

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ
ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԿԻՐԱՌԱԿԱՆ ՊՐՈԲԼԵՄՆԵՐԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԲԱԴԱԼՅԱՆ ԱՆՈՒՇ ՀՈՎԻԿԻ

ՆՈՐ ԿՈՄՊՈԶԻՏԱՅԻՆ ՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՀԱՐՄԱՆ ՆԿԱՏՄԱՄԲ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.04.07 - «Կոնդենսացված վիճակի ֆիզիկա» մասնագիտությամբ
ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների թեկնածուի զինական աստիճանի
հայցման ատենախոսության
Մ Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ – 2025

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ ИНСТИТУТ
ПРИКЛАДНЫХ ПРОБЛЕМ ФИЗИКИ

БАДАЛЯН АНУШ ОВИКОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
СИЛИКАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

ЕРЕВАН – 2025

**Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական
պրոբլեմների ինստիտուտում**

Գիտական ղեկավար՝

Ֆ.մ.գ.դ., պրոֆեսոր **Վ.Վ. Հարությունյան**

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

Ֆ.մ.գ.դ., պրոֆեսոր **Կ.Գ. Թրունի**

Ֆ.մ.գ.թ. **Ա.Ս. Մանուկյան**

Առաջատար կազմակերպություն՝ «ԲԵՆԴԼ» սինքրոտրոնային հետազոտությունների
ինստիտուտ

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2025թ.-ի դեկտեմբերի 15-ին
Ժամը 12:00-ին, ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական պրոբլեմների ինստիտուտի
ֆիզիկայի 053 մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցե՝ ք. Երևան 0014, Հր.
Ներսիսյանի փ. 25:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ ՖԿՊԻ գրադարանում:

Մեղմագիրն առաքված է 2025թ. նոյեմբերի 14-ին

Մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար՝



Ֆիզ.մաթ. գիտ. թեկնածու,
Հ.Ֆ. Խաչատրյան

Тема диссертации утверждена Институтом прикладных проблем физики НАН РА

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук, профессор **В.В. Арутюнян**

Официальные оппоненты:

доктор физ.-мат. наук, профессор **К.Г. Труни**

кандидат физ.-мат. наук, **А.С. Манукян**

Ведущая организация: "КЕНДУ" институт синхротронных исследований

Защита диссертации состоится 15-го декабря 2025 года в 12:00 на заседании
специализированного совета по физике 053 Института прикладных проблем
физики НАН РА по адресу Ереван, 0014, ул. Гр. Нерсисяна, 25.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИППФ.

Автореферат разослан 14- го ноября 2025 г.

Ученый секретарь

кандидат физ.-мат. наук,

специализированного совета



Г. Ф. Хачатрян

ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность исследования

Многообразие факторов экстремальных условиях действующих например на космические аппараты, сложные энергетические спектры действующих корпускулярных и электромагнитных излучений, возможность действия факторов космического пространства в различных сочетаниях и в разной временной последовательности - все это значительно затрудняет изучение и прогнозирование поведения материалов в экстремальных условиях. Интенсивные исследования в этой области, стимулированные запросами бурно развивающейся космической техники, в задачи которого входит экспериментальное и теоретическое изучение изменения физических свойств и эксплуатационных характеристик конструкционных материалов, а также создание новых материалов, разработка средств защиты материалов и элементов аппаратуры от действия различных видов излучения. В большей степени это касается терморегулирующих покрытий (ТРП) [1-3] класса «солнечные отражатели», к которым относятся эмалевые и керамические покрытия на основе оксидных белых пигментов с органическими и неорганическими связующими. Среди пигментов для покрытий этого класса порошки на основе кремнезема с составом оксиды цинка или циркония и других нашли наибольшее применение как наиболее стабильные к действию заряженных частиц и квантов солнечного ультрафиолета. Однако и в этих пигментах при длительных воздействиях ионизирующего излучения образуется достаточно большое количество радиационных дефектов и центров поглощения, что приводит к появлению полос поглощения, уменьшению коэффициента диффузного отражения в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра, обуславливая увеличение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения. Поэтому разработка способов повышения фото- и радиационной стойкости ТРП пигментов является актуальной проблемой.

Одним из перспективных способов решения этой проблемы может быть модифицирование пигментов различными оксидными и редкоземельными нанопорошками, поскольку наночастицы, обладая большой удельной поверхностью, способствуют релаксации дефектов, образующихся при радиационном облучении [4, 5]. Радиационные эффекты неизбежно изменяют физико-химические и механические свойства материалов, а следовательно, и эксплуатационные характеристики изготовленных из них приборов. Актуальность исследования обусловлена растущими требованиями к материалам, используемым в условиях интенсивного радиационного воздействия, таких как элементы космической техники, ядерной и атомной энергетики. Для этих областей важнейшими параметрами являются устойчивость к радиационно-индуцированным

дефектам, сохранение структурной целостности и стабильность оптических характеристик. Несмотря на накопленный научный опыт в изучении физико-химических свойств ТПИ Zn_2SiO_4 , вопросы радиационной стойкости, особенно в случае легирования редкоземельными элементами, до настоящего времени остаются мало изученными, имеется ряд противоречий и представляют научный и практический интерес.

Цель работы

Целью диссертации является исследование радиационной стойкости силикатных соединений (виллемита Zn_2SiO_4 , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$), синтезированных гидротермально-микроволновым методом с использованием электронного, протонного и нейтронного облучения. Изменения в материалах под воздействием радиации изучались с использованием структурного, морфологического и спектрального анализа.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Провести структурный анализ чистого и легированного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ синтезированными гидротермально-микроволновым методом с использованием метода рентгенофазового анализа (XRD).
2. Исследовать морфологические особенности и распределение частиц по размерам с использованием электронной микроскопии (SEM/TEM).
3. Изучить оптические свойства (спектры поглощения и отражения) до и после облучения высокоэнергетическими частицами при различных дозах.
4. Выявить механизмы радиационно-индуцированных изменений, в силикатных соединениях.

