

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**AUGSTAS ENERĢIJAS JONIZĒJOŠĀ STAROJUMA
IZRAISĪTU RADIĀCIJAS DEFEKTU ANALĪZE LITIJA
ORTOSILIKĀTU UN LITIJA METATITANĀTU
SATUROŠOS PARAUGOS**

BAKALAURA DARBS

Autors: **Madara Tomele**

Studenta apliecības Nr.: mt19030

Darba vadītājs: vadošais pētnieks, *Dr. chem.* Artūrs Zariņš

Konsultanti: vadošā pētniece, *Dr. chem.* Gunta Ķizāne
zin. asist., *Bc. chem.* Mareks Senko

RĪGA

2022

ANOTĀCIJA

Augstas enerģijas jonizējošā starojuma izraisītu radiācijas defektu analīze litija ortosilikātu un litija metatitanātu saturošos paraugos. Tomele M., zinātniskais vadītājs: vadošais pētnieks, *Dr. chem.* Zariņš A., konsultanti: vadošā pētniece, *Dr. chem.* Ķizāne G., zin. asist., *Bc. chem.* Seņko M. Bakalaura darbs, 49 lappuses, 24 attēli, 7 tabulas, 91 literatūras avots, 5 pielikumi. Latviešu valodā.

Litija ortosilikāts (Li_4SiO_4) un litija metatitanāts (Li_2TiO_3) ir perspektīvi materiāli tritija ģenerēšanai kodoltermiskās sintēzes reaktoros, to ekspluatācijas laikā materiāli būs pakļauti jonizējošā starojuma ietekmei. Darba mērķis ir analizēt radiācijas defektu veidošanos ar augstas enerģijas jonizējošo starojumu apstarotos Li_4SiO_4 paraugos ar Li_2TiO_3 piedevām dažādu faktoru ietekmē. Darba uzdevumi ir analizēt radiācijas defektu koncentrāciju paraugos atkarībā no to sintēzes metodes, fāžu sastāva, priekšapstrādes, starojuma enerģijas un absorbētās dozas, un novērtēt atdedzināšanas ietekmi, izmantojot elektronu paramagnētiskās rezonanses un optiskās absorbcijas spektrometriju, termostimulētā luminescences metodi. Rezultāti norāda, ka sintēzes metode, fāžu sastāvs un absorbētā doza būtiski ietekmē radiācijas defektu koncentrāciju.

LITIJA ORTOSILIKĀTS, LITIJA METATITANĀTS, RADIĀCIJAS DEFEKTI,
SPEKTROMETRIJA

ABSTRACT

Analysis of high energy ionizing radiation-induced defects in samples containing lithium orthosilicate and lithium metatitanate. Tomele M., supervisor: leading researcher, *Dr. chem.* Zariņš A., consultants: leading researcher, *Dr. chem.* Ķizāne G., scientific asistant, *Bc. chem.* Seņko M. Bachelor's thesis, 49 pages, 24 figures, 7 tables, 91 literature references, 5 appendixes. In Latvian.

Lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) and lithium metatitanate (Li_2TiO_3) are promising materials for tritium breeding in thermonuclear fusion reactors, where they will be exposed to ionizing radiation. Aim of this work is to analyze the formation of radiation-induced defects in Li_4SiO_4 samples with additions of Li_2TiO_3 irradiated with high-energy ionizing radiation under the influence of various factors. The tasks are to analyze the concentration of radiation-induced defects in samples depending on the synthesis method, composition, pre-treatment, radiation energy, absorbed dose and the effect of annealing using electron paramagnetic resonance and optical absorbtion spectrometry, thermally stimulated luminescence method. Results show that synthesis method, phase composition and absorbed dose affects the concentration of radiation-induced defects.

LITHIUM ORTHOSILICATE, LITHIUM METATITANATE, RADIATION-INDUCED DEFECTS, SPECTROMETRY

SATURS

| | |
|--|----|
| Apzīmējumu saraksts..... | 5 |
| Ievads..... | 6 |
| 1. Literatūras apskats..... | 8 |
| 1.1. Tritiju ģenerējošās keramikas | 8 |
| 1.2. Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 sintēzes metodes | 11 |
| 1.3. Jonizējošā elektromagnētiskā starojuma mijiedarbība ar vielu | 14 |
| 1.4. Radiācijas defektu raksturošanai un analīzei izmantotās metodes | 15 |
| 2. Eksperimentālā daļa | 17 |
| 2.1. Izmantotā aparatūra, trauki un reaģenti | 17 |
| 2.2. Paraugi un to apstrāde..... | 18 |
| 2.3. Datu apstrādes metodes | 21 |
| 3. Rezultāti un to izvērtējums..... | 23 |
| 3.1. Priekšapstrādes ietekme | 23 |
| 3.2. Radiācijas defektu koncentrācija atkarībā no absorbētās dozas | 27 |
| 3.3. Radiācijas defektu koncentrācija atkarībā no starojuma enerģijas | 30 |
| 3.4. Atdedzināšanas ietekme..... | 31 |
| 3.5. Rentgenstarojuma izraisītie defekti ar cietvielu metodi sintezētos paraugos | 34 |
| Secinājumi | 40 |
| Izmantotā literatūra..... | 41 |
| Pateicības un publicitāte | 50 |
| Pielikumi..... | 52 |
| 1.pielikums..... | 52 |
| 2.pielikums..... | 54 |
| 3.pielikums..... | 56 |
| 4.pielikums..... | 58 |
| 5.pielikums..... | 60 |

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

| | |
|---------|--|
| DCLL | Divkārši dzesēts litija-svina (<i>no angļu val.</i> Dual Coolant Lithium Lead) modulis |
| DEMO | Kodoltermiskās sintēzes demonstrācijas reaktors (<i>no angļu val.</i> DEMOnstration power plant) |
| EPR | Elektronu paramagnētiskā rezonanse |
| HCLL | Ar hēliju dzesēts litija-svina (<i>no angļu val.</i> Helium Cooled Lithium Lead) modulis |
| HCPB | Ar hēliju dzesēta minilodišu slāņu (<i>no angļu val.</i> Helium Cooled Pebble Bed) modulis |
| ICP-AES | Induktīvi saistītā plazmas atomu emisijas spektrometrija (<i>no angļu val.</i> inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) |
| ITER | Starptautiskais termiskās kodolsintēzes eksperimentālais reaktors (<i>no angļu val.</i> International Thermonuclear Experimental Reactor) |
| KALOS | KARlsrūes Litija OrtoSilikāts |
| OA | Optiskā absorbcija |
| OSL | Optiski stimulētā luminiscence |
| TOKAMAK | Toroidāla kamera ar magnētiskām spolēm (<i>no krievu val.</i> Тороидальная Камера с МАгнитными Катушками) |
| TSL | Termostimulētā luminiscence |
| WCLL | Ar ūdeni dzesēts litija-svina (<i>no angļu val.</i> Water Cooled Lithium Lead) modulis |
| XRL | Rentgenstarojuma ierosinātā luminiscence (<i>no angļu val.</i> X-ray induced luminescence) |

IEVADS

Kodoltermisko sintēzi uzskata par daudzsološu nākotnes enerģijas avotu, kas ļautu iegūt lielu daudzumu enerģijas, neradot videi kaitīgus blakusproduktus, piemēram, oglekļa dioksīdu (CO_2) un augstas aktivitātes kodolatkritumus [1]. Kodoltermiskā sintēze ir drošāka nekā mūsdienu kodolelektrostacijās noritošie kodolsadalīšanās procesi, jo tai nav raksturīgas ķēdes reakcijas un sintēzes process ir viegli apturams, samazinot sistēmai pievadīto temperatūru [2].

ITER (*no angļu val.* International Thermonuclear Experimental Reactor) ir starptautisks projekts, ko uzsāka 1985. gada novembrī Ženēvā ar mērķi attīstīt kodoltermiskās sintēzes enerģijas iegūvi un izmantošanu [3]. Projekta ietvaros Francijas dienvidos joprojām notiek pasaulē lielākā TOKAMAKA (*no krievu val.* Тороидальная Камера с Магнитными Катушками), eksperimentāla kodoltermiskās sintēzes reaktora, izveide, ko izmantos lai testētu dažādu reaktora komponentu efektivitāti, lai pilnveidotu demonstrācijas kodoltermiskās sintēzes reaktora jeb DEMO (*no angļu val.* DEMONstration power plant) dizainu [4].

Tritijs ir radioaktīvs ūdeņraža izotops, kuru plānots izmantot enerģijas iegūšanai kodoltermiskās sintēzes reaktoros kodolsaplūšanas reakcijā ar deitēriju, stabilu un dabā plaši izplatītu ūdeņraža izotopu. Tritijs dabā sastopams nelielos daudzumos, tāpēc tā iegūšanai izmantos litija-6 izotopa kodolreakciju ar neitroniem [5]. Par Eiropas Savienības kandidātmateriālu tritija ģenerēšanai plānots izmantot litija ortosilikāta (Li_4SiO_4) minilodītes ar litija metatitanāta (Li_2TiO_3) piedevām [6].

Latvijā pētījumi saistībā ar kodoltermiskā sintēzes reaktoru materiāliem sākās neilgi pēc oficiālās ITER projekta izveides Latvijas Valsts universitātes (tagad Latvijas Universitātes) Cietvielu radiācijas ķīmijas laboratorijā profesora Jura Tīlika vadībā [7]. Viens no pētījumu virzieniem, kas ir aktuāls arī mūsdienās bija jonizējošā starojuma izraisītie defekti un procesi tritija ģenerēšanai paredzētos litiju saturošos keramikas materiālos. Jau no 1991. gada veikti eksperimenti, lai analizētu radiācijas defektu un radiolīzes produktu koncentrāciju potenciālajos tritija ģenerēšanai izmantotajos materiālos, kā litija oksīds (Li_2O), litija alumīnāts (LiAlO_2), litija ortocirkonāts (Li_4ZrO_4), litija metasilikāts (Li_2SiO_3), Li_4SiO_4 [8] un Li_2TiO_3 [9], galvenokārt analizēta jonizējošā starojuma ietekme uz Li_4SiO_4 tā augstā litija blīvuma un Li_2TiO_3 tā radiācijas stabilitātes dēļ [10]. Analizēta paātrinātu elektronu [11,12], neitronu [13], rentgenstarojuma [14,15], gamma starojuma un bremsstarojuma (Bremsstrahlung) [16] ietekme uz radiācijas defektu veidošanos Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 saturošos paraugos, šo defektu termiskā stabilitāte [17], kā arī to ietekme uz tritija izdalīšanos [8,9].

