

04

## О поведении натрия в стеклах R7/T7 при облучении электронным пучком

© В.А. Кравец, Т.Б. Попова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladislav2033@yandex.ru

Поступила в Редакцию 27 июля 2023 г.

В окончательной редакции 27 июля 2023 г.

Принята к публикации 1 августа 2023 г.

Представлено феноменологическое описание явлений, происходящих при облучении электронным пучком натрийсодержащих стекол R7/T7, предназначенных для иммобилизации ядерных отходов. Стекла были исследованы следующими методами: локальная катодолюминесценция, рентгеноспектральный микроанализ.

**Ключевые слова:** катодолюминесценция, боросиликатные стекла R7/T7, изменение состава.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56319.96

### 1. Введение

Элементный состав и люминесцентные свойства оксидных материалов, содержащих натрия, крайне восприимчивы к облучению электронным пучком. Известным в рентгеноспектральном микроанализе является эффект термической диффузии натрия из облучаемого электронным пучком микрообъёма образца [1,2]. Известен эффект кластеризации натрия в стекле [3]. Данное явление объясняется полевой миграцией подвижных положительных ионов натрия в область стекла, отрицательно заряженную электронным пучком.

Также известен эффект падения интенсивности катодолюминесценции (КЛ) в люминесцентных стеклах, содержащих натрия. Данное падение КЛ связано с формированием в образце дефектов (центров безызлучательной рекомбинации), ассоциированных с диффузией натрия из сетки стекла [4,5]. Целью настоящей работы является феноменологическое описание явлений, происходящих при облучении электронным пучком натрийсодержащих стекол R7/T7, предназначенных для иммобилизации ядерных отходов [6,7]. Стекла были исследованы следующими методами: локальная катодолюминесценция, рентгеноспектральный микроанализ.

### 2. Образец

В качестве исследуемого образца было выбрано оксидное стекло, используемое для иммобилизации ядерных отходов „R7/T7“ следующего состава: mol%:  $(45.2\text{SiO}_2 - 17.3\text{V}_2\text{O}_5 - 3.9\text{Al}_2\text{O}_3 - 27.7\text{Na}_2\text{O} - 6\text{CaO} - 0.6\text{Eu}_2\text{O}_3)$ , где в качестве люминесцентных центров выступают ионы  $\text{Eu}^{3+}$ .

$\text{Eu}^{3+}$ , обладает интенсивной люминесценцией в красном оптическом диапазоне. Также  $\text{Eu}^{3+}$  можно использовать в качестве люминесцентного зонда, спектр которого

крайне чувствителен к структурным изменениям легированного материала [8–10].

Образец был синтезирован методом варки шихты в корундовом тигле. Шихта нагревалась до  $1480^\circ\text{C}$  и выдерживалась около 60 min. в воздушной атмосфере. Более подробно процесс синтеза образца описывается [11].

### 3. Методы исследования

Для исследования элементного состава образцов использовался метод рентгеноспектрального микроанализа (EPMA). Люминесцентные свойства исследовались методами локальной катодолюминесценции (CL).

Для исследования образцов методами CL и EPMA использовался электронно-зондовый микроанализатор SAMEBAX (Cameca, Франция, 1984), совмещенный с катодолюминесцентной станцией оригинальной конструкции [12]. Так как исследования методами CL и EPMA проводятся на одном приборе, имеется возможность анализировать состав и регистрировать спектры КЛ в одной и той же области образца.

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

#### 3.1. EPMA, X-ray-спектры и условия облучения образца в микроанализаторе.

Поставлена задача определить изменение состава стекла в области облучения его электронным зондом, за счет перемещения атомов натрия. Мы определяем не абсолютные концентрации элементов в стекле, а их изменение под воздействием электронного зонда. Поэтому мы можем ограничиться измерением интенсивности аналитических рентгеновских линий элементов, которые пропорциональны массовым концентрациям элементов

с точностью до „поправок микроанализа“ [13,14]. Нас интересует перемещение атомов натрия и соответственно изменение его концентрации в исследуемом объеме. Но изменение концентрации одного элемента соответственно ведет к изменению концентраций всех остальных элементов. Поэтому судить о перемещении натрия и изменении состава под действием зонда можно и при измерении интенсивности аналитических линий других элементов. Помимо измерения изменения интенсивности непосредственно линии  $\text{Na}(K\alpha)$ , мы проводили измерения по линии  $\text{Si}(K\alpha)$ , так как кремния в стекле больше чем других элементов и точность измерения по этой линии максимальна.

