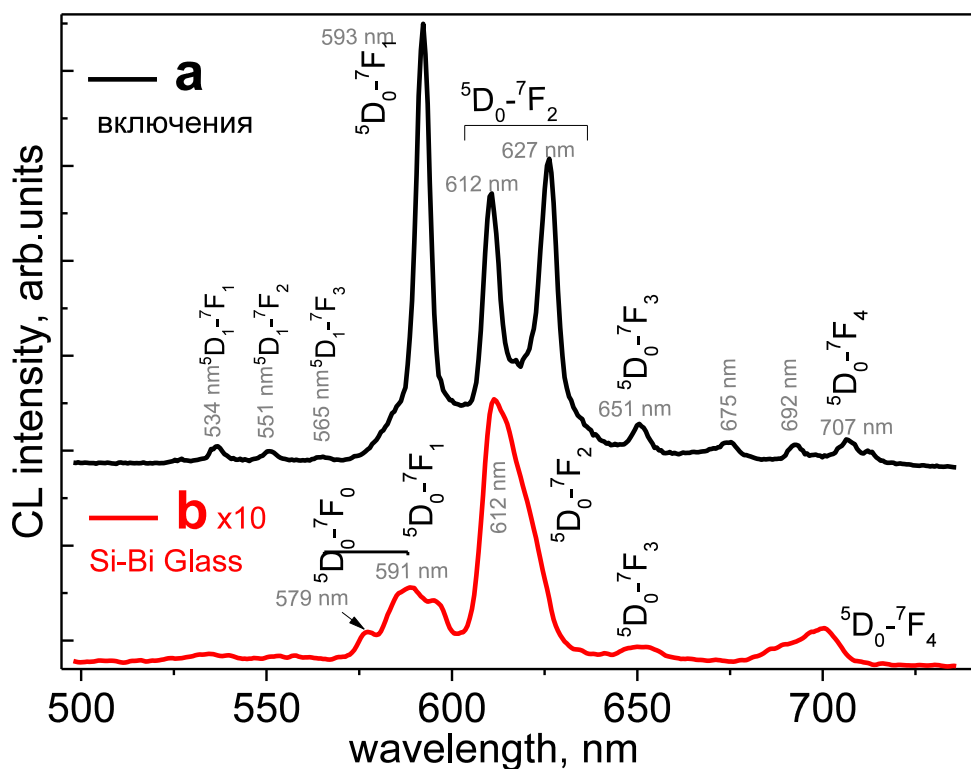


Рис. 3.3. КЛ спектры а) матрицы Si-Bi-0.2г б) включений Si-Bi-0.2к.

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).

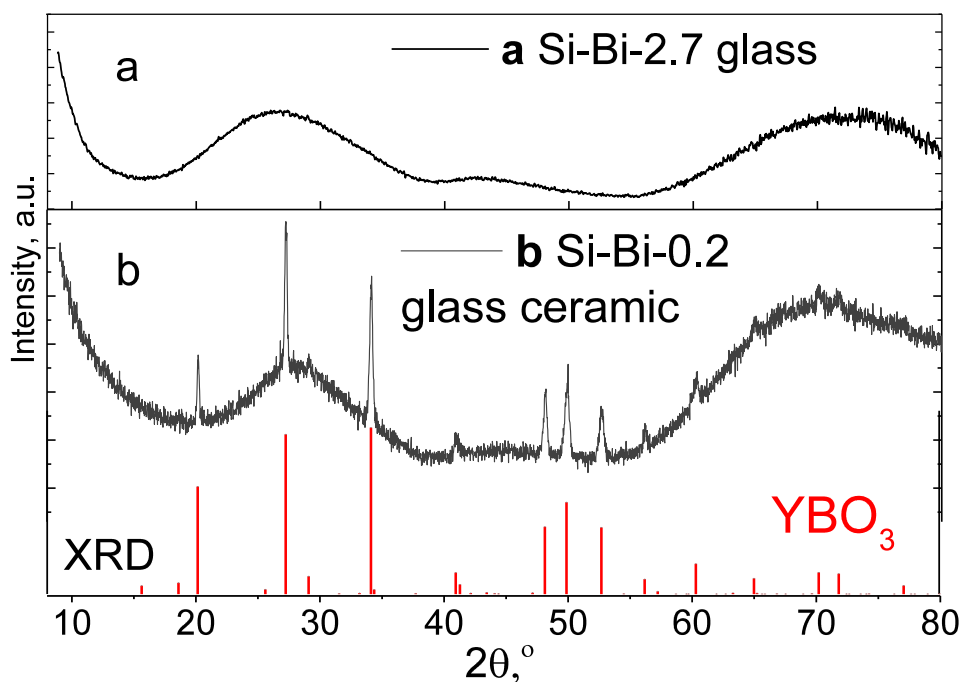


Рис. 3.4. РДФА кривые образцов Si-Bi-2.7 (a) и Si-Bi-0.2 (b). Красным указаны табличные данные по рефлексам  $\text{YBO}_3$ .

## 3.2. Люминесцентные свойства и концентрационные зависимости интенсивности КЛ излучения иона $\text{Eu}^{3+}$ для стекол

### 3.2.1. Образцы Si-Bi-x

Были получены спектры катодолюминесценции и фотолюминесценции всех образцов. Характерный ФЛ спектр стекол Si-Bi-x представлен на рис. 3.5a. 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 нм). Это свидетельствует о низкосимметричной локальной позиции  $\text{Eu}^{3+}$  в данном материале [36].

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

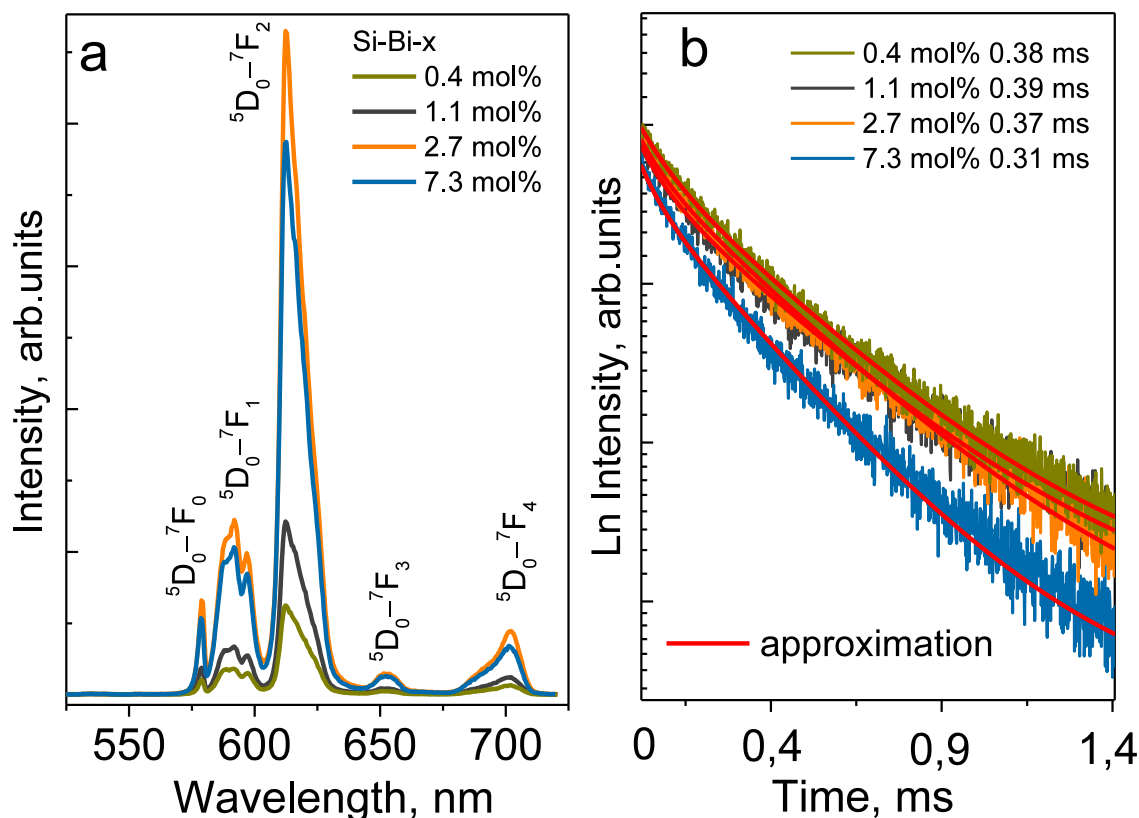


Рис. 3.5. а) КЛ спектры образцов Si-Bi-x, б) времена затухания люминесценции перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ .

Зависимости интенсивности люминесценции и времени затухания перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  от концентрации активатора представлены на рис. 3.6. Зависимость интенсивности люминесценции одинакова в пределах погрешности, как для катодолюминесценции, так и для фотолюминесценции (рис. 3.6а). Максимум интенсивности перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  в КЛ и ФЛ наблюдается между 2,7 мол% и 4,3 мол%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , при дальнейшем увеличении содержания оксида европия наблюдается плавный спад интенсивности, объясняющийся концентрационным тушением. Наличие концентрационного тушения в образцах Si-Bi-x с концентрацией больше, чем 2,7 мол%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , подтверждается резким изменением времени затухания люминесценции в области перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (Рис. 3.6б). Таким образом, оптимальная концентрация активатора в стеклах Si-Bi-x находится в диапазоне 2,7-4,3 мол%. Характерные времена затухания для образцов Si-Bi-x до концентрационного тушения составляют 0,38 мс.

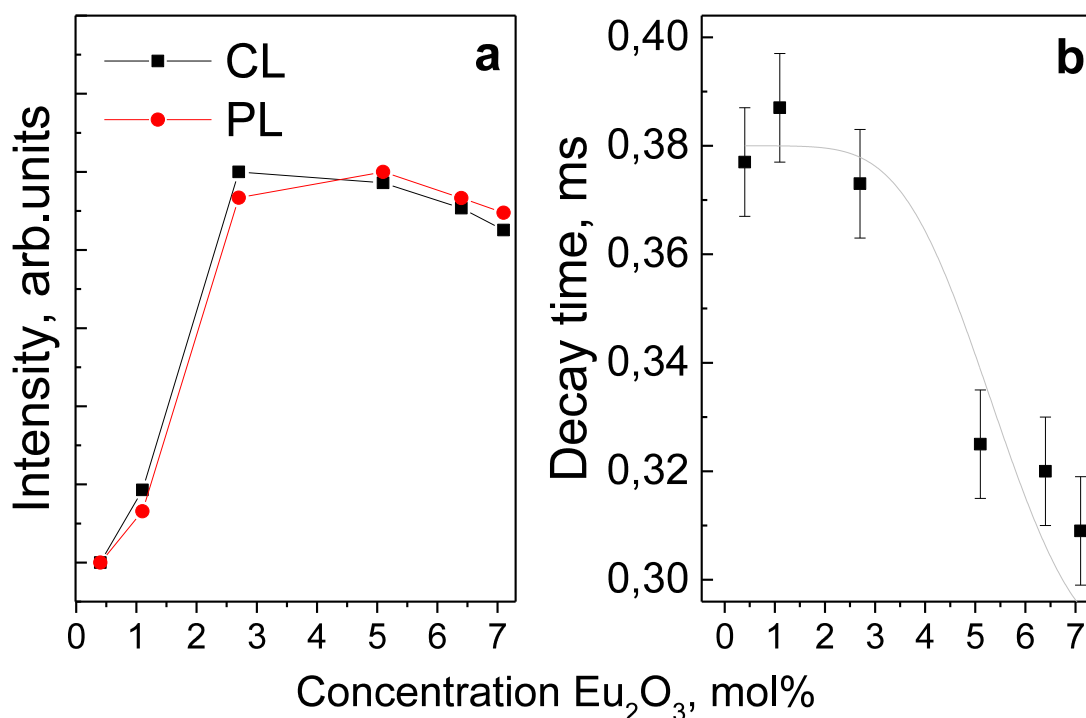


Рис 3.6. (а) Зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в области  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  и (б) зависимость времени затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в области  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  от содержания  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в мольных процентах в образцах Si-Bi.

### 3.2.2. Образцы Si-Al-x

Типичные ФЛ спектры стекол Si-Al-x при возбуждении  $\lambda = 405$  нм и  $\lambda = 270$  нм представлены на рис. 3.7а. Помимо переходов  $\text{Eu}^{3+}$  в ФЛ спектрах наблюдается широкая полоса с максимумом в области 450 нм. Подобные широкие полосы наблюдаются в оксиде кремния и обычно их связывают с точечными дефектами дефицита кислорода [112]. Разница в форме спектра скорее всего связана с разным типом и мощностью возбуждения. При детальном рассмотрении широких полос в спектрах ФЛ при возбуждении  $\lambda = 405$  нм было обнаружено резкое уменьшение интенсивности на длинах волн 465, 525 и 533 нм (рис. 3.7 (а, вставка)). При этом, чем больше Eu содержится в материале, тем сильнее наблюдается этот эффект. Было показано, что данные провалы соответствуют пикам поглощения перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$ . Для наглядности

представлены спектры поглощения перехода  $^5D_0-^7F_2$   $Eu^{3+}$  для данного стекла (рис. 3.7 (а, вставка)). Таким образом, провалы интенсивности в широкой полосе излучения связаны с поглощением излучения ионами  $Eu^{3+}$  (переход  $^5D_0-^7F_2$ ). Данный эффект не наблюдается в спектрах при более высокой плотности возбуждения, где происходит насыщение способности ионов  $Eu^{3+}$  поглощать излучение.

Для перехода  $^5D_0-^7F_2$  были измерены кинетики затухания. Кинетики затухания были аппроксимированы экспоненциальной зависимостью рис. 3.7б.

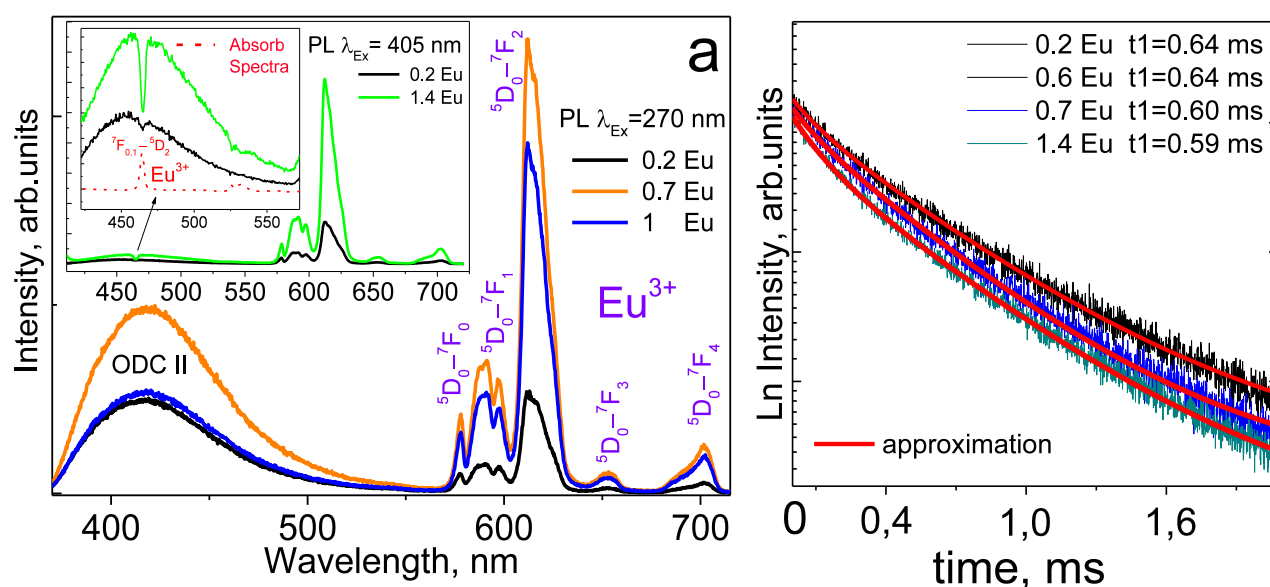


Рис 3.7. (а) - спектры ФЛ стекол Si-Al, (б) времена затухания КЛ стекол Si-Al-х.

Изменение КЛ и ФЛ интенсивности перехода  $^5D_0-^7F_2$  в зависимости от концентрации активатора представлена на рис. 3.8а. При концентрации  $Eu_2O_3$  более 0,6 мол% наблюдается спад интенсивности, объясняющийся концентрационным тушением. Наличие концентрационного тушения в образцах Si-Al-х с концентрацией больше, чем 0,6 мол%  $Eu_2O_3$ , также подтверждается резким уменьшением времени затухания люминесценции перехода  $^5D_0-^7F_2$  (рис. 3.8б). Таким образом, наиболее оптимальная концентрация  $Eu_2O_3$  в стеклах Si-

Al-х составляет 0,6 мол%. Характерные времена затухания для образцов Si-Al-х составляют 0,64 мс.

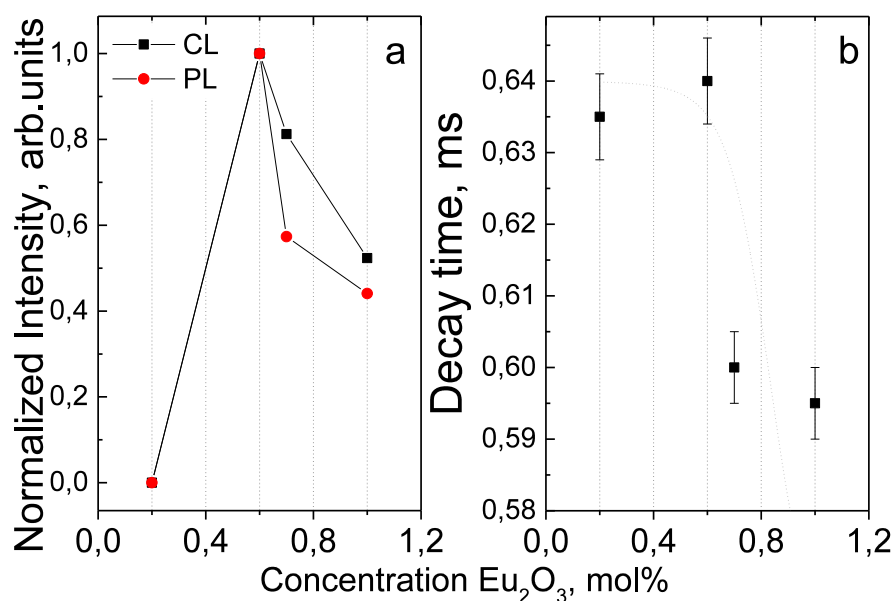


Рис. 3.8. (а) Зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в области  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$  и (б) зависимость времени релаксации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в области  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$  от содержания  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  мол% в образцах Si-Al.

