



На правах рукописи

МАЛЬЧУКОВА Евгения Валерьевна

**СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ
ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Иркутск 2015

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет»

Научный консультант:

Непомнящих Александр Иосифович

доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель наук РФ, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН»

Официальные оппоненты:

Зилов Сергей Анатольевич

доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией Иркутского филиала федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук

Яковлев Виктор Юрьевич

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры Сильноточной электроники Института Физики высоких технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Сандитов Дамба Сангадиевич

доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры общей физики физико-технического факультета Бурятского государственного университета

Ведущая организация: ОАО Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»

Защита состоится 10 февраля 2016 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, Иркутск, бул. Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан « »

2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук, доцент

Б. В. Мангазеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Воздействие ионизирующей радиации (ионизирующего излучения (ИИ)) на твердые диэлектрики изучается вот уже более полувека. Исследование процессов взаимодействия заряженных частиц со стеклом представляет огромную важность в связи с проблемой радиационной стойкости материалов. Процессы взаимодействия излучения со стеклом занимают особое место в ядерной энергетике, поскольку определяют стабильность и долговечность стеклянных матриц, предназначенных для иммобилизации продуктов распада отработанного радиоактивного ядерного топлива в условиях их длительного хранения. «Будущее» отвержденных радиоактивных элементов определяется способностью материала, в который они помещены, связывать и удерживать в виде твердых растворов большое число радионуклидов в течение длительного (по геологическим масштабам) времени и надежно изолировать их от проникновения в окружающую среду. В настоящее время многокомпонентное боросиликатное стекло сложного состава (ядерное стекло) представляется практически идеальным материалом для интеграции различных химических элементов, содержащихся в ядерных отходах. При этом весьма важна проблема влияния внутренней радиоактивности материалов (само-радиации) на долговременные характеристики ядерных отходов, т.к. в течение нескольких сотен лет после захоронения остеклованные отходы будут подвержены воздействию различных типов излучения. Переданная твердому телу энергия расходуется на разрыв межмолекулярных связей и смещение атомов, в результате возникают вакансии, междоузельные атомы, свободные электроны, дырки и валентно ненасыщенные координационные группы. Аккумулирующиеся в остеклованных отходах радиационные эффекты, приводящие к структурным и химическим изменениям на атомном уровне, могут стать причиной изменения объема, запасенной энергии, твердости и изломостойкости стекла, а также скорости выщелачивания, что необходимо учитывать при размещении ядерных отходов. Основными источниками радиации стекол, содержащих ВАО, является β -распад продуктов расщепления (например, ^{137}Cs и ^{90}Sr) и α -распад актинидных элементов (например, U, Np, Pu, Am, and Cm). β -распад — основной источник радиации в течение первых 500 лет хранения, поскольку происходит благодаря расщеплению короткоживущих продуктов. Из-за больших периодов полураспада актинидов и их дочерних продуктов α -распад в основном доминирует при более длительных временах. Имитацию радиационных эффектов в ядерных стеклах можно обеспечить при облучении модельного стекла (ядерное стекло упрощенной композиции) потоком заряженных (α, β -ионы) или нейтральных (нейтроны) частиц, используя внешние источники. Облучение α -частицами и ионами Ne, Ar, Kr применяется для моделирования влияния α -частиц, в то время как облучение тяжелыми ионами, Xe, Pb, Au, — эффективная технология для изучения повреждений от α -ядер отдачи. Облучение электронами используется для изучения эффектов ионизации и электронных возбуждений от β -частиц и γ -лучей; кроме того этот способ эффективен для моделирования радиационных эффектов в стеклах, содержащих продукты распада. Облучение быстрыми нейтронами производит значительное количество атомных смещений, но не корректно моделирует повреждения от α -частиц и ядер отдачи и в дальнейшем не имитирует накопление ионов He. Материалы, содержащие делящиеся изотопы, могут быть облучены при помощи потока тепловых нейтронов для моделирования актов спонтанного расщепления в матрицах для иммобилизации отходов

ядерного топлива и Pu. Однако самопроизвольный распад редкое явление, и его вклад в радиационные повреждения незначителен. Таким образом, моделирование радиационных эффектов и их последствий в модельных стеклах — актуальная научно-практическая задача. В диссертации предлагаются способы решения данной проблемы на основе исследований автора и анализа известных данных. Экспериментально исследованный аспект последствий облучения был соотнесен с результатами численного моделирования (методом молекулярной динамики) влияния ядер отдачи на структуру модельных ядерных стекол и структурных изменений, наведенных облучением тяжелыми частицами. Главное внимание уделено изучению структурных модификаций модельного стекла при усложнении его композиции (допирование ионами переходных металлов (ПМ) и ионами редкоземельных (РЗ) элементов) и их эволюции под действием внешнего облучения (β -излучение). Следует отметить, что, с одной стороны, переходные и/или редкоземельные элементы должны быть остеклованы сами по себе, первые, в силу своей токсичности, а вторые, как продукты распада радиоактивных элементов при хранении высокоактивных ядерных отходов (ВАО). Кроме того, РЗ элементы могут быть рассмотрены как суррогаты актинидов (из-за схожих химических и физических свойств) во время разработки стекольных матриц, предназначенных для помещения и хранения ВАО.

Цель диссертационной работы — определить связь между изменениями в структуре ядерного стекла упрощенной композиции и окислительно-восстановительными процессами, происходящими в ПМ и РЗ-допированных и содопированных оксидных стеклах под действием ИИ, а также установить универсальные закономерности их поведения при воздействии внешнего β -излучения в зависимости от природы и количества допирующих ионов. Основное внимание уделялось следующим задачам:

– Систематическое исследование структурной эволюции β -облученных оксидных стекол, допированных переходными и редкоземельными элементами, в зависимости от их концентрации и дозы облучения.

– Определение роли собственных дефектов алюмоборосиликатной (АБС) матрицы в излучении и процессах переноса энергии.

– Исследование влияния РЗ ионов на структуру образованных при облучении радиационных дефектов и их взаимодействия между собой.

– Анализ многообразия структурных положений РЗ ионов в исходных и облученных стеклах, а также их изменения под действием ионизирующего излучения.

– Исследование влияния зарядовых преобразований ионов ПМ и РЗ элементов как на создание точечных дефектов, так и на модификации в структуре оксидных стекол, подвергнутых высоким дозам ионизирующего излучения.

– Изучение эффекта допирования двумя РЗ ионами с различной окислительно-восстановительной способностью на структурные модификации исходных и облученных люминоборосиликатных стекол, а также на изменения в локальном окружении РЗ ионов.

В основе диссертации лежат результаты 10-летнего изучения поведения модельных ядерных стекол для иммобилизации высокорadioактивных отходов. За это время были исследованы более 500 образцов, синтезированных и подвергнутых облучению высокоэнергетическими электронами на ускорителе Ван де Граафа в лаборатории облученных сред (LCI, Ecole Polytechnique, Франция). Изучены их микроструктурные свойства и поведение при облучении и введении актинидных суррогатов (РЗ элементы).

Проанализированы сотни спектров ЭПР, комбинационного рассеяния и люминесценции. В этих исследованиях диссертант являлся основным исполнителем.

Научная новизна. Синтезирован новый класс боросиликатных стекол упрощенной композиции (5-оксидов), воспроизводящих структуру многокомпонентного ядерного стекла, используемого для утилизации радиоактивных отходов. Разработаны методики моделирования поведения реальных ядерных отходов путем изучения электронных процессов, индуцированных внешним β -облучением. Установлено, что допирование ионами ПМ так же, как и РЗ ионами, приводит к ограничению структурных модификаций в матрице модельного оксидного стекла. Выявлено разнообразие положений ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} в структуре алюмоборосиликатного стекла: под действием β -облучения происходит перераспределение ионов гадолиния между двумя положениями, характеризуемыми сильным и слабым полями окружающих лигандов. Сформулированы критерии выбора концентраций содопантов в содопированных РЗ ионами алюмоборосиликатных стеклах для повышения радиационно-оптической стойкости алюмоборосиликатного стекла.

Полученные результаты представляют фундаментальную основу для практических решений в области обращения с актинидсодержащими отходами ядерного топливного цикла.

Практическая значимость. Модельные оксидные стекла упрощенной композиции, допированные редкоземельными ионами, обладают высокой радиационной стойкостью, обуславливающей использование их реальных многокомпонентных аналогов при утилизации отходов атомной промышленности. В отличие от уже известных матриц, они включают, помимо актинидов, и другие компоненты отходов — продукты деления. По устойчивости при воздействии радиации такие матрицы не уступают имеющимся материалам или их превосходят. Практическая ценность предлагаемого решения состоит также в том, что дорогостоящие компоненты (редкие земли, цирконий) находятся в самих отходах. Диссертант является соавтором двух заявок на патенты на (№ 2014137630 и № 2014137633 от 18.09.2014) на получение консервирующих матриц для иммобилизации высокоактивных актинидных отходов.

Проведенные исследования отвечают задачам, изложенным в «Основах государственной политики в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности Российской Федерации на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу», и сформулированным в Федеральной целевой программе "Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года" (утверждена постановлением Правительства Российской Федерации №605 от 6 октября 2006 года).

Достоверность и обоснованность. Защищаемые научные положения и выводы базируются на результатах экспериментов и проведенных расчетов, достоверность которых обеспечивается использованием современных и апробированных экспериментальных методик, статистическим характером экспериментальных исследований, анализом погрешностей измерений, применением современных аттестованных компьютерных математических программ.

Защищаемые положения:

1. Для облученных алюмоборосиликатных стекол, допированных переходными ионами (как d-, так и f-элементов), характерно уменьшение структурных модификаций стекла (степени полимеризации и уплотнения оксидной матрицы) при увеличении концентрации допирующих ионов. В случае допирования d-ионами в концентрациях

свыше 0.2 мол. % радиационные изменения в структуре полностью блокируются; внедрение ионов лантаноидов приводит лишь к их значительному ограничению. Особенности эволюции алюмоборосиликатных стекол под действием облучения в зависимости от допирующей добавки обусловлены различием окислительно-восстановительных потенциалов и реакционной способности d- и f-элементов.

2. Подвижность щелочного металла, занимающего положение модификатора, может быть значительно снижена внедрением в матрицу алюмоборосиликатного стекла ионов переходных металлов и редкоземельных элементов и подавлением, вследствие этого, процесса создания собственных радиационных дефектов. Поскольку «неправильные» угол и длина связи препятствуют установлению нормальной химической связи с соседними стеклообразующими атомами, прекурсоры радиационных дефектов локализуются в окружении щелочного иона и активируют его миграцию под действием ионизирующего излучения.

3. PЗ ионы находятся в структуре алюмоборосиликатного стекла в высоко- и низкосимметричных положениях, подверженных влиянию сильного и слабого поля окружающих лигандов, соответственно. Увеличение количества высоко симметричных позиций PЗ ионов под действием облучения обусловлено миграцией щелочного иона, находящегося в позиции зарядового компенсатора, из окружения PЗ иона, локализованного в низкосимметричном положении.

4. В отличие от других PЗ элементов ионы Gd^{3+} проявляют низкую растворимость в алюмоборосиликатном стекле, занимают структурные позиции в боратном окружении и обнаруживают тенденцию к образованию магнитных кластеров, количество которых увеличивается с ростом концентрации гадолиния в матрице.

5. Локальные окружения PЗ ионов, восстановленных в процессе высокотемпературного синтеза стекла на воздухе и под действием облучения, идентичны и характеризуются одинаковыми координационными числами. Наблюдаемые различия в излучении восстановленных PЗ ионов, связаны не с перестройкой их ближайшего окружения, а с различным вкладом в общее излучение отдельных PЗ центров свечения.

Апробация работы. Основные положения диссертационного исследования изложены в опубликованных научных статьях и сборниках научных трудов (27 наименований, из них 18 статей в журналах, рекомендуемых ВАК). Ход и результаты исследования на разных его этапах докладывались соискателем и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах: 10th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL' 99) (Osaka, Japan, 1999); International Workshop «Medical Application of Scintillators» (Irkutsk, 2000); 1st International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials (Tomsk, 2000); 6th International Conference on Inorganic Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications (Chamonix, 2001); 7th International Conference on Inorganic Scintillators and their use in Scientific and Industrial Applications (Valence, Spain, 2003); 12-й международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-12) (Томск, 2003); Школе-семинаре молодых ученых (Иссык-куль, 2004); Международной конференции по вакуумному ультрафиолету (Иркутск, 2005); The 10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2006) (Milan, Italy, 2006); XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Irkutsk, Russia, 2007); 14-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-14)

(Томск, 2009); 12-й Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2010); 15-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-15) (Томск, 2012); 3rd International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMATEM) Advances in Synthesis, Studies and Applications (Poland, Wroclaw April-May, 2013); 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-17) (Finland Helsinki June-July, 2013); 14-й Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2014); X-й Конференции и IX-й Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний-2014) (Иркутск, 2014); 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014) (13-18 July, 2014 Wroclaw, Poland); The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (31st August-4th September 2015, Budva, Montenegro).