Научная новизна

1. Впервые проведено комплексное исследование радиационной стойкости чистого и легированного силиката цинка (Zn_2SiO_4 , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$) синтезированного гидротермальным микроволновым методом. Преимуществом этого метода является его эффективность с точки зрения стоимости и возможность производства в больших масштабах. При выборе соответствующих параметров метод позволяет получать наноструктурированные материалы, что в настоящее время весьма привлекательно для индустрии материалов.
2. Установлены взаимосвязи между структурными, морфологическими и оптическими изменениями, индуцированными радиационным воздействием различных частиц.
3. Выявлены механизмы формирования радиационных дефектов в зависимости от кристаллохимических особенностей легирующих ионов.

4. Изучены спектроскопические характеристики образцов до и после электронного и протонного облучения.

Практическая значимость

Силикат цинка является перспективным оптическим люминесцентным материалом благодаря высокому квантовому выходу, устойчивости к радиационным, химическим и тепловым воздействиям [6-9]. Покрытия из силиката цинка выдерживают высокие температуры, являются токопроводящими, радиационно стойкими материалами и могут быть использованы для защиты оборудования тепловых космических станций. Полученные результаты по повышению фото- и радиационной стойкости ТРП порошков открывают возможность их использования например, в космическом материаловедении, характеризуемого действием на материалы различных видов ионизирующих излучений.

Личный вклад

Все научные результаты, изложенные в диссертации, получены автором или соавторстве при ее непосредственном участии. На всех этапах работы автор принимал участие в выборе методик исследования, проведении экспериментов и анализе полученных данных. Экспериментальная часть работы выполнена автором, или при ее активном участии. Обсуждение задач исследований и результатов эксперимента, окончательная редакция научных статей, защищаемых научных положений и выводов к работе проводилось с научным руководителем.

Объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и литературы. Объем диссертации 126 страниц, в том числе 41 рисунков и 6 таблицы. В списке литературы содержит 142 источников.

Представление диссертационной работы

Основные результаты работы были представлены на следующих международных конференциях: *IV International Scientific School for Radiation Physics and Related Applications named after Academician Alpic Mkrtchyan* - (2025 г.), Ереван - Гюмри, Армения. *12th International Symposium "Optics & its applications" (OPTICS-12)* - (2024 г.), Ереван, Армения. *XIV International Symposium "Radiation from Relativistic Electrons in Periodic Structures" & VIII International Conference "Electron, Positron, Neutron and X-ray Scattering under the External Influences"* - (2023 г.), Цахкадзор, Армения. *The XXVI International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022)* - Объединенный институт ядерных исследований (2022 г.), Дубна, Россия. *The 3rd International Workshop on "Ultrafast Beams and Applications"*-

(2022 г.), Ереван, Армения. *III International Scientific Forum "Nuclear Science and Technologies"* - (2021 г.), Алматы, Республика Казахстан. *International Conference on Electron, Positron, Neutron and X - ray scattering under External Influences* - (2021 г.). «Радиационная Физика Твёрдого Тела» - (2018 г., 2021 г.), Севастополь, Россия. *Nuclear and Radiation Physics and Materials* - (2019 г.), Ереван, Армения. *Nuclear and Radiation Physics and Materials* - (2025 г.), Ереван, Армения.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых журналах. Список опубликованных работ представлен в конце автореферата.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, определяется цель работы, новизна и практическая значимость представленной работы, перечисляются основные положения защиты, приводится структура работы и список опубликованных работ по теме диссертации.

В главе 1 представлен обзор литературы по теме диссертационной работы. Она состоит из 4 подразделов. Рассмотрены физические характеристики термоматериалов летательных аппаратов. Обобщены сведения о радиационной стойкости ТРП, описаны механизмы деградации под действием электронов, протонов и γ -излучения, а также экспериментальные методы оценки изменения оптических и структурных параметров. Приведены сведения о виллемите Zn_2SiO_4 : кристаллическая структура, термофизические и оптические свойства, методы синтеза, легирование и перспективы применения в составе ТРП. На основании литературного обзора обоснована выбор темы диссертационной работы.

Глава 2 описывает методику микроволнового синтеза, исследования и облучения образцов, а также обработки полученных результатов. Изложен процесс гидротермально-микроволнового синтеза чистого и легированного церием ортосиликата цинка (Zn_2SiO_4 , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$), включая подготовку исходных реагентов, параметры синтеза и условия получения однородных порошков. Приведена методика определения структурных характеристик образцов с использованием рентгеновской дифракции, включая обработку дифрактограмм и уточнение параметров кристаллической решётки. Описаны методы морфологических исследований, проводимых с применением сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа для изучения микроструктуры и элементного состава. Рассмотрены методики оптических исследований, включающие спектрофотометрические измерения коэффициентов поглощения и диффузного отражения. Изложены условия и параметры облучения

образцов; облучение электронным пучком проводилось в Национальной научной лаборатории им. А.И. Алиханяна с использованием линейного ускорителя электронов ЭЛУ с энергией 20-75 МэВ. Облучение электронных пучков проводилось с энергией 20 МэВ и плотностью потока 10^{17} эл/см². Протонное облучение проводилось в Центре Производства Радиоизотопов в Ереване, Армения, на циклотроне С-18. Облучение образцов проводилось протонный пучок с энергией 15.5 МэВ. Для исследования зависимость от доз радиационно-индуцированных изменений в материале применялись три флюенса: 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} п/см². Нейтронное облучение проводилось на реакторе IBR-2, с энергией 2 МэВ и дозами 10^{13} , 10^{15} н/см² в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка в ОИЯИ (Объединенный институт ядерных исследований). Представлено моделирование физических процессов взаимодействия электронов и протонов с чистым и легированным церием Zn_2SiO_4 с использованием Geant4 расчётных методов для оценки глубины проникновения частиц, распределения энергии и образования дефектов.