### 3.2.3. Спектры поглощения

Спектры поглощения были получены для всех образцов, кроме образца Si-Vi-0.2, так как он не был прозрачным в видимом диапазоне. На рис. 3.9 представлены линии поглощения, которые отражают основные особенности синтезированных стекол.

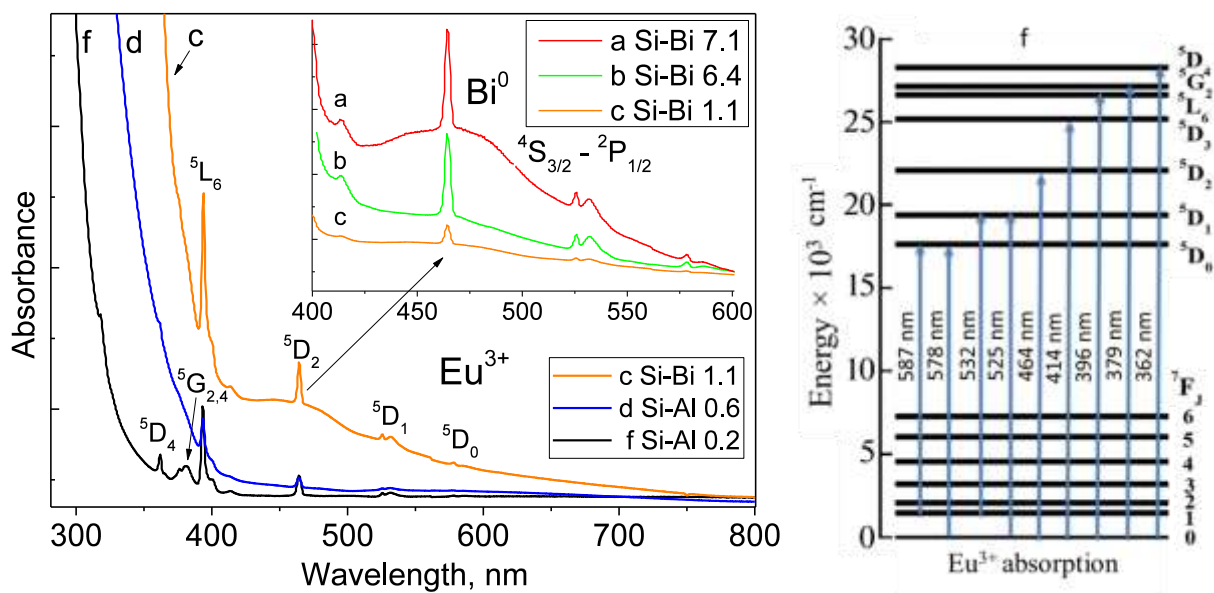


Рис. 3.9. Линии поглощения образцов (a) Si-Bi-7.1, (b) Si-Bi-6.4, (c) Si-Bi-1.1, (d) Si-Al-0.2, (f) Si-Al-0.6. Диаграмма поглощения энергетических уровней Eu в стекле.

Во всех образцах, помимо края собственного поглощения в спектрах наблюдались узкие пики поглощения, связанные  $\text{Eu}^{3+}$ . В образцах Si-Bi-х также наблюдалась широкая полоса поглощения, связанная с  $\text{Bi}^0$  [113]. 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.

### 3.2.4. Эффективность захвата возбуждения и интенсивность люминесценции

Для описания излучающего центра, в частности редкоземельных ионов, в диэлектрических материалах используют двухуровневую модель. На основании двухуровневой модели была предложена методика оценки эффективности захвата возбуждения [109], 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  $^5D_0$ - $^7F_2$   $Eu^{3+}$ .

Для образца Si-Bi-2.7 эффективность захвата составляет  $132 \text{ мкм}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$ . Для образца Si-Al-0.6 эффективность захвата составляет  $141 \text{ мкм}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$ . С учётом погрешности в 20% значения L для стекол Si-Bi-x и Si-Al-x одинаковы.

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. 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  $Eu_2O_3$ : 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  $1080^\circ\text{C}$  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.

## Глава 4. Модификация образцов при облучении электронным пучком

В ходе исследований было обнаружено, что при облучении электронным пучком образца при достижении определенной плотности облучения образец размягчается. Это явление можно зафиксировать с помощью оптического микроскопа рентгеновского микроанализатора и фотокамеры. На рис. 4.1 представлены фотографии поверхности образца боросиликатного стекла. Образец облучался электронным пучком с энергией 15 кэВ. В процессе облучения образец перемещался. Видно, что при облучении электронным пучком с током  $\geq 150$  нА возникает изменение рельефа поверхности (вертикальная линия). При увеличении тока (диаметр пучка и энергия электронов остаются постоянными) увеличивается ширина области, в которой происходит изменение рельефа. Такие изменения наблюдались на всех синтезированных стеклах.

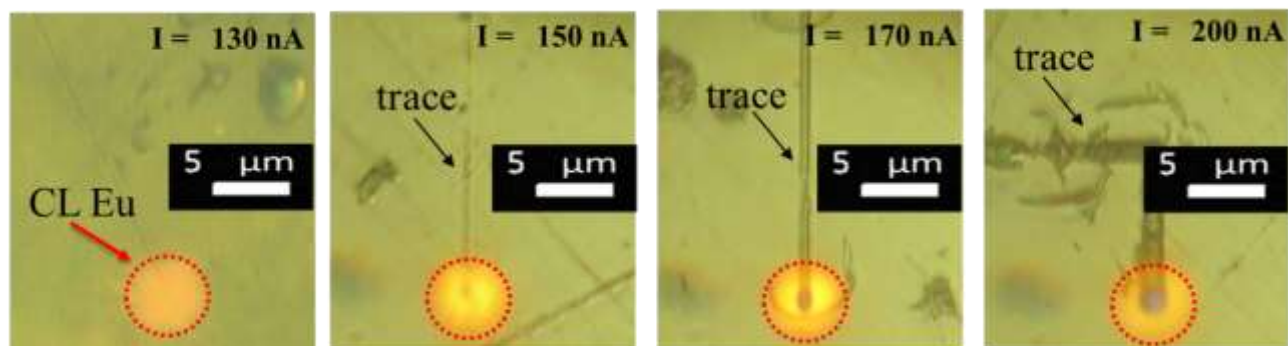


Рис. 4.1. Микроскопия образца боросиликатного стекла во время облучения электронным пучком с разной плотностью тока (оранжевое пятно – область взаимодействия электронного пучка с образцом).

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. При этом данная модификация может происходить из-за нагрева материала, радиационных повреждений или комбинации различных явлений при облучении электронным пучком. Более детально природа модификации обсуждается в 5 главе.

#### **4.1. Модификация образцов Si-Bi**

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

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

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

На рис. 4.2а и рис. 4.3а видно, что модифицированные области значительно меняют рельеф по сравнению с остальным образцом. В областях модифицированной поверхности наблюдаются «бороздки», совпадающие с траекторией электронного пучка при модификации. «Бороздки» по краям имеют другие отражающие свойства, чем в центре линий, что, вероятно, объясняется изменением наклона поверхности.

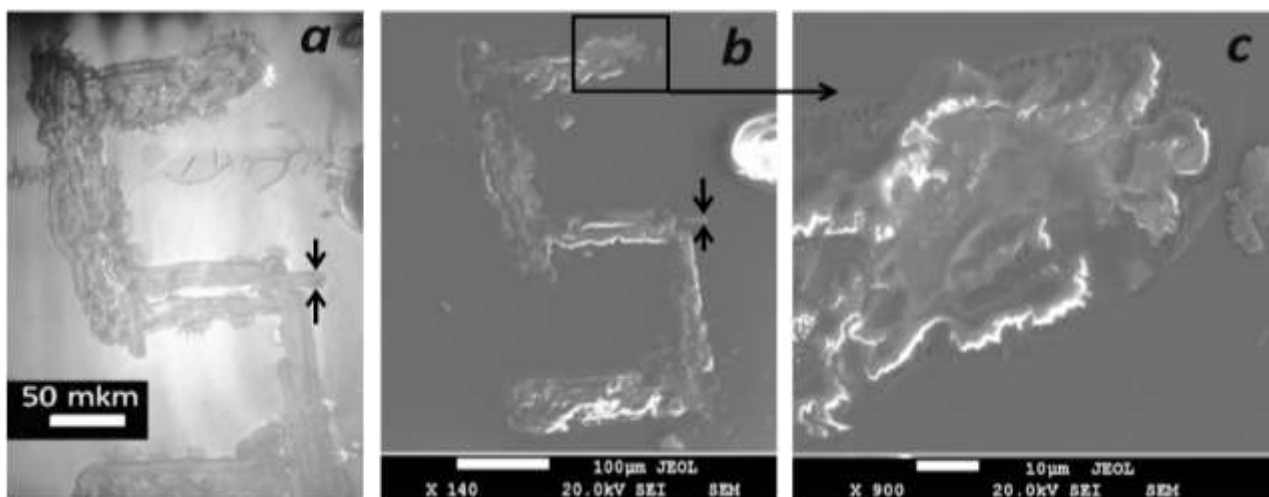


Рис. 4.2. Оптическое изображение модифицированной области (a), РЭМ изображения модифицированной области (b, c).

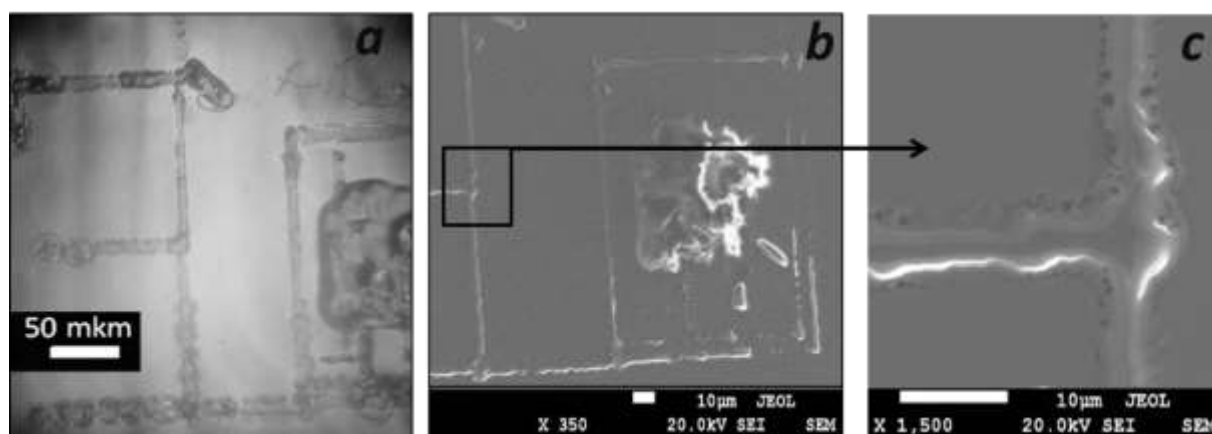


Рис. 4.3. Фотография модифицированной области в оптический микроскоп (a), РЭМ изображения модифицированной области (b, c).

На Рис. 4.2b и Рис. 4.3b продемонстрированы РЭМ изображения модифицированных областей. Наблюдаются морфологические изменения поверхности, совпадающие с начертанными электронным пучком фигурами «5» и «30». При увеличении (рис. 4.2c и рис. 4.3c) было замечено, что модифицированные области декорированы вздутием углеродной пленки, пустотами (пузырями) в материале, области модификации представляют собой бороздки с высокими краями. Данный факт подтверждается исследованиями, проведенными на атомно-силовом микроскопе (рис. 4.4)

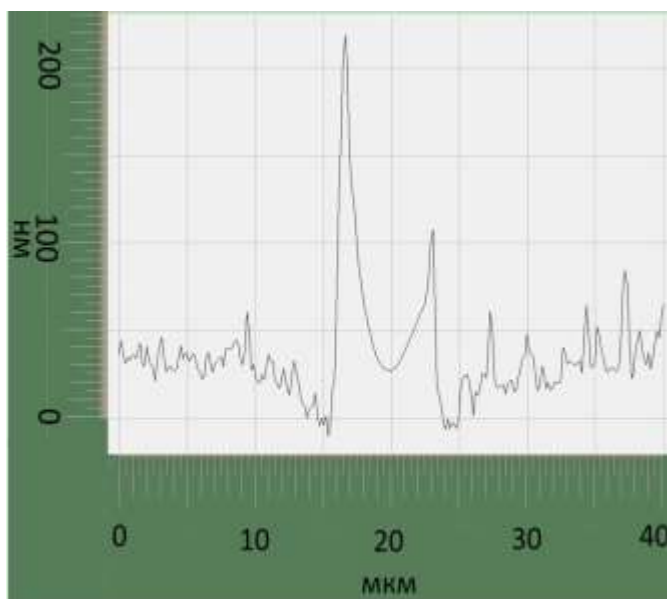
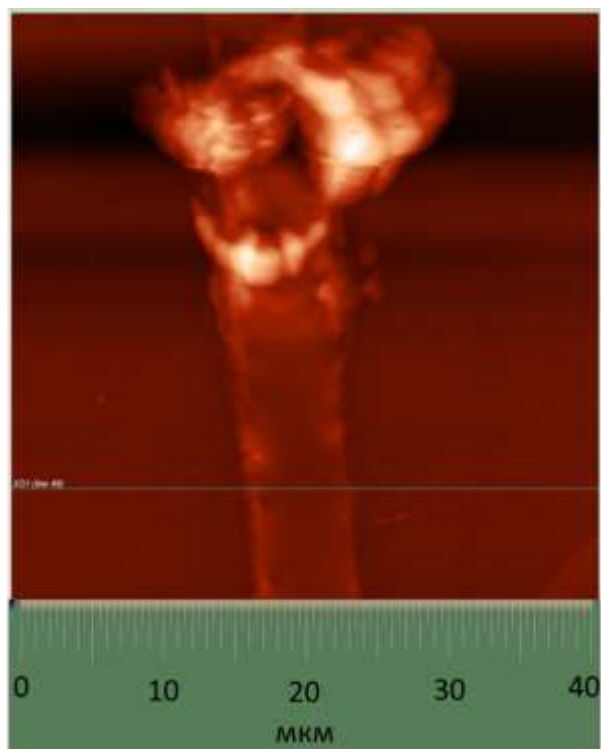


Рис. 4.4. Результаты исследования модифицированного стекла методом АСМ (верх). Профиль поверхности вдоль линии на стекле (низ).

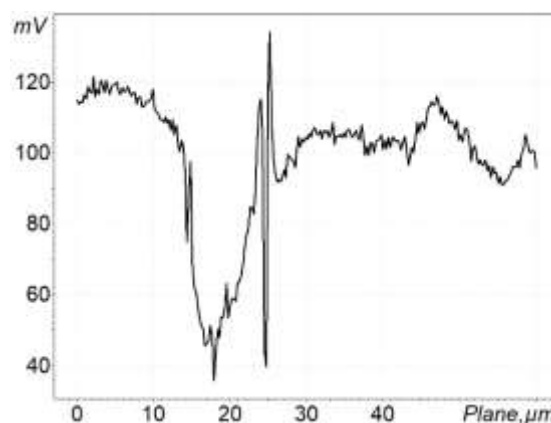
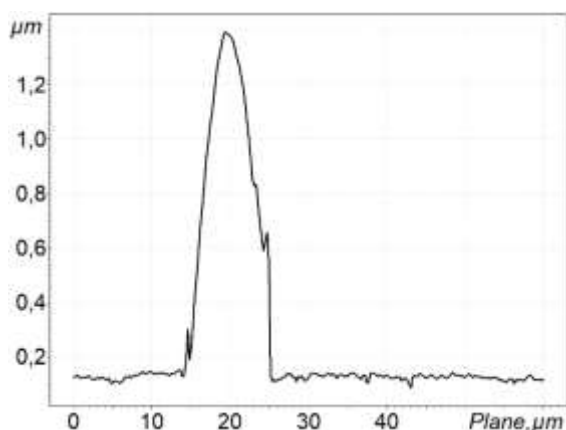
Интересно, что профиль модифицированной линии может существенно меняться, возможно это связано с разной скоростью перемещения электронного пучка, что может существенно влиять на динамику и, соответственно, результаты нагрева при облучении и последующей закалки стекла. На рис. 4.5

представлены результаты исследования методом АСМ и Кельвин-зонд микроскопии.



(а) Рельеф поверхности

(б) Распределение потенциала



(в) Профиль поверхности вдоль белой линии

(г) Профиль потенциала вдоль белой линии

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

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

Данные факты говорят о том, что изменения морфологии образцов могут быть вызваны процессами улетучивания материала, газообразования, размягчения и закалки стекла в процессе облучения электронным пучком.

#### 4.1.2. Изменение люминесцентных свойств стекол в процессе облучения электронным пучком

Для более подробного изучения влияния процесса модификации на люминесцентные свойства были исследованы образцы с разным содержанием европия (образец Si-Bi-2.7 и Si-Bi-7.1). Оба образца были подвергнуты локальной модификации сфокусированным электронным пучком с энергией 20 кэВ и током 1000 нА, диаметр пучка 4 микрона.

КЛ изображения в расфокусированном электронном пучке образцов продемонстрированы на рис. 4.6а и б, соответственно. В первом случае модифицированная область представлена яркими вертикальными и горизонтальной полосами, во втором случае – в виде тусклой полосы.