Связь с научными программами. Работа проводилась в рамках научно-исследовательских программ "Loi Bataille" (1991-2006) и VESTALE, связанных с государственным управлением по утилизации ВАО и финансируемых Французским Комиссариатом по Атомной Энергии в сотрудничестве с EDF, AREVA, ANDRA.

Личный вклад автора состоит в том, что выбор направлений исследований, планирование и проведение экспериментов, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулирование научных положений и выводов, которые выносятся на защиту, принадлежит лично автору настоящей работы. Все работы, описанные в диссертации, выполнены автором лично.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, главы аналитического обзора, пяти глав с результатами исследований, заключения и списка цитируемой литературы из 368 наименований; имеет общий объем 276 страницы и включает 19 таблиц и 143 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертации, обоснована актуальность темы, сформулированы общие цели и конкретные задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные научные положения работы, выносимые на защиту, а также указан личный вклад автора.

Первая глава представляет собой аналитический обзор, посвященный изложению основных экспериментально-теоретических представлений о стабильности стекол, предназначенных для хранения ядерных отходов и закономерностях воздействия ионизирующей радиации на структуру матрицы модельного оксидного стекла.

При создании модели долгосрочного поведения ядерных стекол необходимо четкое понимание влияния радиационных эффектов, поскольку прежде чем начинается деформация ядерного стекла за счет проникновения воды, происходит изменение его структуры вследствие накопленной дозы радиации (за счет распада некоторых радионуклидов) и выброс в окружающую среду токсичных элементов.

Генерация точечных дефектов под действием ионизирующего излучения. При воздействии ионизирующего излучения первичным актом в стекле является создание электронно-дырочных пар, приводящее не только к разрыву связей между составляющими сетку элементами, но и к образованию радиационно-индуцированных дефектов путем захвата носителей (электронов и/или дырок) на существующих

простейших дефектах (прекурсорах). Созданные облучением точечные дефекты парамагнитны и могут быть исследованы с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), метода, позволяющего определить природу и оценить концентрацию этих дефектов в зависимости от дозы облучения и химического состава стекла. Представленный в литературе анализ ЭПР показал, что точечные дефекты в облученном боросиликатном стекле — это в основном дырки, захваченные на атоме кислорода, связанном с атомом бора — бор-кислородно-дырочный центр (ВОНС) ($\equiv\text{B}-\text{O}^\bullet$), на немостиковом кислороде (НС1-центр $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet \text{Na}^+$) и кремний-пероксильный радикал ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}^\bullet$). Также был обнаружен E'-центр ($\equiv\text{Si}^\bullet$), представляющий собой электронную ловушку. Первый вывод, представленный на основании проведенного исследования ЭПР, заключается в значительном превышении концентрации собственных дефектов, связанных с захватом дырок (ВОНС), над концентрацией собственных дефектов, образуемых при захвате электронов (E'-центры). В общем случае предполагается, что при электронно-дырочных процессах создания дефектов количество дырочных и электронных захватов должно быть эквивалентным для соблюдения электрической нейтральности материала. Вторым выводом является насыщение процесса создания точечных дефектов в зависимости от дозы. Насыщение объясняется участием собственных радиационных дефектов в изменениях структуры стекла, связанных с миграцией щелочных ионов под облучением или с изменением размеров кислородных колец стеклообразователей. Для простых однокомпонентных стекол без мобильных компонентов (щелочные или щелочноземельные ионы) наблюдается меньше возможностей для участия точечных дефектов в структурной эволюции стеклянной матрицы. В этом случае накопление радиационных дефектов и структурные изменения происходят только при очень высоких дозах в диапазоне от $5 \cdot 10^9$ Гр.

Структурная эволюция под действием ионизирующего излучения. Миграция и сегрегации щелочных ионов являются основной причиной структурных изменений в упрощенных ядерных стеклах при ионизирующем облучении. Изменения в структуре, таким образом, связаны с этими процессами; в то время как любой фактор, ограничивающий миграцию, приводит к повышению устойчивости стекла к облучению (радиационной стойкости). Существует несколько факторов, которые могут ограничить процесс щелочной миграции. Первым из них является размер щелочного иона. Было показано, что процессы миграции и сегрегации щелочного иона в аморфной матрице замедляются в соответствии с размером иона от Li к Cs. Вторым влияющим фактором является положение щелочного иона в стекле. Согласно спектрам комбинационного рассеяния под действием облучения наблюдалась миграция порядка 10% щелочных ионов, находящихся в позициях модификатора стеклянной матрицы. Однако, если щелочной ион находится в позиции зарядового компенсатора, то миграция осуществляется только при компенсации заряда бора. В случае компенсации заряда ионов алюминия миграция щелочного иона не наблюдается. Наконец, существуют другой процесс уменьшения коэффициента диффузии щелочных ионов, как, например, полищелочной эффект (МАЕ).

Эволюция окружения стеклообразователей при облучении. В упрощенных ядерных стеклах электронные возбуждения, индуцированные облучением, также приводят к изменению окружения вокруг катионов-стеклообразователей, формирующих сетку стекла, таких, как бор и алюминий. Так, при облучении с дозой свыше 10^9 Гр было отмечено увеличение относительной доли бора с координационным числом 3. Интересно отметить, что тетраэдрическое окружение бора стабилизируется

присутствием щелочных или щелочноземельных ионов в позициях компенсаторов заряда. Увеличение доли тригонального бора при облучении, таким образом, соотносится с протеканием миграционных процессов натрия под ионизирующим облучением. Изменение координационного числа вызывает также появление избыточного кислорода в облученных стеклообразных матрицах. MAS ЯМР подход используется для характеристики эволюции окружения иона алюминия, который является другим стеклообразующим катионом стеклянной сетки упрощенных ядерных стекол. ^{27}Al MAS ЯМР-спектры необлученного стекла показывают наличие линии при 60 ppm, соответствующей ионам алюминия в тетраэдрическом окружении. ^{27}Al MAS ЯМР спектры β -облученного стекла (10^9 Гр) не проявляют никаких изменений за исключением уширения. Увеличение ширины можно соотнести с наличием большей неупорядоченности вокруг иона в облученных стеклах. Ион натрия и в этом случае рассматривается как зарядовый компенсатор для тетраэдрического окружения иона алюминия. Отсутствие структурных изменений в окружении алюминия при β -облучении соотносится с отсутствием миграции натрия, расположенного вблизи структурной единицы $[\text{AlO}_4]$, поскольку в противном случае в этих стеклах обнаруживалось бы образование структурных единиц $[\text{AlO}_6]$ и $[\text{AlO}_5]$ для компенсации ухода ионов натрия. Первые исследования, проведенные на оксидных стеклах, допированных ионами железа (Fe), показали, что присутствие в матрице стекла этого переходного металла способствует ограничению миграции щелочного иона и блокирует производство собственных дефектов и структурную эволюцию стеклянной матрицы под облучением. В связи с этим идея по определению влияния окислительно-восстановительного процесса переходных металлов на структурные модификации оксидного стекла, подвергнутого ионизирующему излучению, была положена в основу исследований, результаты которых представлены в диссертационной работе.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследований, приведены их важнейшие физико-химические характеристики, описана подготовка выбранных стекол к измерениям. Кроме того, приведено описание экспериментальных методик проведения β -облучения, а также аппаратуры для регистрации спектров ЭПР и комбинационного рассеяния, спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции, применявшейся в проводимых исследованиях, для достижения намеченных в диссертации целей.

В Табл. 1 представлены исходные материалы, использованные для получения основной 5-оксидной композиции. Метод получения алюмоборосиликатного стекла заключается в плавлении смеси порошков исходных материалов в электропечи при атмосферных условиях в течение 14 часов

Таблица 1

Исходные материалы,
используемые для синтеза алюмоборосиликатного стекла*

Исходный компонент	Масса, г	Оксид	Масса, г	Молярная масса, г/мол	Число молей
SiO_2	17.74	SiO_2	17.74	60	0.296
H_3BO_3	9.67	B_2O_3	5.46	70	0.078
Al_2O_3	1.91	Al_2O_3	1.91	102	0.019
Na_2CO_3	6.58	Na_2O	3.85	64	0.06
ZrO_2	1.03	ZrO_2	1.03	123	0.0084

* рассчитано на 30 г смеси

Воздействие ионизирующего β -излучения осуществлялось при помощи ускорителя электронов Ван де Граафа (2,5 МэВ, 200 μ А). Облучение стекол проводилось в камере в атмосфере гелия, где размещалось до 10 образцов 4x5x0,5 мм, температура которых поддерживалась при 30°C и контролировалась с помощью термодпары. Толщина образцов (0,5 мм) гарантировала гомогенное поглощение энергии электронов в материале. Используемая конфигурация позволяла получать различные кумулятивные дозы радиации от 10^5 до 10^9 Гр за время от нескольких минут до нескольких дней. Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре в X-полосе ($\nu = 9.420$ GHz) на спектрометре EMX Bruker. Для измерения спектров комбинационного рассеяния использовался микроспектрометр DILOR XY (разрешение 2 см^{-1}), снабженный ORTEC CCD детектором (Laboratoire des Sciences de la Terre, ENS Lyon, France). В спектрометре используется метод регистрации «на отражение» (backscattering geometry). Возбуждение осуществлялось с помощью излучения Ar^+ лазера (Spectra Physics, 514,5 нм), луч которого фокусировался на образец через объектив микроскопа (x50) в точку размером 2 мкм, а отраженный свет собирался тем же объективом. Во избежание нагревания образца использовалась лазерная мощность около 200 мВт (20 мВт мощности на образец). Спектры комбинационного рассеяния были нормированы на интенсивность полосы 450-460 см^{-1} (данный пик соответствует полностью полимеризованной структуре стекла, т.е. Q^4 группе, где Q — это SiO_4 тетраэдр с 4 мостиковыми кислородами). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) исследуемых образцов регистрировались при комнатной температуре при помощи спектрофотометра Hitachi F-4500. Также для измерения спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции использовалась установка с импульсным возбуждением INDI Nd:YAG лазера (Spectra Physics). Проходящее через образец лазерное излучение анализировалось с помощью ANDOR TRIAX спектрометра, скомбинированного с ANDOR Istar Intensified CCD камерой. Для возбуждения использовались четвертая (266 нм), третья (355 нм) и вторая (532 нм) гармоники Nd:YAG лазера. Энергия лазерного импульса при его длительности в 8 нс и частоте 10 Гц — 60, 100 и 200 мДж, соответственно.

В третьей главе проведен анализ влияния примесей переходных металлов на структурные модификации стеклянной матрицы и установлены общие закономерности радиационно-стимулированных процессов в оксидных стеклах, допированных ионами хрома и марганца. Оба переходных элемента являются поливалентными и могут быть представлены в матрице стекла в нескольких зарядовых состояниях в зависимости от условий синтеза. Воздействие ионизирующего излучения приводит не только к модификациям структуры стекла, но и стимулирует протекание окислительно-восстановительных реакций ионов ПМ. При этом переходные элементы выступают в роли протекторов стеклянной матрицы, значительно понижая возможность изменений ее структуры.

Создание собственных дефектов в стеклах, допированных ионами хрома и марганца. На Рис.1 представлены спектры ЭПР (X-диапазон) необлученных и β -облученных стекол в зависимости от концентрации Cr_2O_3 . В недопированных стеклах, этот сигнал (3350 Гаусс, $g = 2$) характерен для собственных радиационных дефектов, образующихся при облучении. При допировании стекла 0,13 мол. % хрома интенсивность сигнала ЭПР дефектов сильно уменьшается, возможность различить структуру сигнала ЭПР, характерную для ВОНС дефектов, значительно снижается, оставляя для наблюдения только широкую неразрешенную полосу, приписываемую

промежуточно-образованным центрам типа дырки, захваченной на немостиговом кислороде, связанном с различными зарядовыми состояниями хрома $\equiv\text{Cr}-\text{O}^\bullet$ (Рис.1). Для концентрации хрома более 0.24 мол. % в этих стеклах наблюдается полное блокирование процесса создания собственных дефектов. Еще одним важным результатом, полученным из анализа сигнала ЭПР дефектов в стеклах с концентрацией хрома в диапазоне с 0.24 до 0.69 мол. %, является насыщение их количества, какова бы ни была доза облучения. Уменьшение с некоторой пороговой концентрации и блокирование количества собственных дефектов под действием ионизирующего излучения при дальнейшем ее увеличении показывает существование процесса захвата электронно-дырочных пар различными валентными состояниями хрома, поскольку это явление происходит при незначительных уровнях допирования.