#### 1. Облучение образца с плотностью тока $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ .

Облучение образцов при ускоряющем напряжении электронов  $15 \text{ keV}$  с плотностью тока  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  проводилось в течение  $1 \text{ min}$ . Радиус электронного пучка составлял  $5 \mu\text{m}$ . Изменение состава образца при облучении электронным пучком исследовалось в процессе облучения *in situ*.

#### 2. Облучение образца с плотностью тока $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ .

Облучение образцов с плотностью тока  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  проводилось в течение  $1 \text{ min}$ . Изменение состава образца в месте облучения электронным пучком исследовалось после облучения при плотности тока  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  также в течение  $1 \text{ min}$ . Ускоряющее напряжение электронов составляло  $15 \text{ keV}$ . Радиус электронного пучка составлял  $5 \mu\text{m}$ .

### 3.2. CL и CL-микроскопия

CL-свойства исходного стекла и областей, подвергнутых облучению, исследовались куда меньшими токами электронного пучка ( $J = 0.1 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ ), при которых не происходит существенных изменений состава и люминесцентных свойств образца. Все спектры CL и изображения CL были получены при ускоряющем напряжении электронов  $15 \text{ keV}$  с плотностью тока  $J = 0.1 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ . При получении секторов CL радиус электронного пучка составлял  $5 \mu\text{m}$ .

Стоит отметить что глубина проникновения электронного пучка в образец стекла R7/T7 при ускоряющем напряжении электронов  $15 \text{ keV}$  составляет  $\sim 2 \mu\text{m}$ , а глубина залегания под поверхностью стекла области максимальных энергетических потерь электронов  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ .

## 4. Результаты и обсуждение

### 4.1. CL и CL-микроскопия

Были получены спектры CL из разных областей облученного стекла рис. 1 (слева). Результаты облучения стекол продемонстрированы рис. 1 (справа) с помощью метода CL-микроскопии. На рис. 1, *a* представлен спектр

CL изначального стекла, до облучения большими плотностями электронного тока. В спектре видны переходы  $\text{Eu}^{3+}$  характерные, для боросиликатных стекол [14,15].

При облучении электронным пучком с плотностью тока  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  было зарегистрировано, уменьшение интенсивности CL спектра  $\text{Eu}^{3+}$  в облучаемой области (рис. 1, *b*). Подобное снижение интенсивности CL, (уже описывалось ранее во введении), ассоциируется с диффузией натрия из облучаемой области стекла [4,5].

При облучении электронным пучком с плотностью  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  было зарегистрировано: уменьшение интенсивности CL спектра  $\text{Eu}^{3+}$  в облучаемой области (рис. 1, *c*), поверхностные электростатические разряды [16] и соответствующие им треки (рис. 1, *d*). Подобные электростатические разряды не наблюдались авторами при облучении стекол, не содержащих щелочные компоненты. Это косвенно может свидетельствовать о том, что Na участвует в формировании треков электростатических разрядов.

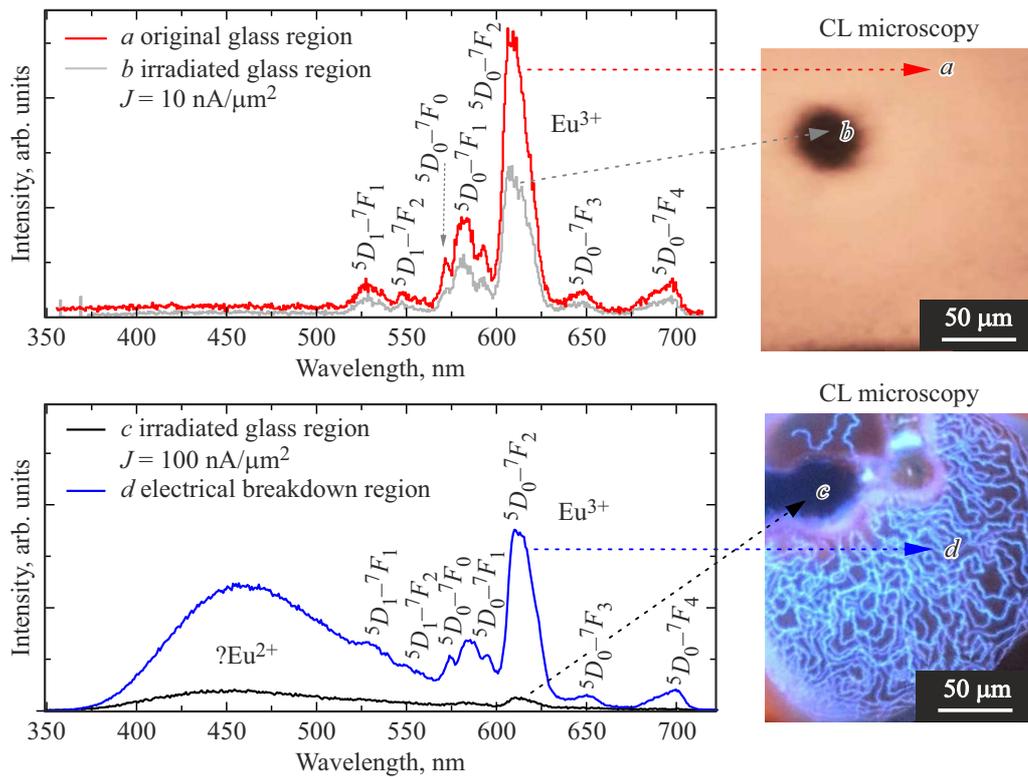
При этом и в облучаемой области, и в области поверхностных электростатических разрядов наблюдалось значительное изменение цвета CL в микроскопе, в данной области было зарегистрировано появление синей широкой полосы в спектрах CL с максимумом в области  $450 \text{ nm}$ . Данная полоса имеет времена жизни менее  $100 \text{ ps}$  и вероятно связана с изменением валентности  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  при облучении электронным пучком [17]. Однако данное предположение нуждается в дополнительных исследованиях.