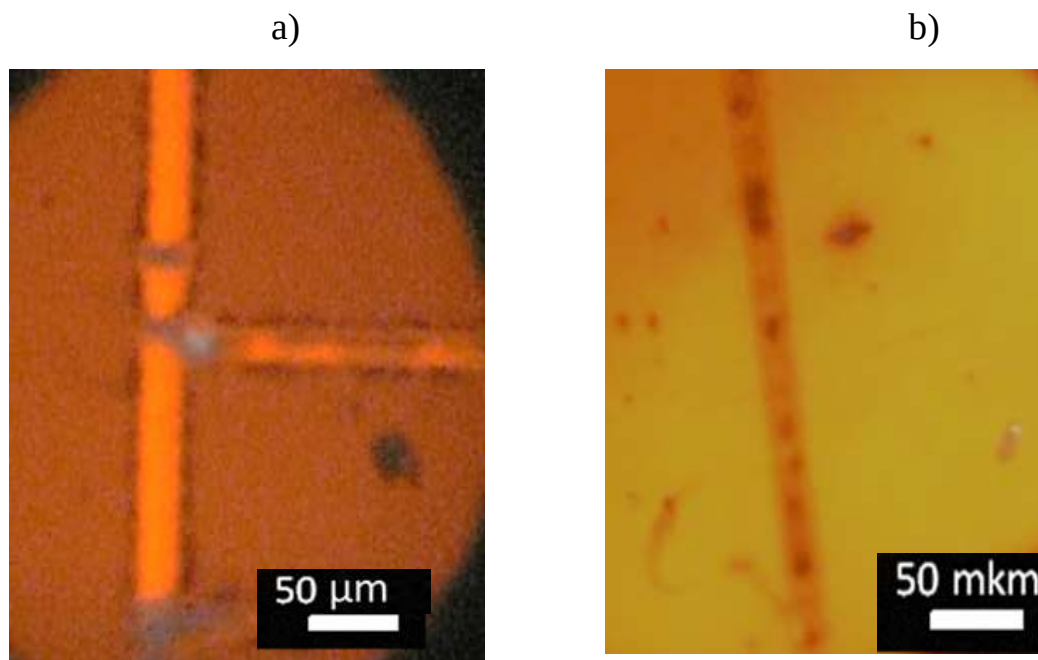


Рис. 4.6. КЛ изображения поверхности образцов (а) Si-Bi-2.7 и (б) Si-Bi-7.1.

Спектры катодолюминесценции образцов с европием Si-Bi-2.7 и Si-Bi-7.1 представлены на рис. 4.7. Спектры получены в немодифицированной области (темно-красный) и в модифицированной (зеленый). Полосы люминесценции соответствуют излучению  $\text{Eu}^{3+}$ . На КЛ спектрах обозначены переходы, соответствующие люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектры КЛ, полученные из модифицированных областей, не отличаются по форме. При рассмотрении КЛ полос  $\text{Eu}^{3+}$  с уровня  $^5\text{D}_0$  можно установить, что все спектры характерны для аморфных оксидных соединений, где  $\text{Eu}^{3+}$  занимает позиции преимущественно близкие к  $\text{C}_{2v}$  [114, 115]. Таким образом, можно заключить, что структура образца и локальное окружения активатора в процессе модификации меняется слабо.

Видно, что при одних и тех же условиях модификации происходит как увеличение интенсивности (Si-Bi-2.7), так и уменьшение (Si-Bi-7.1). Изменение интенсивности КЛ активированных стекол в модифицированных областях может быть связано как с изменением передачи энергии возбуждения с уровней, ассоциированных с дефектами, так и с изменением состава.

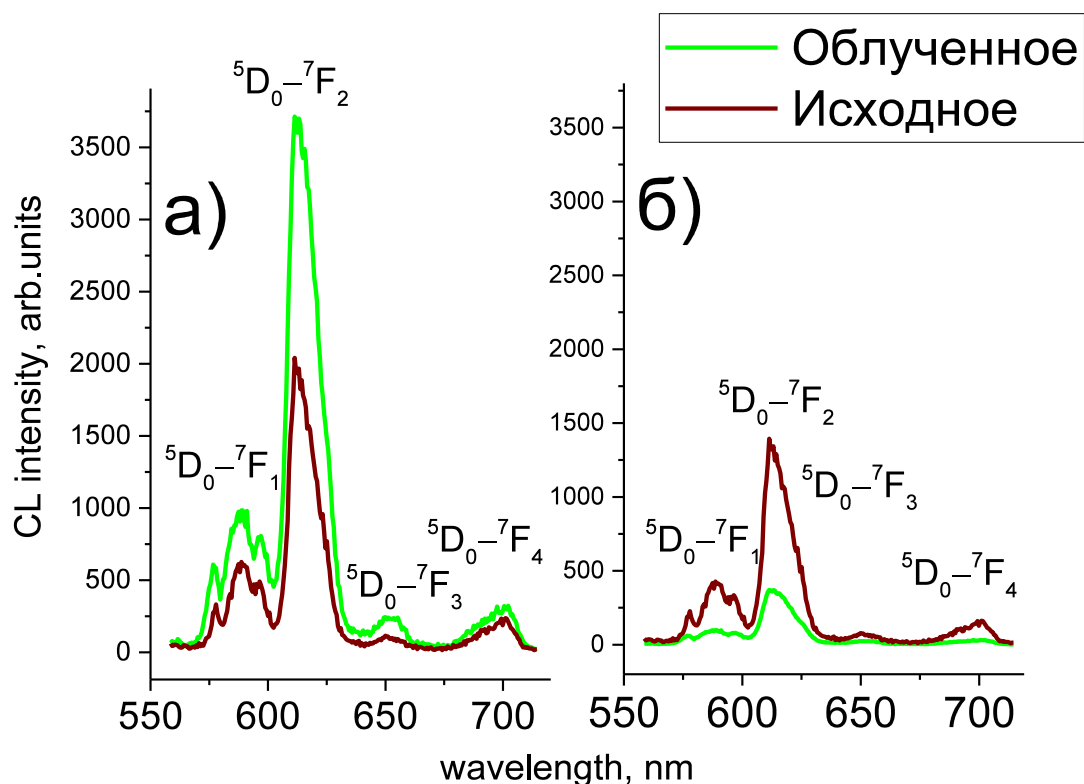


Рис. 4.7. Спектры катодолюминесценции образцов: а) Si-Bi-2.7 и б) Si-Bi-7.1 модифицированной и исходной областей.

В табл. 4.1 и табл. 4.2 представлены результаты измерения методом РСМА состава образцов Si-Bi-2.7 и Si-Bi-7.1 в модифицированной и немодифицированной областях. Из результатов, представленных в таблицах видно, что в модифицированных областях уменьшается количество В, Вi и Zn. Так как на РЭМ наблюдались вздутия пленки, можно предположить, что эти элементы улетучиваются в процессе модификации электронным пучком. Стоит отметить, что относительная концентрация активатора возрастает в обоих образцах.

Таблица 4.1. Состав образца Si-Bi-2.7, измеренный методом РСМА, 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 | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------|
| исходный образец | 29,3                          | 26,5             | 7,3                            | 14,5                           | 3,6 | 8,6 | 7,5 | 2,7                            |

|                          |      |      |     |      |     |      |     |     |
|--------------------------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|
| модифицированная область | 19,4 | 36,0 | 1,1 | 18,5 | 5,9 | 11,3 | 4,0 | 3,7 |
|--------------------------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|

Таблица 4.2. Состав образца Si-Bi-7.1, измеренный методом РСМА, 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 | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|--------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------|
| исходный образец         | 29,9                          | 27,3             | 9,4                            | 13,8                           | 3,9 | 6,1 | 8,2 | 7,1                            |
| модифицированная область | 15,5                          | 39,6             | 1,5                            | 23,8                           | 4,5 | 9,6 | 2,9 | 8,8                            |

Были измерены 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 Si-Bi-2.7 до и после облучения электронным пучком (рис. 4.8).

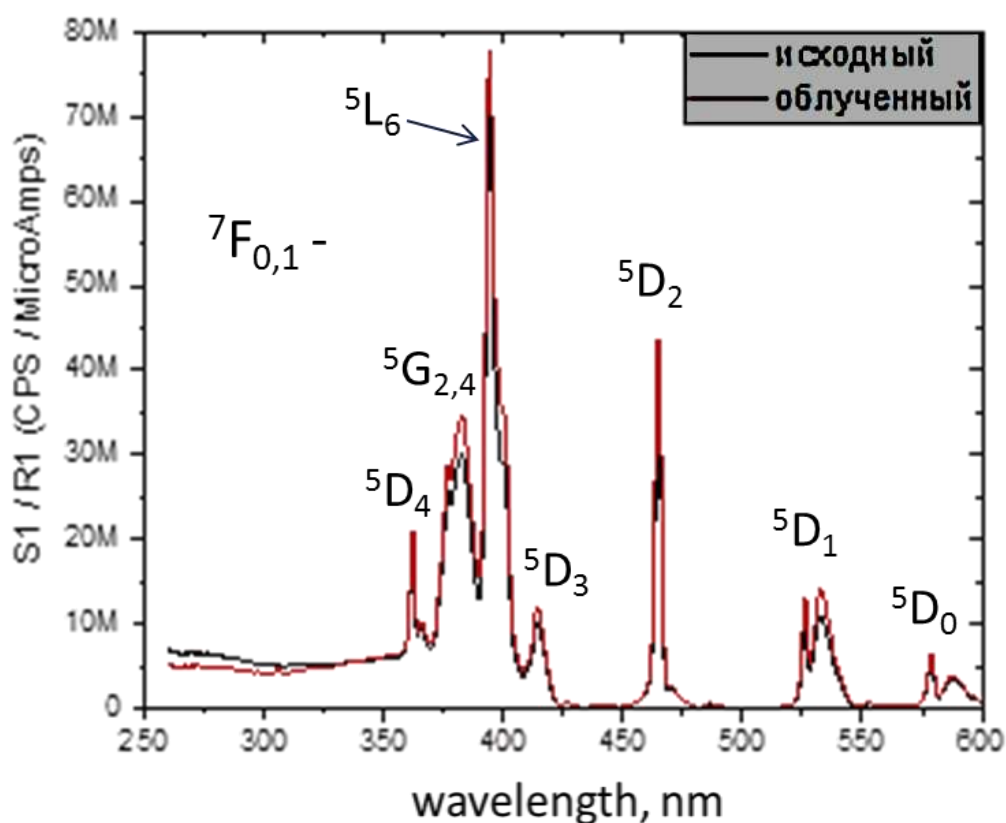


Рис. 4.8. Спектры возбуждения, измеренные для перехода Eu<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> (612 нм).

Во всех спектрах наблюдаются полосы, связанные с переходами трехвалентного европия, которые дают вклад в излучение наиболее интенсивного перехода  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  (612 нм). Видно, что спектры возбуждения в облученной области более интенсивны, чем в исходной. Однако увеличение интенсивности в спектрах возбуждения существенно меньше, чем в случае спектров катодолуминесценции. Это объясняется различной областью генерации сигнала и тем, что в случае спектров возбуждения сигнал регистрируется преимущественно из немодифицированной области. Сравнивая форму спектров возбуждения, можно утверждать, что не возникает дополнительных механизмов возбуждения и, соответственно, что увеличение интенсивности не связано с появлением дополнительных каналов возбуждения. Таким образом, вероятно именно изменение состава является превалирующим фактором в изменении люминесцентных свойств. Для подтверждения этого вывода, были измерены времена затухания в модифицированных областях основного перехода  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  и относительная интенсивность основного перехода  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ . Результаты были соотнесены с изменением концентрации активатора и представлены на концентрационных зависимостях, представленных ранее в Главе 3 (рис. 4.9 и рис. 4.10).

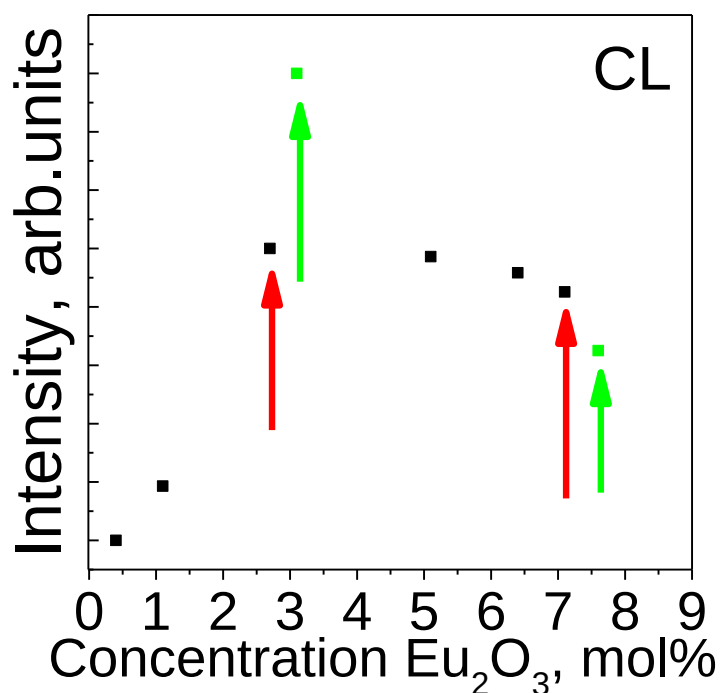


Рис. 4.9. Зависимость интенсивности катодолюминесценции перехода  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$  от концентрации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Красными стрелками показаны начальные значения для стекол Si-Bi-2.7 и Si-Bi-7.1, зелеными точками показаны значения в модифицированных областях.

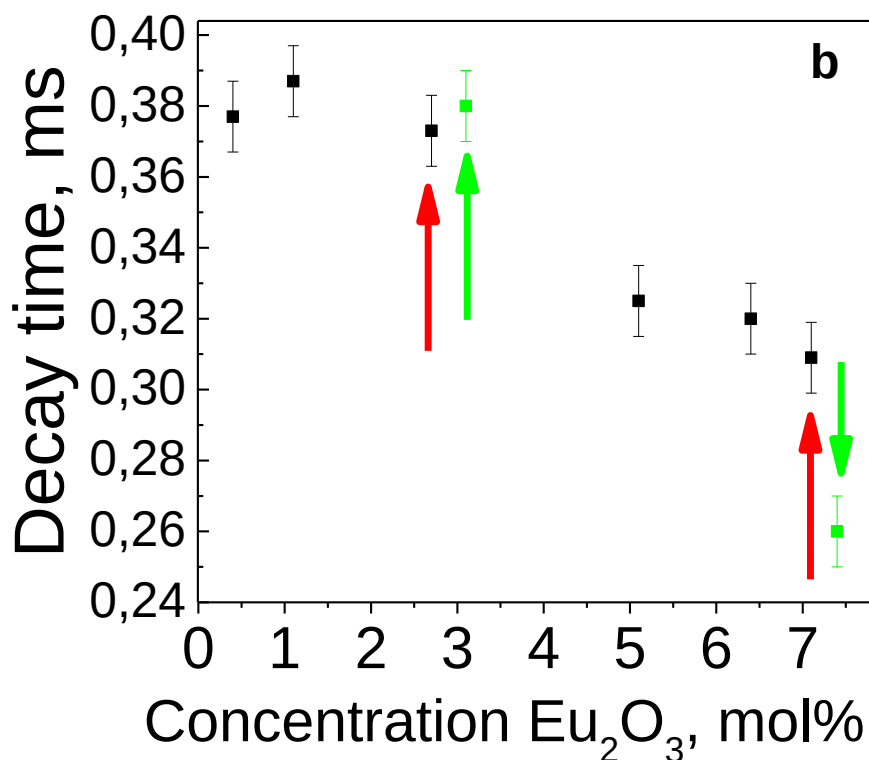


Рис. 4.10. Зависимость времени затухания интенсивности перехода  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$  от концентрации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Красными стрелками показаны начальные значения для стекол Si-Bi-2.7 и Si-Bi-7.1, зелеными точками показаны значения в модифицированных областях.

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, уменьшением поглощения стекла в красной области.

Таким образом, из проведенных исследований видно, что при облучении образцов происходит существенное изменение состава (улетучивается В и Вi,

увеличивается содержание активатора), рельефа поверхности, оптических и электрофизических свойств образца. Изменение рельефа поверхности, вздутия углеродной пленки и состава говорит о процессах декомпозиции стекла, сопровождающейся активным газообразованием и/или диффузией элементов, входящих в состав стекла. 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 и 30 кэВ. Процесс начала модификации фиксировался и регистрировался при помощи оптического микроскопа непосредственно в процессе модификации. Было установлено, что процесс модификации стекол, при котором наблюдаются значительные 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 рельефа поверхности в облучаемой области образца.

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

Оптические изображения областей, модифицированных электронным пучком с энергиями при 5 и 30 кэВ продемонстрированы на рис. 4.11а и рис. 4.12а, 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».

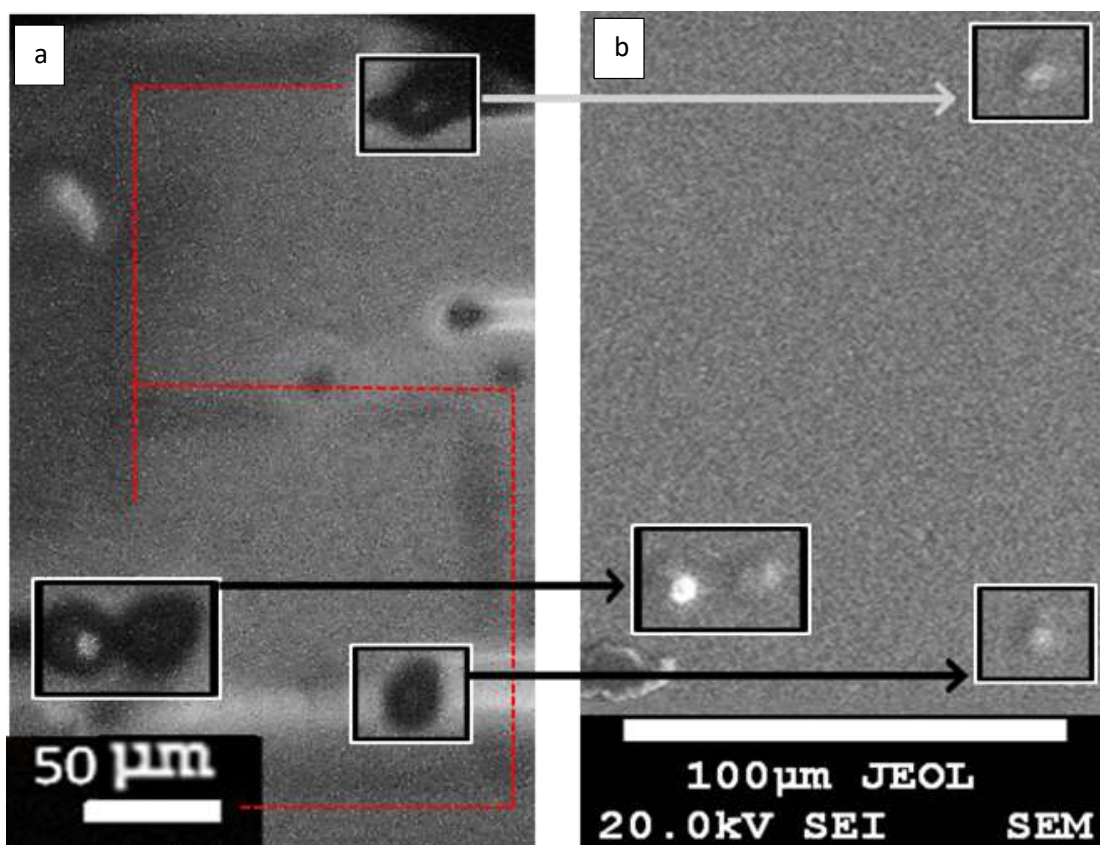


Рис. 4.11. а) Оптическое изображение модифицированной области образца, б) Изображение РЭМ модифицированной области.