Глава 3 посвящена анализу экспериментальных результатов, полученных при исследовании структурных, морфологических и оптических свойств чистого и легированного церием ортосиликата цинка до и после облучения электронами. Проведен рентгенодифракционный анализ пигментных порошков вилемита Zn_2SiO_4 . Данные XRD (рис. 1) позволяют проследить влияние времени микроволновой обработки на формирование фаз и степень кристалличности конечного продукта. При микроволновом синтезе с продолжительностью 1.5 часа (рис. 1а) наблюдаются широкие и малоконтрастные дифракционные пики, что свидетельствует о низкой степени кристалличности и наличии мелких кристаллитов в материале. Основные пики соответствуют ромбоэдрической модификации α - Zn_2SiO_4 (PDF-карта № 37-1485), которая кристаллизуется в пространственной группе R-3 с параметрами элементарной ячейки $a = b = 1.395$ нм, $c = 0.9312$ нм. Это подтверждает, что основная фаза уже формируется на раннем этапе микроволнового синтеза. Однако, наряду с целевой фазой, в дифрактограмме также присутствуют пики, характерные для диоксида кремния (SiO_2 , PDF № 14-0653) и оксида цинка (ZnO , PDF № 65-3411), что указывает на неполноту твердофазной реакции между исходными компонентами. При увеличении времени микроволнового синтеза до 3.5 часов (рис. 1 б) наблюдается значительное усиление интенсивностей дифракционных пиков, а также их сужение, что свидетельствует о росте кристаллитов и повышении степени кристалличности. Пики, соответствующие фазе α - Zn_2SiO_4 , становятся более выраженными, а интенсивности пиков примесей (SiO_2 и ZnO) снижаются, что указывает на более полное протекание фазообразующих реакций. Результаты показывают, что увеличение времени микроволнового синтеза приводит к существенному улучшению фазовой чистоты и кристалличности материала,

а также к снижению содержания остаточных и побочных фаз, что подчеркивает высокую эффективность микроволнового метода как способа быстрого и энергоэффективного получения функциональных неорганических пигментов с заданной структурой.

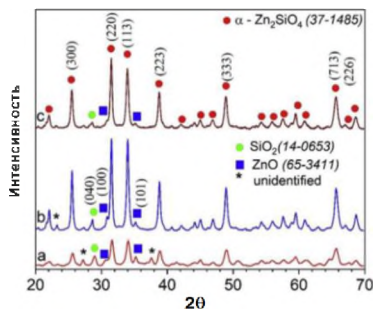


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы Zn_2SiO_4 (а, б) и $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$ (в), синтезированных при микроволновом облучении длительностью 1.5 (а) и 3.5 ч (б, в).

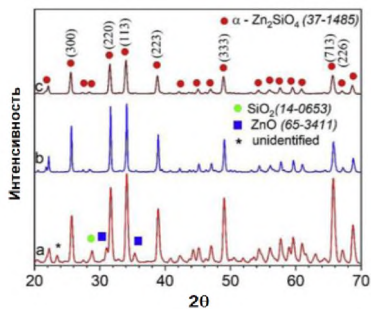


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы образцов Zn_2SiO_4 (а) и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ (б), прокаленных при 1050°C , а также $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$, подвергнутого облучению электронами (в).

Введение ионов церия (Ce) в процесс микроволнового синтеза продолжительностью 3.5 часа оказывает влияние на фазовый состав получаемого материала. Особенно важно отметить, что наличие церия приводит к исчезновению слабых неидентифицированных дифракционных линий, что указывает на снижение количества побочных или аморфных фаз и повышение фазовой чистоты конечного продукта. Для дальнейшего улучшения кристалличности и завершения фазообразующих реакций была проведена высокотемпературная термическая обработка (прокалка) предварительно синтезированных образцов. Рентгенодифрактограмма прокалённого образца Zn_2SiO_4 синтезированного с помощью 3.5-часового микроволнового облучения, представлена на рисунке 2 а. Как видно, прокалка не приводит к полной реакции ZnO и SiO_2 ($2\text{ZnCl}_2 + (\text{Na}_2\text{O})_2 \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 4\text{NaCl}$), несмотря на дополнительный термический вклад. В образце по-прежнему обнаруживаются пики, соответствующие остаточным фазам ZnO и SiO_2 , а также присутствуют слабые дифракционные пики от неидентифицированных соединений. Существенно иная картина наблюдается в случае $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ образца, прошедшего аналогичную термическую обработку (рис. 2 б). Здесь все дифракционные линии однозначно идентифицированы как принадлежащие чистой фазе $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ с ромбоэдрической структурой пространственной группой R-3. Отсутствие

пиков от посторонних фаз и высокая интенсивность основных пиков свидетельствуют о полной конверсии исходных реагентов и высокой степени кристалличности полученного материала. Таким образом, церий играет важную роль не только в ускорении твердофазных реакций при микроволновом синтезе, но и в стабилизации однородной кристаллической фазы при последующей термической обработке.

Проведен эксперимент по облучению прокалённого $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$ пучком электронов высокой энергии (20 МэВ, флюенс 10^{17} эл/см², это соответствует более чем 15-летнему пребыванию в радиационном поясе Земли) (рис. 2 с). После облучения образец сохраняет исходную ромбоэдрическую структуру $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, что подтверждается сохранением положения и индексации основных дифракционных пиков.

Для детального анализа морфологии, фазового состава и атомной структуры полученных продуктов синтеза были использованы методы электронной микроскопии, в том числе сканирующая электронная микроскопия (SEM) и просвечивающая электронная микроскопия (TEM). На рисунке 3 представлена сравнительная микроструктура образцов Zn_2SiO_4 и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$, полученных при помощи микроволнового синтеза с различной продолжительностью (1.5 и 3.5 часа). Как видно из рис. 3 А, после 1.5 ч микроволнового облучения в продукте наблюдаются три характерных морфологических типа частиц: агрегаты рисовидной формы, агломераты мелкодисперсных частиц (около 100 нм); крупные нерегулярные кристаллы со сглаженной поверхностью, достигающие размеров 500–1000 нм.

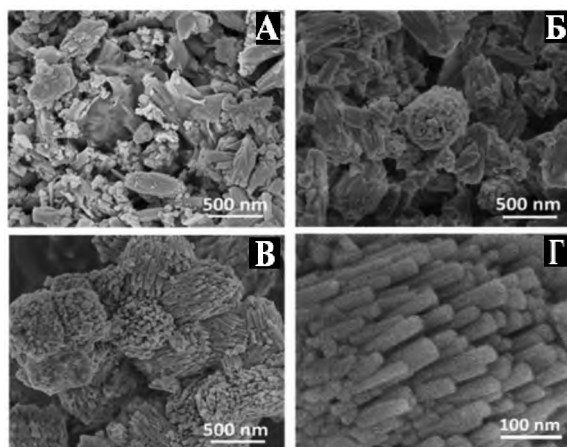


Рис. 3. SEM-изображения Zn_2SiO_4 (А, Б) и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$ (В, Г), синтезированных при микроволновом облучении в течение 1.5 ч (А) и 3.5 ч (Б–Г).