Šobrīd aktuālie pētījumi ir saistīti ar paraugu apstrādes pirms starošanas un atdedzināšanas ietekmes novērtējumu uz radiācijas defektu koncentrāciju, kā arī jaunu sintēzes

metožu izstrādi un pilnveidošanu, lai iegūtu Li_4SiO_4 paraugus ar Li_2TiO_3 piedevām ar vienkāršākām un lētākām metodēm.

Darba mērķis ir analizēt dažādu kodoltermiskās sintēzes reaktoru ekspluatācijas apstākļiem raksturīgo faktoru ietekmi uz radiācijas defektu koncentrāciju Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 saturošos paraugos.

Darba uzdevumi:

1. Izvērtēt paraugu priekšapstrādes, fāžu sastāva, absorbētās dozas, starojuma enerģijas un sintēzes metodes ietekmi uz radiācijas defektu koncentrāciju Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 saturošos paraugos.
2. Veikt atdedzināšanas eksperimentus un izvērtēt atdedzināšanas temperatūras ietekmi uz radiācijas defektiem.

Pētījumi ir veikti Eiropas Reģionālās attīstības fonda (ERAF) projekta Nr. 1.1.1.2/VIAA/4/20/614 “Nākotnes kodoltermisko elektrosūkstaciju uzlabotā funkcionālā keramikas materiāla īpašības dažādu starojuma veidu ietekmē” ietvaros.

Iegūtie rezultāti ir prezentēti ar stenda referātu 23. starptautiskajā konferencē-skolā “Viedie materiāli un tehnoloģijas 2021” (“Advanced Materials and Technologies 2021”, 23.-27. augusts, 2021, Palanga, Lietuva) un mutiskiem referātiem Latvijas Universitātes 80. starptautiskās zinātniskās konferences Ķīmiskās fizikas institūta sekcijā “Nanotehnoloģijas un radiācijas procesi” (3.-4. februāris, 2022, Rīga, Latvija) un Ķīmijas fakultātes sekcijā “Fizikālā ķīmija” (11. februāris, 2022, Rīga, Latvija). Ir iesniegtas tēzes arī dalībai 24. starptautiskā zinātniskajā konferencē “Viedie materiāli un tehnoloģijas 2022” (“Advanced Materials and Technologies 2022”, 22.-26. augusts, 2022, Palanga, Lietuva). Konferenču tēzes apskatāmas 1.-4. pielikumā.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskatā apkopota informācija par tritiju ģenerējošām keramikām, dažādu jonizējošo starojumu (fotonu) iedarbību uz vielu un to radīto radiācijas defektu analīzei izmantotajām metodēm, analizētas Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 iegūšanas metodes.

1.1. Tritiju ģenerējošās keramikas

Tritijs (^3H) ir viena no izejvielām plānotajās kodoltermiskās sintēzes reakcijās, to iegūs no litiju saturošiem savienojumiem neitronu kodolreakcijā ar litija-6 izotopu (skatīt 1.1. vienādojumu):



Teorētiski litiju var izmantot tritija ģenerēšanai, bet tā augstā ķīmiskā reaktivitāte, it īpaši ar gaisa atmosfērā esošajām vielām, padara to izmantošanai nedrošu. Minētā iemesla dēļ meklē alternatīvas – litija atomus saturošus savienojumus ar augstu litija blīvumu un lielāku ķīmisko un mehānisko izturību.

Tritija ģenerēšanai izmantotie materiāli iedalās: šķidrajos eitektiskajos maisījumos $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ un LiBi_5Pb_4 , šķidrajos sāļos, piemēram, LiF - BeF_2 , metālu sakausējumos, tai skaitā Li_7Pb_2 , un litiju saturošajā keramikā, piemēram, Li_2O , LiAlO_2 , Li_2ZrO_3 , Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 . Mūsdienās par visperspektīvākajiem materiāliem tritija ģenerēšanai uzskata $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 , pārējie materiāli dažādu iemeslu dēļ ir atzīti par neefektīviem praktiskai izmantošanai [18].

2014. gadā EUROfusion konsorcijs, kas sastāv no Eiropas Savienības, Šveices un Ukrainas nacionālajiem kodoltermiskās sintēzes pētnieciskajiem institūtiem un mācību iestādēm, uzsāka projektu, kura galvenais mērķis bija analizēt četru tritiju ģenerējošā materiāla moduļu konceptu – ar hēliju dzesēts minilodīšu slāņu jeb HCPB (*no angļu val.* Helium Cooled Pebble Bed), ar hēliju dzesēts litija-svina jeb HCLL (*no angļu val.* Helium Cooled Lithium Lead), ar ūdeni dzesēts litija-svina jeb WCLL (*no angļu val.* Water Cooled Lithium Lead) un divkārši dzesēts litija-svina jeb DCLL (*no angļu val.* Dual Coolant Lithium Lead) – efektivitāti un izturību kodoltermiskās sintēzes reaktoram raksturīgos apstākļos [19]. Šobrīd par perspektīvākajiem ir atzīti WCLL un HCPB moduļu koncepti, kuros tritija ģenerēšanai attiecīgi tiks izmantots litija-svina eitektiskais maisījums un litiju saturošas keramikas.

Litiju saturošas keramikas, kas ir ķīmiski stabili, pret augstām temperatūrām izturīgi materiāli, no kuriem iespējams efektīvi izdalīt tritiju un kurus, atšķirībā no eitektiskajiem

maisījumiem, neietekmē magnetohidrodinamiskais efekts, ir atzītas par daudzsološiem materiāliem tritija ģenerēšanai [20].

Litija oksīds (Li_2O). Viens no pirmajiem materiāliem, kuru ierosināja izmantot tritija ģenerēšanai, viela ar augstu litija atomu saturu, zemu tritija šķīdību, augstu siltumvadītspēju, samērā ātru tritija izdalīšanos un lielu tritija atgūšanas spēju [21]. Būtisks trūkums Li_2O praktiskai izmantošanai ir tā ķīmiskā reaktivitāte [22].

Litija alumināts ($LiAlO_2$). $LiAlO_2$ piemīt nepieciešamā termiskā, ķīmiskā un mehāniskā stabilitāte [23], izturība pret jonizējošā starojuma izraisītu uzbriešanu un saderība ar citiem litiju saturošajiem keramikas materiāliem [24], kas to padara par potenciālu alternatīvu Li_2TiO_3 tritija ģenerēšanai izmantotās keramikas mehānisko īpašību uzlabošanai [25]. Tomēr Li_2TiO_3 ir izvēlēts par Li_4SiO_4 saturošo tritiju ģenerējošās keramikas sekundāro fāzi, tā ķīmiskās un mehāniskās izturības dēļ [6].

Litija metacirkonāts (Li_2ZrO_3). Litija cirkonāti jau apmēram 40 gadus ir uzskatīti par potenciāliem materiāliem tritija ģenerēšanai [26], no kuriem Li_2ZrO_3 izceļas ar augstāku litija atomu blīvumu, augstu ķīmisko, termisko un mehānisko stabilitāti, kušanas temperatūru un izturību pret neitronu starojumu. Cirkonija atomi pilda līdzīgu funkciju kā berilijs plānotajos kodoltermiskās sintēzes reaktoros – tie darbojas kā neitronu pavairotāji, kodolreakcijā $^{90}Zr(n,2n)^{89}Zr$ iegūst neitronus tālāku reakciju uzsākšanai.

Lai gan $LiAlO_2$ un Li_2ZrO_3 piemīt augsta ķīmiskā, termiskā un mehāniskā izturība, šos materiālus nav ieteicams izmantot nākotnes kodoltermiskās sintēzes reaktoros, lai izvairītos no radionuklīdu alumīnijs-26 un niobijs-94 rašanās, tie sabrūk vairāku tūkstošu gadu laikā, kas var radīt ar drošu kodoltermiskās sintēzes atkritumu uzglabāšanu saistītas problēmas [27].

Litija metasilikāts (Li_2SiO_3). Gan Li_2SiO_3 , gan Li_4SiO_4 ir augsts litija atomu blīvums, tritija izdalīšanās ātrums un laba saderība ar citiem litiju saturošajiem keramikas materiāliem [28]. Li_2SiO_3 ir lielāka siltumvadītspēja un tas nav tik higroskopisks, tāpēc ir piemērots izmantošanai materiālos, kas pakļauti saskarei ar ūdeni [29]. Lielāka tritija izdalīšanās ātruma un augstāka litija atomu blīvuma dēļ Li_4SiO_4 uzskata par piemērotāku tritija ģenerēšanai salīdzinājumā ar Li_2SiO_3 [30].

Litija ortosilikāts (Li_4SiO_4). Izvēlēts par primāro fāzi Eiropas Savienības kandidātmateriālam tritija ģenerēšanai [6]. Li_4SiO_4 ir viela ar lielāko litija atomu blīvumu no visām iepriekš apskatītajām litiju saturošajām keramikām, izņemot Li_2O . Lai gan Li_2O ir mehāniski izturīgāks, Li_4SiO_4 ir ķīmiski stabilāks un mazāk reaģē ar gaisa mitrumu [31]. Tas ir perspektīvs tieši ar tritija ģenerēšanu saistīto īpašību dēļ, taču tā mehāniskā izturība ir viens no trūkumiem, kas to padara praktiski neizmantojamu kodoltermiskās sintēzes reaktoros, tāpēc, lai uzlabotu materiāla īpašības, tam plānots pievienot citu litiju saturošo keramiku piedevas [29].