На Рис. 4.11а видно, что модифицированные области незначительно меняют свою оптическую плотность по сравнению с остальным образцом. В областях модифицированной поверхности, практически не наблюдаются «бороздки», совпадающие с траекторией электронного пучка при модификации.

При модификации электронным пучком с энергией 30 кэВ модифицированные области значительно меняют свою оптическую плотность и рельеф по сравнению с остальным образцом (рис. 4.12а). В модифицированных областях наблюдаются «бороздки», совпадающие с траекторией электронного пучка при модификации.

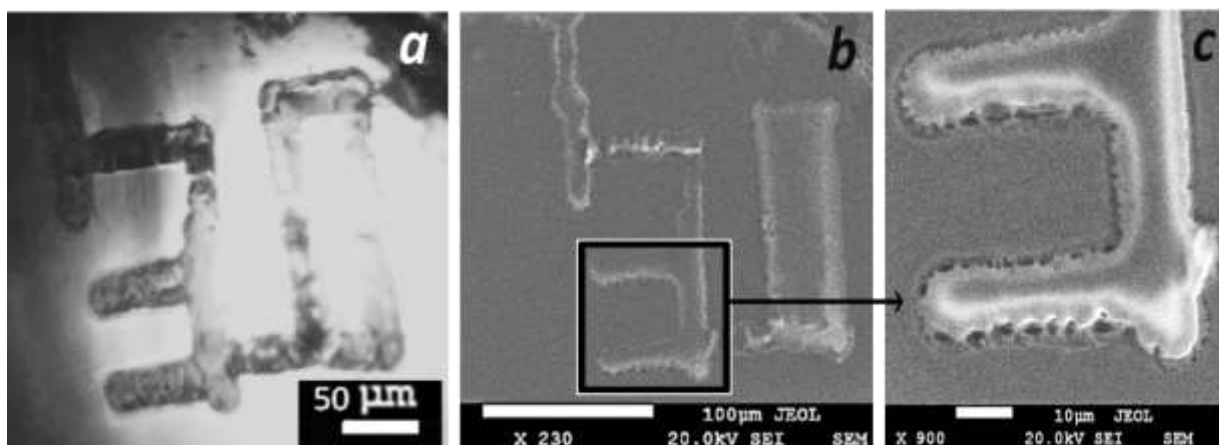


Рис. 4.12. Фотография модифицированной области в оптический микроскоп (a), РЭМ изображения модифицированной области (b, c).

При большем увеличении (рис 4.12c) было замечено, что модифицированные области также декорированы вздутием углеродной пленки, пустотами (пузырями) в материале.

#### 4.2.2. Изменение люминесценции при модификации

Была проведена модификация электронным пучком с током 1000 нА с энергией электронов 30 кэВ и диаметром пучка 7 микрон. КЛ изображение и КЛ спектры облученной и необлученной области образцов с разным содержанием активатора Si-Al-0 (0 мол%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), Si-Al-0.7 и Si-Al-1.4 продемонстрированы на рис. 4.13.

Помимо переходов  $\text{Eu}^{3+}$  в КЛ спектрах немодифицированного стекла наблюдается широкая полоса с максимумом в области 450 нм, ассоциированная с точечными дефектами дефицита кислорода второго типа [112]. В стекле Si-Al-0 без Eu наблюдается только широкая полоса с максимумом в области 450 нм. В модифицированной области наблюдалось значительное изменение цвета КЛ, в данных областях было зарегистрировано появление в спектрах КЛ голубой широкой полосы с максимумом в области ~500 нм (рис. 4.13). Данная полоса

появляется только в образцах, активированных Eu, и имеет интенсивность пропорционально содержанию Eu в образце. Эта полоса имеет времена жизни менее 100 нс и вероятно связана с изменением валентности  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  при облучении электронным пучком [116]. Однако, данное предположение нуждается в дополнительных исследованиях.

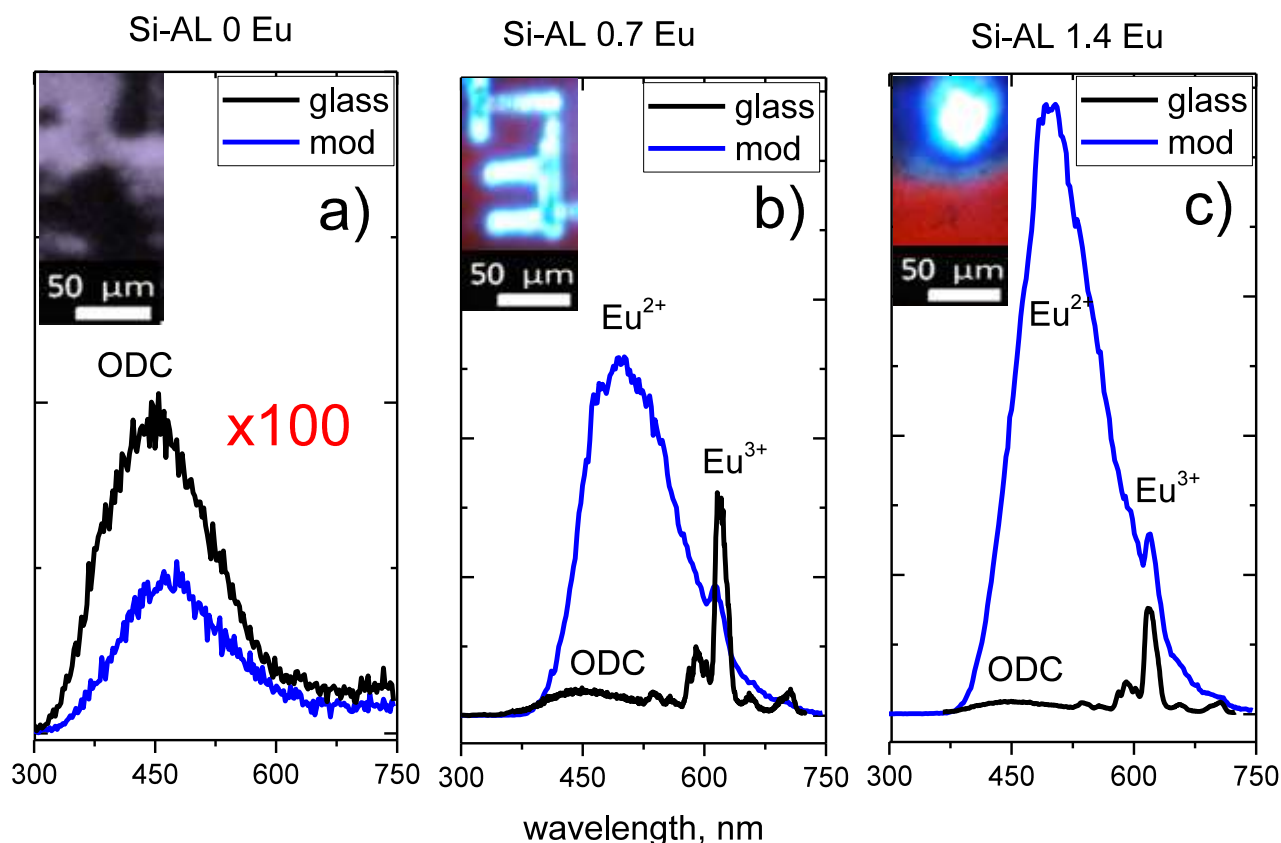


Рис. 4.13. КЛ спектры и КЛ изображения модифицированных образцов с разным содержанием активатора: а) Si-Al-0, б) Si-Al-0.7, в) Si-Al-1.4.

#### 4.2.2. Исследование изменения состава при модификации

В табл. 4.3 представлен состав образца Si-Al-0.7 в модифицированной и немодифицированных областях, измеренный методом РСМА. Видно, что в модифицированных областях уменьшается количество В и Na. Можно

предположить, что данные элементы улетучиваются в процессе модификации электронным пучком.

Таблица 4.3. Состав Si-Al-0.7 образцов измеренный методом РСМА, вес. %

| <b>Samples</b>             | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | 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               | 3,6                            |
| модифицированная область   | 20,9                          | 41,2             | 28,5                           | 5,8 | 4,5               | 2,2                            |

#### **4.3. Изменение катодолюминесценции стекол Si-Al при облучении электронным пучком с малыми плотностями тока**

Для исследования эффектов изменения катодолюминесценции под действием электронного пучка было выбрано стекло Si-Al-0.6, с оптимальным содержанием активатора. Облучение стекла осуществлялось электронным пучком со следующими характеристиками: ток – 0,1 нА/мкм<sup>2</sup>, энергия электронов – 15 кэВ. Начальный диаметр пучка составлял 200 микрон, затем его фокусировали до 10 микрон и снова увеличили до 200 микрон, чтобы наблюдать результат изменения.

На рис. 4.14 показано изменение цвета КЛ под действием электронного пучка большого диаметра и уменьшение интенсивности КЛ под действием сфокусированного электронного пучка.

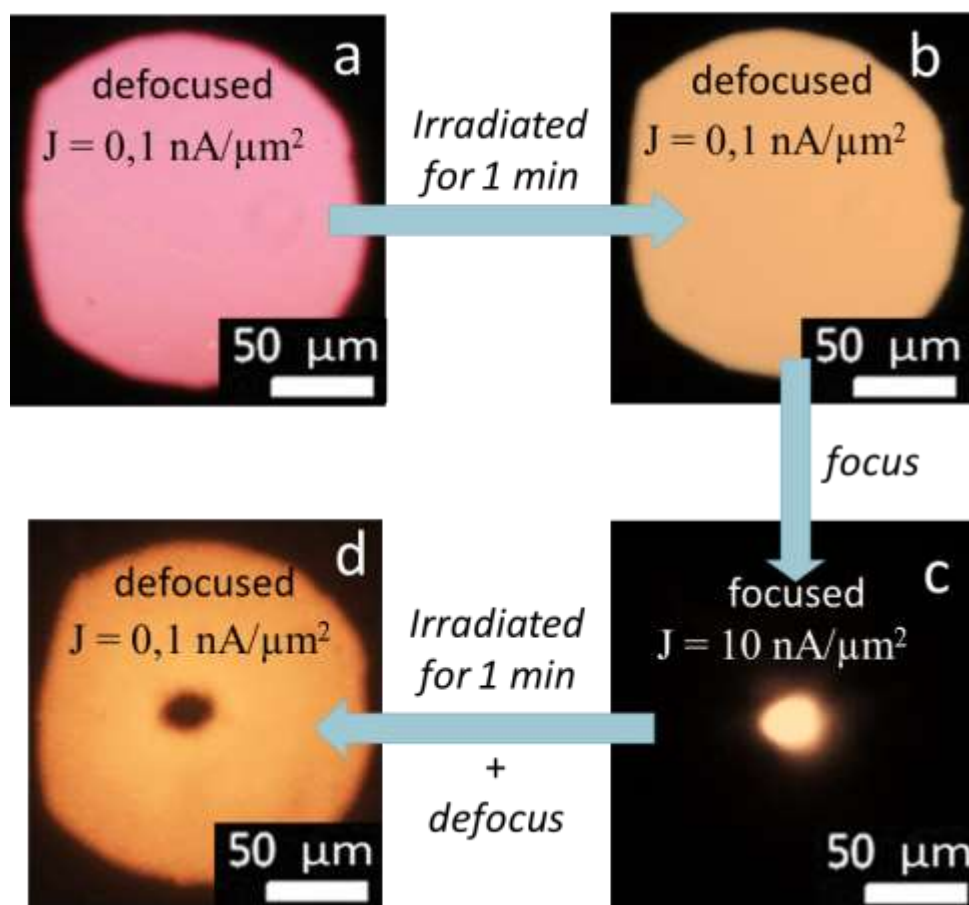


Рис. 4.14. КЛ изображения участка стекла, облученного электронным пучком: а) начало облучения; б) после облучения в течение 1 мин ( $0,1 \text{ нА} / \text{мкм}^2$ ); с) под сфокусированным лучом (плотность тока –  $10 \text{ нА} / \text{мкм}^2$ ) в течение 1 мин; д) окончательное изображение под расфокусированным лучом.

На рис. 4.15 представлены спектры КЛ, полученные в участках стекла, облученных в различных условиях. Увеличение дозы облучения приводит к снижению интенсивности КЛ.

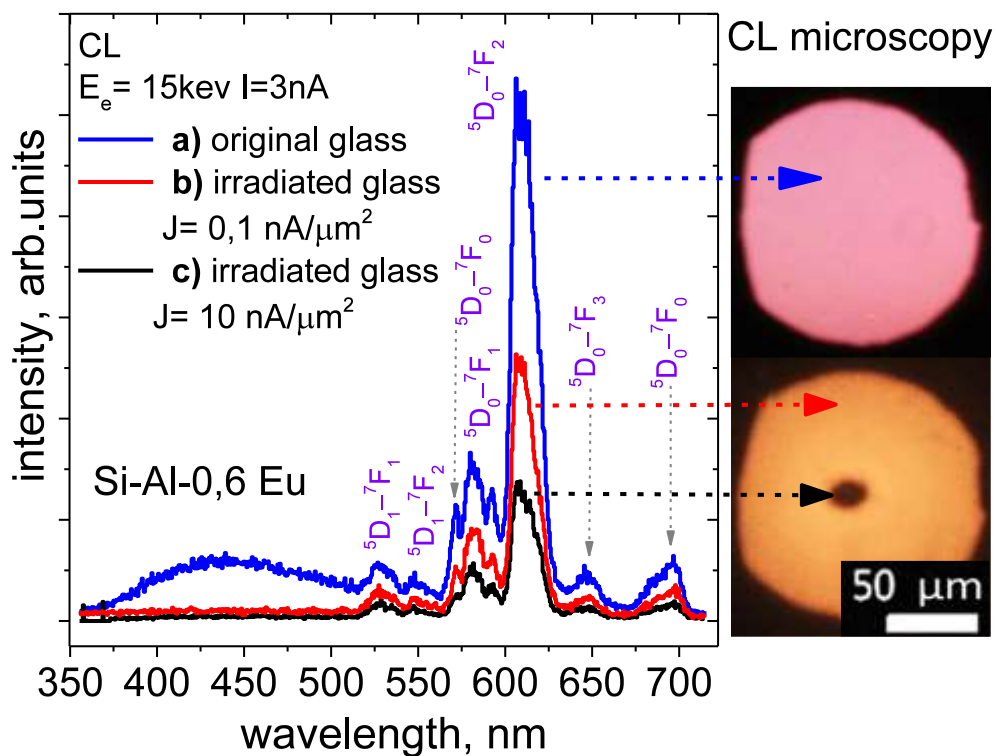


Рис. 4.15. Спектры КЛ, полученные в участках стекла, облученных электронным пучком с различной плотностью тока: а) исходное стекло, б) плотность тока 0,1 нА/мкм<sup>2</sup> за 1 мин; с) плотность тока 10 нА/мкм<sup>2</sup> за 1 мин.

На рис. 4.16 показано время затухания перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$  в участках образца, подвергшихся разной дозе облучения. Увеличение дозы облучения приводит к уменьшению времени затухания КЛ для перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$ . Это можно объяснить появлением дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации, например, точечных дефектов.

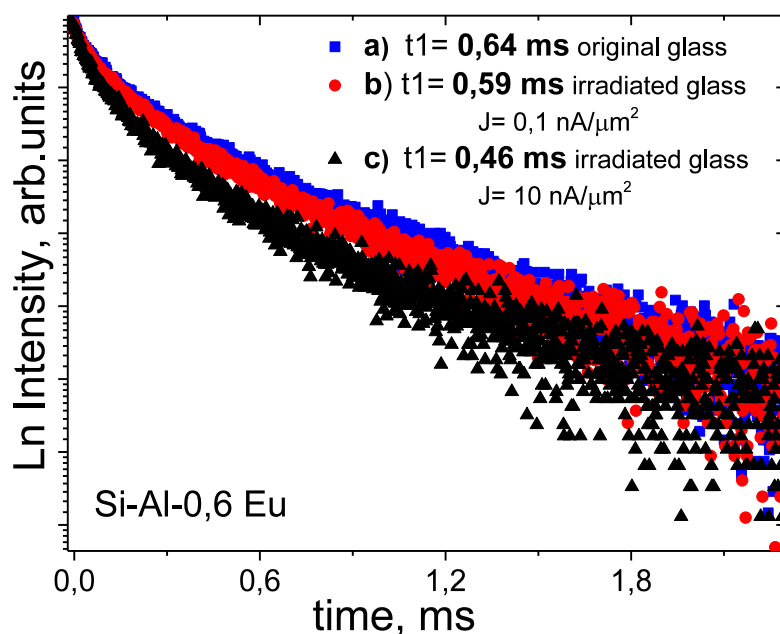


Рис. 4.16. Время затухания КЛ перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$  в областях стекла, облученных электронным пучком с различной плотностью тока: а) исходное стекло; б) плотность тока  $0,1 \text{ нА/мкм}^2$  в течение 1 мин; с) плотность тока  $10 \text{ нА/мкм}^2$  в течение 1 мин.