Более тщательное изучение рисовидных структур показывает, что они представляют собой собранные в пучки наностержни, состав которых включает цинк, кремний и кислород, что подтверждено данными локального элементного анализа. В то же время, агломераты мелких частиц в основном состоят из оксида цинка (ZnO), тогда как крупные кристаллы включают преимущественно диоксид кремния (SiO_2). Можно заключить, что рисовидные структуры представляют собой основную целевую фазу Zn_2SiO_4 , тогда как оставшиеся компоненты - это продукты неполного взаимодействия исходных оксидов. При увеличении времени микроволнового воздействия до 3.5 часов происходит значительная трансформация микроструктуры: как видно из рис. 3 Б, размеры агрегатов Zn_2SiO_4 увеличиваются, их форма становится более выраженной, при этом исчезают мелкодисперсные и крупные примесные образования. Это свидетельствует о более полной реакции между ZnO и SiO_2 , а также повышении степени кристалличности и упорядоченности структуры. Как показано на рис. 3 В, добавление Ce^{3+} способствует формированию продукта с более гомогенной морфологией, что указывает на регулирующее влияние церия на процесс роста кристаллов. Изображения высокого разрешения (рис. 3 Г) показывают, что полученные наностержни имеют диаметр порядка 30 нм и длину около 100–150 нм. Таким образом, анализ микроскопических изображений показывает, что введение церия в процесс синтеза оказывает положительное влияние на морфологию продукта, способствуя гомогенизации микроструктуры и росту нанокристаллов вдоль предпочтительных кристаллографических направлений. Это может существенно улучшить эксплуатационные свойства материала, включая терморегулирующие и оптические характеристики.

Для оценки радиационной стойкости синтезированного $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ был проведён комплексный анализ с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Образцы подвергались воздействию высокоэнергетического электронного облучения с энергией 20 МэВ и флюенсом 10^{17} эл/см². Основной целью исследования являлось выявление возможных структурных изменений, дефектов, процессов сегрегации или фазовых превращений, индуцированных радиацией. Затем образцы подвергли термической обработке, после которой морфологические исследования показали, что зерна приобрели сферическую структуру.

На рисунках 4 А и 4 Б представлены светопольные изображения типичных частиц $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ до и после радиационного облучения соответственно. В обоих случаях наблюдаются частицы с размерами до 300 нм, демонстрирующие чёткие границы и однородную морфологию. Выбранные области по изучению электронной дифракции, представленные на рис. 4 В и 4 Г, демонстрируют чёткие и острые дифракционные кольца, что свидетельствует о сохранении кристалличности образцов. Индексация дифракционных картин показывает соответствие дифракционных

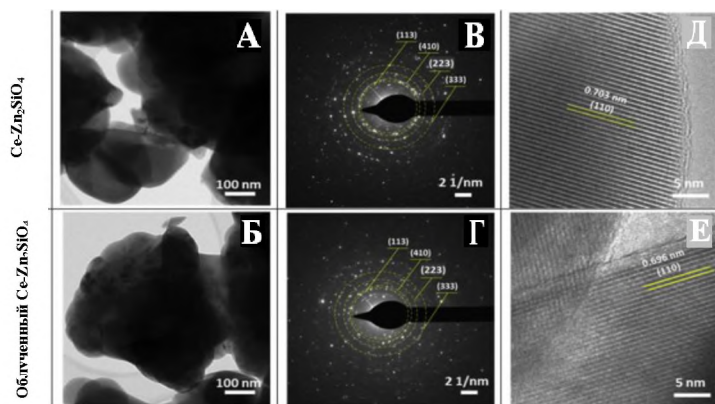
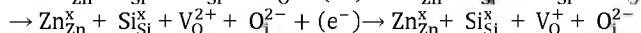
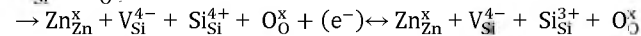
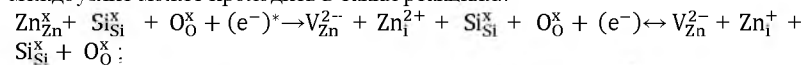


Рис. 4. ТЕМ изображения в светлом поле (А, Б), картины электронной дифракции выбранных участков (В, Г) и изображения, полученные с помощью ТЕМ высокого разрешения (Д, Е) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ до и после облучения электронным пучком с энергией 20 МэВ и 10^{17} эл/см².

максимумов кристаллографической структуре ортосиликата цинка (Zn_2SiO_4). Это подтверждает, что фаза Zn_2SiO_4 остаётся стабильной даже после интенсивного облучения. Дополнительно, высокоразрешающие изображения до и после радиационного воздействия, также представленные на рис. 4, подтверждают сохранение высокоупорядоченной кристаллической структуры материала. На обоих изображениях наблюдаются регулярные кристаллические решётки, и чётко прослеживается межплоскостное расстояние $d \approx 0.7$ нм, которое соответствует расстоянию между (110) плоскостями в ромбоэдрической структуре Zn_2SiO_4 .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение церий в структуру цинкортосиликата оказывает выраженное стабилизирующее воздействие на его радиационные характеристики. Легирование церий-ионом способствует формированию наномасштабной структуры с высокой степенью кристалличности, что в совокупности с энергетической устойчивостью кристаллической решётки существенно повышает её сопротивляемость радиационно-индуцированным изменениям. Предполагается, что данное явление может быть обусловлено отличием в зарядовых состояниях ионных радиусов $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ по сравнению с Zn^{2+} , что приводит к локальным изменениям электрического поля в решётке. Эти искажения могут снижать общую потенциальную энергию кристаллической структуры и, тем самым, повышать её стабильность при воздействии внешних энергетических воздействий, в том числе высокоэнергетического электронного облучения. Можно заключить, что церий-содержащее легирование не только улучшает структурные характеристики $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$, но и существенно повышает его радиационную стойкость, делая его перспективным материалом для использования в условиях интенсивного радиационного воздействия, включая космическую материаловедение, ядерную энергетику и элементы оптоэлектроники.