Viens no materiāliem, kas ir izvēlēts arī kā sekundārā fāze Eiropas Savienības kandidātmateriālam tritija ģenerēšanai ir Li_2TiO_3 [6].

Litija metatitanāts (Li_2TiO_3). Lai gan Li_2TiO_3 litija atomu blīvums nav tik augsts, cik citos litiju saturošajos keramikas materiālos, piemēram, Li_4SiO_4 vai Li_2SiO_3 , tas ir pietiekami augsts, lai Li_2TiO_3 apsvērtu kā potenciālu materiālu tritija ģenerēšanai. Ņemot vērā tā augsto mehānisko, ķīmisko izturību un kušanas temperatūru, kā arī saderību ar citiem litiju saturošajiem keramikas materiāliem, to līdzīgi LiAlO_2 vai Li_2ZrO_3 varētu potenciāli izmantot kā piedevu materiālam ar augstāku litija atomu blīvumu tā īpašību uzlabošanai. Atšķirībā no iepriekšminētajām vielām, Li_2TiO_3 sastāvā nav atomu, kas neitronu iedarbībā varētu tikt aktivēti, veidojot radioaktīvus izotopus ar lielu pussabrukšanas periodu [32].

Litiju saturošo keramiku īpašību salīdzinājums. Lai tos varētu izmantot nākotnes kodoltermiskās sintēzes reaktoros, tiek analizētas dažādas potenciālo tritiju ģenerējošo materiālu īpašības, tās ir:

- 1) tritija ģenerēšana un izdalīšana,
- 2) aktivācija,
- 3) termiskā un mehāniskā mijiedarbība starp keramikām un pārējo struktūru, tai skaitā neitronu starošanas izraisītos efektus,
- 4) siltumvadītspēja,
- 5) materiāla izmantošanas ilgums, ņemot vērā augstas enerģijas starojuma izraisītos radiācijas defektus,
- 6) sintēzes un pārstrādes izmaksas [33].

Tritija ģenerēšanas efektivitāte ir atkarīga no litija atomu satura materiālā, tāpēc litija blīvums ir viens no parametriem, ko ņem vērā izvēloties tritiju ģenerējošās keramikas.

Lai salīdzinātu iepriekšminētās litiju saturošās keramikas un to atbilstību ekspluatēšanai kodoltermiskās sintēzes reaktoros, ir apkopoti tādi tos raksturojošie parametri kā litija blīvums (ρ_{Li}), siltumvadītspēja (k), kušanas temperatūra (T_k) un Junga modulis (E) (skatīt 1.1. tabulu).

Pēc tabulā apkopotajiem datiem var secināt, ka litiju saturošās keramikas iedalās termiski un mehāniski izturīgajos, kā LiAlO_2 , Li_2ZrO_3 un Li_2TiO_3 , un materiālos ar augstāku litija blīvumu, kā Li_2O , Li_2SiO_3 un Li_4SiO_4 .

No visiem materiāliem LiAlO_2 izceļas ar augstāko Junga moduļa vērtību, kas norāda uz tā izturību pret deformāciju, tam ir arī augstākā kušanas temperatūra no visiem savienojumiem un salīdzinoši laba siltumvadītspēja, taču tam ir zems litija blīvums, kas ietekmē tritija ģenerēšanas spēju, kā arī alumīnija atomi var tikt aktivēti neitronu starojuma ietekmē, kas radītu lielāku darba drošības un kodoltermiskās sintēzes atkritumu uzglabāšanas risku. Li_2TiO_3 ir

savienojums ar otru augstāko Junga moduli un trešo augstāko kušanas temperatūru, tas ir ne tikai mehāniski un termiski izturīgs, bet arī būtiski nepazeminātu HCPB moduļa materiāla tritija ģenerēšanas efektivitāti tā relatīvi augstā litija blīvuma dēļ.

1.1. tabula

Dažādu litija saturošo keramiku termiskās un mehāniskās īpašības

| Vielā | ρ_{Li} , g/cm ³ | k pie 673 K, W/(m·K) | T _k , °C | E, GPa |
|----------------------------------|--|-------------------------|---------------------|----------|
| Li ₂ O | 0,93 [34] | 6,0 [35] | 1432 [34] | 108 [36] |
| LiAlO ₂ | 0,27 [34] | 2,6 [35] | 1610 [34] | 255 [37] |
| Li ₂ ZrO ₃ | 0,38 [34] | 1,4 [35] | 1600 [34] | 146 [38] |
| Li ₂ SiO ₃ | 0,39 [39] | 2,4 [35] | 1201 [40] | 100 [41] |
| Li ₄ SiO ₄ | 0,54 [34] | 2,5 [35] | 1255 [34] | 90 [42] |
| Li ₂ TiO ₃ | 0,43 [43] | 1,7 [35] | 1533 [18] | 210 [42] |

Li₂O ir vispiemērotākais izmantošanai tritiju ģenerējošās keramikās ne tikai tā litija blīvuma, kas gandrīz divas reizes pārsniedz Li₄SiO₄ litija blīvumu, bet arī tā salīdzinoši augstās siltumvadītspējas un kušanas temperatūras dēļ. Neskatoties uz to, tā ķīmiskā reaktivitāte ar gaisā esošajām gāzēm ir pārāk būtisks šī materiāla trūkums, lai to praktiski varētu izmantot. Li₄SiO₄ ir savienojums ar otru augstāko litija blīvumu, taču ar viszemāko Junga moduli un otru zemāko kušanas temperatūru, tāpēc to nevar izmantot kā tritiju ģenerējošu keramiku kodoltermiskās sintēzes reaktoru ekspluatācijas apstākļos. Tomēr to varētu izmantot kā primāro fāzi šādas keramikas izgatavošanai, tam pievienojot kādu no iepriekš minētajiem savienojumiem, lai paaugstinātu tās termisko un mehānisko izturību. Pēc iegūtajiem datiem var secināt, ka Li₂TiO₃ ir vispiemērotākais materiāls tritiju ģenerējošās keramikas sekundārajai fāzei.

1.2. Li₄SiO₄ un Li₂TiO₃ sintēzes metodes

Li₄SiO₄ un Li₂TiO₃ klasificē kā uzlabotos keramikas materiālus, kas no tradicionālajiem keramikas materiāliem atšķiras ar augstu izejvielu tīrību un attiecīgi augstāku kvalitāti, kā arī labākām termiskajām, elektriskajām, mehāniskajām un optiskajām īpašībām. Metodes, ar kurām tiek sintezēti tradicionālie keramikas materiāli, tai skaitā izgulsnēšana no šķīduma, var tikt izmantotas, lai iegūtu uzlabotos keramikas materiālus, taču šīs metodes nav pietiekami efektīvas un tām ir ierobežojumi. Piemēram, izmantojot izgulsnēšanas metodi, lai vienlaicīgi iegūtu vairākus savienojumus, nereti izgulsnējas nestehiometrisks produkts [44]. Izgulsnēšanas rezultātā visbiežāk iegūst aglomerātus, kuru daļiņu izmēru var samazināt tos mehāniski

saberžot, savukārt, izmantojot lodīšu dzirnavas, kas ir viena no efektīvākajām metodēm paraugu sasmalcināšanai, šis process var ienest dzelzs piemaisījumus, kas rodas iekārtai nolietojoties [45]. Tradicionālo metožu trūkumu dēļ mūsdienās uzlaboto keramikas materiālu sintēzei izmanto tādas metodes kā sola-gēla, hidrotermālās/solvotermālās [46], šķīduma degšanas (*no angļu val. solution combustion*) un cietvielu sintēzes metodi [47].

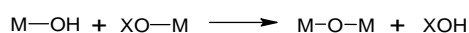
Sola-gēla metode. Sintēzes metodes procesu var iedalīt vairākos posmos: hidrolīze, polikondensācija, novecošanās, žāvēšana un termiska apstrāde.

Sintēzi uzsāk prekursorus, visbiežāk metālu alkoksīdus, hidrolizējot ūdenī vai spirtos (skatīt 1.1. att.). Izmantotā šķīdinātāja daudzums ietekmē gēla veidošanos – liels daudzums šķīdinātāja veicina skābekļa tiltiņu rašanos un polimerizāciju.



1.1. att. Prekursoru hidrolīze

Hidrolīzei seko polikondensācija notiekot olācijas un oksolācijas procesiem. Olācija ir hidroksiltiltiņa (-OH-) veidošanās starp diviem metālu atomiem, bet oksolācija ir skābekļa tiltiņu (-O-) rašanās starp metālu atomiem (skatīt 1.2. att.). Polikondensācijas rezultātā palielinās šķīduma viskozitāte un rodas gēls [48]. Reakcijā radušos koloidālo daļiņu izmērs ir atkarīgs no izvēlēta prekursora un šķīduma pH. Pārāk skābā vai bāziskā vidē var notikt attiecīgi ūdeņraža vai hidroksīdjonu adsorbēcija un daļiņas, ieguvušas lādiņu sāks atgrūsties, apgrūtinot aglomerātu veidošanos [49].



1.2. att. Oksolācijas process

Laika gaitā notiek gēla struktūras izmaiņas jeb novecošanās, kā arī turpinās polikondensācija. Reakcijas beigās paraugi tiek žāvēti (gaisā, termiski, u.c.) un kalcinēti, lai no metālu organiskā savienojuma iegūtu oksīdu [48]. Pēc kalcinācijas materiālus karsē augstās temperatūrās, lai kontrolētu to poru izmēru un blīvumu. Paaugstinoties karsēšanas temperatūrai samazinās poru izmērs un daudzums, rezultātā palielinoties vielas blīvumam [50].

Sola-gēla un citas uz šķīdumu veidošanos balstītas metodes izmanto arī Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 saturošu materiālu sintēzei, lai iegūtu homogēnākus paraugus ar nanoizmēra daļiņām izmantojot potenciāli zemākas temperatūras salīdzinājumā ar cietvielu metodi [51].