Было сделано предположение, что тушение люминесценции может быть связано с изменением химического состава стекла или изменением состояния ловушек носителей заряда в матрице стекла. Для подтверждения данных версий одновременно измерялись состав, интенсивность КЛ и поглощенный ток при длительном облучении электронным пучком (плотность тока –  $0,1 \text{ нА/мкм}^2$ ).

Динамика интенсивности люминесценции перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$  при непрерывном электронном облучении получена на образце стекол Si-Al-0.6 и продемонстрирована на рис. 4.17а. После 100 секунд облучения интенсивность КЛ снижается для образцов Si-Al-х на 60%. Такая скорость снижения интенсивности КЛ не может быть объяснена только образованием контаминационной пленки на поверхности стекла [117, 118] и, вероятно, связана с возникновением центров безызлучательной рекомбинации. В работах [88, 89, 119] аналогичные эффекты тушения КЛ наблюдались в стеклах, содержащих щелочные элементы.

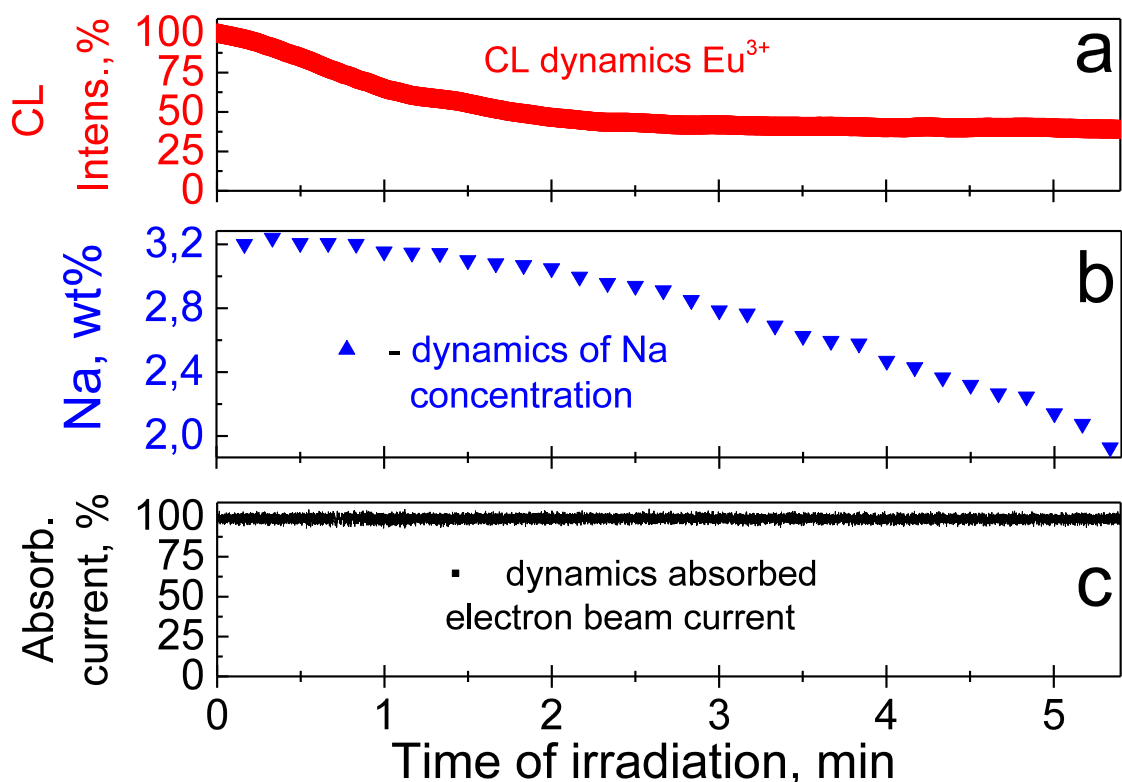


Рис. 4.17. Стекло, облученное электронным пучком с плотностью тока 0,1 нА/мкм<sup>2</sup>: (а) Динамика интенсивности КЛ  $^5D_0$ - $^7F_2$  Eu<sup>3+</sup> (612 нм) в зависимости от времени облучения электронным пучком образца Si-Al-0,6, (b) Изменение концентрации Na в образце Si-Al-0,6 в области электронного пучка при непрерывном облучении, (с) Динамика поглощенного тока электронного пучка при стационарном облучении.

На рисунке 4.17б показана зависимость содержания натрия от времени облучения по данным РСМА. Видно, что содержание натрия уменьшается почти вдвое за 5,5 минут. Относительное содержание остальных измеряемых элементов увеличивалось по мере уменьшения содержания Na. Было также показано, что этот процесс необратим и изменения сохраняются даже после прекращения электронного облучения. Известно, что щелочные элементы в стеклах обладают высокой подвижностью. Таким образом, изменение химического состава под воздействием электронного пучка можно объяснить диффузией Na.

Времена, за которые начинается миграция натрия из облучаемой области, сопоставимы с временами затухания катодолюминесценции. Это может косвенно подтверждать, что в образце формируются дефекты (центры безызлучательной рекомбинации), ассоциированные с термодиффузией натрия из сетки стекла [88].

Динамика поглощенного тока представлена на рисунке 4.17с. Так как не наблюдается изменений поглощенного тока на временах характерных затуханию КЛ, можно предположить, что снижение интенсивности КЛ не связано с локализацией заряда на ловушках.

Таким образом, было наглядно показано, что элементный состав стекла Si-Al-х меняется при облучении электронами и, возможно, приводит к уменьшению интенсивности катодолюминесценции.

#### **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).

3. Проведены исследования изменения состава в образце в модифицированных областях. Показано, что в модифицированных областях висмутовых боросиликатных стекол уменьшается содержание В, Вi и Zn, в модифицированных областях стекол Si-Al уменьшается содержание В и Na.

4. Получены спектры КЛ модифицированных и немодифицированных областей в видимом оптическом диапазоне. Показано, что изменение интенсивности катодолюминесценции связано с изменением состава облучаемой области.

## Глава 5. Методика оценки температуры модификации стекол при облучении электронным пучком

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. 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 100 кэВ [120]. Температура локального нагрева пропорциональна плотности тока и уменьшается при увеличении энергии электронов, так как объем, в котором электроны теряют энергию, растет следующим образом  $V \sim E^{1.67}$  [121], где  $E$  – энергия электронов.

Исследования нагрева материала сфокусированным электронным пучком были проведено для образцов Si-Al-0.6 и Si-Bi-2.7.

На первом этапе были установлены пороговые токи модификации для различных энергий электронного пучка в диапазоне от 15 до 35 кэВ. Пороговый ток определялся как наименьший ток, при котором происходят изменения рельефа поверхности 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 области взаимодействия электронного пучка с образцом. Можно предположить, что изменение свойств материала происходит из-за нагрева облучаемой области. 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-0.4 | 2.43±0.03                   |
| Si-Bi-1.1 | 3.98±0.03                   | Si-Al-0.7 | 2.47±0.02                   |
| Si-Bi-2.7 | 3.86±0.03                   | Si-Al-0.9 | 2.47±0.02                   |
| Si-Bi-6.4 | 4.68±0.03                   | Si-Al-1.3 | 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 до 449 °С для исследуемых образцов стекол. В дальнейшем была рассчитана теплопроводность как  $\lambda = 0,1388\rho C_p L^2/t$ , где  $\rho$  – плотность материала,  $C_p$  – удельная теплоемкость,  $L$  – толщина образца,  $t$  - половина времени достижения максимума температуры на тыльной стороне образца.

Зависимость теплоемкости и теплопроводности от температуры представлены на рис. 5.1. Видно, что значения параметров достаточно сильно меняются от температуры.

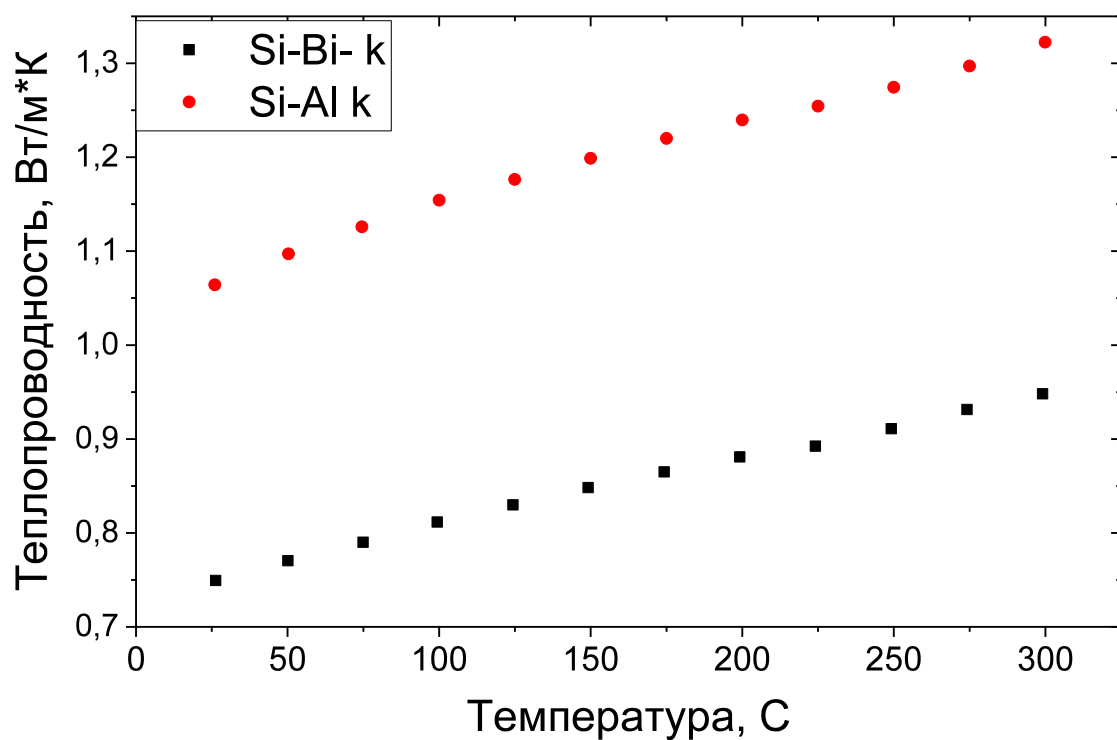
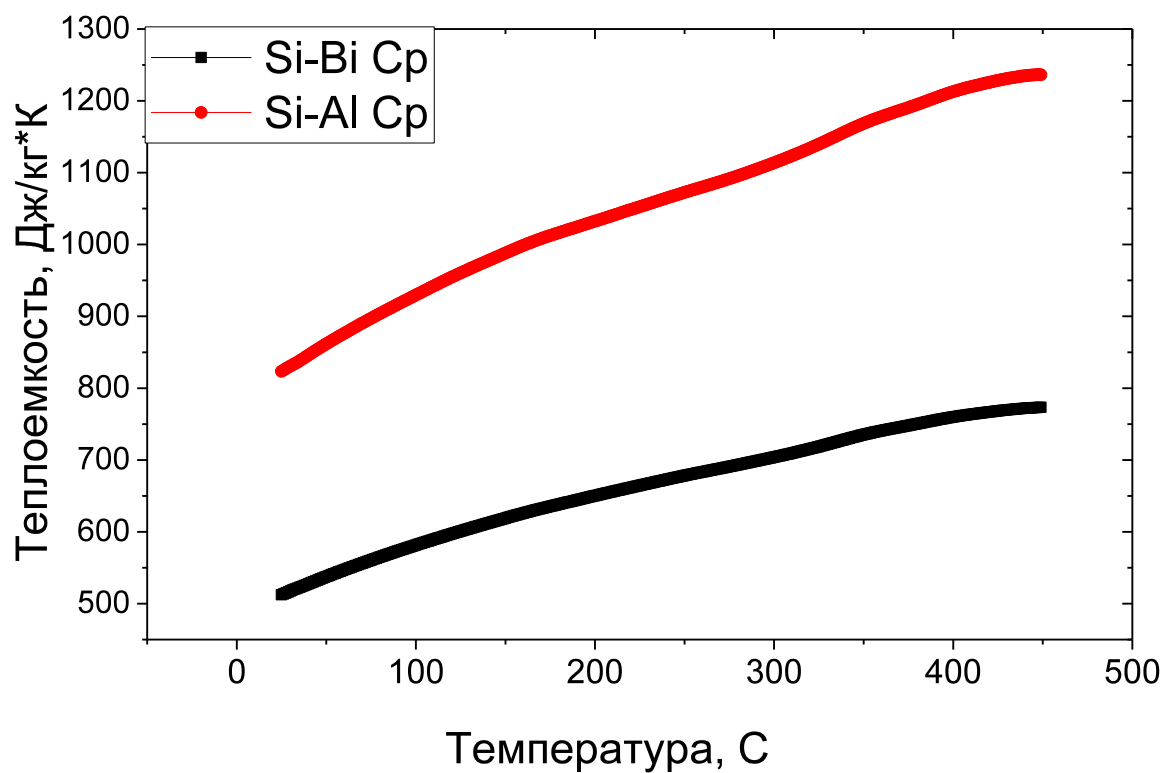


Рис. 5.1. Зависимость теплоемкости и теплопроводности стекол от температуры.

Расчет распределения энергетических потерь на один электрон и глубины проникновения электронного пучка в образец производился по методу Монте-Карло в программном пакете Casino 2.4.8.1. Результаты расчетов представлены на рис. 5.2.

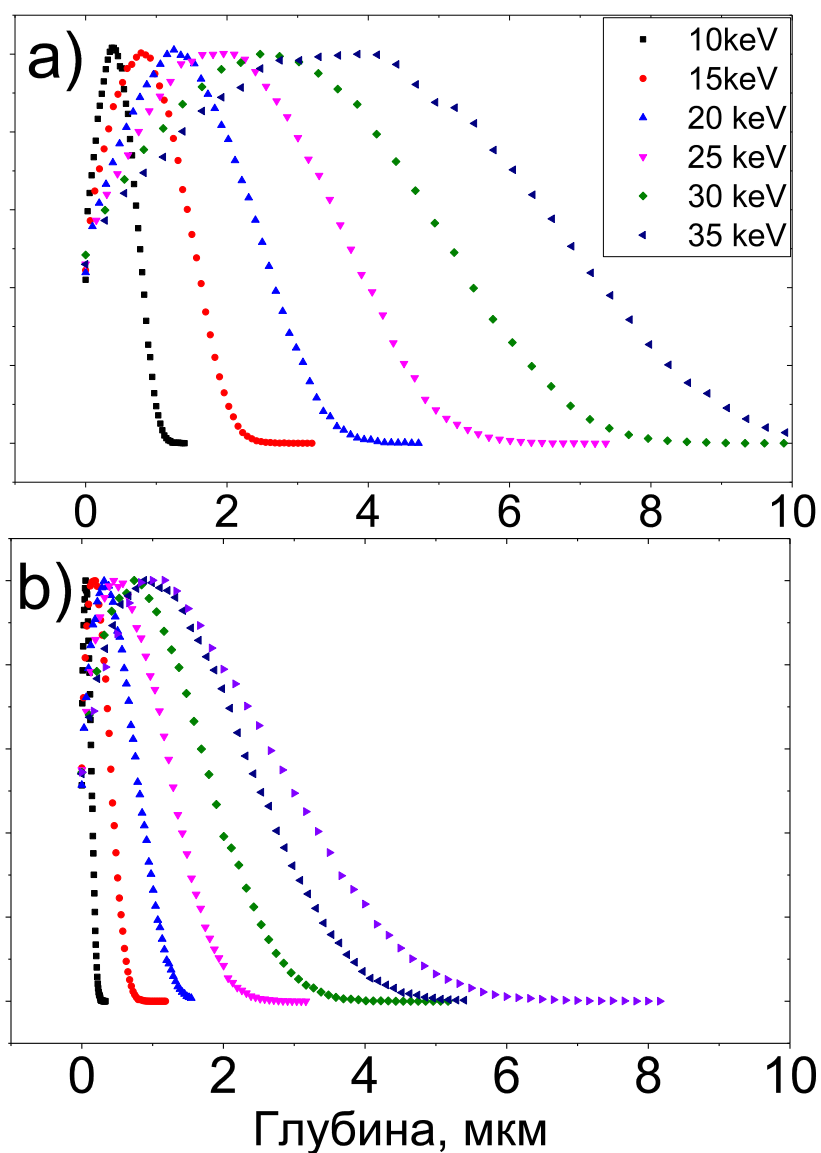


Рис. 5.2. Распределение потерянной энергии электронами в стеклах, а) Si-Al-0.6 и б) Si-Bi-2.7, полученное в программном пакете Casino 2.4.3.1.

Дальнейший расчет температуры проводился двумя способами: использование аналитического подхода [18] и моделирование в программном пакете COMSOL.

### 5.1. Оценка температуры аналитическим способом (метод Бакалейникова)

Для того чтобы оценить температуру нагрева боросиликатного стекла при облучении электронным пучком были использованы результаты работы д.ф.-м.н. Л.А. Бакалейникова [18].

В данном случае 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.

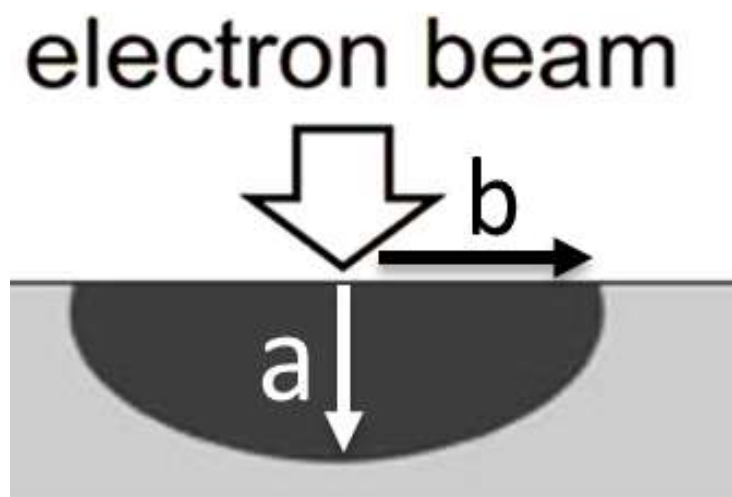


Рис. 5.3. Область взаимодействия электронного пучка с объёмным образцом в КЛ, где  $a$  – глубина проникновения электронного пучка в образец,  $b$  – радиус электронного пучка.