При облучении Zn_2SiO_4 быстрыми электронами 20МэВ, ионизирующие потери энергии электронов могут определять образование основных радиационных дефектов. Образование дефектов атомов решетки в междоузлии может проходить в таких реакциях.:



$\text{V}_{\text{Zn}}^{2-} + \text{Zn}_{\text{i}}^{+} \leftrightarrow \text{V}_{\text{Zn}}^{-} + \text{Zn}_{\text{i}}^{\times}$, изменение зарядовых состояний собственных дефектов, где $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times}$ - атомы цинка в узлах решетки e^{-} - ускоренный электрон $\text{Zn}_{\text{i}}^{2+}$, Zn_{i}^{+} , $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$, V_{Zn}^{-} - междоузельные ионы цинка в различном зарядовом состоянии.

Глава 4 посвящена всестороннему исследованию экспериментальных данных, полученных при изучении структурных, морфологических и оптических свойств Zn_2SiO_4 и $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$, до и после воздействия протонного и нейтронного облучения. На рис. 5 представлены рентгенограммы порошков Zn_2SiO_4 (а, б) и $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$ (в, г) после протонного облучения. Образцы демонстрируют широкие дифракционные пики ромбоэдрической структуры $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ с пространственной группой R-3 и константами ячейки $a = b = 1.395$ нм, $c = 0.9312$ нм. Интенсивности дифракционных пиков образца $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ после протонного облучения при энергии 15.5 МэВ и флюенсе 10^{15} п/см² уменьшаются. Ион церия ($\text{Z}_{\text{Ce}}\text{-58}$) замещает цинк ($\text{Z}_{\text{Zn}}\text{-30}$) в узле решетки. Ионный радиус Ce^{3+} (1.15 Å) больше, чем Zn^{2+} (0.74 Å), что приводит к увеличению констант ячейки. По сравнению с чистым силикатом цинка, интенсивность пика легированного церием силиката цинка уменьшается незначительно после облучения дозами протонов 10^{15} п/см².

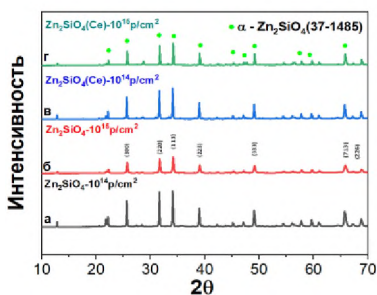


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов Zn_2SiO_4 и $\text{Ce-Zn}_2\text{SiO}_4$, подвергнутых облучению протонами с энергией 15.5 МэВ дозами 10^{14} и 10^{15} п/см².

Протонное облучение обычно приводит к образованию дефектов, смещению атомов и ухудшению кристалличности в материалах, что часто проявляется в снижении интенсивности пика рентгеновской дифракции из-за увеличения беспорядка и аморфизации. Однако присутствие ионов церия в решетке Zn_2SiO_4 может повысить радиационную стойкость материала. Это обусловлено несколькими взаимосвязанными факторами, в первом случае подавлением дефектов за счет искажений решетки. Ионы церия (Ce^{3+} или Ce^{4+}), замещающая решетку Zn_2SiO_4 , вносят локальные искажения решетки из-за их различных ионных радиусов по сравнению с Zn^{2+} . Причиной также могут быть механизмы залечивания дефектов и захвата. Ионы церия действуют как стоки дефектов или центры захвата, захватывая вакансии или междоузлия, созданные во время протонного облучения. Этот процесс эффективно предотвращает накопление протяженных дефектов и ограничивает аморфизацию, сохраняя кристаллическую структуру. Улучшение химических связей: легирование церием может привести к образованию более прочных связей Ce-O в силикатной сетке, которые менее подвержены разрыву под действием облучения по сравнению со связями Zn-O. Наличие этих более прочных связей способствует сохранению структурной целостности даже при высокодозном облучении. Все дифракционные линии соответствуют чистой фазе $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ с ромбоэдрической структурой, пики других фаз не обнаружены. Рентгеновская дифракция прокаленного, а затем облученного протонным пучком (15.5 МэВ и флюенс 10^{15} п/см²) материала показывает, что структура $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ сохраняется, но наблюдается некоторое уширение дифракционных пиков. На рис. 6 показаны дифрактограммы порошков $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$ после облучения нейтронами дозами $\sim 10^{13}$ и $\sim 10^{15}$ н/см². Красные маркеры $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ (37-1485) совпадают с максимумами обоих образцов. Это означает, что после облучения как 10^{13} , так и 10^{15} н/см² сохраняется α -виллемит признаков разложения на ZnO/SiO_2 не наблюдается. Пики обеих кривых находятся в тех же местах, что у не облученного образца. Следовательно, изменение параметров решетки невелико. На рис. 7 (А-Г) показана морфология поверхности как чистых, так и легированных церием образцов Zn_2SiO_4 до и после облучения протонным пучком с энергией 15.5 МэВ и плотностью потока 10^{15} п/см². Средний размер частиц и гистограмма распределения показаны на рис. 7. Наблюдаемые изменения размера зерна как чистого, так и легированного церием силиката цинка (Zn_2SiO_4) до и после протонного облучения можно объяснить на основе взаимодействия энергичных протонов с кристаллической структурой, кинетики диффузии атомов и роли легирующих примесей, таких как церий, в изменении микроструктурной стабильности. В необлученном состоянии Zn_2SiO_4 имеет относительно меньший размер зерна 467 нм, предполагая либо наличие остаточных внутренних напряжений, либо относительно низкую тепловую энергию во время синтеза, что ограничило рост зерна.

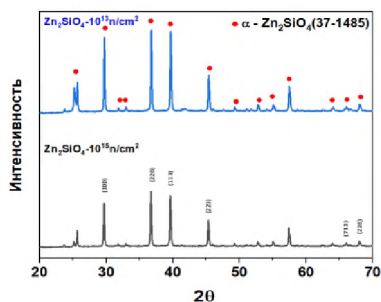


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$, подвергнутых облучению нейтронами с энергией 2 МэВ дозами 10^{13} н/см^2 и 10^{15} н/см^2 .