Hidrotermālā un solvotermālā metode. Gan hidrotermālā, gan solvotermālā metode ir analogas, taču atšķiras izmantotais šķīdinātājs, attiecīgi ūdens vai organiskais šķīdinātājs [52].

Sintēze notiek slēgtā sistēmā, augsta spiediena apstākļos un temperatūrā, kas augstāka par šķīdinātāja viršanas temperatūru [53]. Sintēzes process ietver divus soļus: kristālu dīgļu veidošanās un augšana. Mainot reakcijas apstākļus, piemēram, temperatūru, pH, izejvielu koncentrāciju un piedevas, var kontrolēt produkta daļiņu izmēru un morfoloģiju [54].

Salīdzinājumā ar pārējām sintēzes metodēm, hidro/solvotermālajai metodei raksturīga augsta produktu tīrība, liels virsmas laukums, mazs daļiņu izmērs (ar vidējo daļiņu izmēru līdz pat 10 nm) un produkta morfoloģija ir viegli kontrolējama [55].

Šķīduma degšanas metode. Metode balstās uz reducēšanās-oksidēšanās reakciju metāla katjonu klātbūtnē. Reducētājs ir organiska viela, kas spēj veidot kompleksus ar metāla joniem un oksidētājs visbiežāk ir pašu metāla jonu saturošs prekursors.

Sintēzes procesam izdala trīs galvenos soļus: maisījuma iegūšana, gēla veidošanās un gēla sadegšana. Organometāliskos savienojumus ūdens šķīdumā samaisa ar organisko vielu [56]. Ir vairāki gēlu veidošanās mehānismi, no tiem visplašāk izmantotie ir metālu alkoksīdu hidrolīzes-kondensācijas reakcijas un Pečini metode (*no angļu val.* Pechini method). Gēlu veidošanās metālu alkoksīdu hidrolīzes-kondensācijas reakcijās ir aprakstīta pie sola-gēla metodes, bet Pečini metodes pamatā ir sāļus vai alkoksīdus saturoša etilēnglikola šķīduma reakcija ar citronskābi. Citronskābe ar metāla joniem veido kompleksus, kas veicina homogēna maisījuma veidošanos, un citronskābes un etilēnglikola polikondensācijas reakcijā iegūst polimērus, kas veicina gēlu veidošanos [57]. Lai iegūtu gala produktu, gēlu aizdedzina pievadot siltumu vai elektrību [56].

Šķīduma degšanas sintēze ir arī daudz energoefektīvāka par citām metodēm. Sintēzē izmantotās reakcijas ir eksotermiskas, tāpēc nepieciešams pievadīt tikai nelielu daudzumu enerģijas, lai uzsāktu degšanas procesu, ko uztur reakcijā izdalītais siltums [57].

Cietvielu sintēzes metode. Metodes pamatā ir cietvielu, galvenokārt, oksīdu, karbonātu, nitrātu, hidroksīdu, oksolātu, alkoksīdu un citu sāļu, maisījumu karsēšana, lai ķīmiskās sadalīšanās rezultātā iegūtu jaunu cietvielu.

Cietvielu sintēze ir relatīvi vienkārša un lēta metode, taču iegūtā reakcijas produkta daļiņu izmērs ir lielāks un tā homogenitāte ir ierobežota salīdzinājumā ar iepriekš minētajām metodēm [58]. Metodes priekšrocība ir vienkāršas un lētas izejvielas, kā arī nav nepieciešams izmantot šķīdinātājus, kas var radīt papildu drošības riskus, organisko šķīdinātāju gadījumā, un kļūt par potenciālu piesārņojuma avotu [59].

Sola-gēla, hidrotermālā/solvotermāla un šķīduma degšanas sintēzes procesā nepieciešams izmantot šķīdinātājus, kas atkarībā no to īpašībām var radīt papildus izmaksas, drošības riskus un apgrūtināt produkta masveida ražošanu. Iepriekšminētās metodes atšķirībā no cietvielu sintēzes, kur kā izejvielas izmanto neorganiskos hidroksīdus vai sāļus, kā

prekursorus izmanto organometāliskus savienojumus, kas ir daudzreiz dārgāki. Hidrotermālās/solvotermālās metodes gadījumā sintēzei nepieciešama slēgta sistēma, kas rada vajadzību pēc autoklāva, kas varētu nodrošināt pietiekami augstu spiedienu un temperatūru. Tāpēc, neskatoties uz metodes trūkumiem, bakalaura darbā analizēja Li_4SiO_4 paraugus ar Li_2TiO_3 piedevām, kas sintezēti izmantojot cietvielu sintēzes metodi.

1.3. Jonizējošā elektromagnētiskā starojuma mijiedarbība ar vielu

Jonizējošais starojums iedalās lādētu daļiņu, neitrālu daļiņu un elektromagnētiskajā – gamma un rentgenstarojumā. Starojums, kam piemīt elektriskais lādiņš, t.i., elektroni, protoni un alfa starojums, tieši mijiedarbojas ar vielā esošo atomu elektroniem un tās jonizē. Elektromagnētiskais un neitronu starojums vielu jonizē netieši. Gan gamma, gan rentgenstarojums ir augstas enerģijas elektromagnētiskais starojums, kas atšķiras ar to izcelsmi – gamma starojums rodas sadaloties atoma kodolam, bet rentgenstarojums rodas ārpus kodola, iegūst iekārtās. Abiem starojumiem atšķiras tiem raksturīgais enerģijas sadalījums – gamma starojumam ir diskrētas jeb noteiktas enerģijas vērtības, bet rentgenstarojumam raksturīgs plašs enerģijas spektrs [60].

Gamma un rentgenstarojumam mijiedarbojoties ar vielu atkarībā no starojuma enerģijas var notikt trīs dažādi procesi: fotoelektriskais efekts, Komptona izkliede un elektronu-pozitronu pāru veidošanās.

Fotoelektriskais efekts. Notiek fotonam saduroties ar atoma orbitālē esošo elektronu un to pilnībā absorbējot rezultātā atbrīvojot elektronu. Sadursmei nepieciešamā enerģija parasti ir no 5 līdz 30 eV, pārējā fotona enerģija tiek pārvērsta brīvā elektrona jeb fotoelektrona kinētiskajā enerģijā. Elektromagnētiskā starojuma enerģija, pie kuras notiek fotoelektriskais efekts ir atkarīgs no materiāla, piemēram, alumīnijam tā ir 50 keV, bet svinam – 500 keV.

Komptona izkliede. Ja pēc sadursmes ar elektronu fotons, zaudējis daļu enerģijas, netiek pilnībā absorbēts un var turpināt mijiedarboties ar citiem elektroniem, tad procesu sauc par Komptona izkliedi un brīvos elektronus par Komptona elektroniem. Kad pēc vairākām sadursmēm, kas rezultējas ar Komptona izkliedi, fotona enerģija ir pietiekami samazinājusies, var novērot fotoelektrisko efektu un tā enerģija tiek pilnībā absorbēta.

Fotona tiešā ietekme uz atomiem beidzas notiekot fotoelektriskajam efektam, taču gan fotoelektriskie, gan Komptona elektroni spēj mijiedarboties ar apkārtējām daļiņām, turpinot jonizāciju.

Elektronu-pozitronu pāru veidošanās. Gamma starojums ar enerģiju, kas ir lielāka par 1,02 MeV sadursmē ar atoma kodolu var ģenerēt elektrona-pozitrona pāri. Pozitroni ir nestabili

un drīz sabrūk izstarojot 2 gamma starus ar 0,51 MeV enerģiju jeb sabrukšanas starojumu (*no angļu val.* annihilation radiation) [61].

1.4. Radiācijas defektu raksturošanai un analīzei izmantotās metodes

Dažādu objektu un bioloģisko paraugu jonizējošā starojuma absorbētās dozas var novērtēt analizējot radiācijas defektus ar atšķirīgām metodēm, piemēram, elektronu paramagnētisko rezonansi (EPR), termostimulēto luminescenci (TSL) un optiski stimulēto luminescenci (OSL) [62]. Dažu radiācijas defektu elektronu pārejas elektromagnētiskā starojuma ietekmē var radīt augstu absorbciju ultravioletās un redzamās gaismas viļņu apgabalā [63], tāpēc radiācijas defektu raksturošanai izmanto arī optiskās absorbcijas (OA) spektrometriju.

Luminescences metodes. Luminescence ir stimulēta gaismas emisija no izolatora vai pusvadītāja, pēc jonizējošā starojuma enerģijas absorbcijas [64]. Starošanas laikā atoma elektronus ierosina un tie pārvietojas no valences zonas uz vadāmības zonu, kur daļa no elektroniem tiek saistīti ar strukturāliem vai radiācijas defektiem. Elektroniem, kas ir spējīgi atbrīvoties no šiem defektiem, atgriežoties sākuma stāvoklī enerģētiski izdevīgākajā valences zonā, daļa no enerģijas, kas tika izmantota elektrona ierosināšanai, tiek izstarota gaismas veidā. Pēc starošanas procesa daži no ierosinātajiem elektroniem joprojām ir saistīti ar defektiem un tiem nepieciešams pievadīt papildus enerģiju, lai stimulētu to atbrīvošanos no defektiem un atgriešanos zemākos enerģijas līmeņos [62].

Luminescences metodes iedalās pēc veida, kā gaismas emisija tiek stimulēta, ja paraugs tiek karsēts, tad to sauc par TSL, ja tas tiek apstarots ar elektromagnētisko starojumu redzamās gaismas viļņu garuma intervālā – par OSL, ja tas ir apstarots ar elektromagnētisko starojumu infrasarkanā viļņu garuma intervālā – par infrasarkanā starojuma stimulēto luminescenci [64], bet ja tas apstarots ar rentgenstarojumu, to sauc par rentgenstarojuma ierosināto luminescenci jeb XRL (*no angļu val.* X-ray induced luminescence) [65].