Температурное поле при этом описывается уравнением

$$\Delta T = -q/k, \quad (8)$$

где  $\Delta$  - оператор Лапласа,  $q$ - плотность потерянной энергии,  $k$  - коэффициент теплопроводности. Источник тепла в данном уравнении описывает равномерную генерацию тепла в объеме полуэллипсоида с полуосями  $a$ ,  $b$ .

Согласно [18], оценки для максимальной температуры нагрева при генерации тепла в вытянутом эллипсоиде вращения ( $a > b$ ) и в сплюснутом эллипсоиде вращения ( $a < b$ ) имеют вид

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

$$T_{\max} = \frac{q_0}{2k} \frac{ab^2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \operatorname{arccctg} \frac{a}{\sqrt{b^2 - a^2}}, \quad (9)$$

соответственно.

Плотность тока электронного пучка определялась как  $4I/(\pi(2b)^2)$ , где  $I$  – поглощенный ток, а  $b$  – радиус электронного пучка. Точность определения плотности тока электронного пучка зависит от точности определения радиуса электронного пучка на поверхности образца.

Таблица 5.2. Расчет температуры нагрева, при котором наблюдается размягчение стекла Si-Al-0.6

| Энергия<br>электронов, кэВ | Ток электронного<br>пучка, нА | Средний<br>радиус $b$ ,<br>мкм | Температура, $^{\circ}\text{C}$<br>Формула 8 |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------|
| 15                         | 550                           | 5,3                            | 330±15                                       |
| 25                         | 500                           | 7,0                            | 335±15                                       |
| 35                         | 540                           | 10,6                           | 330±15                                       |

Таблица 5.3. Расчет температуры нагрева, при котором наблюдается размягчение стекла Si-Bi-2.7

| Энергия<br>электронов, кэВ | Ток электронного<br>пучка, нА | Средний<br>радиус $b$ ,<br>мкм | Температура, $^{\circ}\text{C}$<br>Формула 8 |
|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------|
| 15                         | 140                           | 3,2                            | $220 \pm 10$                                 |
| 25                         | 200                           | 5,7                            | $215 \pm 10$                                 |
| 35                         | 160                           | 6,6                            | $230 \pm 10$                                 |

Значения температуры, полученные при такой оценке, не позволяют объяснить декомпозицию стекла, также такой подход не позволяет объяснить почему декомпозиция происходит в центре области облучения электронным пучком.

## 5.2. Оценка температуры в программном пакете COMSOL

Моделирование в программном пакете COMSOL проводилось следующим образом. Область, в которой электроны теряют энергию и, соответственно, область генерации тепла аппроксимировалась цилиндром. Плотность потерь энергии считалась постоянной во всей области взаимодействия электронного пучка с образцом (рис. 5.4).

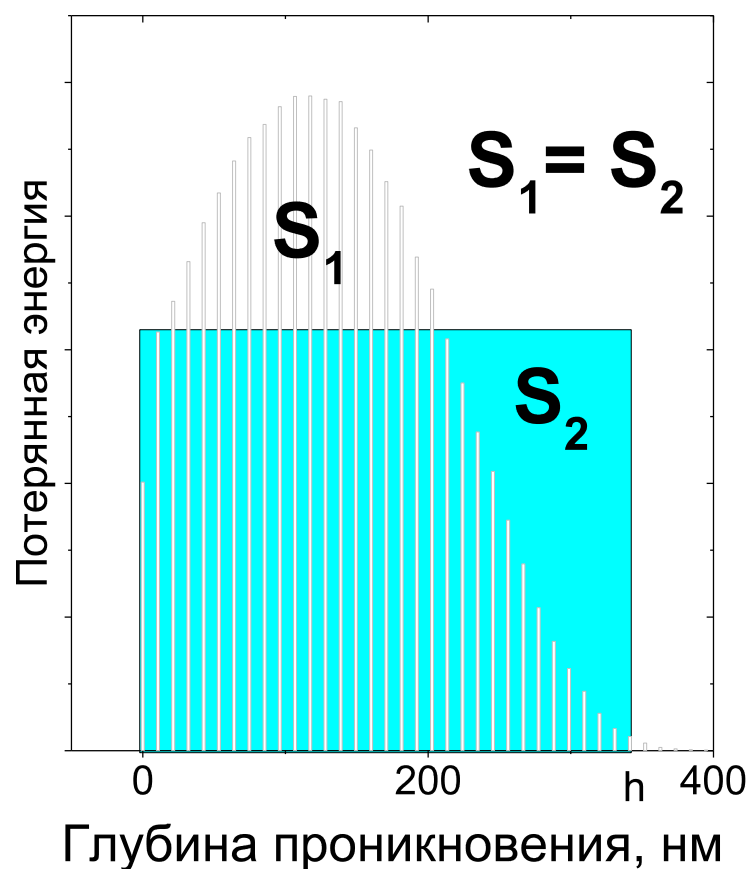


Рис. 5.4. Пример распределения энергии, потерянной электронами с энергией 5 кэВ в стекле Si-Al-0.6 (серые линии – моделирование в CASINO, голубая область – предположение для расчета в COMSOL).

Данные расчеты были проведены для электронного пучка с энергиями от 15 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 температура остальных граней.

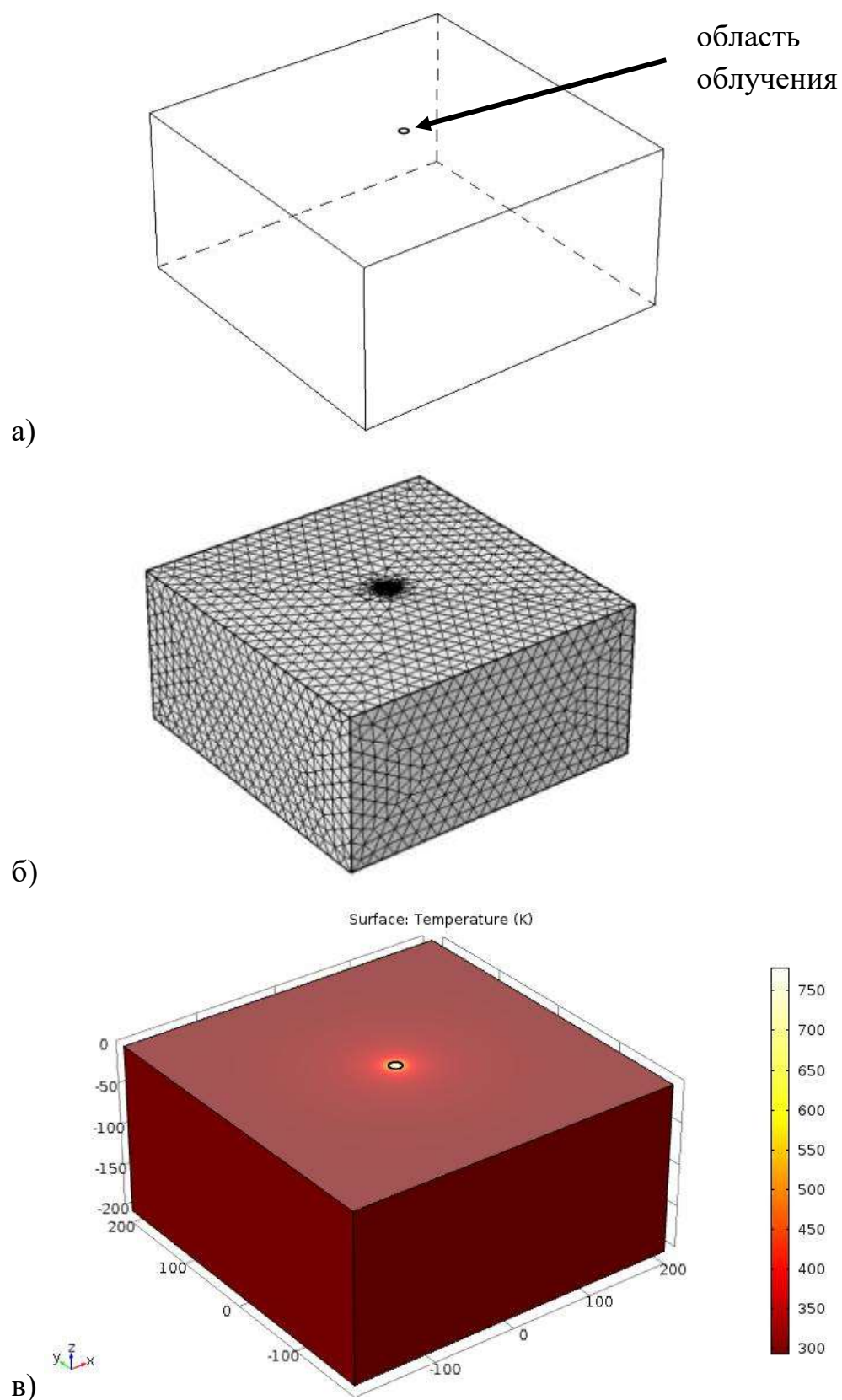


Рис. 5.5. Этапы моделирования в программном пакете COMSOL: а) модель образца, б) сетка для расчетов, в) результаты моделирования.

Построенная модель, сетка для расчетов и пример расчета распределения температуры приведены на рис. 5.5.

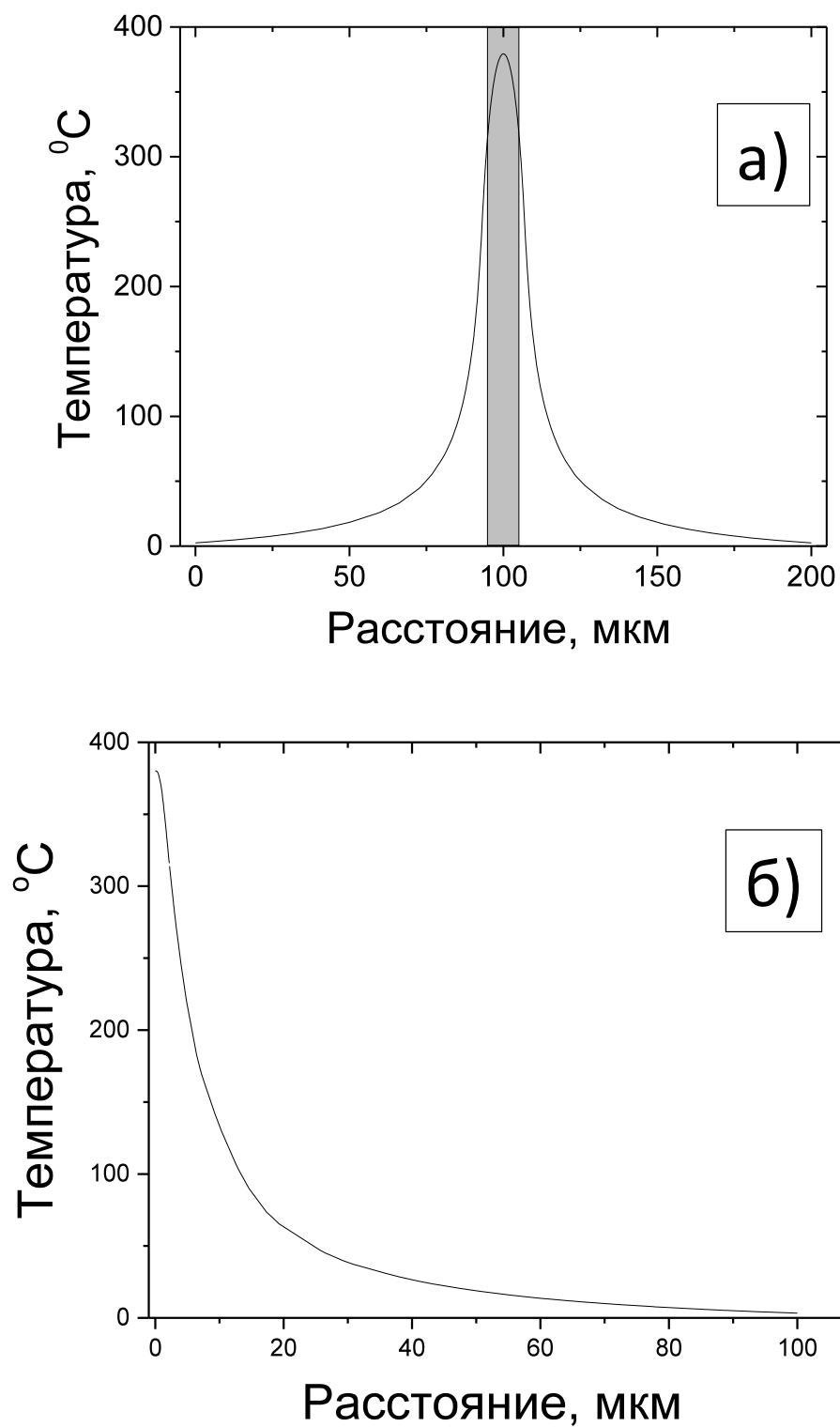


Рис. 5.6. Распределение температуры, а) вдоль поверхности образца (серым показана область, облучаемая электронным пучком), б) по глубине.

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 на ~100 градусов, что хорошо согласуется с результатами эксперимента. На рис. 5.6б показано распределение температуры по глубине. Видно, что самая высокая температура на поверхности образца. Параметры моделирования и результаты расчета температуры приведены в таблице 5.4:  $E$  – энергия электронов,  $I$  – ток электронного пучка,  $R$  – радиус электронного пучка,  $h$  – глубина проникновения электронного пучка в образец.

Таблица 5.4. Параметры моделирования температуры нагрева, при котором наблюдается размягчение стекла в COMSOL.

| Стекло Si-Al-0,6 |          |           |              | Температура<br>$C^0$<br>COMSOL |
|------------------|----------|-----------|--------------|--------------------------------|
| $E$<br>(кэВ)     | $I$ (нА) | $b$ (мкм) | $h$<br>(мкм) |                                |
| 15               | 550      | 5,3       | 1,8          | 370±20                         |
| 25               | 500      | 7,0       | 4,2          | 390±20                         |
| 35               | 540      | 10,6      | 7,4          | 360±20                         |
| Стекло Si-Bi-2.7 |          |           |              | Температура<br>$C^0$<br>COMSOL |
| $E$<br>(кэВ)     | $I$ (нА) | $b$ (мкм) | $h$<br>(мкм) |                                |
| 15               | 140      | 3,2       | 1,1          | 245±15                         |
| 25               | 200      | 5,7       | 2,6          | 245±15                         |
| 35               | 160      | 6,6       | 4,6          | 255±15                         |

### 5.3. Сравнение полученных результатов с температурой стеклования образцов.

Для понимания того, насколько температуры радиационного нагрева, рассчитанные в 5.1 и 5.2, соответствуют температуре стеклования исследуемых образцов, были измерены кривые ДСК и определены температуры стеклования  $T_g$ .

На Рис. 5.7. представлены кривые ДСК и их производные для стекол Si-Al-0.6 и Si-Bi-2.7. Температуры стеклования Si-Al-0.6 и Si-Bi-2.7 составляют  $T_g = 611\text{ C}^0$  и  $T_g = 571\text{ C}^0$ , соответственно.

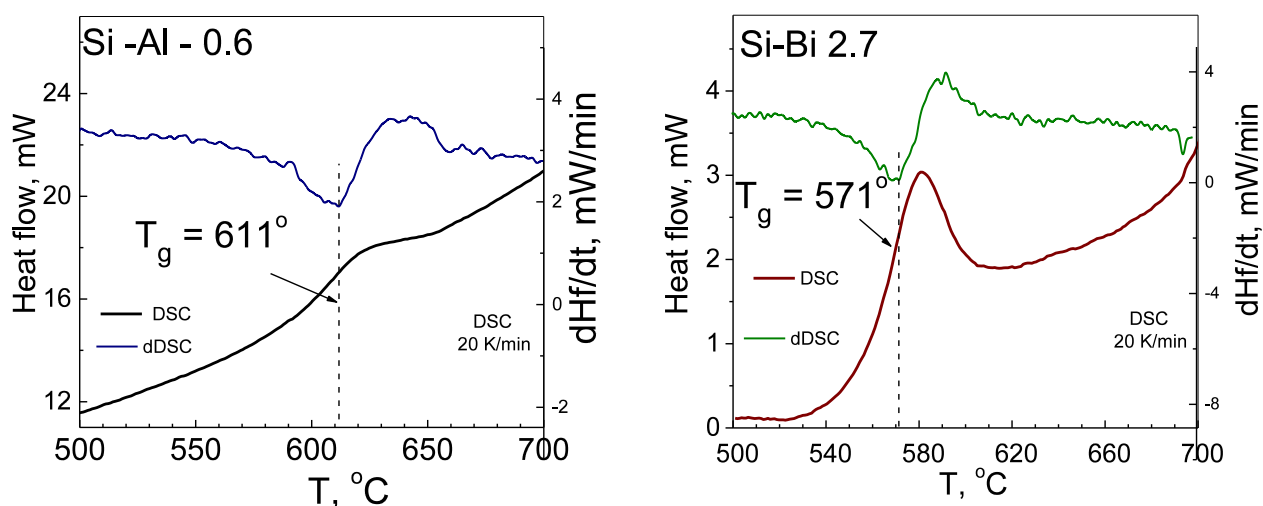


Рис. 5.7. Кривые ДСК и их производные для стекол Si-Al -0.6 и Si-Bi-2.7.

На рис. 5.8 представлены значения температуры локального нагрева образца, рассчитанные в программе COMSOL и аналитическим методом по формуле Бакалейникова для различных энергий электронного пучка. С учетом погрешностей можно сказать, что нет существенной разницы в способе расчета температуры разогрева.

Стоит отметить, что в случае радиационных повреждений при упругом взаимодействии энергия, которую электрон передает веществу, оценивается по следующей формуле [121]:

$$E_{e-a} = \frac{2 * E_e (E_e + 2m_0 c^2)}{M c^2}, \quad (10)$$

где  $E_{e-a}$  – энергия, которую электрон передает веществу,  $m_0$  – масса электрона,  $M$  – средняя молярная масса материала,  $E_e$  – энергия электрона.