С другой стороны, силикат цинка, легированный церием, демонстрирует больший начальный размер зерна 780 нм, что указывает на то, что легирование Ce способствует росту зерна во время синтеза. Это можно объяснить влиянием легирующей примеси на процессы зародышеобразования и роста. Ионы церия могут уменьшать дефекты решетки, усиливать диффузию атомов и стабилизировать кристаллическую структуру, что приводит к образованию более крупных зерен во время термической обработки. После облучения протонами с энергией 15.5 МэВ оба образца демонстрируют увеличение размера зерна, но в разной степени: чистый Zn_2SiO_4 467 нм $\rightarrow$ 850 нм, Zn_2SiO_4 , легированный Ce, 780 нм $\rightarrow$ 824 нм. Рост зерен под облучением обусловлен, главным образом, радиационно-индуцированной диффузией и ожигом дефектов, которые часто встречаются в керамических материалах, подвергающихся воздействию потоков высокоэнергетических частиц. Протонное облучение вносит в кристаллическую решетку точечные дефекты, такие как вакансии и межузельные атомы, посредством упругих столкновений (повреждение смещения). Эти дефекты увеличивают подвижность атомов, особенно на границах зерен, облегчают миграцию границ зерен и способствуют снижению внутренней энергии за счет роста зерен. В случае чистого Zn_2SiO_4 решетка более склонна к накоплению дефектов и повышению подвижности границ зерен из-за отсутствия легирующих примесей, которые в противном случае действовали бы как стоки дефектов, а также более высокой свободной энергии на границах зерен, что делает их более подвижными под облучением. В результате наблюдается значительное увеличение размера зерен с 467 нм до 850 нм, обусловленное рекомбинацией и аннигиляцией дефектов и связанным с этим огрублением микроструктуры. Напротив, легированный церием Zn_2SiO_4 демонстрирует лишь незначительный рост зерен (с 780 нм до 824 нм) при идентичных условиях облучения. Это можно объяснить стабилизирующим действием ионов церия на решетку. Ионы церия ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) вносят локальные искажения решетки благодаря большему ионному радиусу по сравнению с Zn^{2+} . Церий может образовывать дефектные комплексы с вакансиями или межузельными, тем самым снижая подвижность точечных дефектов. Контрастное поведение роста зерен, наблюдаемое в чистом и легированном

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ при протонном облучении, можно объяснить сочетанием радиационно-усиленной диффузии и динамики дефектов, внутренними

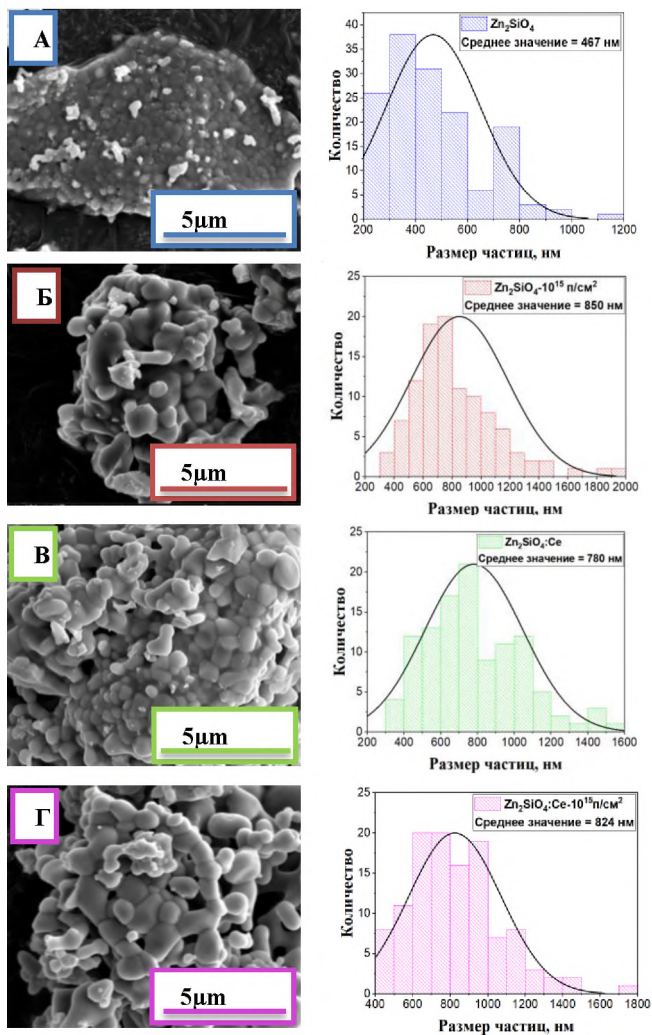


Рис. 7. SEM-изображения образцов Zn_2SiO_4 (А, Б) и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ (В, Г) до и после облучения протонами с энергией 15.5 МэВ и плотностью потока 10^{17} п/см^2 .

различиями в исходной микроструктуре и, что наиболее важно, стабилизирующей ролью легирующих добавок Се, которые подавляют подвижность границ зерен и миграцию дефектов. Исследовались изменение коэффициента диффузного отражения образцов ортосиликата цинка (Zn_2SiO_4) как чистого, так и легированного церием в зависимости от дозы протонного облучения. Результаты графически представлены на рисунке 8. Из результатов видно, что наблюдается чёткое различие в оптических свойствах для двух типов образцов в условиях облучения. В случае нелегированных образцов Zn_2SiO_4 (рис. 8 А) облучение протонами вызывает выраженное снижение коэффициента диффузного отражения во всем измеряемом спектральном диапазоне (рис. 8). Изменение коэффициента диффузного отражения имеет место с увеличением дозы облучения, что указывает на деградацию оптических свойств зависимость от дозы.

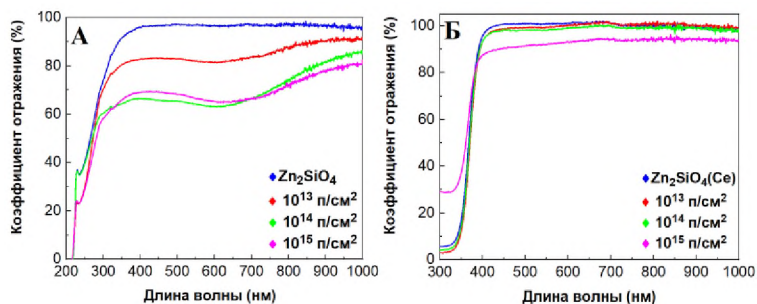


Рис. 9. Спектры диффузного отражения образцов Zn_2SiO_4 (А) и Zn_2SiO_4 (Б) до и после облучения протонами с энергией 15.5 МэВ и дозами (10^{13} п/см², 10^{14} п/см² и 10^{15} п/см²).