### 4.2. EPMA и X-ray-спектры

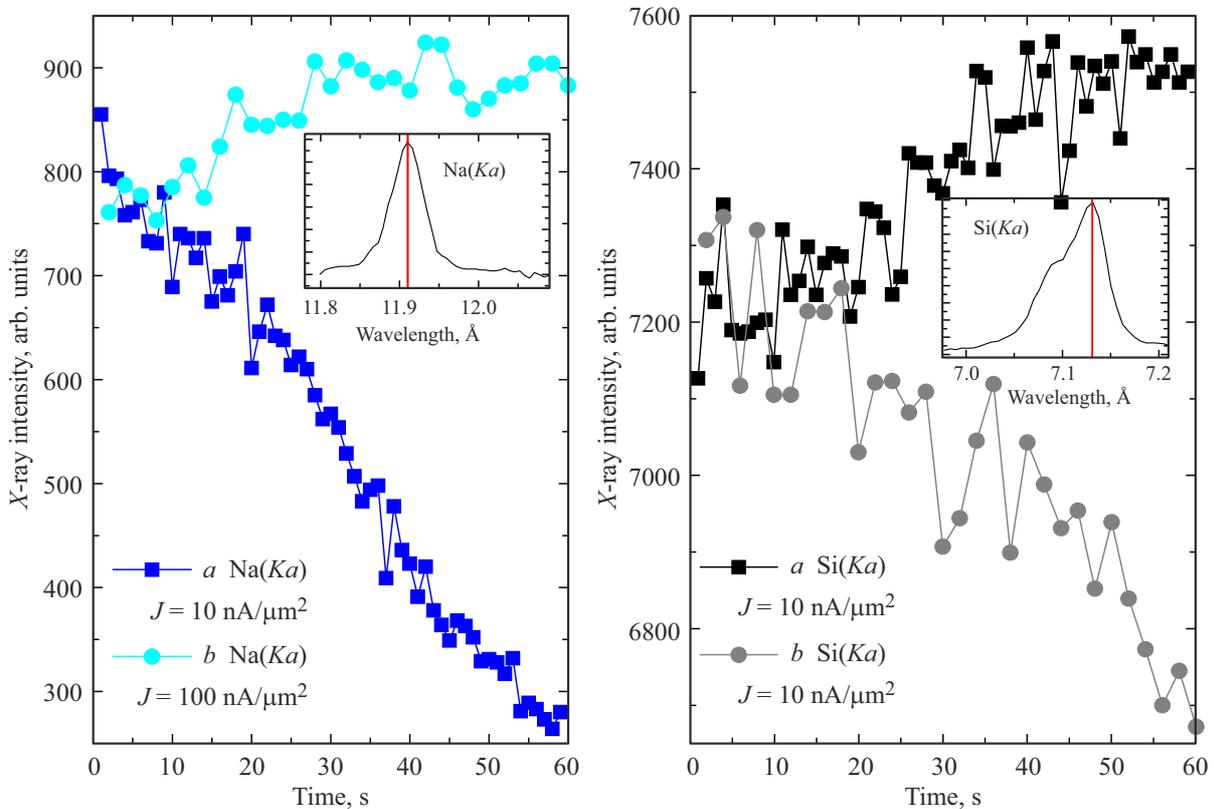
Наблюдаемые явления могут быть связаны с изменением состава стекла при воздействии электронного пучка. Для этого была определена динамика изменения содержания Na и Si при непрерывном облучении электронным пучком. При этом измерение содержания Na и Si в облученной области с плотностью тока  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  происходило одновременно с облучением. А измерение динамики содержания Na и Si в облученной области с плотностью тока  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  происходило после облучения при плотности тока  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ .