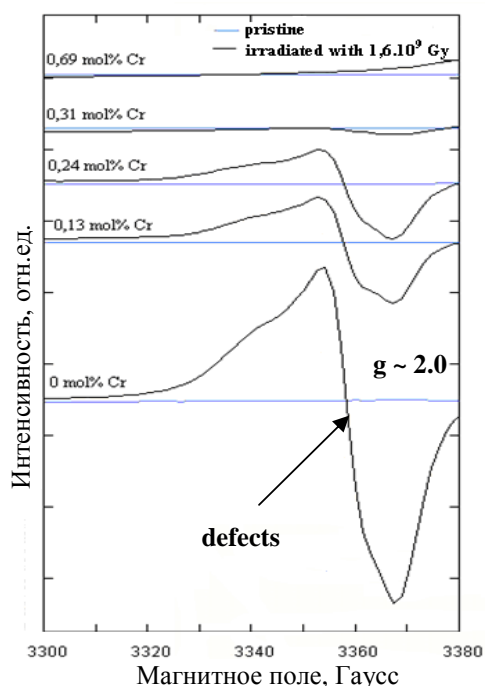
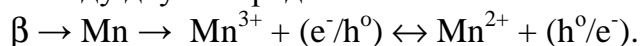


Рис.1. ЭПР спектры области дефектов необлученного и облученного (1.6×10^9 Гр) Cr-допированного силикатного стекла: влияние концентрации Cr_2O_3 .

Действительно, как показало наше исследование, ионы хрома в структуре необлученного силикатного стекла могут быть представлены как изолированные ионы Cr^{3+} , Cr^{3+} и Cr^{6+} . Воздействие β -излучения на силикатное стекло приводит к уменьшению количества ионов Cr^{3+} с одновременным увеличением количества ионов Cr^{5+} . Это означает, что облучение влияет на зарядовое состояние иона хрома, обнаруживая, без сомнения, восстановительный процесс ионов Cr^{6+} : $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$. Допирование оксидного стекла хромом показывает, что не обязательно иметь стабильную последовательность зарядовых состояний иона-примеси (степеней окисления), чтобы блокировать процесс создания дефектов при облучении, как это наблюдается для железа и марганца. Нужно отметить, что процесс блокирования создания точечных дефектов, наведенных радиацией, является универсальным и характерен для стекол, допированных ионами поливалентных переходных металлов, проявляющих различные стабильные состояния окисления. Так, отсутствие собственных радиационных дефектов, начиная с определенной концентрации допанта, наблюдалось нами для ионов марганца (Рис.2, а и б). Следовательно, можно заключить, что ионы Mn также сдерживают образование дефектов, наведенных радиацией, за счет динамического баланса между двумя зарядовыми состояниями РЗ иона:



Образование молекулярного кислорода в облученных оксидных стеклах. Ранее в недопированных алюмоборосиликатных и силикатных стеклах вследствие действия ионизирующей радиации наблюдалось образование молекулярного кислорода (полоса 1550 см^{-1} на Рамановском спектре). Было доказано, что два фактора оказывают влияние на его образование в структуре матрицы модельного оксидного стекла:

- (1) увеличение полимеризации стекла, обусловленное миграцией щелочного иона,
- (2) трансформация части ионов бора, существующих в тетраэдрическом окружении $[\text{BO}_4]$ в тригональную координацию $[\text{BO}_3]$, коррелирующая с миграцией щелочного иона, находящегося в позиции зарядового компенсатора.

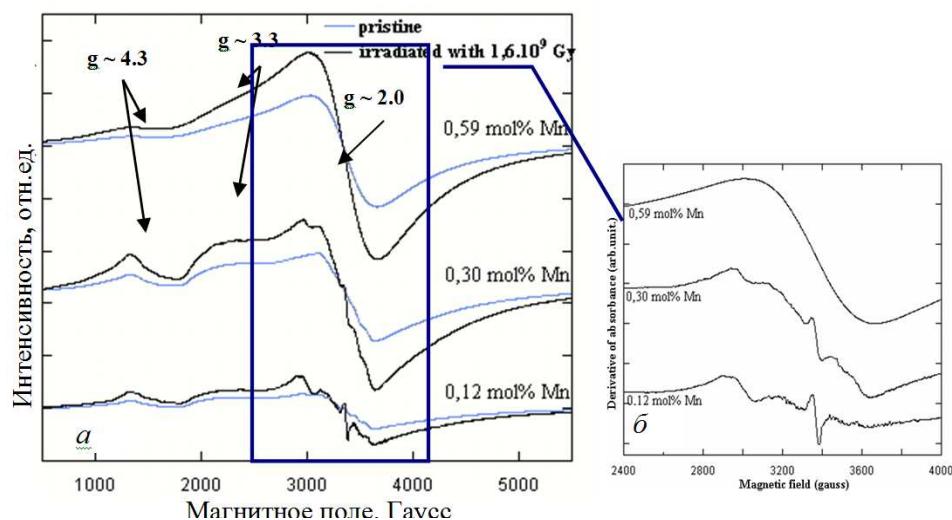


Рис. 2. Спектры ЭПР необлученного и облученного алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами марганца (Mn_2O_3) в зависимости от концентрации Mn_2O_3 — а; спектр ЭПР дефектов — б (представленные спектры являются разницей между спектром необлученного и облученного стекла).

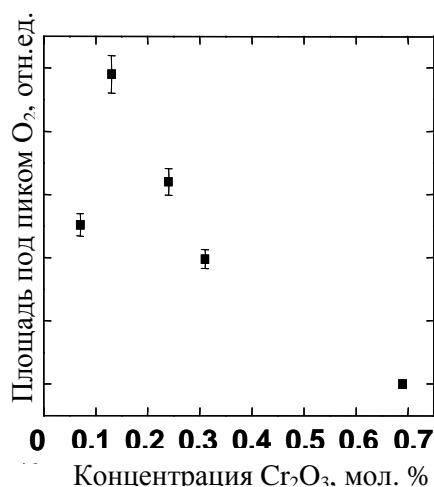


Рис. 3. Эволюция площади Рамановского пика, приписываемого молекулярному кислороду, в облученном силикатном стекле ($2 \cdot 10^9$ Гр) в зависимости от концентрации хрома.

Присутствие ионов переходных металлов изменяет количество образованного вследствие действия ионизирующей радиации молекулярного кислорода. Мы оценили область под пиком в спектре Рамана, соответствующим колебательным модам молекулярного кислорода (1550 см^{-1}), в зависимости от концентрации ионов хрома (Рис. 3), и обнаружили, что с увеличением концентрации ионов переходного металла происходит уменьшение количества молекулярного кислорода, что, очевидно, вызывается ограничением подвижности щелочного иона при допировании стекла ионами переходных металлов. Однако даже при самой высокой концентрации допирования ионами ПМ все еще возможно обнаружить присутствие O_2 , в то время, как другие структурные модификации (увеличение полимеризации и уплотнение структуры стекла) полностью блокируются. Таким образом, образование небольшого (остаточного)

количества молекулярного кислорода может выступать компенсаторным эффектом для восстановительного процесса ионов Fe^{3+} , Cr^{6+} и Cr^{3+} под облучением.

В четвертой главе изучены радиационно-оптические свойства алюмоборосиликатных стекол, допированных редкоземельными ионами (Sm, Gd, Ce, Eu и Nd); с позиций учета роли поливалентных элементов проанализирована взаимосвязь окислительно-восстановительного процесса РЗ ионов с образованием радиационных дефектов и структурной эволюцией стеклянной матрицы.

Влияние допирования оксидного стекла РЗ элементами. Исследования АБС стекол, активированных РЗ ионами, показали, что действие ионизирующей радиации приводит к восстановлению некоторых элементов, характеризующихся переменной валентностью, таких как самарий, европий и церий. Детектирование различных зарядовых состояний этих ионов в матрице стекла обнаруживалось с помощью люминесцентной спектроскопии и спектроскопии ЭПР.

Для АБС стекол, допированных самарием, обнаруживается сильный восстановительный процесс под воздействием β -радиации (Рис.4,а). Была оценена доля Sm^{2+} $\eta_{\text{Sm}^{2+}}$ ($\eta_{\text{Sm}^{2+}} = I_{\text{Sm}^{2+}} / (I_{\text{Sm}^{3+}} + I_{\text{Sm}^{2+}})$, где $I_{\text{Sm}^{3+}}$ и $I_{\text{Sm}^{2+}}$, интенсивности люминесценции ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} , соответственно) в общем количестве ионов самария, представленном в облученном алюмоборосиликатном стекле, в зависимости от дозы облучения. Очевидно, что количество восстановленных ионов Sm^{2+} возрастает с увеличением дозы облучения, причем, оказывается (Рис.4,б), процесс восстановления представляется линейной функцией дозы для всех концентраций Sm_2O_3 , помещенных в алюмоборосиликатное стекло. При высоких дозах все количество трехзарядных ионов самария переходит в двухзарядное состояние, причем данная реакция носит необратимый характер.

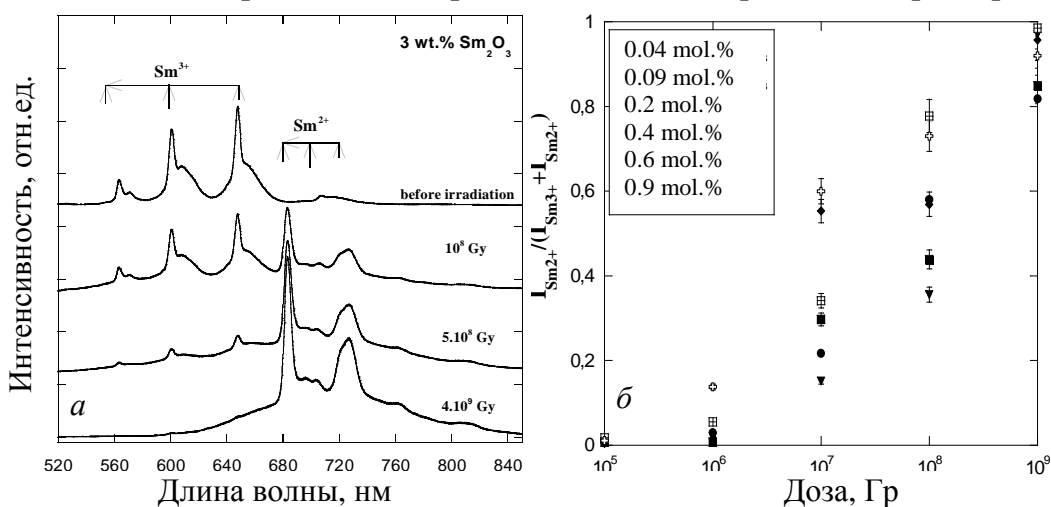


Рис. 4. Спектры люминесценции алюмоборосиликатного стекла, допированного 3 мас. % (0.6 мол. %) Sm_2O_3 до и после β -облучения — а; зависимость величины $\eta_{\text{Sm}^{2+}}$ от дозы облучения для всех концентраций допирующей добавки Sm_2O_3 — б.

Оба зарядовых состояния европия присутствуют как в структуре синтезированного на воздухе, так и подвергнутого действию ионизирующего излучения АБС стекла (Рис. 5, а и б). Широкая полоса излучения около 450 нм соответствует переходу $4f^65d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$ в ионе Eu^{2+} , а набор относительно узких линий в красной области спектра отождествляется с f-f-переходами в ионе Eu^{3+} . Дополнительным доказательством образования ионов Eu^{2+} в процессе синтеза стекла (плавления на воздухе) являются результаты ЭПР. Являясь Крамерсовым, ион Eu^{2+} ($S = 7/2$, $I = 5/2$ — электронный и ядерный спин, соответственно) легко детектируется при помощи ЭПР спектроскопии

при комнатной температуре. При увеличении концентрации Eu_2O_3 количество ионов Eu^{2+} увеличивается как в облученных, так и в необлученных стеклах согласно данным ЭПР. Однако, несмотря на количественное преимущество, вклад в излучение двухвалентных ионов заметно снижен для больших концентраций Eu_2O_3 за счет безызлучательной передачи энергии ионам трехвалентного европия.