TSL pamatprincipi. Eksperimentāli iegūtais signāls palielinās eksponenciāli karsēšanas temperatūrai, pieaugot atbrīvoto elektronu skaitam, līdz ir sasniegts maksimums un ar defektiem saistīto elektronu skaits sāk strauji samazināties. Iegūto grafiku sauc par TSL līkni. Temperatūra, pie kuras sasniegts maksimums ir atkarīga no aktivācijas enerģijas, kas nepieciešama, elektrona atbrīvošanai, kā arī citiem faktoriem, kas ietekmē TSL līknes formu [66].

OSL un XRL pamatprincipi. Metodes pamatojas uz analogiem procesiem, kas tiek stimulēti TSL gadījumā, taču starotos paraugus pakļauj noteikta viļņu garuma un intensitātes elektromagnētiskajam starojumam nevis karsēšanai. Integrējot iegūto luminescences funkciju atkarībā no laika iegūst vērtību, kas proporcionāla materiāla absorbētajai dozei [67]. Dažreiz kā

atsevišķu metodi izšķir OSL, kas iegūta izmantojot infrasarkanajam starojumam raksturīgo viļņu garumu intervālu, ko attiecīgi sauc par infrasarkanā starojuma stimulēto luminiscenci [68] un OSL, kas iegūta izmantojot rentgenstarojumam raksturīgo viļņu garumu intervālu, ko sauc par XRL [65].

OA pamatprincipi. OSL līdzīga metode ir OA spektrometrija. Galvenā atšķirība starp abām metodēm ir tā, ka OSL gadījumā mēra elektromagnētiskā starojuma emisiju, bet OA izmanto absorbētā starojuma detektēšanai atkarībā no viļņu garuma [69].

EPR pamatprincipi. Metodes izmantošana radiācijas defektu noteikšanai balstīta uz radikāļu, kas satur nesapāroto elektronu un radušies pēc jonizējošā starojuma iedarbības ar materiālu, detektēšanu. Cietvielās radikāļi kļūst statistiski un dažos gadījumos var būt stabili ilgāku laiku. EPR ir viena no galvenajām metodēm jonizējošā starojuma izraisīto radiācijas defektu noteikšanai cietvielās [70].

Elektroni ir lādētas daļiņas, kam piemīt spins un magnētiskais lauks. Standarta apstākļos nesapāroto elektronu spini ir vērsti dažādos virzienos un to pārejas var notikt tikai starp atoma orbitālajiem līmeņiem, taču pieliekot ārēju magnētisko lauku enerģijas līmeņi tiek šķelti un nesapāroto elektronu spini izkārtojas magnētiskā lauka vai tam pretējā virzienā. Enerģijas līmeņiem šķēloties starp tiem rodas enerģijas starpība. Ja elektroni tiek apstaroti ar fotoniem, kuru enerģija ir pietiekami liela, lai pārvarētu enerģijas starpību starp apakšlīmeņiem, tad tie pārvietojas uz augstāku enerģijas apakšlīmeni un maina spina virzienu uz pretējo un šī izmaiņa EPR spektrā parādās kā signāls pie attiecīgā viļņu garuma vai magnētiskā lauka stipruma vērtības (atkarībā no tā, kurš no parametriem ir fiksēts) [71]. Visbiežāk, lai iegūtu EPR spektru, paraugs tiek ievietots mainīgā magnētiskajā laukā un apstarots ar fiksētās frekvences mikroviļņiem [72]. Elektrona spina virziena maiņai nepieciešamo enerģiju apraksta 1.2. vienādojums:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_o, \quad (1.2.)$$

kur ΔE ir enerģijas starpība starp apakšlīmeņiem, h ir Planka konstante, ν ir mikroviļņu frekvence, g ir Lendes g -faktors (*no angļu val.* Lendé g -factor) jeb šķelšanās faktors, kas raksturo enerģijas līmeņa šķelšanās pakāpi magnētiskajā laukā relatīvās vienībās, μ_B ir Bora magnetons, kas raksturo elektrona magnētisko momentu, bet B_o ir ārējā magnētiskā lauka indukcija. EPR spektrs sastāv no rezonanses līnijām, kurām atbilst noteikts g -faktors [73]. Pēc iegūtā spektra var noteikt defekta simetriju, anizotropiskiem defektiem raksturīgi vairāki signāli, pēc signālu platuma var gūt priekšstatu par defekta mijiedarbību ar tuvumā esošo atomu kodoliem, jo platāks signāls, jo lielāka mijiedarbība. Signālu intensitāte ir proporcionāla defektu koncentrācijai [74].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Eksperimentālajā daļā ir apkopota informācija par izmantoto aparāturu, traukiem, reaģentiem, analizējamajiem paraugiem, priekšapstrādi, apstarošanu, analīzes metožu parametriem, iegūto datu apstrādi un analīzi.

2.1. Izmantotā aparātūra, trauki un reaģenti

Aparātūra:

- Paraugu sintēzei ar cietvielu metodi un atdedzināšanas eksperimentiem izmantoja Nabertherm L5/12/P320 mufelkrāsni, maksimālā temperatūra 1470 K (2,4 kW, 10,4 A) 50/60 Hz frekvence;
- Paraugus ar gamma starojumu apstaroja Scandinavian Clinics Estonia OÜ (Igaunijā), iekārtā ar kobalta-60 radionuklīda gamma starojumu, vidējā enerģija 1,25 MeV.
- Paraugus ar rentgenstarojumu apstaroja Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā, izmantojot rentgenlampu 2,1 ECB29-W, volframa anods, spriegums 40 kV, anoda strāvas stiprums 10 mA, apstarošanas laiks: 15 min;
- XRL spektrometrijas mērījumus paraugus starojot ar rentgenstarojumu uzņēma Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā, izmantojot Andor Shmrock B-303i spektrometru ar CCD kameru (Andor Du-401A-BV), spektrālās jūtības kalibrācijai izmantoja kadmija volframāta (CdWO_4) kristālu;
- EPR spektrus uzņēma Latvijas Organiskās sintēzes institūtā, izmantojot Bruker BioSpin X-band spektrometru, mikroviļņu frekvence: 9,87 GHz, mikroviļņu jauda: 0,200 mW, modulācijas amplitūda: 5,00 G, magnētiskā lauka izvērse: 1000 G;
- OA spektrus uzņēma Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā, izmantojot AnalytikJena divstaru UV-Vis-NIR spektrofotometru Specord 210, absorbcijas korekcijas veids: reference, izmantotā starojuma viļņu garuma intervāls: 350-1100 nm, kļūda: $\pm 1,0$ nm, mērījumu ātrums: 5,0 nm/s, integrēšanas laiks: 0,20 s;
- TSL līknes ieguva LU Ķīmiskās fizikas institūta iekārtā, karsējot pulverveida paraugu no istabas temperatūras līdz 600 K (karsēšanas solis: 2 K/s). Signālu reģistrēšanai izmantoja Agilent 34970A digitālo voltmetru savienotu ar fotoelektronu pavairotāju;
- Rentgendifraktometrs Bruker D8 Advance, Cu $K\alpha$ starojums ar viļņu garumu 1,54180 Å, anodspriegums: 40 kV, anodstrāva: 40 mA, $K\beta$ filtrs: 0,02 mm Ni folija, diverģences sprauga: 0,6 mm, pretizkliedes sprauga: 8,0 mm, mērījuma solis: $0,2^\circ$,

skaitīšanas laiks uz soli: 0,2 s, uzņemšanas intervāls: 10° līdz 60°, detektors: LynxEye (1D pozīcijas jutīgais).

Trauki:

- Ahāta piesta;
- Laboratorijas skalpelis;
- Keramikas tīģelis;
- Nerūsējošā tērauda laboratorijas karote;
- Plastmasa pipete.

Reāģenti:

- Litija hidroksīda monohidrāts ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich, tīrības pakāpe $\geq 99,0\%$, CAS Nr: 1310-65-2;
- Silīcija dioksīds (SiO_2), Sigma Aldrich, tīrības pakāpe 99,0%, nanopulveris, CAS Nr: 60676-86-0;
- Titāna dioksīds (TiO_2), rutils, CAS Nr: 1317-80-2;
- Etanols ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), SIA Enola, $\rho = 0,789 \text{ g mL}^{-1}$, tīrības pakāpe 96,0%, CAS Nr: 64-17-5.

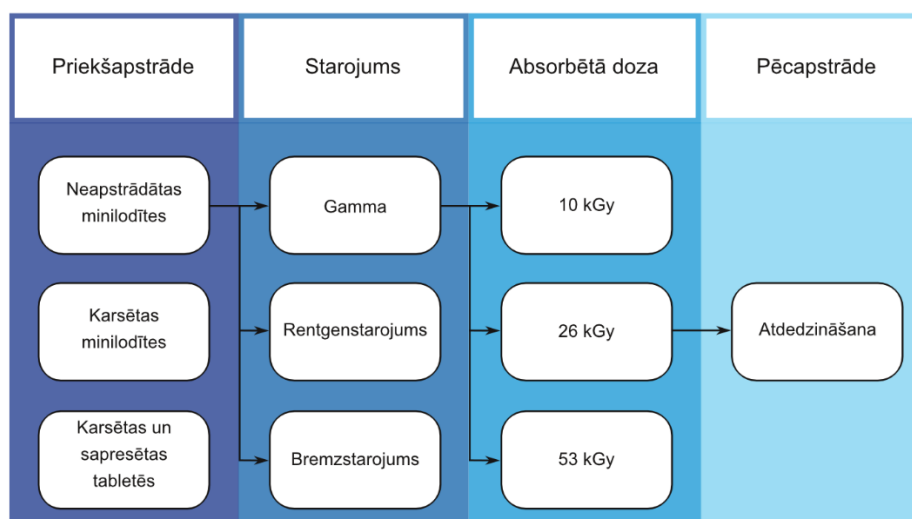
2.2. Paraugi un to apstrāde

Bakalaura darba ietvaros izmantoja Li_4SiO_4 minilodīšu paraugus ar 0, 10, 20 un 30 mol% Li_2TiO_3 piedevām. Li_4SiO_4 minilodītes bez Li_2TiO_3 piedevām ieguva uzņēmumā Schott AG (Vācija) ar kausējuma-izsmidzināšanas metodi (*no angļu val.* melt-spraying process). Li_4SiO_4 minilodītes ar Li_2TiO_3 piedevām ieguva Karlsrūes Tehnoloģiju institūtā (Vācijā), izmantojot KARlsrūes Litija OrtoSilikāta jeb KALOS procesu [25]. Paraugu ķīmisko sastāvu noteica Karlsrūes Tehnoloģiju institūtā, izmantojot induktīvi saistīto plazmas optiskās emisijas spektrometriju jeb ICP-AES (*no angļu val.* inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry), paraugu sastāvs redzams 2.1. tabulā.