Результаты представлены на рис. 2, *a* для области облученной  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  и на рис. 2, *b* для области облученной  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ . При этом (слева) на рис. 2 представлена динамика интенсивности X-ray линии  $\text{Na}(K\alpha)$  (и соответственно изменение содержания Na в облучаемой области образца), а (справа) на рис. 2 представлена интенсивности X-ray линии  $\text{Si}(K\alpha)$  (и соответственно изменение содержания Si в облучаемой области образца). Резкие колебания интенсивности объясняются статистической природой рентгеновского излучения. На вставках на рис. 2 изображены собственно X-ray-спектры линий  $\text{Na}(K\alpha)$  и  $\text{Si}(K\alpha)$  исследуемого образца.

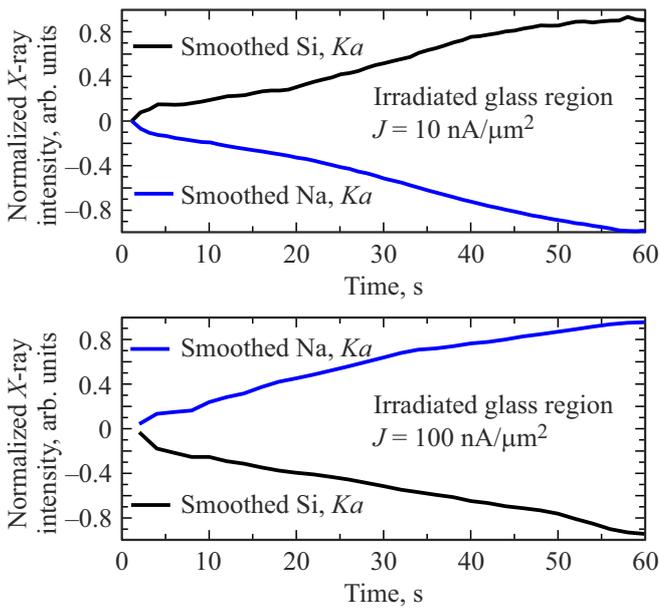
Для области облученной  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  наблюдается уменьшение содержания Na. Данный эффект объясня-



**Рис. 1.** CL спектры, полученные из областей образца с разной плотностью облучения: *a*) спектры исходного стекла, *b*) спектры из области облученной при  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ , *c*) спектры из области облученной при  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ , *d*) спектры из области, где наблюдались поверхностные электростатические разряды.



**Рис. 2.** EPMA-исследование. X-гау-интенсивность  $\text{Na}(K\alpha)$  (слева) и  $\text{Si}(K\alpha)$  (справа) при непрерывном облучении электронным пучком. *a* — для области облученной  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ , *b* — для области облученной  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ . На вставках изображены X-гау-спектры  $\text{Na}(K\alpha)$  и  $\text{Si}(K\alpha)$ .



**Рис. 3.** EPMA-исследование. Сглаженные и нормированные X-гау-интенсивности  $\text{Na}(K\alpha)$  и  $\text{Si}(K\alpha)$  при непрерывном облучении электронным пучком. Сверху: для области облученной  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ . Снизу: для области облученной  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ .

ется термической диффузией натрия из облучаемой области стекла [1,2].

Для области облученной  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  наблюдается увеличение содержания Na. Данный эффект может объясняться образованием обеднённой натрием области стекла (область, подвергнутая облучению) из-за кластеризации натрия [3,18]. Обеднение натрием облучаемой области происходит из-за миграции натрия из сетчатой структуры стекла в кластеры, что создаёт градиент концентрации между облучаемой и не облучаемой областью стекла. Это приводит к наблюдаемому перемещению натрия в облучаемую область из-за градиента концентраций.

Если предположить, что облучение электронным пучком приводит к изменениям содержания именно натрия, то изменение содержания Si в стекле при изменении массового содержания Na имеет вид

$$-\Delta\text{Si} = \Delta\text{Na} \cdot M_{\text{Si}} / \sum M_{\text{All-Na}},$$

где  $\Delta\text{Si}$  — изменение массовой концентрации Si в материале,  $\Delta\text{Na}$  — изменение массовой концентрации Na в материале,  $M_{\text{Si}}$  — массовая концентрации кремния в материале и  $\sum M_{\text{All-Na}}$  — сумма массовых концентраций всех элементов в материале, без (за вычетом) Na. При этом величина  $M_{\text{Si}} / \sum M_{\text{All-Na}}$  — константа при изменении содержания Na.