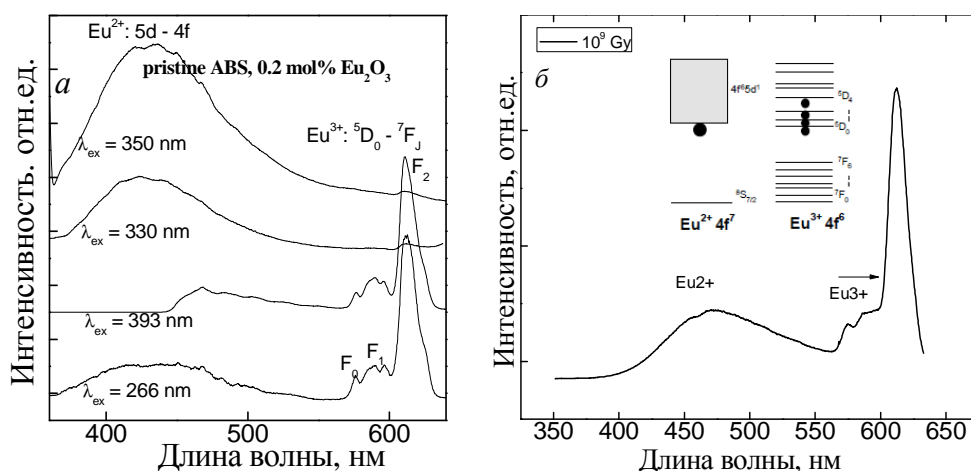


Рис.5. Спектры люминесценции Eu-допированного ABS стекла (0.2 мол. % Eu_2O_3) в зависимости от длины волны возбуждения (возбуждение Хе-лампой) необлученного — *a* и облученного — *б* (возбуждение Nd:YAG лазером с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм).

Ионы церия изначально добавляются в основную 5-и оксидную смесь в виде оксида Ce(IV) . Присутствие трехвалентных ионов церия легко обнаруживается по характерному дублетному спектру люминесценции, соответствующей переходам с возбужденного 5d уровня на компоненты основного ^2F уровня. Образование зарядового состояния Ce^{3+} происходит и вследствие высокотемпературного синтеза (Рис.6,*a*), и под действием ионизирующего излучения (Рис.6,*б*). Количественной оценки соотношения $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ не проводилось, однако с ростом концентрации CeO_2 цвет стекла меняется от светло-желтого до насыщенного карамельного, что позволяет говорить об увеличении количества четырехзарядного церия. Максимум полосы излучения ионов Ce^{3+} в ABS стекле находится при 372-376 нм (ламповое возбуждение с $\lambda_{\text{возб}} = 295$ нм), ширина пика на половине высоты (FWHM) составляет 89 нм.

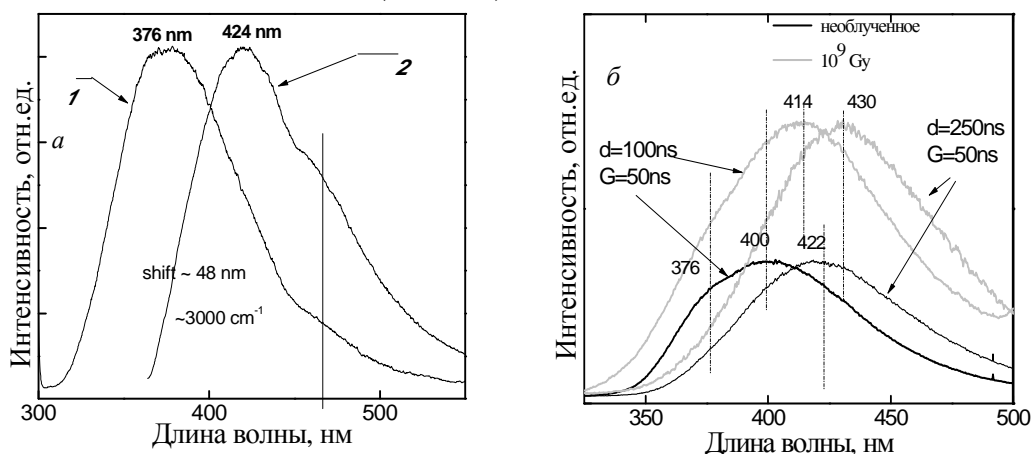


Рис.6. Спектры люминесценции необлученного Ce-допированного ABS стекла (0.2 мол. % CeO_2) при ламповом возбуждении (Хе лампа) с $\lambda_{\text{возб}} = 295$ нм — *1* и 355 нм — *2* — *a*; влияние концентрации CeO_2 и условий регистрации на спектры люминесценции (лазер $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм) — *б*.

Вместе с тем возбуждение Ce^{3+} люминесценции с 355 нм (Рис.6,*a*) приводит к появлению полосы излучения с максимумом при 424 нм и шириной пика около 100 нм. Таким образом, при изменении длины волны возбуждения наблюдается сдвиг полосы излучения в длиноволновую область с одновременным ее уширением; величина сдвига составляет $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, что превышает дублетное расщепление основного ^2F уровня (по некоторым литературным данным, это расщепление составляет для боросиликатных и силикатных стекол 2530 и 2250 см^{-1} , соответственно).

Также в качестве допирующей добавки был использован ион гадолиния, достоверно проявляющий в матрице АБС стекла одно стабильное валентное состояние, не изменяющееся ни в процессе синтеза, ни под действием облучения. Спектр поглощения Gd^{3+} -допированного стекла состоит из полос, соответствующих f-f-переходам иона Gd^{3+} и широкой полосы, приписываемой поглощению матрицы или дефектам этой матрицы. Область запрещенных энергий для Gd^{3+} -допированного алюмоборосиликатного стекла может быть грубо оценена в 5,2 эВ. Внедрение ионов Gd^{3+} обуславливает нарушения структуры алюмоборосиликатного стекла, которые связаны непосредственно с положением и окружением иона Gd^{3+} в этой структуре. Наблюдаемый интенсивный сигнал ЭПР (Рис.7,*a*) идентичен описанным для многих стеклянных матриц, содержащих ионы гадолиния. Как видно, резонанс представлен хорошо разрешенными линиями при 1173, 2460, и 3450 Гаусс (g фактор 6,0, 2,8 и 2,0), приписываемыми так называемому U -спектру (от англ. — *ubiquity* — вездесущий). Также очень часто в аморфных матрицах встречается характерный сигнал ЭПР при 1535 Гаусс ($g = 4,8$). Тенденция РЗ ионов иметь большое координационное число известна, поэтому линии ЭПР могут быть отождествлены с положениями иона Gd^{3+} в умеренно слабом кристаллическом поле низкой симметрии с координационным числом больше 6. В то же время, сигнал при $g \sim 4,8$ может приписываться иону Gd^{3+} , подверженному действию сильного кристаллического поля высокой симметрии; при этом координационное число является величиной, меньшей 6. Известно также, что растворимостью иона Gd^{3+} в боросиликатных стеклах определяется его положение и окружение в структуре стеклянной матрицы. Из литературных данных следует, что при высоких концентрациях окружение ионов Gd^{3+} представляет собой метаборатную структуру $1\text{BO}_4:1\text{Gd}^{3+}:2\text{BO}_3$, при этом наблюдается образование гадолиниевых кластеров в силикатном окружении. Данные по низкой растворимости ионов Gd подтверждены результатами анализа спектров ЭПР. Действительно, кроме сигналов ЭПР, приписываемых изолированным (растворенным в двух положениях сетке стекла) ионам Gd^{3+} , в спектре присутствует широкая линия (~ 6000 Гаусс) около $g = 2,0$, приписываемая гадолиниевым кластерам. Видно (Рис.7,*a* и *b*), что при увеличении концентрации гадолиния, интенсивность сигнала ЭПР, приписываемого кластерам, увеличивается. Проведенное в литературе компьютерное моделирование подтвердило принадлежность обнаруженного сигнала ЭПР гадолиниевым кластерам, связанным друг с другом через мостиковый кислород, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}-\text{Gd}^{3+}$. На Рис.7,*b* представлена зависимость интенсивности линий ЭПР при $g \sim 6.0$ и 4.8 от концентрации гадолиния. Видно, что увеличение концентраций Gd_2O_3 приводит к увеличению интенсивности сигнала при $g \sim 2$, в то время, как интенсивности сигналов ЭПР, приписываемых разным окружениям иона Gd^{3+} ($g \sim 6.0$ и 4.8), не изменяются. Поэтому, можно сказать, что согласно экспериментальному протоколу синтеза, наблюдается низкая растворимость ионов Gd^{3+} в алюмоборосиликатном стекле, и большинство ионов сосредоточено в виде кластеров типа $\text{Gd}^{3+}-\text{O}-\text{Gd}^{3+}$.

Структурные модификации в АБС стеклах, допированных РЗ элементами. В процессе исследования эволюции структуры АБС стекла было обнаружено значительное ограничение структурных изменений и уменьшение количества радиационных дефектов (при дозах выше 10^9 Гр) с увеличением концентрации допирующих РЗ ионов (Рис.8 и Рис.9), хотя не их исчезновение, как в случае допирования ионами ПМ.

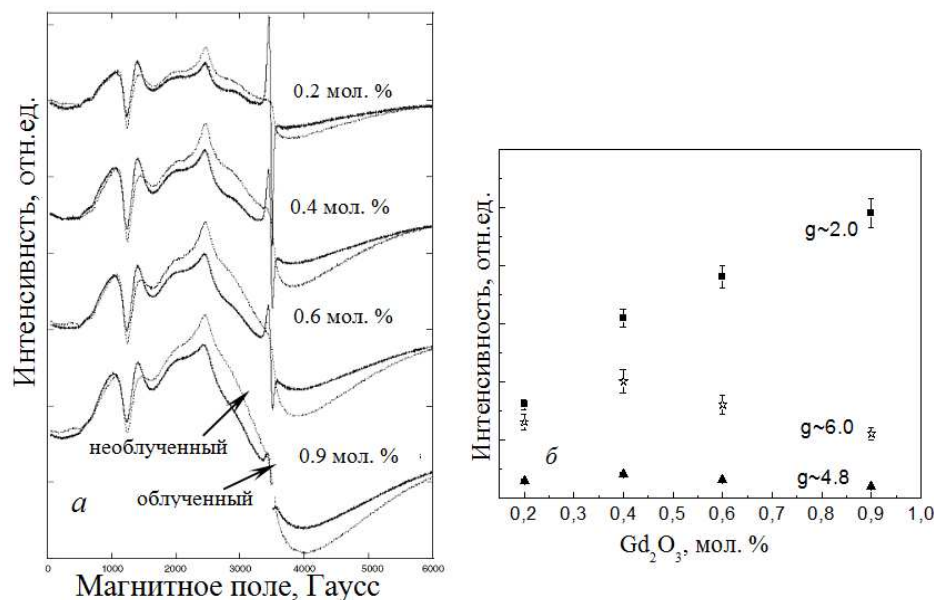


Рис.7. Спектры ЭПР для необлученного и β -облученного ($4 \cdot 10^9$ Гр) алюмоборосиликатного стекла с различным содержанием Gd_2O_3 — а; зависимость интенсивности сигналов ЭПР, соответствующих $g \sim 6$, $g \sim 4.8$ и $g \sim 2$ от концентрации Gd_2O_3 — б.

Сдвиг этой полосы сопоставляется с уменьшением среднего угла Si-O-Si связи и уплотнением вследствие этого структуры облученного стекла. Наибольший Si-O-Si сдвиг наблюдается в стеклах, допированных ионами самария и церия. В случае же активирования ионами Gd^{3+} и Nd^{3+} обнаруженные изменения практически лежат в пределах экспериментальной ошибки, т.е. не являются заметными.

На Рис.8,б представлена эволюция спектра Рамана (область $800-1250$ cm^{-1}), соответствующая так называемым Q^2 и Q^3 группам (Q^n группа представляет собой SiO_4 тетраэдр, где n — число мостиковых кислорода). Известно, что под действием облучения соотношение между Q^2 и Q^3 группами меняется в сторону увеличения Q^3 , т.е. происходит увеличение количества мостикового кислорода в структуре АБС стекла, что, в свою очередь, обуславливает подвижность иона натрия и увеличение степени полимеризации АБС стекла. Как видно из Рис.9,б, отношение Q^3/Q^2 в облученном АБС стекле слабо меняется при внедрении ионов Gd^{3+} и Nd^{3+} . Однако, в случае допирования ионами Ce^{4+} уменьшение соотношения Q^3/Q^2 , а, следовательно, и уменьшение степени полимеризации становится значительнее. Проведенное исследование показало, что индуцированные ионизирующей радиацией модификации структуры АБС стекол, допированных редкоземельными элементами, зависят как от концентрации, так и природы РЗ иона. Подобное влияние РЗ допирования на структуру стеклянной матрицы связывается с относительной стабильностью различных зарядовых состояний РЗ ионов. Действительно, в облученных АБС стеклах, допированных Nd или Gd (где восстановительные процессы РЗ ионов незначительны или совсем отсутствуют), внедрение РЗ иона при исследованных концентрациях не оказывает значительного влияния на изменения в структуре АБС стекла (Рис.8,б). Как видно, соотношение Q^3/Q^2 , отождествляемое с увеличением степени полимеризации в АБС стекле, остается практически постоянным независимо от количества ионов Gd^{3+} . Напротив, в присутствии сильного восстановительного процесса РЗ ионов (как в случае ионов Ce^{3+}),

величина отношения Q^3/Q^2 заметно уменьшается, позволяя сделать заключение об ограничении процесса полимеризации (но не блокировании, как в случае ионов переходных металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+} и Mn^{3+}) в структуре АБС стекла под действием ионизирующего излучения.