Такое снижение коэффициента отражения может быть обусловлено несколькими радиационно-индуцированными явлениями, включая образование центров окраски, повышенную шероховатость поверхности, образование точечных дефектов и аморфизацию приповерхностного слоя. Эти дефекты действуют как центры рассеяния и поглощения, что приводит к уменьшению отражения фотонов и усилению поглощения или внутреннего рассеяния. Напротив, образцы $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$ (рис. 8 Б), демонстрируют значительно более высокие значения коэффициента диффузного отражения после облучения по сравнению с нелегированными образцами, даже при более высоких дозах протонов. Более того, скорость деградации коэффициента отражения с увеличением дозы заметно снижается в легированных образцах. Это говорит о том, что включение ионов церия в матрицу Zn_2SiO_4 повышает радиационную стойкость материала. Улучшенные характеристики обусловлены несколькими

механизмами. Ионы церия ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) действуют как эффективные электронно-дырочные ловушки, уменьшая накопление носителей заряда, индуцированных излучением, и подавляя образование центров окраски.

Глава 5 посвящена моделированию процессов взаимодействия электронов и протонов с образцами Zn_2SiO_4 и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ с применением

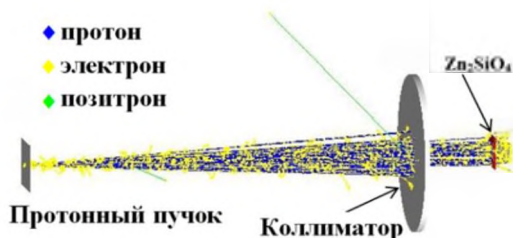


Рис. 10. Геометрия моделирования, полученная с помощью визуализации GEANT4 для мишени из Zn_2SiO_4 (Willemitt), толщиной 1мм. На рисунке смоделировано 100 прохождений протонов, (голубой-протоны, желтый-электроны, зеленый-позитроны).

программного пакета Geant4. Рассмотрены распределения энергии, глубина проникновения частиц и рассчитанная плотность формируемых дефектов. Установлено, что энергетические потери протонов и электронов зависят как от параметров пучка, так и от структурных характеристик исследуемых образцов. Сравнительный анализ спектров выбитых атомов в различных режимах моделирования показал, что электромагнитные процессы, особенно многократное рассеяние, оказывают определяющее влияние на формирование энергетических спектров и пробегов вторичных ионов. Исключение нуклонных взаимодействий приводит к устранению наблюдаемых пиков и выравниванию спектров с теоретически предсказанной степенной зависимостью. Моделирование показало, что в среднем при попадании одного электрона или протона на поверхность мишени, толщиной 1мм, образуется около 0.103 ионов с энергиями более 1 эВ и ~ 0.0371 ионов с энергиями более 50 эВ. Для протонов ~ 0.184 ионов с энергиями более 1 эВ и ~ 0.0646 ионов с энергиями более 50 эВ. Таким образом при флюенсе 10^{15} p/cm², суммарно, в мишени образуется более 6.46×10^{13} дефектов по Френкелю. Для флюенса электронов 10^{17} e/cm² дефекты по Френкелю составят около 3.71×10^{15} . Вероятные пробеги для ионов с энергиями ≥ 50 эВ составили около 20 нм, 11 нм и 5 нм для O, Si и Zn, соответственно. Для Ce эта величина составляет менее 1 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ниже представлены основные результаты исследования, проведенного в рамках диссертации, которые отражают актуальность, научную новизну, а также практическую значимость темы:

1. Метод гидротермально микроволнового синтеза позволяет получать чистый и легированный церием Zn_2SiO_4 . Легирование церием снижает количество непрореагировавших ZnO и SiO_2 и увеличивает их превращение в Zn_2SiO_4 а также способствует получению продуктов с более однородной морфологией.
2. Короткая стадия прокаливания, применяемая к синтезированным наноструктурированным продуктам, позволяет получать высококристаллические пигментные порошки Zn_2SiO_4 и $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$, которые можно смешивать с силикатом калия и затем наносить на алюминийевые подложки в качестве терморегулирующих покрытий.
3. Установлено, что ортосиликат цинка, легированный церием, обладает более высокой радиационной устойчивостью по сравнению с нелегированным материалом. В частности, образцы, легированные церием, менее подвержены деградации, что свидетельствует об устойчивости кристаллической решетки и дефектообразовании; фазовых превращений и аморфизации не наблюдалось.
4. Наблюдаемые характеристики $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Ce}$ можно объяснить ролью ионов церия, которые, действуют как эффективные ловушки для радиационно-индуцированных носителей заряда и дефектов, тем самым подавляя процессы безызлучательной рекомбинации и препятствуя накоплению структурных повреждений.
5. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что легированный церием Zn_2SiO_4 сохраняет оптические свойства при электронном, протонном облучении, что делает его перспективным материалом для применения в жестких радиационных условиях, таких как космические приборы, ядерные установки или детекторы физики высоких энергий.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. W. Jackson, E. M. Zaleski, D. L. Poerschke, B. T. Hazel, M. R. Begley, and C. G. Levi, "Interaction of molten silicates with thermal barrier coatings under temperature gradients," *Acta Mater.*, vol. 89, pp. 396–407, 2015.
2. H. Liu, J. Cai, and J. Zhu, "CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) resistance of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 thermal barrier coatings with Pt layers," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 452–458, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.09.197.
3. M. M. Mikhailov, V. Y. Ul'yanitskii, V. A. Vlasov, A. N. Sokolovskiy, and A. A. Lovitskii, "Thermostabilizing BaTiO_3 coatings synthesized by detonation