Таким образом, изменения в содержании Si должны с точностью до константы симметрично повторять изменения в содержании Na в материале:  $-\Delta\text{Si} \sim \Delta\text{Na}$ .

На рис. 3. продемонстрированы нормализованные и сглаженные (обработанные) кривые изменения интенсивности излучения X-гау линий  $\text{Na}(K\alpha)$  и  $\text{Si}(K\alpha)$  при непрерывном облучении электронным пучком.

С учетом погрешностей изменения концентраций Si и Na в материале симметричны относительно друг друга  $-\Delta\text{Si} \sim \Delta\text{Na}$ . Таким образом, можно констатировать, что наблюдаемое изменение концентрации Si в облучаемом материале происходит за счет либо термической диффузии Na, либо кластеризации Na в облучаемой области материала.

Это косвенно подтверждает факт, что в стекле происходят изменения состава только из-за Na, если бы происходило изменение в содержании других элементов, то кривые на рис. 3, не были бы симметричными.

## 5. Заключение

При облучении электронным пучком, было зарегистрировано уменьшение интенсивности CL спектра  $\text{Eu}^{3+}$  в облучаемой области и поверхностные электростатические разряды и соответствующие им треки. Было замечено значительное изменение состава в области, подвергшейся длительному облучению электронным пучком. Были зафиксированы процессы, связанные как с термической диффузией натрия из облучаемой области, так и процессы, связанные с кластеризацией натрия в стекле. При этом в области, облученной с плотностью электронного тока  $J = 10 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  преобладают процессы термической диффузии Na, а в области облученной с плотностью электронного тока  $J = 100 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$  преобладают процессы кластеризации Na. Таким образом, было показано, что состав стекол серии R7/T7 не стабилен при воздействии электронного пучка. Это вызывает сомнения для целесообразности использования данного стекла для отработки радиоактивных материалов.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории „Диффузии и дефектообразования в полупроводниках“ ФТИ им. А.И. Иоффе.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D.M. Usher. *C14*, 2039 (1981).
- [2] H. Bach. *Rad. Effects* **28**, 215 (1976).
- [3] E.S. Bochkareva, N.V. Nikonov, O.A. Podsvirov, M.A. Prosnikov, A.I. Sidorov. *Plasmonics* **11**, 241 (2016).
- [4] M. Kayama, H. Nishido, M. Lee, K. Ninagawa. *Am. Mineralogist* **99**, 1, 65 (2014).
- [5] N. Ollier, B. Boizot, P. L'henoret, S. Guillous, G. Petite. *J. Appl. Phys.* **11** (2009).

- [6] M.I. Ojovan, W.E. Lee, S.N. Kalmykov. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2005). 497 p.
- [7] P. Frugier, S. Gin, L.D. Windt, G. Santarini. *J. Nucl. Mater.* **380**, 1, 8 (2008).
- [8] E.V. Ivanova, V.A. Kravets, K.N. Orekhova, G.A. Gusev, T.B. Popova, M.A. Yagovkina, O.G. Bogdanova, B.E. Burakov, M.V. Zamoryanskaya. *J. Alloys Compd.* 808 (2019).
- [9] V. Kravets, E.V. Ivanova, M.I. Moskvichev, M. Zamoryanskaya. *Opt. Spectroscopy* **129**, 2, 245 (2021).
- [10] G.A. Gusev, S.M. Masloboeva, V. Kravets, M.A. Yagovkina. *Inorganic Mater.* **57**, 4, 383 (2021).
- [11] V. Kravets, E.V. Ivanova, A.N. Trofimov, M. Zamoryanskaya. *J. Lumin.* **226**, 117419 (2020).
- [12] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Instrum. Exp. Tech.* **47**, 4, 477 (2004).
- [13] S.J.B. Reed. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology.* Cambridge University Press (2005).
- [14] L. Reimer. *Measurement Sci. Technol.* **11**, 12, 1826 (2000).
- [15] H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu, E. Yue-Bun Pun. *J. Lumin.* **113** (2005).
- [16] R.H. Khasanshin, L. Novikov, S.B. Korovin. *J. Surface Investigation-x-ray Synchrotron Neutron Techniques* **9**, 1, 81 (2015).
- [17] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt. *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **61**, 5, 189(2020).
- [18] Z.O. Lipatova, E. Kolobkova, A.I. Sidorov, N. Nikonov. *Opt. Spectroscopy* **121**, 2, 200 (2016).

*Редактор Т.Н. Василевская*