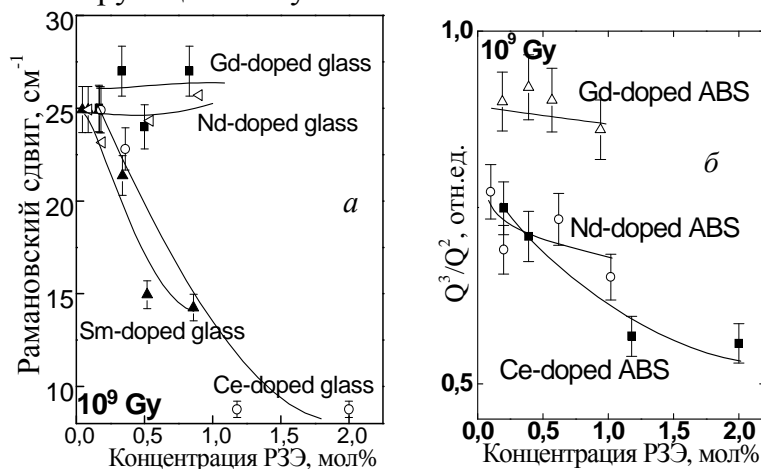


Рис.8. Эволюция рамановского сдвига Si-O-Si колебательной моды изгиба (460 см^{-1}) — *а* и соотношения Q^3/Q^2 в зависимости от концентрации РЗЭ в облученном АБС стекле — *б*.

На Рис.9а представлены спектры ЭПР радиационных дефектов, наблюдаемых в АБС стеклах. Внедрение РЗ ионов не оказывает значительного влияния на природу дефектов, индуцируемых ионизирующим излучением, за исключением ионов Gd^{3+} и Ce^{4+} . Как уже говорилось, основными радиационными дефектами АБС стекла являются ВОНС дырочные и E' -электронные центры. Допирование ионами Gd^{3+} приводит к исчезновению тонкой структуры сигнала ЭПР, соответствующего ВОНС дефектам, а введение ионов Ce^{4+} меняет баланс между ВОНС и E' -центрами (Рис.9,а). В то же время и общее количество радиационных дефектов уменьшается при увеличении концентрации допирующей РЗ примеси (Рис.9,б). Причем это уменьшение в значительной мере зависит от окислительно-восстановительного потенциала РЗ ионов. Внедрение РЗ ионов в структуру АБС стекла оказывает влияние также на тип образующихся радиационных дефектов. Так, невозможность различить структуру сигнала ЭПР, соответствующего ВОНС-дефектам в Gd^{3+} -допированном АБС стекле (Рис.9а), связывается с возможностью локализации ионов Gd^{3+} в боратном окружении и нахождении их в непосредственной близости от бор-кислородно-дырочных дефектов. Отсутствие структуры ВОНС сигнала может быть приписано диполь-дипольному взаимодействию дырочных дефектов с ионами Gd^{3+} . Кроме этого, РЗ-допирование влияет на соотношение между дырочными и электронными дефектами, образованными под действием облучения, по сравнению с недопированным АБС стеклом (Рис.9а).

Обычно поливалентные примесные ионы являются конкурентами по отношению к собственным дефектам матрицы в процессах захвата электронов или дырок, возникающих под действием ионизирующего излучения. Так, известно, что ионы Sm^{3+} и Eu^{3+} выступают в роли электронных ловушек, понижая, тем самым, эффективность захвата электронов собственными дефектами матрицы. Напротив, эффективность образования дырочных радиационных дефектов может быть существенно понижена введением в стекло ионов Ce^{3+} . В литературе его протекторное действие связывают с тем, что, будучи элементом переменной валентности, он является хорошим центром захвата дырок, «перехватывая» дырки у собственных дырочных ловушек АБС стекла и нарушая, тем самым, баланс между электронными и дырочными радиационными дефектами (Рис.9а) в сторону электронных.

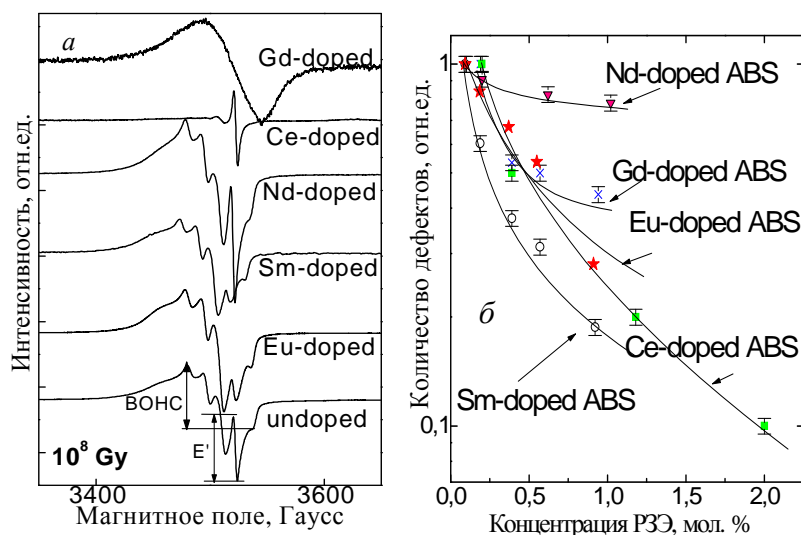


Рис.9. ЭПР спектры радиационных дефектов P3 допированных АБС стеклов — а и зависимость количества радиационных дефектов от концентрации P3 ионов — б.

В то же время эффективность образования общего числа радиационных дефектов зависит как от концентрации P3 иона, так и от его природы (Рис.9). Уменьшение числа дефектов матрицы, наведенных радиацией, может быть обусловлено тем, что электронно-дырочные пары, образованные вследствие действия ионизирующего излучения, с большей эффективностью принимают участие в окислительно-восстановительных процессах между двумя зарядовыми состояниями P3 иона, чем в образовании собственных дефектов матрицы, поддерживая динамическое равновесие: $P3^{n+1} + (h^0/e^-) \rightarrow P3^n + h^0 \rightarrow P3^{n+1}$ или $P3^n + (h^0/e^-) \rightarrow P3^{n+1} + e^- \rightarrow P3^n$. При этом, чем легче P3 ион изменяет валентность, тем эффективнее происходит сокращение числа собственных радиационных дефектов. Мы установили, что в облученных АБС стеклах (10^9 Гр) структурные модификации коррелируют с подвижностью щелочного иона, вызванного радиацией. Очевидно, допирование ионами P3 элементов ограничивает подвижность щелочного иона в структуре АБС стекла при воздействии ионизирующей радиации, приводя как к ограничению количества радиационных дефектов, так и к уменьшению модификаций структуры стекла, наведенных радиацией. При этом эволюция индуцированных радиацией изменений в структуре АБС стекла и количества радиационных дефектов определяется относительной стабильностью зарядовых состояний P3 иона.

В пятой главе описаны результаты комплексного исследования локального окружения P3 ионов на основе проведения люминесцентного и спектрально-кинетического анализа и сравнения полученных экспериментальных данных для облученных и необлученных АБС стекол. Анализ данных во многих случаях оказался нетривиальным и потребовал тщательности для получения качественно адекватного результата.

Известен факт, что в стеклах примесные ионы могут занимать многообразные положения вследствие неупорядоченности структуры аморфного состояния и отсутствия дальнего порядка.

Самарий. До воздействия ионизирующего излучения в АБС стекле присутствуют только ионы Sm^{3+} . Однако мы обнаружили два зарядовых состояния иона самария в облученном стекле — «3+» и «2+» и проанализировали эволюцию величины $\eta_{Sm^{2+}}$ (отношение зарядовых состояний Sm^{2+}/Sm^{3+}) с ростом концентрации Sm_2O_3 (Рис.10). Примечательно, что никакой общей тенденции в поведении $\eta_{Sm^{2+}}$ выявить не удастся. Разброс в значениях $\eta_{Sm^{2+}}$ возможен при условии, во-первых, существования в матрице АБС стекла двух окружений ионов Sm^{3+} , для которых процесс восстановления

происходит с различной эффективностью; во-вторых, неравнозначностью (с позиций участия в излучении) локальных окружений ионов Sm^{2+} . Наши предположения совпали с результатами исследований фото- и катодолюминесценции, проведенными Н.Олье на наших образцах АБС стекол с самарием, которые убедительно подтвердили существование двух различных окружений как для ионов Sm^{3+} , так и для Sm^{2+} . В качестве еще одного подтверждения существования различных локальных положений для излучающих центров можно привести данные кинетики затухания излучения, поскольку каждое положение характеризуется разными энергиями и профилем полос возбуждения/излучения, а также временами жизни, а интенсивность люминесценции убывает по неэкспоненциальному закону. Ионы самария характеризуются достаточно долгими временами затухания в миллисекундном (мс) диапазоне. Кривые затухания люминесценции проявляют неэкспоненциальный характер и хорошо описываются двумя экспонентами (би-экспоненциальная аппроксимация). Принимая во внимание, что ионы Sm^{3+} могут быть представлены в стекле в различных положениях и иметь различные окружения, мы заключаем, что в АБС стекле ионы самария распределены, как минимум, по двум положениям — время жизни одного убывает с ростом концентрации, другого — достигает насыщения, начиная с концентрации самария 0.2 мол. % (Табл. 2).

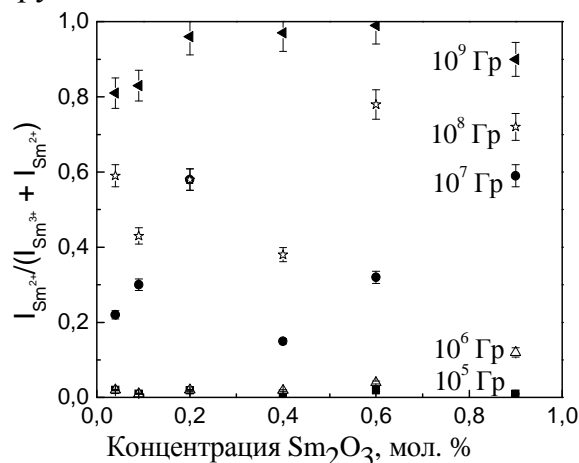


Рис.10. Зависимость величины $\eta_{\text{Sm}^{2+}}$ от концентрации Sm_2O_3 для всех доз облучения.

Возможно, подобная эволюция обусловлена переносом энергии с ионов $\text{Sm}^{3+}(1)$ на $\text{Sm}^{3+}(2)$ и тушением вследствие этого самариевой люминесценции, хотя вероятно и другая ситуация, когда концентрационное тушение происходит между двумя ионами $\text{Sm}^{3+}(1)$, а излучение ионов $\text{Sm}^{3+}(2)$ выходит на насыщение при концентрациях более 0.2 мол. %. Была также проведена оценка времен жизни возбужденных состояний ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} ($^4\text{G}_{5/2}$ и $^5\text{D}_0$, соответственно) в облученных (10^9 Гр) алюмоборосиликатных стеклах. Кривые затухания хорошо аппроксимируются двойной экспонентой, однако время затухания по сравнению с необлученными образцами различно (Табл.3).