В случае значительного вклада радиационных повреждений в модификацию, стоило ожидать понижения необходимой температуры нагрева при увеличении энергии электронов. Расчет показал, что пороговая температура декомпозиции при изменении энергии электронного пучка от 15 до 35 кэВ фактически не изменяется. Это говорит о незначительном вкладе радиационных повреждений в процесс модификации стекла при облучении электронным пучком средних энергий.

Если температура является основным фактором в процессе модификации стекол, то температура нагрева образца электронным пучком должна быть не ниже температуры стеклования  $T_g$ .

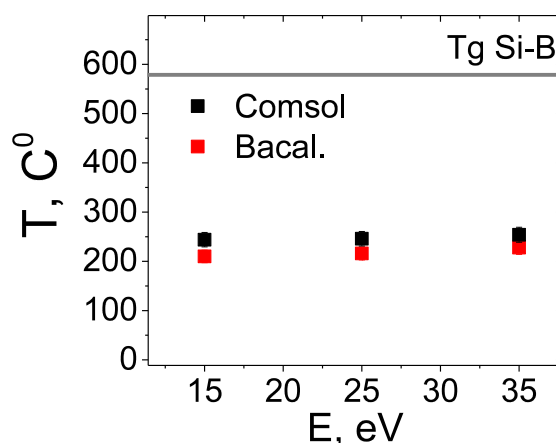
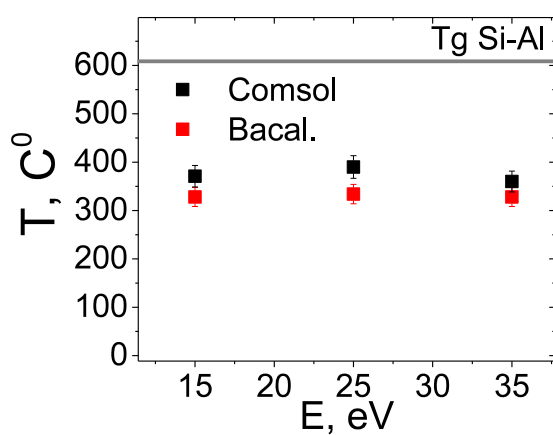


Рис. 5.8. Зависимость пороговых значений температуры радиационного разогрева, рассчитанные в программе COMSOL и аналитическим методом по формуле Бакалейникова.

Тем не менее, рассчитанные температуры нагрева, при которых происходит модификация, значительно ниже измеренных  $T_g$  исследуемых стекол (рис. 5.8). Это говорит о существенной недооценке значений температуры при использовании методов расчета, предполагающих, что область взаимодействия электронного пучка с образцом является однородным источником тепла.

#### **5.4. Введение поправки, зависимой от среднего атомного номера материала $Z$ , в модель нагрева материала электронным пучком**

Были проанализированы возможные ошибки в моделировании источника тепла. Наиболее вероятной ошибкой является неправильное определение геометрических параметров источника тепла, где в качестве геометрических параметров берутся значения параметров области взаимодействия электронного пучка с образцом ( $a$  – глубина проникновения электронного пучка вглубь образца и  $b$  – радиус электронного пучка). В данном случае не учитывается неоднородное распределение потерь энергии электронного пучка в этой области.

Было предложено ввести эффективные параметры источника тепла –  $xa$  и  $xb$  (рис. 5.9 (справа)), где  $xa$  и  $xb$  – это размеры области взаимодействия электронного пучка с образцом  $a$  и  $b$ , умноженные на параметр  $x$ , учитывающий неравномерное распределение потерь энергии электронного пучка (область наибольших потерь энергии электронов).

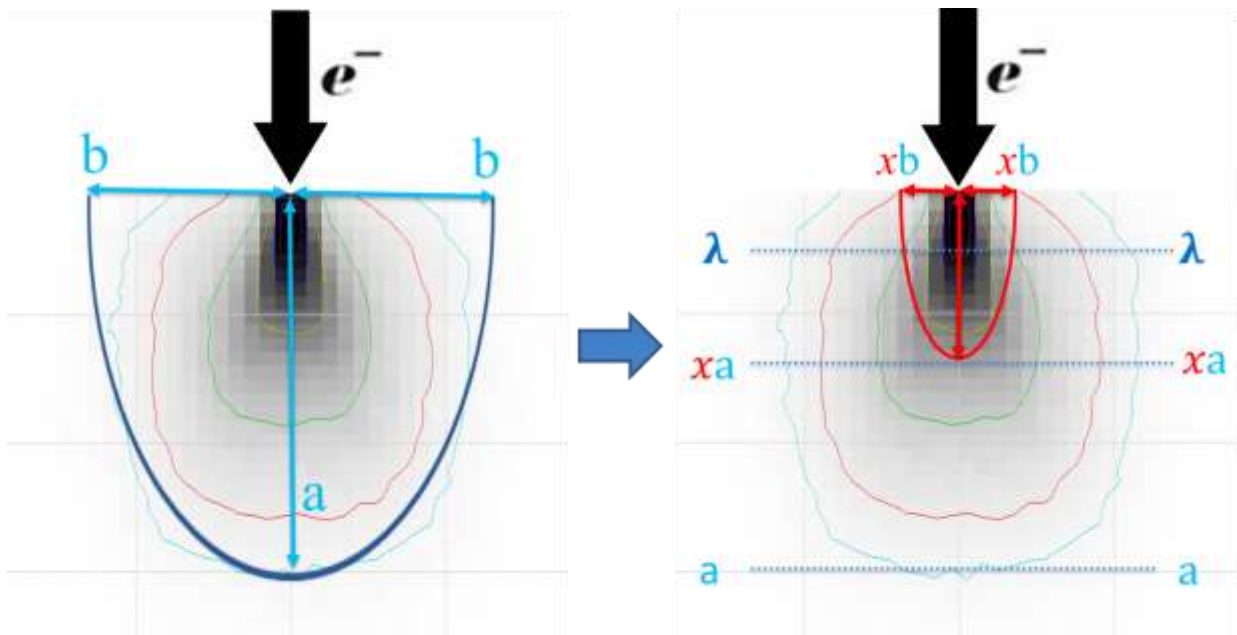


Рис. 5.9. Геометрические параметры источника тепла (a, b).

Чтобы рассчитанная температура нагрева, при которой наблюдается размягчение стекла, соответствовала измеренной температуре размягчения, параметр  $x$  для стекла Si-Bi должен соответствовать  $x = 0,3$ , а для стекла Si-Al  $x = 0,5$ . Таким образом, предлагается в качестве области генерации тепла ввести понятие эффективной области генерации тепла, в которой происходят основные потери энергии электронов.

Теперь стоит определить общий вид параметра  $x$ . Полный пробег электронов  $a$ , рассчитываемый по формуле Бете (или по аналогичным формулам) можно представить в виде:

$$a \approx \frac{E^2}{2N\pi Ze^4 \ln\left(\frac{Ee}{J_2}\right)}, \quad (11)$$

где  $E$  – энергия первичного электронного пучка;  $N$  – плотность внутриатомных электронов;  $Z$  – атомный номер мишени;  $J$  – средний потенциал ионизации мишени.

Полную глубину проникновения электронов в качестве размера области генерации тепла использовать оказалось неразумно, поскольку основное тепловыделение происходит в верхней части области генерации, и модель должна это учитывать. Основное тепловыделение происходит в той области, где электроны уже имеют изотропное распределение по углам и их потери энергии еще невелики. Глубина  $\lambda$ , на которой происходит изотропизация электронов, имеет величину на порядок меньшую, чем полный пробег электронов, и в модели Резерфорда имеет вид:

$$\lambda \approx \frac{2E^2}{N\pi Z^2 e^4 \left( \ln\left(\frac{1}{\beta^2}\right) - 1 \right)}, \quad (12)$$

где  $E$  – энергия первичного электронного пучка;  $N$  – плотность внутриатомных электронов;  $Z$  – атомный номер мишени;  $J$  – средний потенциал ионизации мишени и  $\beta = 0.565Z^{1/3} \frac{e^2 \sqrt{m}}{\hbar \sqrt{2E}}$  параметр экранирования; для  $E = 10$  кэВ имеем  $\beta \approx 0.02Z^{1/3}$ .

Масштаб глубин области, в которой происходит основное тепловыделение, будет некоторой комбинацией длин  $\lambda$  и  $a$ . Было предложено использовать следующее соотношение:

$$xa = a(\lambda/a)^\alpha, \quad \alpha > 0 \quad (13)$$

Пренебрегая логарифмами в выражениях для  $a$  и  $\lambda$ , приближенно получим:

$$x = cZ^y, \quad (14)$$

где  $c$  и  $y$  константы, которые можно определить из эксперимента,  $Z$  – атомный номер мишени и  $a$  – полный пробег электронов.

Отдельно стоит отметить, что для многоэлементных материалов целесообразно рассчитывать эффективный атомный номер  $Z = \sum \sqrt{Z_i^2 \text{at}\%_i}$ .

Зная общий вид функции  $x = cZ^y$ , значения  $x$  для самих стекол и эффективный атомный номер  $Z$  двух исследованных стекол, были рассчитаны параметры  $c$  и  $y$ ,

значение параметра  $c$  составило  $c = 1.8 \pm 0.1$  и  $y = -0.50 \pm 0.03$  Конечный вид функции:

$$x = 1,8Z^{-0.5} \quad (15)$$

Таким образом, был получен общий вид поправки, которая зависит только от атомного номера образца и учитывает неравномерное распределение потерь энергии электронного пучка вглубь образца.

### 5.5. Проверка введенной поправки на примере образца PbSe

Для проверки способа оценки температуры необходим материал, обладающий высокой плотностью, малой теплопроводностью в широком диапазоне температур и относительно невысокой температурой плавления, поскольку это позволяет достичь плавления материала в имеющемся диапазоне токов электронного пучка. В данном случае был выбран монокристаллический PbSe. Этот кристаллический материал обладает относительно небольшой температурой плавления  $1088\text{ }^{\circ}\text{C}$  [122] и низкой теплопроводностью [123-124]. Ниже в таблице приведены основные параметры PbSe, взятые из литературных данных, которые использовались для проведения расчетов и итоговой проверки результатов.

Таблица.5.5. Использованные для расчетов параметры  
PbSe

|                                           |                         |
|-------------------------------------------|-------------------------|
| Плотность, г/см <sup>3</sup>              | 8.19 [122]              |
| Теплопроводность, Вт/мК                   | $1.4 \pm 0.1$ [123,124] |
| Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$ | 1088 [122]              |
| Эффективный атомный номер                 | $Z = 62$                |
| Параметр $x$ для PbSe                     | $x = 0.22$              |

При достижении определенной плотности мощности облучения образец плавится. Образец сдвигался в процессе облучения и на поверхности образовывался след, представляющий собой область плавления материала (рис. 5.10).

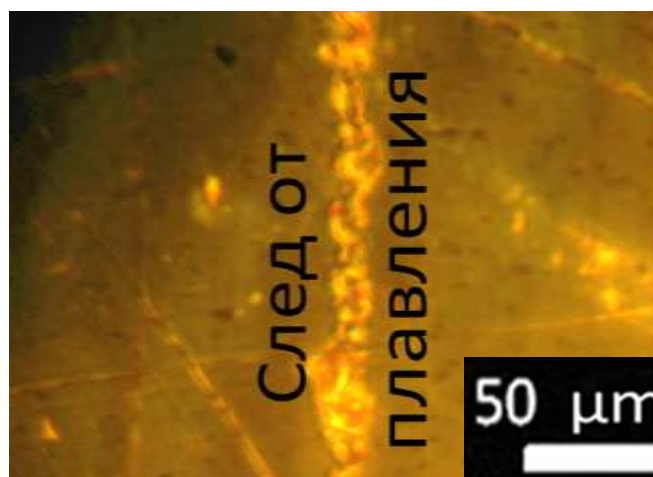


Рис. 5.10. Оптическая микроскопия оплавленного электронным пучком кристалла PbSe.

Подобранные условия плавления образца PbSe при облучении электронным пучком представлены в табл. 5.6.

Таблица. 5.6 Параметры электронного пучка, при которых начинает плавиться PbSe и рассчитанная температура нагрева с поправкой и без поправки

| Энергия электронов, кэВ | Пороговый ток электронного пучка, нА | Средний радиус области взаимодействия, мкм | Рассчитанная температура нагрева без поправки, С <sup>0</sup> | Рассчитанная температура нагрева с учетом поправки, С <sup>0</sup> |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 35                      | 180                                  | 5,5                                        | 230±15                                                        | 1060 ± 100                                                         |
| 40                      | 200                                  | 5,9                                        | 210±15                                                        | 930 ± 100                                                          |

В таблице также представлены рассчитанные температура при условиях плавления PbSe по формуле Бакалейникова с учетом параметра  $x = 1,8Z^{-0.5}$  и без него. Видно, что температура, рассчитанная с учетом параметра  $x$ , с учетом ошибки измерения соответствует температуре плавления PbSe, что подтверждает правильность рассуждений о необходимости учета параметра  $x$ .

Это также подтверждает предположение о том, что температуры нагрева электронным пучком стекол, при которых происходит пороговая модификация, как минимум достигают температуры  $T_g$ .

## **Выводы к главе 5**

- 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 определения температуры нагрева материалов электронным пучком средних энергий существенно занижают реальную температуру нагрева.
- Предложена модель, в которой в качестве источника тепла рассматривается эффективная область нагрева, размер которой зависит от среднего атомного номера материала  $Z$ . Предложена формула для расчета температуры нагрева электронным пучком с поправкой на средний атомный номер материала. Правильность выводов проверена на образце PbSe.

## Заключение

Основные результаты работы:

1. Подобраны составы и условия синтеза стекол с различным содержанием европия. Синтезированы стекла с разной концентрацией  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ : 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 в висмутовом стекле образуются кристаллиты  $\text{YBO}_3$ , т.е. формируется стеклокристаллический материал

3. Для исследуемых стекол получены зависимости интенсивности люминесценции и зависимости времени её затухания от концентрации европия. Определен диапазон концентраций Eu, при котором не происходит сегрегации европия.

4. Подобраны условия модификации стекол при облучении электронным пучком с энергиями от 15 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 образца 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 немодифицированных областей в видимом диапазоне спектра. Показано, что изменение интенсивности катодолюминесценции коррелирует с изменением состава облучаемой области.

8.Проведена оценка температуры локального нагрева образца в процессе модификации стекла электронным пучком. Показано, что процесс модификации не имеет радиационной составляющей. Показано, что существующие модели нагрева материалов электронным пучком средних энергий существенно занижают температуры нагрева. Для корректной оценки температуры нагрева предложена и проверена формула расчета температуры нагрева электронным пучком материалов с поправкой на атомный номер материала.

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю Дементьевой Е.В., Поповой Т.Б за исследование состава образцов методом РСМА, научному руководителю бакалаврской работы Ореховой К.Н., заведующему лабораторией Заморянской М.В., Яговкиной М.А., Старухину А.Н., Нащекину А.Н., Бабкиной А.Н. и др. за помощь в исследованиях и интерпретации результатов.

## Список литературы

1. Adeleye S. O., Ojo B. O., Adeyemo D. J., Olofinjana B. A Review of Rare Earth Ion-Doped Glasses: Physical, Optical, and Photoluminescence Properties // Trends in Sciences. 2024. Vol. 21, № 12.
2. De Vicente S. M. G., Hodgson E. R., Shikama T. Functional Materials for In-Vessel Systems of Tokamaks — Status and Developments // Nuclear Fusion. 2017. Vol. 57, № 9. P. 092009.
3. Rajakumar G., Zhang X., Gomathi T., Wang S., Azzam A. M., Al-Salhi M. S., Devanesan S. Synthesis of Yttrium Oxide Nanoparticles: A Review of Preparation Methodologies and Biomedical Applications // Applied Sciences. 2021. Vol. 11, № 5. P. 2172.
4. Yanagida T. Inorganic Scintillating Materials and Scintillation Detectors // Proceedings of the Japan Academy, Series B. 2018. Vol. 94, № 2. P. 75–97.
5. Martin T., Koch A., Nikl M. Scintillator Materials for X-ray Detectors and Beam Monitors // MRS Bulletin. 2017. Vol. 42, № 6. P. 451–457.
6. Lian H., Hou Z., Shang M., Geng D., Zhang Y., Lin J. Rare Earth Ions Doped Phosphors for Improving Efficiencies of Solar Cells // Energy. 2013. Vol. 57. P. 270–283.
7. Gupta I., Singh S., Singh S. P., Bedyal A. K., Kumar V. Rare Earth (RE) Doped Phosphors and Their Emerging Applications: A Review // Ceramics International. 2021. Vol. 47, № 14. P. 19282–19303.
8. Пустоваров В. А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2017. 127 с.
9. Ming W., Chen Z., Du J., Zhang J., Shen F., Zhang G. A Comprehensive Review on the Theory and Technology of Glass Molding Process // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2020. Vol. 107. P. 2671–2706.
10. Hench L. L. Glass and Glass-Ceramic Technologies to Transform the World // International Journal of Applied Glass Science. 2011. Vol. 2, № 3. P. 162–176.

11. Malkovsky V. I., Yudintsev S. V., Ojovan M. I., Petrov V. A. The Influence of Radiation on Confinement Properties of Nuclear Waste Glasses // Science and Technology of Nuclear Installations. 2020. Art. ID 8875723. 14 p.
12. Келли Б. Радиационное повреждение твердых тел. М.: Атомиздат, 1970.
13. Yanagida T. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors // Proceedings of the Japan Academy, Series B. 2018. Vol. 94, № 2. P. 75–97.
14. Liu J. et al. All-inorganic glass scintillators: scintillation mechanism, materials, and applications // Laser & Photonics Reviews. 2023. Vol. 17, № 7. P. 2300006.
15. Ojovan M. I., Burakov B. E., Lee W. E. Crystalline materials for actinide immobilization. London: Imperial College Press, 2010. Vol. 1. P. 197.
16. Ojovan M. I., Lee W. E. Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization // Metallurgical and Materials Transactions A. 2010. Vol. 42. P. 837–851.
17. Бакалейников Л. А., Загорянская М. В., Колесникова Е. В., Соколов В. И., Флегонтова Е. Ю. Модификация диоксида кремния электронным пучком // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, № 6. С. 989–994.
18. 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.
19. Лебедев А. А. О полиморфизме и отжиге стекла // Труды ГОИ. 1921. Т. 2. С. 1–26.
20. Zachariasen W. H. The atomic arrangement in glass // Journal of the American Chemical Society. 1932. Vol. 54, № 10. P. 3841–3851.
21. Vogel W. Glass Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 464 p.
22. Evstropyev K.S. The crystallite theory of glass structure // The Structure of Glass. Vol.1. New York: Consultants Bureau, 1958. P. 9-15.
23. Porai-Koshitz E.A. The possibilities and results of X-ray methods for investigation of glassy substances // The Structure of Glass. Vol.1. New York: Consultants Bureau, 1958. P. 25-35.
24. Valenkov N.N., Porai-Koshitz E.A. X-ray study of glass structure // Kristallografiya. 1936. Vol. 95. P. 195-201.