Daļai paraugu veica priekšapstrādi, staroja ar dažādas enerģijas un izcelsmes jonizējošo fotonu starojumu (gamma, retgnestarojumu un bremsstarojumu), analizēja paraugus, kas apstaroti ar gamma starojumu līdz 10, 26 un 53 kGy absorbētajām dozām un daļai no starotajiem paraugiem veica atdedzināšanas eksperimentus (skatīt 2.1. att.).

Li₄SiO₄ minilodīšu ar dažādu Li₂TiO₃ daudzumu ķīmiskais sastāvs

| Paraugs | 0 mol% Li ₂ TiO ₃ | 10 mol% Li ₂ TiO ₃ | 20 mol% Li ₂ TiO ₃ | 30 mol% Li ₂ TiO ₃ |
|---|---|---|---|---|
| Li, wt% | 22,64±0,07 | 22,00±0,08 | 21,00±0,05 | 20,10±0,09 |
| Si, wt% | 23,95±0,01 | 20,30±0,01 | 19,00±0,05 | 16,30±0,04 |
| Ti, wt% | - | 4,12±0,01 | 7,58±0,06 | 11,90±0,02 |
| Li ₂ TiO ₃ , mol% | - | 10,63 | 18,97 | 29,98 |
| Piemaisījumi | | | | |
| Rh, wt% | <0,0002 | 0,00070±0,00010 | <0,0011 | <0,001 |
| Pt, wt% | 0,0059 | 0,00290±0,00005 | 0,0051±0,0002 | 0,0061±0,0001 |
| Au, wt% | <0,0002 | 0,00130±0,00004 | 0,0012±0,0001 | 0,003±0,0001 |
| Al, wt% | 0,0029±0,0003 | 0,1253±0,0008 | 0,0698±0,0006 | 0,0775±0,0008 |
| Zr, wt% | <0,00008 | 0,00608±0,00002 | 0,00626±0,00002 | 0,01186±0,00006 |



2.1. att. Ar kausējuma-izsmidzināšanas metodi un KALOS procesu sintezēto paraugu priekšapstrādes, apstarošanas un atdedzināšanas shēma

Priekšapstrāde. 2/3 no minilodīšu paraugiem izkarsēja līdz 1240 K un 1 h izturēja nemainīgā temperatūrā gaisa atmosfērā. Pusi no termiski apstrādātajiem minilodīšu paraugiem saberza pulverī, ar manuālo presi sapsesēja tabletēs 5 minūtes iztuot aptuveni 3,5 tonnu spiedienā, parauga masa: ~0,2 g, tablešu diametrs: 10 mm, tablešu augstums: ~1 mm. Paraugus apstaroja ar gamma starojumu līdz absorbētajai dozai 10 kGy, standartnovirze: ±10%. Pārējos eksperimentos tika izmantotas tikai neapstrādātas minilodītes.

Starojums atkarībā no enerģijas. Neapstrādātas minilodītes ar bremsstarojumu apstaroja Latvijas Onkoloģijas centrā līdz absorbētajai dozai 1 kGy, absorbētās dozas jauda 14 Gy/min,

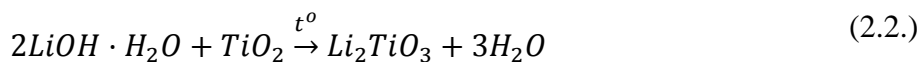
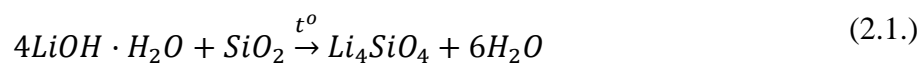
starojuma enerģija: <6 MeV. Izmantoja arī priekšapstrādes posmā iegūtos neapstrādāto minilodīšu paraugus, kas staroti ar gamma starojumu ar vidējo enerģiju 1,25 MeV līdz 10 kGy absorbētajai dozai. Daļu no neapstrādātajām minilodītēm saberza pulverī, ar manuālo presi sapresēja tabletēs 5 minūtes izturot aptuveni 3,5 tonnu spiedienā (parauga masa: ~0,2 g, tablešu diametrs: 10 mm, tablešu augstums: ~1 mm) un 30 minūtes staroja ar rentgenstarojumu pie rentgenlampas parametriem: sprieguma 45 kV un anodstrāvas 10 mA. Starojuma enerģija: <45 keV.

Absorbētā doza. Neapstrādātās minilodītes apstaroja ar gamma starojumu Scandinavian Clinics Estonia OÜ (Igaunijā), iekārtā ar kobalta-60 radionuklīda gamma starojumu, vidējā enerģija 1,25 MeV, līdz absorbētām dozām 10, 26 un 53 kGy, absorbētās dozas standartnovirze: ±10%.

Pēcāpstrāde. Neapstrādātās minilodītes, starotas ar gamma starojumu līdz 26 kGy absorbētajai dozai, saberza pulverī, ar manuālo presi sapresēja tabletēs 5 minūtes izturot aptuveni 3,5 tonnu spiedienā, parauga masa: ~0,2 g, tablešu diametrs: 10 mm, tablešu augstums: ~1 mm. Iegūtās tabletes pakāpeniski karsēja līdz 990 K temperatūrai, karsēšanas solis: 30 K, izturēšanas laiks: 20 min, gaisa atmosfērā.

No iegūtajiem rezultātiem varēja secināt, ka paraugu karsēšana un presēšana pirms starošanas būtiski neietekmē EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju, bet samazina TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju paraugos ar Li₂TiO₃ piedevām. To ņēma vērā plānojot nākamo eksperimentu. Paraugus sintezējot izmantojot cietvielu sintēzes metodi, tos pirms starošanas nepieciešams karsēt un iegūto pulverveida produktu sapresēt tabletēs, tāpēc šī metode varētu nodrošināt apstākļus paraugu radiācijas stabilitātes paaugstināšanai.

Paraugu sintēze ar cietvielu metodi. Sintēzei nepieciešamos vielu daudzumus ieguva pēc 2.1. un 2.2. vienādojumiem, ņemot vērā Li₄SiO₄ un Li₂TiO₃ attiecību:



Izejvielas nosver uz analītiskajiem svāriem pēc reakcijas stehiometrijas. SiO₂ nanopulveri pārber korunda tīģelī, pievieno 7-10 mL etanola un visu TiO₂ pulvera iesvaru, tīģeļa saturu maisa turpinot pievienot nelielus daudzumus etanola un pakāpeniski pievienojot visu LiOH·H₂O pulveri, līdz maisījums kļūst viskozs un ir viegli atdalāms no tīģeļa sienīnām. Lai veicinātu Li₄SiO₄, nevis Li₂SiO₃ vai litija oksosilikāta (Li₈SiO₆) veidošanos karsēšanas laikā, LiOH·H₂O pulveri pievienoja ar 10% pārākumu. Iegūto maisījumu karsēja mufelkrāsnī līdz 1170 K temperatūrai ar karsēšanas soli 10 K/min un izturēšanas laiku 60 minūtes [75,76].

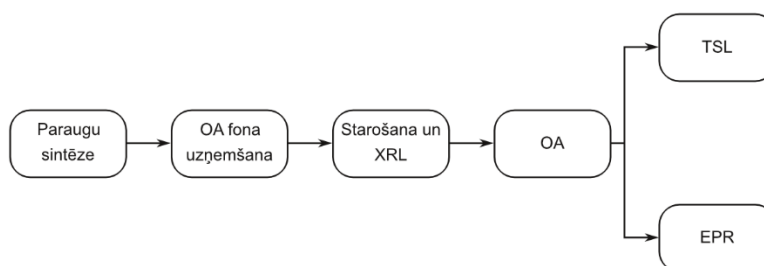
Iegūtajiem paraugiem veica pulvera rentgendifraktometrijas mērījumus, iegūtie rezultāti redzami 5. pielikumā. Iegūtie paraugi parādīti 2.2. tabulā.

2.2.tabula

Ar cietvielu metodi sintezēto paraugu sastāvs

| Parauga nr. | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. |
|---|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
| Li ₂ TiO ₃ , mol% | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| Li ₄ SiO ₄ , mol% | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |

Radiācijas defektu raksturošanai un analīzei izmanto XRL, OA, TSL un EPR un metodes (skatīt 2.2. att.).



2.2. att. Radiācijas defektu analīzes shēma ar cietvielu metodi sintezētajos paraugos

2.3. Datu apstrādes metodes

EPR spektru *g*-faktoros aprēķināja ņemot vērā izmantotās mikroviļņu frekvences un magnētiskā lauka vērtības (2.3. vienādojums):

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B_0}, \quad (2.3.)$$

kur *g* – *g*-faktors;

h – Planka konstante, J/s;

ν – mikroviļņu frekvence, Hz;

μ_B – Bora magnetons, J/G;

B_0 – magnētiskais lauks, G.

Pēc *g*-faktoru aprēķināšanas, spektrus integrēja iegūstot likni, kur katram signālam atbilst maksimums pie tiem raksturīgā *g*-faktora (2.4. vienādojums):

$$I_n = (B_{0,n} - B_{0,n-1}) \cdot i + I_{n-1}, \quad (2.4.)$$

kur I_n – mērījuma intensitāte pēc integrēšanas, a.u.;

$B_{0,n}$ – magnētiskais lauks, G;

$B_{0,n-1}$ – iepriekšējā mērījuma magnētiskais lauks, G;

i – mērījuma intensitāte, a.u.;

I_{n-1} – iepriekšējā mērījuma intensitāte pēc integrēšanas, a.u.