Таблица 2

Время затухания люминесценции необлученного алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами самария

Концентрация Sm_2O_3		$\tau_{1\text{эксп}}$ (мс)	$\tau_{2\text{эксп}}$ (мс)
мол.%	ион/ см^3 ($\times 10^{20}$)		
0.04	0.29	3.11 ± 0.11	0.97 ± 0.15
0.10	0.70	2.99 ± 0.10	1.13 ± 0.13
0.20	1.47	2.93 ± 0.14	1.36 ± 0.12
0.40	2.90	2.81 ± 0.12	1.20 ± 0.12
0.60	4.40	2.61 ± 0.11	1.28 ± 0.14
1.00	7.00	2.23 ± 0.21	1.10 ± 0.14

Время затухания люминесценции облученного алюмоборосиликатного стекла, допированного ионами самария

Концентрация Sm ₂ O ₃ мол. %	Sm ³⁺ (⁴ G _{5/2} – ⁶ H _{7/2})		Sm ²⁺ (⁵ D ₀ → ⁷ F ₀)	
	τ _{1эксп} , мс	τ _{2эксп} , мс	τ _{1эксп} , мс	τ _{2эксп} , мс
0.04	2.38 ± 0.18	1.23 ± 0.16	2.72 ± 0.08	1.13 ± 0.03
0.10	2.32 ± 0.23	0.78 ± 0.20	2.40 ± 0.04	0.92 ± 0.02
0.20	2.09 ± 0.10	0.50 ± 0.10	2.27 ± 0.04	0.86 ± 0.03
0.40	1.85 ± 0.09*	0.41 ± 0.09*	2.16 ± 0.03	0.79 ± 0.02
0.60	2.23 ± 0.90*	0.69 ± 0.35*	1.97 ± 0.06	0.71 ± 0.04
1.00	2.23 ± 0.21*	1.10 ± 0.14*	2.04 ± 0.05	0.77 ± 0.02

Наблюдаемая тенденция сохраняется для всех используемых концентраций Sm₂O₃. Затухание люминесценции восстановленных излучением ионов Sm²⁺ также происходит по би-экспоненциальному закону, и экспериментальные значения времен жизни равны 2.0-2.7 мс и ~1 мс, соответственно (см. Табл.3). Как видно, время жизни возбужденного состояния ⁴G_{5/2} для ионов Sm³⁺(1) имеет меньшие значения после воздействия радиации, чем наблюдаемое в необлученном стекле (Табл.2), а для ионов Sm³⁺(2) измеренное время жизни после облучения, хотя и не отличается значительно от необлученного, обнаруживает тенденцию к уменьшению (а не к увеличению, как в случае необлученного образца).

Гадолиний. Спектроскопия ЭПР является мощным средством для изучения координационных изменений в окружении парамагнитных ионов, к которым относится ион Gd³⁺ (S = 7/2). Как уже указывалось, изолированные ионы Gd³⁺ могут распределяться в матрице АБС стекла по двум положениям. Так, сигналы с $g \sim 6.0$, 2.0 и 2.8 принадлежат изолированному иону Gd³⁺, локализованному в одном (одинаковом) положении с симметрией поля ниже кубической и координационным числом более 6 ($n > 6$). В то же время сигнал ЭПР с $g \sim 4.8$ характеризует положение иона Gd³⁺ в достаточно сильном кристаллическом поле орторомбической симметрии с координационным числом менее 6 ($n < 6$). Таким образом, первое положение Gd³⁺ в алюмоборосиликатном стекле может соотноситься с влиянием слабого кристаллического поля окружения и низкой симметрией, а второе — с нахождением ионов гадолиния под действием сильного поля окружающих лигандов и высокой симметрией. С учетом изложенного можно заключить, что в алюмоборосиликатном стекле наблюдается два различных окружения иона Gd³⁺. При этом под действием ионизирующего излучения эти положения ведут себя по-разному в структуре АБС стекла: с увеличением дозы облучения количество ионов Gd³⁺, характеризующихся координационным числом $n < 6$ растет, а с числом $n > 6$ — уменьшается (Рис.11,а). Таким образом, можно заключить, что ионизирующее излучение может изменять ближайшее окружение ионов Gd³⁺. Данное заключение согласуется с утверждением о том, что редкоземельные ионы вообще и ионы Gd³⁺, в частности, определяют свое характерное окружение в стекле. Кроме того, интенсивность сигнала ЭПР, приписываемого гадолиниевым кластерам, также уменьшается при увеличении дозы облучения (Рис.11,б). Принимая во внимание постоянную ширину линий ЭПР для всех доз радиации, уменьшение интенсивности сигнала, приписываемого Gd³⁺ положению с низкой симметрией ($g \sim 6.0$, $g \sim 2.8$, и $g \sim 2.0$), не может быть только результатом перераспределения ионов Gd³⁺ в положение с высокой симметрией ($g \sim 4.8$) под действием радиации.

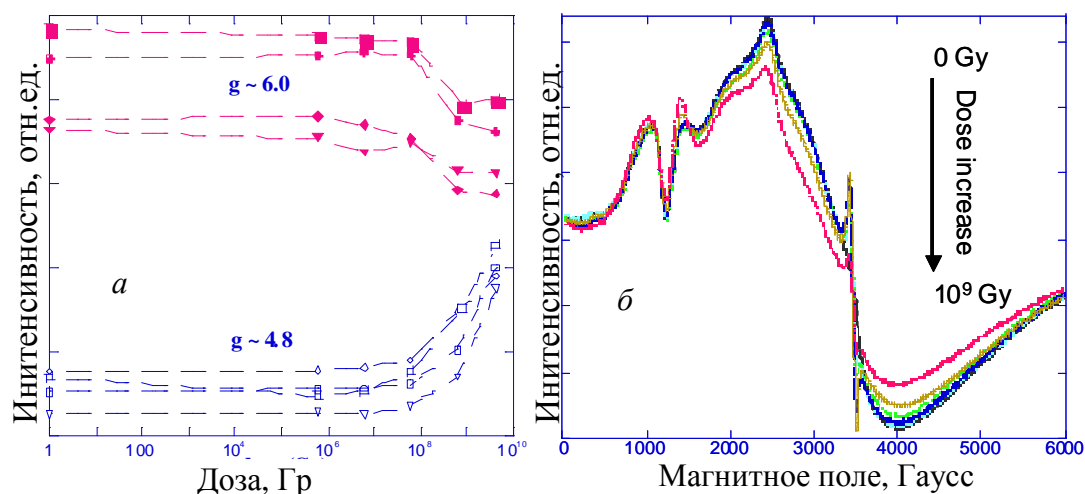


Рис.11. Зависимость сигналов ЭПР с $g \sim 6$ и $g \sim 4.8$ от дозы облучения для всех концентраций Gd_2O_3 — *a*; спектры ЭПР Gd-допированного АБС стекла в зависимости от дозы облучения — *б*.

Более того, мы наблюдали значительное уменьшение поглощения, приписываемого магнитным кластерам, содержащим гадолиний при увеличении дозы облучения. Это уменьшение может быть связано с миграцией ионов Gd^{3+} в структуре стекла и, соответственно, с появлением большего количества изолированных ионов Gd^{3+} , что обнаруживается с помощью спектроскопии ЭПР. Однако, наблюдаемое увеличение количества ионов Gd^{3+} в положениях высокой симметрии ($n < 6$) не может быть результатом уменьшения только суммы вкладов от количества низкосимметричных положений ионов Gd^{3+} ($n > 6$) и гадолиниевых кластеров:

$$N[Gd^{3+}_{n < 6}] \neq N[Gd^{3+}_{n > 6}] + N[Gd_{\text{кластер}}].$$

Следовательно, возможно сделать предположение о существовании других процессов, вызванных облучением и способных компенсировать уменьшение количества изолированных ионов Gd^{3+} , растворенных как в АБС матрице, так и в гадолиниевых кластерах. Одним из таких процессов может выступать восстановление ионов Gd^{3+} до Gd^{2+} . Хотя ионы гадолиния стабильны в «3+» зарядовом состоянии, существуют данные, что в некоторых материалах ион Gd обнаруживает оба зарядовых состояния одновременно. Более того, в некоторых сплавах зарядовое состояние Gd^{2+} является преимущественным.

Европий. Для свободного иона Eu^{3+} межконфигурационные переходы запрещены по правилу Лапорта. Однако при помещении в матрицу эти переходы становятся частично разрешенными, поскольку ионы Eu^{3+} испытывают влияние поля лигандов, составляющих эту матрицу. Вследствие этого даже незначительные изменения параметров связи допированной матрицы — расстояние и угол связи между лигандами, координационное число и ковалентность связи — вызывают изменения силы поля лигандов и, следовательно, энергии уровней свободного иона. Из анализа спектров люминесценции ионов Eu^{3+} в АБС стекле можно сделать заключение о низкой локальной симметрии поля лигандов иона Eu^{3+} . Увеличение концентрации Eu_2O_3 и дозы облучения приводит к изменению симметрии ближайшего окружения иона Eu^{3+} . Влияние концентрации заключается в изменении степени искажения инверсионной симметрии положений иона Eu^{3+} , в то время, как действие высоких доз радиации вызывает обратный эффект — степень отклонения от инверсионной симметрии растет. Кроме того, высокая доза радиации по-разному действует на штарковские компоненты 5D_0 - 7F_2 перехода, что может быть связано с перестройкой ближайшего окружения

вокруг иона Eu^{3+} ионов в структуре АБС стекла и/или с изменениями типа связи « Eu^{3+} -лиганд». О росте ковалентности $\text{Eu}-\text{O}$ связи свидетельствует увеличение интенсивности электрического дипольного перехода ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$. Наличие расщепления линии перехода ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ указывает на существование более чем одного структурного положения иона Eu^{3+} , неэквивалентного по окружению. Таким образом, нет оснований приписывать иону Eu^{3+} в АБС стеклах определенное координационное число; гораздо вероятнее наличие нескольких. Поскольку ионы Eu^{3+} распределены в АБС стекле в двух позициях, логично предположить, что ионы Eu^{2+} , образованные восстановлением ионов Eu^{3+} , могут также иметь неодинаковое окружение лигандов, характеризуемое различной силой кристаллического поля и/или ковалентностью между лигандами и ионами Eu^{2+} . Исследование ЭПР подтвердило это предположение и обнаружило два типа положений Eu^{2+} иона в АБС стеклах: одно, характеризуемое высокой симметрией окружающих лигандов, соответствующее полосе ЭПР при $g \sim 4.6$, и другое — низкосимметричное положение, соответствующее Eu^{2+} U спектру. Тенденция этих двух различных Eu^{2+} -положений проявлять одинаковую дозовую зависимость (в отличие от иона Gd^{3+}) может быть объяснена тем фактом, что зарядовое состояние «2+» для европия не является исходным при помещении в матрицу, а восстановленным из трехвалентного, в то время, как ион гадолиния внедряется в трехвалентном состоянии. Таким образом, можно заключить, что процессы восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ оказывают влияние на количество обеих структурных единиц (низкосимметричное Eu^{2+} -положение и высокосимметричное Eu^{2+} -положение), приводя к одинаковым дозовым зависимостям. Известно, что в зависимости от расстояния, расположения и ковалентности окружающих ионов, энергетическая позиция $4f^65d^1$ полосы может изменяться. Чтобы исследовать присутствие различных окружений вокруг иона Eu^{2+} в структуре АБС стекла, мы измерили спектры излучения (Рис. 12а). Широкая полоса люминесценции, приписываемая короткоживущему центру Eu^{2+} ($\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$) (задержка 200 нс, ширина щели 500 нс), проявляет несколько компонент — основной пик при 430 нм, плечо при 470 нм и слабый пик в низкоэнергетической области спектра при 520 нм. Изменение условий регистрации люминесценции модифицирует спектр излучения. Если мы поменяем условия эксперимента — задержка 3 мкс и ширина щели 10 мкс, полоса излучения может быть представлена тремя компонентами, расположенными при 440, 470 и 520 нм, соответственно, которые приписываются долгоживущим центрам Eu^{2+} ($\text{Eu}_{\text{L-L}}$). Короткоживущее положение при 430 нм ($\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$) уже «высветилось», и результирующий спектр представлен только вкладом от долгоживущих центров Eu^{2+} . Сдвиг $4f^65d^1$ полосы иона Eu^{2+} как целого в более низкоэнергетическую область по сравнению с измеренной при маленькой задержке отождествляется с присутствием более ковалентного окружения вокруг положений иона $\text{Eu}^{\text{L-L}}$. Согласно этому результату, долгоживущие положения иона Eu^{2+} характеризуются сильным кристаллическим полем лигандов вокруг иона Eu^{2+} . Вследствие облучения полоса излучения, типичная для $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$ положения (задержка 200 нс, ширина щели 500 нс) уширена и сдвинута как целое к низким энергиям и в тоже время совпадает по положениям различных компонент (за исключением коротковолновой части (430 нм)) и по форме полосы с излучением $\text{Eu}_{\text{L-L}}$ (задержка 4 мкс, ширина щели 10 мкс).