- spraying method,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 319, pp. 70–75, Jun. 2017.
4. R. Xing et al., “Investigation on radiation resistance of Er/Ce co-doped silicate glasses under 5 kGy gamma-ray irradiation,” *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 10, p. 1329, Oct. 2012.
 5. V. V. Baghramyan et al., “Pure and cerium-doped zinc orthosilicate as a pigment for thermoregulating coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 4, pp. 4992–4997, 2020.
 6. P. V. Ramakrishna, D. B. R. K. Murthy, and D. L. Sastry, “Synthesis, structural and luminescence properties of Ti co-doped $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ composite phosphor,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4889–4895, Apr. 2014.
 7. Q. Zhang, K. Pita, and C. Kam, “Sol–gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 2, pp. 333–338, Feb. 2003.
 8. S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvåg, and B. G. Svensson, “Electronic structure and optical properties of ZnSiO_3 and Zn_2SiO_4 ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, Dec. 2009, doi: 10.1063/1.3268445.
 9. K. Omri, O. M. Lemine, and L. El Mir, “Mn doped zinc silicate nanophosphor with bifunctionality of green-yellow emission and magnetic properties,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6585–6591, Jun. 2017.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, N.B. Knyzyan, V.V. Harutyunyan, A.H. Badalyan, N.E. Grigoryan, A. Aprahamian, K.V. Manukyan, Pure and cerium-doped zinc orthosilicate as a pigment for thermoregulating coatings. **Ceramics International**, 2020, 46 (4), 4992-4997.
2. A. Badalyan, V. Harutyunyan, E. Aleksanyan, N. Grigoryan, A. Arestakyan, V. Arzumanyan, A. Manukyan, V. Baghramyan, A. Sargsyan, O. Culicov, Investigation of the Radiation Resistance and Optical Properties of New Composite Thermal Barrier Coatings. **Physics of Particles and Nuclei Letters**, 2023, 20 (5), 1259-1262.
3. V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, A.H. Badalyan, A.G. Arestakyan, V.V. Arzumanyan, N.E. Grigoryan, A.H. Hovhannesian, V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, K.V. Manukyan, **Journal of Contemporary Physics**, Influence of Electron Irradiation on the Radiation-Optical Properties of Thermoregulating Materials in the Visible Region of the Spectrum, 2022, 57 (3), 225-229.
4. V.V. Baghramyan, A.A. Sargsyan, A.S. Sargsyan, N.B. Knyazyan, V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, N.E. Grigoryan, A.H. Badalyan, Optical Properties and Radiation Resistance of Zirconium Silicate Obtained by Microwave Method. **Armenian Journal of Physics**, 2017, 10, 56-63.
5. A. Badalyan, Non-Metallic Modified Thermal Barrier Coatings. **Armenian Journal of Physics**, 2021, 14, 85-90.

6. V.V. Harutyunyan, A.H. Badalyan, Modified Composite Thermal Control Coatings Irradiated with High - Energy Particles. **Armenian Journal of Physics**, 2022, vol. 15, issue 2-3, 14-18.

ԱՍՓՈՓԱԳԻՐ

Ստորև ներկայացված են ատենախոսության շրջանակներում կատարված հետազոտությունների հիմնական արդյունքները, որոնք արտացոլում են թեմայի արդիականությունը, գիտական նորույթը ինչպես նաև կիրառական նշանակությունը.

1. Հիդրոթերմալ միկրոալիքային սինթեզի մեթոդը հնարավորություն է տալիս ստանալ մաքուր և ցերիումով լեգիրված Zn_2SiO_4 : Ցերիումով լեգիրումը նվազեցնում է չփոխազդած ZnO -ի և SiO_2 -ի քանակը և մեծացնում դրանց փոխակերպումը Zn_2SiO_4 -ի, և հանգեցնում է ավելի միատարր նյութի ստացմանը:

2. Սինթեզված նյութերի կարճատև ջերմամշակումը հնարավորություն է տալիս ստանալ բարձր բյուրեղային կառուցվածք ունեցող Zn_2SiO_4 և $Zn_2SiO_4:Ce$ փոշիներ, որոնք կարող են խառնել կալիումի սիլիկատի հետ և այնուհետև քսել այլումինե հիմքերի վրա՝ որպես ջերմակարգավորիչ ծածկույթներ:

3. Պարզվել է, որ ցերիումով լեգիրված ցինկի օրթոսիլիկատը ցուցաբերում է ճառագայթահարման նկատմամբ ավելի բարձր կայունություն ի համեմատ չլեգիրված նյութի: Մասնավորապես, ցերիումով լեգիրված նմուշները ավելի քիչ են քայքայվում, ինչը վկայում է բյուրեղական ցանցի և արատների առաջացման նկատմամբ կայունության մասին, փուլային փոխակերպումներ և ամորֆիզացիա չի դիտարկվել:

4. $Zn_2SiO_4:Ce$ -ի բնութագրերը կարելի է բացատրել ցերիումի իոնների առկայությամբ, որոնք, գործում են որպես ճառագայթահարումից առաջացած լիցքակիրների և արատների համար թակարդներ, այդպիսով ձևելով ոչ ճառագայթային ռեկոմբինացիոն գործընթացները և կանխելով կառուցվածքային արատների կուտակմանը:

5. Փորձարարական արդյունքները ցույց են տալիս, որ ցերիումով լեգիրված Zn_2SiO_4 -ը պահպանում է իր օպտիկական հատկությունները էլեկտրոնային, պրոտոնային փնջերով ճառագայթահարելուց հետո, ինչը այն դարձնում է խոստումնալից թեկնածու ճառագայթահարային կոշտ միջավայրերում, ինչպիսիք են տիեզերանավերում, միջուկային

կայաններում կամ բարձր էներգիայի ֆիզիկայի դետեկտորներում կիրառման համար:

CONCLUSION

Below are presented the main results of the research conducted within the framework of the dissertation, which reflect the relevance, scientific novelty, as well as practical significance of the topic.

1. The hydrothermal microwave synthesis method enables the production of pure and cerium-doped Zn_2SiO_4 . Cerium doping reduces the amount of unreacted ZnO and SiO_2 and increases their conversion to Zn_2SiO_4 , resulting in products with a more uniform morphology.
2. A short calcination step applied to the synthesized nanostructured products enables the production of highly crystalline Zn_2SiO_4 and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ pigment powders, which can be mixed with potassium silicate and then applied to aluminum substrates as thermoregulation coatings.
3. It was found that cerium-doped zinc orthosilicate exhibits higher stability to radiation compared to the undoped material. In particular, cerium-doped samples are less susceptible to degradation, which indicates stability to the crystal lattice and defect formation; no phase transformations or amorphization were observed.
4. The performance of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}$ can be explained by the role of cerium ions, which likely act as effective traps for radiation-induced charge carriers and defects, thereby suppressing nonradiative recombination processes and preventing the accumulation of structural damage.
5. Experimental results indicate that cerium-doped Zn_2SiO_4 retains excellent optical properties under electron, proton irradiation, making it a promising candidate for applications in harsh radiation environments, such as spacecraft, nuclear facilities, or high-energy physics detectors.