Lai kvantitatīvi noteiktu paramagnētisko radiācijas defektu koncentrāciju, izmanto Bruker ER 4119HS-2100 standartu, kura g-faktors ir $1,9800 \pm 0,0005$ un kura nesapāroto elektronu koncentrācija ir $1,15 \cdot 10^{-3}$ %. Spektus integrēja otrreiz izmantojot programmu OriginPro, iegūstot signālu, tai skaitā standarta, līknes laukumus, kas proporcionāli radiācijas defektu koncentrācijai. Kopējo paramagnētisko radiācijas defektu koncentrāciju paraugos aprēķināja iegūstot konkrētā signāla un standarta laukumu proporciju un standartizējot radiācijas defektu koncentrāciju uz 1 g parauga (2.5. vienādojums):

$$C_x = \frac{S_x \cdot C_{stand.}}{S_{stand.} \cdot m}, \quad (2.5.)$$

kur S_x – laukums zem absorbcijas līknes analizētajam EPR signālam, a.u.;

$C_{stand.}$ – nesapāroto elektronu koncentrācija standartā, spini;

$S_{stand.}$ – laukums zem absorbcijas līknes standartam, a.u.;

m – parauga masa, g.

TSL signāla intensitāti normēja ņemot vērā parauga masu (2.6. vienādojums):

$$I_{TSL} = \frac{I}{m}, \quad (2.6.)$$

kur I_{TSL} – TSL intensitāte, a.u.;

I – eksperimentālā intensitātes vērtība dotajā TSL līknes punktā, V

m – parauga masa, g

Andor Shmrock B-303i spektrometrs paredzēts luminiscences mērīšanai sarkanās gaismas viļņu intervālā, tāpēc uztvertā starojuma intensitāte samazinās sākot no 400 nm. Izmantotajiem paraugiem raksturīgā luminiscence novērojama galvenokārt zilās gaismas viļņu intervālā, tāpēc XRL spektus koriģēja ņemot vērā viļņu garumu (2.7. vienādojums):

$$I_{XRL} = I \cdot K, \quad (2.7.)$$

kur I_{XRL} – XRL intensitāte, a.u.;

I – eksperimentālā intensitātes vērtība dotajā XRL spektra punktā, a.u.;

K – korekcijas vērtība dotajā spektra punktā, a.u.

Iekārtas korekcijas datus programmā OriginPro interpolēja eksperimentāli noteiktās luminiscences viļņu garuma intervālā.

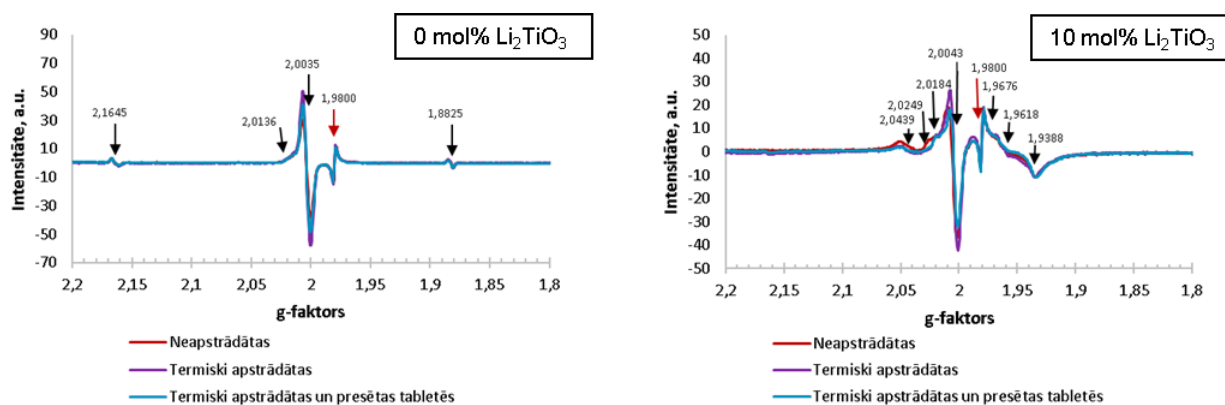
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Rezultātu apskatā iegūtie XRL, EPR, TSL un OA dati ir apkopoti, izvērtēti un salīdzināti ar literatūras avotos atrodamo informāciju.

3.1. Priekšapstrādes ietekme

EPR un TSL datus ieguva paraugiem, ko pirms starošanas: 1) neapstrādāja, 2) karsēja, 3) karsēja un sapsēja tabletēs. Eksperimentu veica, lai pārbaudītu priekšapstrādes ietekmi uz radiācijas defektu koncentrāciju paraugos, jo iepriekšminētos soļus nepieciešams veikt, lai paraugus sagatavotu starošanai ar rentgenstarojumu un mērījumu veikšanai ar dažādām metodēm, tai skaitā, OA.

Iegūtie EPR spektri minilodīšu paraugiem ar 0 un 10 mol% Li_2TiO_3 piedevām dažādās priekšapstrādes stadijās ar absorbēto dozu 10 kGy ir parādīti 3.1. att. Uzņemtie EPR un OA spektri un TSL līknes paraugiem ar 20 un 30 mol% Li_2TiO_3 ir analogi paraugiem ar 10 mol% Li_2TiO_3 , tāpēc tie netiks attēloti turpmāk apskatītajos attēlos.



3.1. att. EPR signāli apstarotajiem paraugiem ar 0 un 10 mol% Li_2TiO_3 atkarībā no priekšapstrādes (absorbētā doza: 10 kGy)

Signālu g-faktori un to iespējamie izcelsmes avoti, izņemot standartu ar zināmu paramagnētisko daļiņu koncentrāciju un g-faktoru 1,9800 (sarkanā krāsā 3.1. att.), kas tika izmantots, lai varētu veikt kvantitatīvus mērījumus, redzami 3.1. tabulā. Jāatzīmē, ka paraugu priekšapstrāde neietekmē konkrētu radiācijas defektu veidošanos un tie paši signāli, ar nelielām g-faktora nobīdēm, redzami visos spektros paraugiem ar vienādu sastāvu.

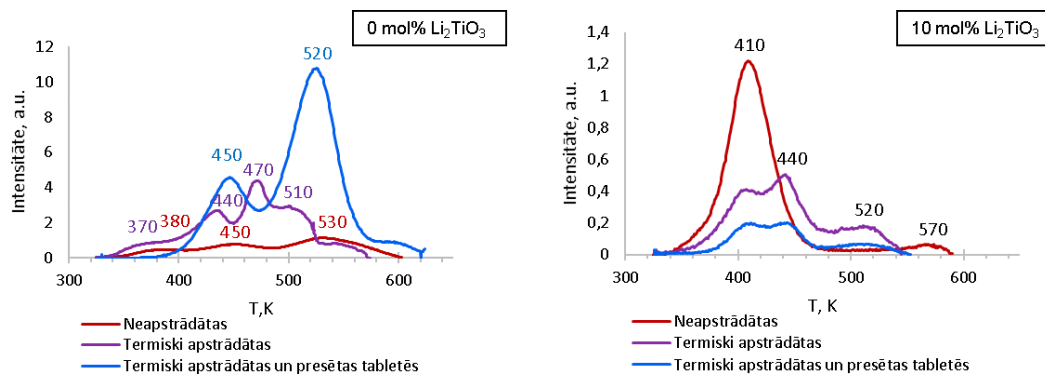
EPR spektra signāli un to iespējamā izcelsme apstarotajos paraugos ar 0 un 10 mol% Li₂TiO₃ atkarībā no priekšapstrādes

| 0 mol% Li ₂ TiO ₃ | | 10 mol% Li ₂ TiO ₃ | | | |
|---|---|--|-------------------------|---------------|---|
| g-faktors | Iespējamā izcelsme | g-faktors | Iespējamā izcelsme | g-faktors | Iespējamā izcelsme |
| 1,8825±0,0001 | Atomārais ūdeņradis | 1,9388±0,0007 | Ti ³⁺ centri | 2,0184±0,0002 | HC ₂ /HC ₁ centri |
| 2,0035±0,0001 | E' centri | 1,962±0,001 | Ti ³⁺ centri | 2,0249 | O ⁻ centri |
| 2,0136±0,0009 | HC ₂ /HC ₁ centri | 1,968±0,002 | Ti ³⁺ centri | 2,0439±0,0005 | O ⁻ centri vai peroksīda radikālis |
| 2,1645±0,0002 | Atomārais ūdeņradis | 2,0043±0,0002 | E' centri | | |

E' centri un O⁻ centri ir raksturīgi gan Li₄SiO₄, gan Li₂TiO₃ fāzei, HC₁/HC₂ centri un peroksīda radikāļi – Li₄SiO₄, bet Ti³⁺ centri saistīti ar Li₂TiO₃ piedevām [77,78]. E' centri ir radiācijas defekti, kas rodas SiO₄⁴⁻ vai TiO₃²⁻ jonu skābekļa atoma vietā stājoties brīvam elektronam, nesapārotais elektrons tos padara paramagnētiskus. Par O⁻ centriem sauc skābekļa jonus, kas starošanas laikā no kristālrežģa tiek izsisti starpmezglu telpā radot vakances. Pēc sadursmes ar O atomu rodas divi radiācijas defekti jeb tā sauktais Frenkeļa pāris, kas sastāv no O⁻ jona un E' centra [79]. Gan HC₂, gan HC₁ centri ir paramagnētiski radiācijas defekti, kas rodas kādam no silikācija skābekļa atomiem zaudējot elektronu. Tie atšķiras ar to, ka HC₁ centros caurums jeb elektrona iztrūkums ir lokalizēts tikai uz elektronu zaudējušā skābekļa atoma, bet HC₂ centros tas ir lokalizēts starp vismaz diviem skābekļa atomiem un to stabilizē blakusesošais Li⁺ jons [80]. Peroksīda radikāļi ir sekundārie radiācijas defekti, kas rodas no primārajiem radiācijas defektiem, piemēram, iepriekš minētajiem E' centriem. Tiem ir peroksīdam raksturīgā struktūra, kurā divi skābekļa atomi ir kovalenti savienoti, taču uz galējā skābekļa atoma atrodas nesapārots elektrons [12,81]. Ti³⁺ centri veidojas reducējot Ti⁴⁺ jonus, kas ir Li₂TiO₃ sastāvā un radiācijas izraisīto procesu dēļ nokļūst starpmezglu telpā [79].