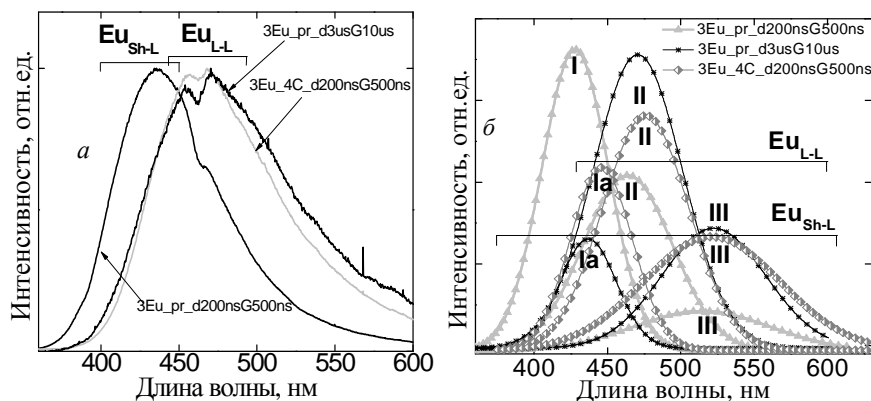


Рис. 12. Эволюция Eu^{2+} полосы излучения при различных условиях регистрации (возбуждение с $\lambda_{\text{воз}} = 355 \text{ nm}$ Nd:YAG лазера при комнатной температуре) — а; разложение на Гауссовы компоненты излучения $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$ и $\text{Eu}_{\text{L-L}}$ центров — б.

Красный сдвиг в том случае приписывается перераспределению интенсивностей излучения для различных положений иона Eu^{2+} . Так, излучение центра Eu^{2+} при 430 нм оказывается полностью потушенным, а длинноволновое излучение становится значительно интенсивнее для облученного стекла. Эти эволюции спектра излучения облученного образца коррелируют как с переносом энергии между положениями иона Eu^{2+} , характеризующимися слабым и сильным кристаллическим полем лигандов, так и с увеличением ионов Eu^{2+} в положениях с сильным кристаллическим полем. Уширение полосы излучения облученного образца связано с различными вкладами излучающих центров в общее излучение. Кроме того, следует заметить, что компонента при 520 нм, наблюдаемая и для центров $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$, и для центров $\text{Eu}_{\text{L-L}}$, тождественна кислородно-дефицитному дефекту, присутствующему и в необлученных, и в облученных АБС стеклах. Поэтому происходящие изменения трудно оценить в исследуемом диапазоне из-за значительного перекрытия излучения дефектов с излучением европиевых центров. Таким образом, можно сделать заключение о том, что при синтезе в стекле формируются положения ионов Eu^{2+} , соответствующие как слабому I ($\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$), так и сильному полю лигандов Ia и II ($\text{Eu}_{\text{L-L}}$).

Как видно, особенности спектров излучения двухвалентного европия трудно оценить по отдельности, однако можно различить вклады различных центров, используя исследование кинетики затухания свечения. Действительно, кривая затухания для положения $\text{Eu}_{\text{Sh-L}}$ следует неэкспоненциальному закону и характеризуется тремя временами затухания: 1 мкс соответствует дефектам, а 200 и 600 нс – может быть приписано короткоживущим центрам, один из которых излучает быстро и не может наблюдаться при других условиях эксперимента. Согласно спектрам излучения (Рис. 12б), кристаллическое поле положения I слабее, чем для положений Ia и II, и мы также наблюдали увеличение интенсивности излучения в облученных образцах для положений с более сильным кристаллическим полем, связанное с увеличением количества ионов двухвалентного европия в этих положениях. Те же положения наблюдались и в синтезированных на воздухе АБС стеклах. Поэтому, излучение при 430 нм (I) может быть приписано короткоживущему центру Eu^{2+} , а два других положения с более ковалентным окружением при 440 и 470 нм (Ia and II) — долгоживущим центрам Eu^{2+} .

Церий. Продолжая дискуссию о многообразии положений РЗ ионов в АБС стекле, нужно отметить, что ион церия, как ионы самария и европия, может иметь как различные зарядовые состояния, так и занимать различные положения в структуре стекла. Действительно, анализ спектров люминесценции Ce^{3+} -допированного АБС стекла с длиной волны возбуждающего света при ламповом возбуждении и их поведения в зависимости от концентрации церия подтвердил существование не менее

двух положений ионов Ce^{3+} в структуре АБС стекла. Возбуждение цериевой люминесценции также осуществлялось с помощью лазерного излучения. В качестве источника использовался Nd:YAG лазер с длинами волн 266 и 355 нм. При наблюдении люминесценции иона Ce^{3+} было замечено влияние условий измерения на интенсивность, положение и форму полосы излучения. Обнаруженная люминесценция отождествляется с излучением ионов Ce^{3+} , однако, как и в случае лампового возбуждения, при определенных условиях его регистрации, возможно детектирование различных цериевых центров. Так, изменение задержки лазерного сигнала при постоянной ширине щели регистрации излучения 50 мкс приводит к «красному» сдвигу максимума полосы люминесценции, отождествляемому с возможностью детектирования того или иного (или всех вместе) цериевого центра (Рис.13).

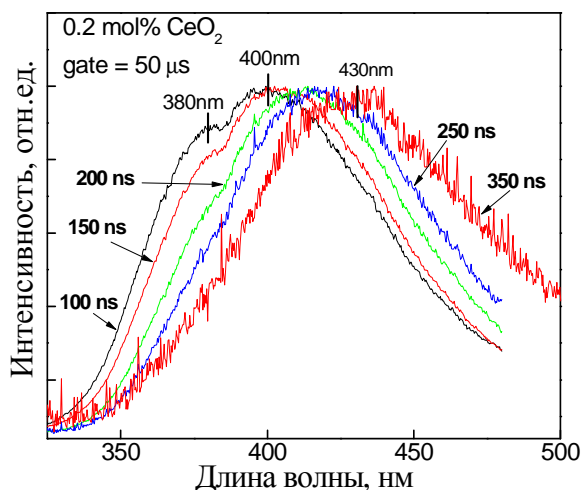


Рис.13. Спектры люминесценции Се-допированного (0.2 мол. %) АБС стекла при различной задержке лазерного возбуждения ($\lambda_{\text{воз}} = 266 \text{ нм}$).

В шестой главе, иницированной предыдущими результатами спектроскопических исследований Sm- и Eu-допированных, а также структурной эволюции Gd- и Eu-допированных облученных алюмоборосиликатных стекол, представлены результаты комплексного исследования P3-содопированных алюмоборосиликатных стекол (P3=Sm, Gd и Sm,Eu) с целью поиска условий синтеза, определяющих повышение его радиационно-оптической устойчивости.

Соотношение содопирующих оксидов в основной матрице стекла составляло 1:3, 1:1 и 3:1 (25%:75%, 50%:50% и 75%:25%), соответственно. Полученные спектры ЭПР для SmGd- и SmEu-содопированных АБС стекол не имеют особенностей в положении основных полос по сравнению со спектрами Gd или Eu-допированных стекол (Рис.14). Данный резонанс приписывается ионам Gd^{3+} (Eu^{2+}), находящимся в структуре стеклянной матрицы под действием кристаллического поля различной величины (с числом ближайших соседей $n > 6$ и $n < 6$).

Несмотря на то, что положение и форма основных полос в спектрах ЭПР Gd- или Eu-допированных и Sm,Gd(Sm,Eu)-содопированных алюмоборосиликатных стекол неизменны, зависимость соотношения между интенсивностями полос ЭПР, приписываемых различным окружениям P3 ионов $I(\text{Gd}(\text{Eu})_{[n<6]})/I(\text{Gd}(\text{Eu})_{[n>6]})$ от концентрации содопантов, проявляет отличное от Gd(Eu)-допированных стекол поведение (Рис.15). Видно, что с увеличением концентрации содопанта (Gd, Eu) отношение интенсивности полос ЭПР, соответствующих положениям ионов гадолиния и европия в сильном ($n \leq 6$) и слабом кристаллическом поле ($n \geq 6$), уменьшается с ростом отношения Gd(Eu)/Sm до достижения минимального значения при соотношении Gd(Eu)/Sm \approx 1:1 (50%:50%, соответственно).

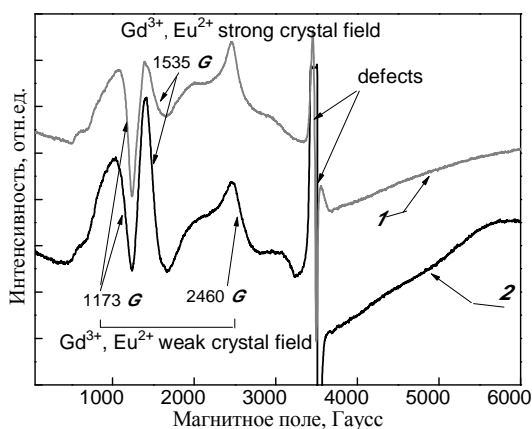


Рис.14. Спектры ЭПР облученного дозой 10^9 Гр Sm,Gd — 1 и Sm,Eu — 2 содопированного алюмоборосиликатного стекла в соотношении содопантов 1:3.

С дальнейшим увеличением соотношения Gd(Eu)/Sm отношение интенсивности полос ЭПР снова возрастает (Рис.15а и Рис.15б). Структура радиационных дефектов алюмоборосиликатной матрицы также не претерпевает никаких видоизменений: спектр ЭПР собственных дефектов, наведенных облучением, характерен для дырочных (связанных с бором) и электронных E'-центров.

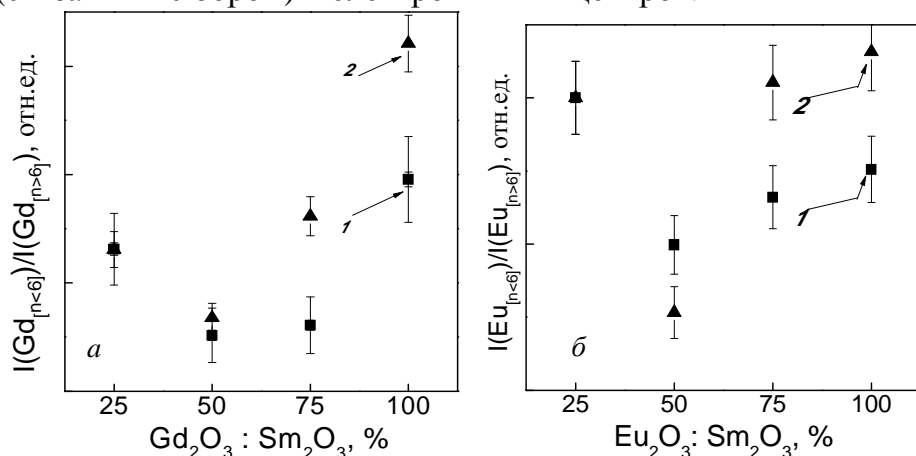


Рис.15. Относительное количество ионов Gd^{3+} — а и Eu^{2+} — б, локализованных в позициях с $n < 6$, в облученном дозой 10^9 Гр алюмоборосиликатном стекле в зависимости от соотношения содопантов для их общей концентрации 1 мас. % — 1 и 2 мас. % — 2.

Интересно отметить, что количество дефектов в Sm,Gd- и Sm,Eu-содопированных стеклах (Рис.16,а и Рис.16,б) меняется в зависимости от соотношения между содопантами в той же манере, что и зависимость $I(Gd_{[n<6]})/I(Gd_{[n>6]})$ и $I(Eu_{[n<6]})/I(Eu_{[n>6]})$ (Рис. 15,а и 15,б).

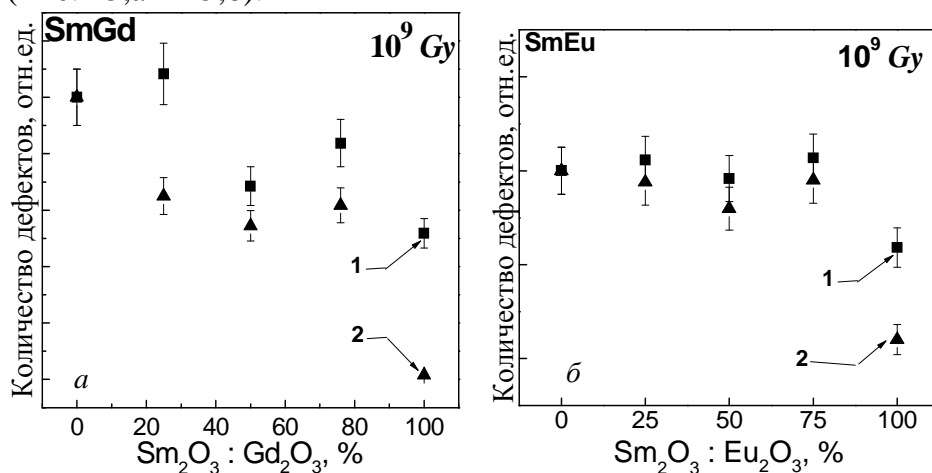


Рис.16. Количество радиационных дефектов АБС стекла в зависимости от соотношения оксидов самария и гадолиния — а; самария и европия — б для их общей концентрации 1 мас. % — 1 и 2 мас. % — 2.