25. Zachariasen W.H. The atomic arrangement in glass // Journal of the American Chemical Society. 1932. Vol. 54, № 10. P. 3841-3851.
26. Zachariasen W. H. A general theory of X-ray diffraction in crystals // Acta Crystallographica. – 1967. – Т. 23. – №. 4. – С. 558-564.
27. Doremus R.H. Structure of inorganic glasses // Annual Review of Materials Science. 1972. Vol. 2. P. 93-120.
28. Greaves G.N., Sen S. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids // Advances in Physics. 2007. Vol. 56, № 1-2. P. 1-166.
29. Cooper Jr A. R. WH Zachariasen-the melody lingers on // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – Т. 49. – №. 1-3. – С. 1-17.
30. Warren B.E., Bischof J. Summary of work on atomic arrangement in glass // Journal of the American Ceramic Society. 1938. Vol. 21, № 2. P. 49-54.
31. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
32. Ожован М., Полуэктов П. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов [Электронный ресурс] // Atomic-Energy.ru, 2008-2017. URL: <http://www.atomicenergy.ru/technology/33037> (дата обращения: 07.07.2017).
33. Watson L.C., Aikin A.M., Bancroft A.R. The Permanent Disposal of Highly Radioactive Wastes by Incorporation into Glass // Disposal of Radioactive Wastes. Proc. Conf. Monaco, 16-21 Nov. 1959. Vienna: IAEA, 1960. Vol.1. P. 375-390.
34. Брежнева Н.Е., Озиранер С.Н., Минаев А.А. Свойства фосфатных и силикатных стекол для отверждения радиоактивных отходов // Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle. Vienna: IAEA, 1976. Vol.2. P. 85-94.
35. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. Москва: ГИТТЛ, 1953. 456 с.
36. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. Москва: Наука, 1974. 196 с.
37. Smith E.R., Gruber J.B. Spectra and energy levels of Eu in cubic phase  $Gd_2O_3$  // Physica Status Solidi B. 2010. Vol. 247, № 7. P. 1807-1813.

38. Pucker G., Gatterer K., Fritzer H.P., Bettinelli M., Ferrari M. Optical investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions // *Physical Review B: Condensed Matter*. 1996. Vol. 53. P. 6225-6234.
39. Murata T., Moriyama Y., and Morinaga K., // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 1, 139 p. 2000.
40. 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  $\text{Eu}^{3+}$  // *Journal of Luminescence*. 2020. Vol. 226. Art. № 117419.
41. Veal B.W., Mundy J.N., Lam D.J. Actinides in silicate glasses // *Handbook of the Physics and Chemistry of Actinides* / Eds. A.J. Freeman, G.H. Lander. 1987. P. 271-309.
42. Maslakov K.I., Stefanovsky S.V., Teterin A.Yu. X-Ray Photoelectron Study of Lanthanide Borosilicate Glass // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. Vol. 35. P. 21-27.
43. Matyunin Y.I., Alexeev O.A., Ananina T.N. Immobilization of plutonium dioxide into borobasalt, pyroxene and andradite compositions // *GLOBAL 2001 International Conference on "Back End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions"*. Paris, 2001.
44. Wirkus C.D., Wilder D.R. Uranium-Bearing Glasses in the Silicate and Phosphate Systems // *Journal of Nuclear Materials*. 1962. Vol. 5. P. 140-146.
45. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // *Coordination Chemistry Reviews*. 2015. Vol. 295. P. 1-45.
46. Cova F., Moretti F., Fasoli M., Chiodini N., Pauwels K., Auffray E. et al. Radiation hardness of Ce-doped sol-gel silica fibers for high energy physics applications // *Optics Letters*. 2018. Vol. 43, № 4. P. 903-906.
47. Cova F., Lucchini M.T., Pauwels K., Auffray E., Chiodini N., Fasoli M., Vedda A. Dual Cherenkov and scintillation response to high-energy electrons of rare-earth doped silica fibers // *Physical Review Applied*. 2019. Vol. 11. P. 024036.
48. Borisevich A., Dormenev V., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Novotny R.W. Optical transmission radiation damage and recovery stimulation of  $\text{DSB:Ce}^{3+}$

inorganic scintillation material // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 587. P. 012063.

49. Korjik M.V., Vaitkevicius A., Dobrovolskas D., Tret'yak E.V., Trusova E., Tamulaitis G. Distribution of luminescent centers in  $Ce^{3+}$ -ion doped amorphous stoichiometric glass  $BaO-2SiO_2$  and dedicated glass ceramics // Optical Materials. 2015. Vol. 47. P. 129-134.

50. Auffray E., Akchurin N., Benaglia A., Borisevich A., Cowden C. et al. DSB: $Ce^{3+}$  scintillation glass for future // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 587. P. 012062.

51. Brinkmann K.-T., Borisevich A., Diehl S., Dormenev V., Houzvicka J. et al. Research activity with different types of scintillation materials // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 763. P. 012002.

52. Arikawa Y., Yamanoi K., Nakazato T., Estacio E.S., Shimizu T. et al.  $Pr^{3+}$ -doped fluorooxide lithium glass as scintillator for nuclear fusion diagnostics // Review of Scientific Instruments. 2009. Vol. 80. P. 113504.

53. van Eijk C.W.E. Inorganic-scintillator development // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 2001. Vol. 460. P. 1-14.

54. Blasse G. Scintillator materials // Chemistry of Materials. 1994. Vol. 6. P. 1465-1475. 55. Caurant D., Loiseau P., Majérus O. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. New York: Nova Science Publishers, 2009. 445 p.

56. Мухин Е.Я., Гуткина Н.Г. Кристаллизация стекол и методы ее предупреждения. М.: Оборонгиз, 1960. 215 с.

57. Weber W.J., Ewing R.C., Angel C.A. et al. Radiation effects in glass used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition // Journal of Materials Research and Technology. 1997. Vol. 12, № 8. P. 1946-1978.

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

59. Vernon-Parry K.D. Scanning electron microscopy: an introduction // *III-Vs Review*. 2000. Vol. 13, № 4. P. 40-44.
60. Zhou W., Wang Z.L. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM) // *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. 2007. P. 1-40.
61. Yacobi B.G., Holt D.B. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. New York: Springer, 1990. 288 p.
62. Rinaldi R., Llovet X. Electron probe microanalysis: A review of the past, present, and future // *Microscopy and Microanalysis*. 2015. Vol. 21, № 5. P. 1053-1069.
63. Gao Y., Bando Y. Carbon nanothermometer containing gallium // *Nature*. 2002. Vol. 415. P. 599.
64. Majumdar A. Scanning thermal microscopy // *Annual Review of Materials Science*. 1999. Vol. 29. P. 505-585.
65. Guo H., Khan M., Cheng C. et al. Vanadium dioxide nanowire-based microthermometer for quantitative evaluation of electron beam heating // *Nature Communications*. 2014. Vol. 5. Art. № 4986.
66. Brintlinger T., Qi Y., Baloch K.H. et al. Electron thermal microscopy // *Nano Letters*. 2008. Vol. 8, № 2. P. 582-585.
67. Baloch K.H., Voskanyan N., Bronsgeest M., Cumings J. Remote Joule heating by a carbon nanotube // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7, № 5. P. 315-318.
68. Yokota T., Murayama M., Howe J.M. In situ transmission-electron-microscopy investigation of melting in submicron Al-Si alloy particles under electron-beam irradiation // *Physical Review Letters*. 2003. Vol. 91, № 26. Art. № 265504.
69. Howe J.M., Yokota T., Murayama M., Jesser W.A. Effects of heat and electron irradiation on the melting behavior of Al-Si alloy particles and motion of the Al nanosphere within // *Journal of Electron Microscopy*. 2004. Vol. 53, № 2. P. 107-114.
70. Shi L., Yao D., Zhang G., Li B. Thermal probing of energy dissipation in current-carrying carbon nanotubes // *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 105, № 10. Art. № 104306.

71. Zheng K., Zhang Z., Han X. et al. Electron-beam-assisted superplastic shaping of nanoscale amorphous silica // *Nature Communications*. 2010. Vol. 1. Art. № 24.
72. Castaing R. Electron Probe Microanalysis // *Advances in Electronics and Electron Physics*. 1960. Vol. 13. P. 317-386.
73. Almasi G.S., Blair J., Ogilvie R.E., Schwartz R.J. Quantitative electron probe microanalysis // *Journal of Applied Physics*. 1965. Vol. 36, № 6. P. 1848-1854.
74. Friskney C.F., Haworth C.W. Quantitative electron probe microanalysis of light elements // *Journal of Applied Physics*. 1967. Vol. 38, № 9. P. 3796-3802.
75. Amano H., Kito M., Hiromatsu K., Akasaki I. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1989. Vol. 28, № 12. P. L2112-L2114.
76. Обыден С.К., Перловский Г.А., Сапарин Г.В., Попов С.И. Католюминесцентные свойства активированных кристаллов // *Известия Академии наук СССР. Серия физическая*. 1984. Т. 48, № 12. С. 2374-2379.
77. Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г. Рентгеновский микроанализ с электронным зондом в минералогии. Л.: Наука, 1980. 216 с.
78. Филиппов М.Н. Исследование электронно-стимулированных процессов в диэлектриках // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 1993. Т. 57, № 8. С. 165-170.
79. Бакалейников Л.А., Галактионов Е.В., Третьяков В.В., Тропп Э.А. Термические эффекты при электронно-зондовом анализе // *Физика и техника полупроводников*. 2001. Т. 35, № 5. С. 779-785.
80. Hubert M. Industrial glass processing and fabrication // *Springer Handbook of Glass*. 2019. P. 1195-1231.
81. Verheijen O.S. Thermal and chemical behavior of glass forming batches. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2003. 178 p.
82. Pilon L. Foams in glass manufacturing // *Foam Engineering: Fundamentals and Applications*. 2012. P. 355-409.
83. Müller-Simon H. Fining of glass melts // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2011. Vol. 73, № 1. P. 337-361.

84. Usher D.M. Radiation effects in glass // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1981. Vol. 14, № 14. P. 2039-2048.
85. Бах Х. Искажение профилей концентрации Na в тонких стекловидных поверхностных слоях при ионной бомбардировке // *Радиационные эффекты*. 1976. Т. 28, № 3-4. С. 215-226.
86. Kolobkova E.V., Nikonorov N.V. Silver nanoparticles in phosphate glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 637. P. 545-551.
87. Bochkareva E.S., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A. et al. Plasmonic properties of silver nanoparticles in glass // *Plasmonics*. 2016. Vol. 11, № 1. P. 241-246.
88. Kayama M., Nishido H., Toyoda S. et al. Cathodoluminescence of alkali feldspars and radiation effects on the luminescent properties // *American Mineralogist*. 2014. Vol. 99, № 1. P. 65-75.
89. Ollier N., Boizot B., L'henoret P. et al. Evidence of transient species occurring in the reduction process of trivalent lanthanides under 2.5 MeV electron irradiation // *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 105, № 11. Art. № 113515.
90. Gin S., Jollivet P., Mestre J.P. et al. French SON 68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media // *Applied Geochemistry*. 2001. Vol. 16, № 7-8. P. 861-881.
91. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 435 с.
92. Kim B.S., Kim C.H., Lee J.H. et al. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content on sintering and crystallization behavior of low-temperature firing  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, № 2-3. P. 819-824.
93. Bril A., Wanmaker W.L. Fluorescent properties of some europium-activated phosphors // *Journal of the Electrochemical Society*. 1964. Vol. 111, № 12. P. 1363-1368.
94. Vivien L., Pavesi L. (Eds.) *Handbook of Silicon Photonics*. Boca Raton: CRC Press, 2016. 763 p.
95. Pucker G., Gatterer K., Fritzer H.P. et al. Optical investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  in a sodium borosilicate glass // *Physical Review B*. 1996. Vol. 53, № 10. P. 6225-6234.

96. Yao Z., Ding Y., Nanba T., Miura Y. Intensified photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  in the phaseseparated borosilicate glass // Journal of the Ceramic Society of Japan. 1998. Vol. 106, № 10. P. 1043-1047.
97. Lin H., Yang D., Liu G. et al. Optical absorption and photoluminescence in  $\text{Sm}^{3+}$ - and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped rare-earth borate glasses // Journal of Luminescence. 2005. Vol. 113, № 3-4. P. 121-128.
98. Luewarasirikul N. et al.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped gadolinium borate glass system development for optical and scintillation applications // Optik. 2023. T. 292. C. 171385.
99. Henderson B. Spectroscopic effects of disorder in laser materials // Contemporary Physics. 2002. Vol. 43, № 4. P. 273-300.
100. Kravets V.A., Orekhova K.N., Yagovkina M.A. et al.  $\text{Eu}^{3+}$  as a luminescent probe for studying the structure of  $\text{R}_2\text{O}_3$  materials // Optics and Spectroscopy. 2018. Vol. 125, № 2. P. 180-186.
101. Alzahrani, J. S., Hammoud, A., Olarinoye, I. O., Sriwunkum, C., Alrowaili, Z. A., Alqahtani, M. S., & Al-Buriahi, M. S. Synthesis, photoluminescence and gamma attenuation properties of europium-doped borate glasses //Optical Materials. 2023. V. 144. – P. 114363.
102. Ivanova E.V., Kravets V.A., Orekhova K.N. et al. Properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 808. Art. № 151778.
103. International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. URL: <https://www.icdd.com/pdf-2/> (дата обращения: 01.11.2023).
104. Zamoryanskaya M.V., Konnikov S.G., Zamoryanskii A.N. Cathodoluminescence spectroscopy for materials analysis // Instruments and Experimental Techniques. 2004. Vol. 47, № 4. P. 477-483.
105. Tanner P.A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium // Chemical Society Reviews. 2013. Vol. 42, № 12. P. 5090-5101.
106. Karbowiak M., Mech A., Kepinski L. et al. Effect of crystallite size on structural and luminescent properties of nanostructured  $\text{Eu}^{3+}:\text{KGdF}_4$  synthesised by co-

precipitation method // Journal of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 400, № 1-2. P. 67-75.

107. Chambers M.D., Rousseve P.A., Clarke D.R. //J. Lumin. 2009. Vol. 129. P. 263.

108. Orekhova K.N., Eurov D.A., Kurdyukov D.A. et al. Structural and luminescent properties of Gd oxide doped with  $\text{Eu}^{3+}$  embedded in mesopores of  $\text{SiO}_2$  particles // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 678. P. 434-438.

109. Zamoryanskaya M.V., Trofimov A.N. Cathodoluminescence of radiative centers in wide-bandgap materials // Optics and Spectroscopy. 2013. Vol. 115, No. 1. P. 79–85.

110. Sigaev V.N., Orlova E.V., Lotarev S.V., Lopatina E.V. Structure and crystallization specifics of alumina-bearing lanthanide borogermanate glass // Glass and Ceramics. 2006. Vol. 63, No. 5–6. P. 184–189.

111. Zhang J., Lin J. Vaterite-type  $\text{YBO}_3\text{:Eu}^{3+}$  crystals: hydrothermal synthesis, morphology and photoluminescence properties // Journal of Crystal Growth. 2004. Vol. 271. P. 207–215.

112. Imai H., Arai K., Isoya J., Hosono H., Abe Y. Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass // Physical Review B. 1988. Vol. 38, No. 17. P. 12772–12775.

113. Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature // Journal of Physics: Condensed Matter. 2009. Vol. 21, No. 28. Art. 285106.

114. Mukhopadhyay S., Ramesh K.P., Ramakrishna J.  $\text{B}^{11}$  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 // Physical Review B. 2005. Vol. 72, No. 5. Art. 054201.

115. Henderson B. Spectroscopic effects of disorder in laser materials // Contemporary Physics. 2002. Vol. 43, No. 4. P. 273–300.

116. Ebendorff-Heidepriem H., Ehrt D. Physics and Chemistry of Glasses – European Journal of Glass Science and Technology Part B. 2020. Vol. 61, No. 5. P. 189–201.
117. Mester A.Y., Trofimov A.N., Zamoryanskaya M.V., D'yakonov A.M. Hydrocarbon film formed on the surface of a semiconductor irradiated by an electron beam // Technical Physics. 2014. Vol. 59, No. 10. P. 1536–1539.
118. Orekhova K.N., Serov Yu.M., Dement'ev P.A., Ivanova E.V., Kravets V.A., Usacheva V.P., Zamoryanskaya M.V. Investigation of a Contamination Film Formed by the Electron Beam Irradiation // Technical Physics. 2019. Vol. 64, No. 9. P. 1336–1342.
119. Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стекле. Ленинград: Стройиздат, 1970. 200 с.
120. Kolesnikova E.V., Zamoryanskaya M.V. Physica B. 2009. Vol. 404, No. 23–24. P. 4653–4656.
121. Логинов Ю.Ю., Браун П.Д., Дьюроуз К. Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках  $A_2B_6$ . М.: Логос, 2003. 304 с.
122. Ravindra N.M., Srivastava V.K. Properties of liquid PbS, PbSe and PbTe // Infrared Physics. 1980. Vol. 20, No. 6. P. 399–418.
123. Alekseeva G.T., Krylov E.T. Fizika Tverdogo Tela. 1983. Vol. 25, No. 12. P. 3713–3716.
124. Pei Y.-L., Liu Y. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 514. P. 40–44.