Принимая во внимание результаты исследований для алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Sm, Gd и Eu, логично предположить, что смешивание двух допантов должно было бы привести к монотонно убывающей зависимости от концентрации РЗ содопантов в ряду от гадолиния к самарию как для относительного

количества ионов Gd или Eu, локализованных в позициях с $n < 6$, так и для количества радиационных дефектов. Однако наблюдаемая эволюция концентрации радиационных дефектов не имеет ничего общего с зависимостями, представленными для рассмотренных ранее РЗ-допантов. Для всех РЗ-допированных ($PZ = Gd, Sm, Ce, Nd, Eu$) алюмоборосиликатных стекол было обнаружено монотонное уменьшение количества радиационных дефектов с увеличением концентрации РЗ иона. Мы связываем наблюдаемые зависимости в содопированных стеклах как с присутствием в алюмоборосиликатной матрице, подвергнутой ионизирующему излучению, различных зарядовых состояний РЗ элементов переменной валентности (Sm^{3+} и Sm^{2+} ; Eu^{3+} и Eu^{2+}), так и с существованием различных локальных окружений $Eu^{2+}(Gd^{3+})$ иона: высоко- и низкосимметричного. Очевидно, их одновременное сосуществование и конкуренция с различными Sm^{3+} - и Sm^{2+} -окружениями при стремлении ионов Gd^{3+} локализовываться вблизи бор-кислородно-дырочных центров приводят к структурным модификациям Sm/Gd- и Sm/Eu-допированного АБС стекла, проявляющим нелинейный характер с ярко выраженным экстремумом.

Заключение. В рамках подхода «синтез-структура-свойства» проведен законченный цикл комплексных исследований радиационных эффектов, а также структурных и оптических свойств оксидных стекол, допированных ионами переходных металлов (ПМ) и редкоземельных (РЗ) элементов. При воздействии ионизирующего излучения высокоэнергетических электронов структурные изменения матрицы модельного стекла упрощенной композиции определяются миграцией щелочного иона. В более сложных стеклах, содержащих примеси (допанты), миграцию щелочного иона при облучении можно ограничить либо путем блокирования процесса создания собственных дефектов матрицы, либо прямым снижением коэффициента диффузии щелочного иона до облучения. Показано, что относительная стабильность зарядовых состояний допантов в модельных стеклах является основным критерием повышения устойчивости аморфного материала к ионизирующему излучению. Основные результаты диссертационной работы сформулированы ниже в соответствии с поставленными целями.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован новый класс боросиликатных стекол упрощенной композиции (5-оксидов), воспроизводящих структуру многокомпонентного ядерного стекла, используемого для утилизации радиоактивных отходов.

– разработаны технологии моделирования поведения реальных ядерных отходов путем изучения электронных процессов, индуцированных внешним β -облучением.

2. Установлено, что допирование ПМ так же, как и РЗ ионами приводит к ограничению структурных модификаций в матрице модельного оксидного стекла.

– влияние РЗ элементов на структурные изменения в алюмоборосиликатной матрице менее выражено по сравнению с ПМ, что обусловлено различием электронной структуры этих двух семейств переходных элементов.

3. Доказано, что поливалентность некоторых допантов, а также относительная стабильность их зарядовых состояний являются критерием увеличения радиационной стойкости изученных стекол.

4. Установлен ряд микроструктурных особенностей, наведенных радиацией в образцах, допированных РЗ элементами переменной валентности по сравнению с РЗ ионами, не меняющими свое зарядовое состояние:

– значительное уменьшение сдвига полосы комбинационного рассеяния при 460 см^{-1} , связанное с уменьшением среднего угла связи Si-O-Si, отождествляемое с уплотнением структуры стекла,

– уменьшение отношения структурных единиц Q^3/Q^2 (Q^n группа представляет собой SiO_4 тетраэдр, где n — число мостиковых кислородов), приписываемое уменьшению степени полимеризации алюмоборосиликатного стекла при воздействии радиации.

5. Выявлено разнообразие положений ионов Gd^{3+} в структуре алюмоборосиликатного стекла. Под действием β -облучения происходит перераспределение ионов Gd^{3+} между двумя положениями — высокосимметричным и низкоимметричным: с увеличением дозы облучения количество ионов Gd^{3+} в положениях с низкой симметрией уменьшается, в то время, как с высокой — увеличивается.

6. Показано, что обладая низкой растворимостью, ионы гадолиния стремятся к образованию конгломератов (магнитных кластеров), количество которых увеличивается с ростом концентрации Gd_2O_3 . Кластеры не оказывают влияния ни на оптическое, ни на микроструктурное поведение алюмоборосиликатного стекла.

7. Обнаружено, что при лазерном возбуждении (355 нм) излучение при 312 нм в Gd^{3+} -допированном образце является следствием двухфотонного поглощения и представляет собой антистоксову УС-люминесценцию с повышением частоты. Предложены энергетическая схема и модель переноса энергии в Gd допированном алюмоборосиликатном стекле как при лазерном, так и при возбуждении монохроматическим светом Хе-лампы.

8. Впервые для СТЕКОЛ: в β -облученном алюмоборосиликатном стекле, допированном ионами трехвалентного самария обнаружен обратимый окислительно-восстановительный процесс $\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+}$ под действием лазерного излучения высокой плотности мощности фото-термической природы.

9. Установлено, что ионы гадолиния растворены преимущественно в боратном окружении оксидного стекла вблизи радиационно-созданных бор-кислородно-дырочных дефектов.

10. Выявлены особенности структурной эволюции Sm,Gd- и Sm,Eu-содопированных алюмоборосиликатных стекол. Обнаружен нелинейный характер зависимостей среднего угла связи Si-O-Si (сдвиг полосы комбинационного рассеяния при 460 см^{-1}), количества радиационно-индуцированного иона Eu^{2+} , а также числа радиационных дефектов от соотношения допантов.

11. Продемонстрировано, что модельные оксидные стекла упрощенной композиции, допированные редкоземельными ионами, обладают высокой радиационной стойкостью, обуславливающей использование их реальных многокомпонентных аналогов при утилизации отходов атомной промышленности, а также при обеспечении беспербойного долгосрочного функционирования космической техники. Помимо этого, обнаруженные оптические характеристики — антистоксова и перестраиваемая люминесценция — существенно расширяют возможности применения оксидных стекол в приборах квантовой электроники в качестве оптически активных слоев для фотоэлектрического модуля.

Список работ, опубликованных по теме диссертации, в том числе, из списка ВАК РФ

1. Мальчукова Е.В. Алюмоборосиликатные стекла, содопированные редкоземельными элементами, как радиационно-защитные покрытия солнечных батарей /Е.В. Мальчукова, А.С. Абрамов, А.И. Непомнящих, Е.И. Теруков //ФТП. –2015. – Т.6 . – С.32-35.
2. Malchukova E. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses /E. Malchukova, B.Boizot // J.Rare Earths. – 2014. – Vol.32, №3. – P. 217-220.
3. Malchukova E. Divalent europium in β -irradiated aluminoborosilicate glass/E. Malchukova, B.Boizot //J. Am. Ceram Soc. – 2010. – Vol.93, №12. – P. 4005–4007.
4. Malchukova E. Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing irradiation/E. Malchukova, B.Boizot // Matter.Res.Bull. – 2010. – Vol.45. – P.1299–1303.
5. Мальчукова Е.В. Люминесценция алюмоборосиликатных стекол, допированных ионами Gd^{3+} /Е.В.Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Т.С.Шамирзаев, Г. Петит // ФТТ . –2010. –Т. 52, Вып. 9. – С.1789-1794.
6. Мальчукова Е.В. Радиационные эффекты в оксидных стеклах, допированных редкоземельными ионами/Е.В.Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Г. Петит // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. –Т.8/2. – С.104-107.
7. Мальчукова Е.В. Спектроскопическое исследование ионов Eu^{3+} в алюмоборосиликатных стеклах/Е.В.Мальчукова, А.И. Непомнящих, Б.Буазо, Г. Петит//Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – Т.8/2. – С.108-111.
8. Malchukova E. Irradiation effects in oxide glasses doped with transition and rare-earth elements/E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2009. – Vol.45. – P. 10701(p1-10).
9. Malchukova E. Effect of Sm-,Gd-co-doping on structural modifications in aluminoborosilicate glasses under β -irradiation/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite //J. Non-Cryst Solids. – 2008. – Vol.354. – P.3592-3596.
10. Malchukova E. β -irradiation effect in aluminoborosilicate glasses: the role of RE codoping (RE = Sm, Gd) /E. Malchukova, B.Boizot // Fiz. Tverdogo Tela. – 2008. – Vol.50. – P.1623-1627.
11. Malchukova E. Optical properties and valence state of Sm ions in aluminoborosilicate glass under β -irradiation/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol.353. – P.2397-1402.
12. Malchukova E., Boizot B., Petite G., Ghaleb D. Study of structural evolution in Ce- and Nd-doped aluminoborosilicate glasses under β -irradiation/E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // phys. stat. sol. (c). –2007. –Vol.4. –P.1280-1283.
13. Malchukova E. Structural changes of β -irradiated Gd doped aluminoborosilicate glasses/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite // Izvestia Vuzov (Russian Physics Journal). 2006. –Vol.4. –P. 89-92.
14. Malchukova E. β -irradiation effects in Gd doped borosilicate glasses by EPR and Raman spectroscopies/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – Vol.352. – P.297-303.
15. Boizot B. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses/ B.Boizot, N.Ollier, F.Olivier, D.Ghaleb, G.Petite, E.Malchukova // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. –2005. – Vol.240. –P.146-151.

16. Malchukova E. Oxidation of Sm^{2+} in β -irradiated Sm-doped borosilicate glasses under illumination/ E.Malchukova, B.Boizot, D.Ghaleb, G.Petite // J. Lumin. –2004. –Vol.111. – P. 53-59.
17. Malchukova E. Optical properties of pristine and γ -irradiated Sm doped borosilicate glasses/E.Malchukova, B.Boizot, G.Petite, D.Ghaleb // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A. – 2004. –Vol.537. – P. 411-414.
18. Pologrudov V.V. Kinetics decay and electron phototransfer in cerium-doped fluorite/ V.V.Pologrudov, E.E. Penzina, E.V.Malchukova//Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. A. –2002. – Vol.486. – P. 443-447.

Материалы конференций

1. Malchukova E. On the question of Eu^{2+} -sites in as-prepared and irradiated aluminoborosilicate glasses/ E. Malchukova, B. Boizot, E. Terukov//in: Book of abstract for 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014) (13-18 July, 2014 Wroclaw, Poland) P-162.
2. Мальчукова Е.В. Боросиликатные стекла, допированные переходными и редкоземельными элементами, как защитные покрытия солнечных батарей /Е.В. Мальчукова, А.И. Непомнящих, Е.И. Теруков // in: Book of abstract for X-й Конференции и IX-й Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Кремний-2014) (7-11 июля, 2014 Иркутск, Россия). С. 149.
3. Malchukova E. Simulation of self-irradiation of simplified nuclear waste glasses: β -radiation effects in RE doped oxide glasses (RE = Eu, Ce)/E.Malchukova, B.Boizot// in: Book of abstract for 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-17) (June-July, 2013 Finland Helsinki) P. 23.
4. Malchukova E. Tunable luminescence from Ce-doped aluminoborosilicate glasses /E. Malchukova, B.Boizot // in: Book of abstract for 3rd International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT) Advances in Synthesis, Studies and Applications (April-May, 2013 Poland, Wroclaw) O-5
5. Malchukova E. On the question of variety of RE ions local environments in oxide glasses// E.Malchukova1, A.Nepomnyaschich, B.Boizot //Book of abstract for 15th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter (RPC'15), Tomsk, 2012. P.25
6. Malchukova E. Optical and structural properties of irradiated aluminoborosilicate glasses doped with different RE-ions/ E.V. Malchukova, A.I. Nepomnyaschich, B.Boizot//Book of abstract for 12-й школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (LLPh'2010), Иркутск, 2010. С.15.
7. Malchukova E., Boizot B., Ollier N. Spectroscopic study of Ce^{3+} doped aluminoborosilicate glasses/E.Malchukova, B.Boizot, N.Ollier//3rd International Workshop on Photoluminescence in rare-earth: photonic materials and devices (Florence, Italy, April 28-30, 2010). PRE10-30.

Сборники научных трудов

1. Проблемы спектроскопии и спектрометрии, Вып. 24: сборник статей. – Екатеринбург: УрФУ, 2008. – С. 221-226.
2. Проблемы спектроскопии и спектрометрии, Вып. 19: сборник статей. – Екатеринбург: УрФУ, 2005. – С. 139-156.