Abu paraugu EPR spektros, kas redzami 3.1. attēlā, novērojami signāli, kas atbilst E' un HC₁/HC₂ centriem [12], taču paraugam ar 0 mol% Li₂TiO₃ novērojami arī atomārajam ūdeņradim (H^o) raksturīgie signāli, bet paraugam ar 10 mol% Li₂TiO₃ Ti³⁺ centri un O⁻ vai peroksīda radikālis [64,65]. Atomārais ūdeņradis nav radies no paraugos izmantotajām izejvielām un visticamāk ir uz parauga virsmas adsorbētā ūdens radiolīzes produkts [82].

Publikācijās pieejamie dati norāda uz Li_4SiO_4 keramikai raksturīgu luminiscenci aptuveni 370, 420 un 520 K temperatūrā [83] un Li_2TiO_3 raksturīgu luminiscenci apmēram 420 un 520-620 K temperatūrā [84], ko var novērot arī eksperimentāli iegūtajās TSL līknēs (skatīt 3.2. att.).

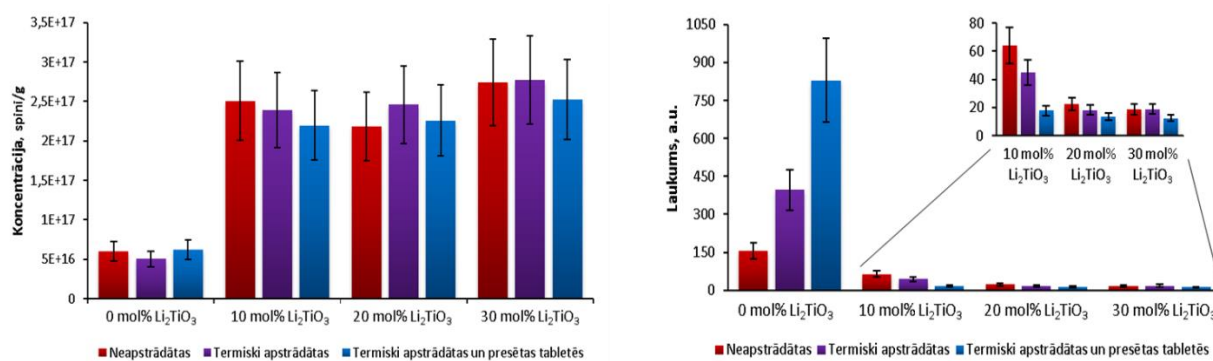


3.2. att. TSL līknes apstarotajiem paraugiem ar 0 un 10 mol% Li_2TiO_3 atkarībā no priekšapstrādes (absorbētā doza: 10 kGy)

Luminiscence ap 470 K novērojama arī kvarca paraugos sabrūkot eksitoniem jeb rekombinējoties elektrostātiski saistītam elektronam un caurumam, kas veidojas vietā, kur pārrauta Si-O saite, un 450-600 K temperatūrā, kas raksturīga silikātjonu E' centriem [85]. Ir iespējams, ka minētie radiācijas defekti ir luminiscences avoti arī darbā izmantotajos paraugos.

Paraugam ar 0 mol% Li_2TiO_3 , it īpaši termiski apstrādātajām minilodītēm, novēro vairākus signālus 440-510 K intervālā, kas liecina par to, ka zem maksimumiem 450 un 520-530 K temperatūrā var būt pārklājušies vairāki signāli. Līdzīgi paraugiem ar Li_2TiO_3 piedevām zem signāla 410 K temperatūrā ir vēl vismaz viens signāls, ko var novērot termiski apstrādātām un termiski apstrādātām un tabletēs sapresētām minilodītēm ap 440 K. Ņemot vērā to, ka Li_2TiO_3 fāzei raksturīgi signāli 410 un 520-620 K temperatūrā [84], luminiscence, kas novērojama paraugos ar Li_2TiO_3 piedevām ap 440 K visticamāk radusies no Li_4SiO_4 fāzē esošajiem radiācijas defektiem.

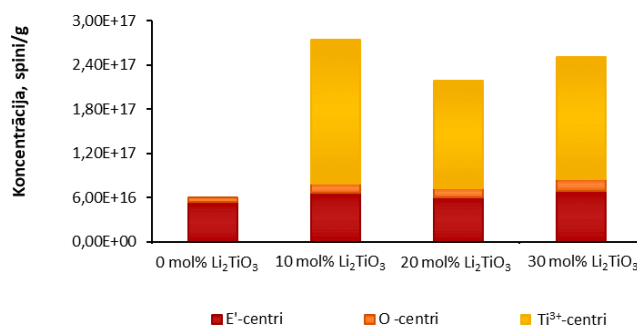
Aprēķināja arī EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju (skatīt 3.3. att., pa kreisi) un ieguva TSL zemlīkņu laukumu vērtības, kas ir proporcionālas TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācijai (skatīt 3.3. att., pa labi). Rezultāti tika iegūti 20% kļūdas robežās.



3.3. att. EPR aktīvo (pa kreisi) un TSL aktīvo (pa labi) radiācijas defektu koncentrācija Li₄SiO₄ paraugos ar dažādu Li₂TiO₃ daudzumu atkarībā no priekšapstrādes (absorbētā doza: 10 kGy)

Pēc 3.3. att. redzamajiem rezultātiem, var secināt, ka paraugu priekšapstrāde būtiski ietekmē tikai TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju, un ietekme samazinās palielinoties Li₂TiO₃ moldaļai paraugā. Atšķirības novērojamas arī tajā kā priekšapstrāde ietekmē paraugus ar Li₂TiO₃ piedevām un bez tām. Neapstrādātās minilodītēs ar 0 mol% Li₂TiO₃ TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija ir viszemākā, bet termiski apstrādātās un sapresētās minilodītēs – visaugstākā. Paraugos ar Li₂TiO₃ piedevām novērojama pretēja tendence.

Lai labāk izprastu atsevišķu paramagnētisko radiācijas defektu ietekmi uz kopējo EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju paraugos, noteica to aptuvenās koncentrācijas, izmantojot laukumu, kas atbilst katram no signāliem (skatīt 3.4. att.).



3.4. att. E', O un Ti³⁺ centru sadalījums EPR aktīvo radiācijas defektu kopējā koncentrācijā neapstrādātos paraugos (absorbētā doza: 10 kGy)

Iegūtie rezultāti ir aptuveni, jo radiācijas defektu radītie signāli ir pārklājušies un nebija iespējams precīzi atdalīt un noteikt atsevišķu signālu laukumu. HC₂ un HC₁ centriem raksturīgie signāli ir pilnībā pārklājušies ar E' centru radītajiem signāliem, taču to intensitāte, kas proporcionāla radiācijas defektu daudzumam, ir zema salīdzinot ar pārējo radiācijas defektu signāliem. Balstoties uz signālu intensitāšu attiecību pieņēma, ka HC₂ un HC₁ centru

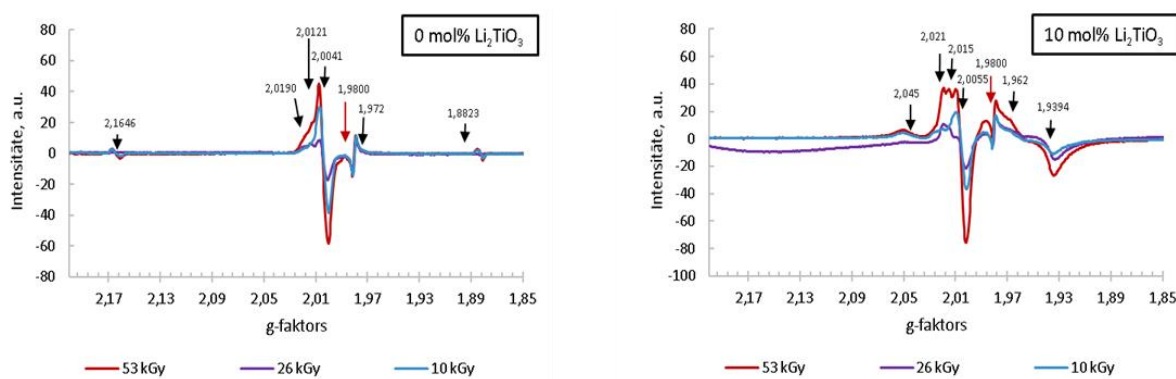
koncentrācija irniecīga salīdzinājumā ar pārējiem radiācijas defektiem un būtiski neietekmēs rezultātu, tāpēc tā netika ņemta vērā.

Ti³⁺ centri sastāda lielāko daļu no EPR aktīvajiem radiācijas defektiem paraugos ar Li₂TiO₃ piedevām, tiem seko E' centri. Paraugos bez Li₂TiO₃ piedevām var novērot galvenokārt E' centrus. Radiācijas defektu koncentrāciju attiecība nemainījās arī atkarībā no paraugu priekšapstrādes.

Gan EPR aktīvo, gan TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija starp Li₄SiO₄ paraugiem ar un bez Li₂TiO₃ piedevām ievērojami atšķiras. Lielu daļu EPR aktīvo radiācijas defektu paraugos ar Li₂TiO₃ piedevām veido Ti³⁺ centri, kas neveidojas paraugos bez piedevām, kas daļēji izskaidro EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācijas samazināšanos paraugos ar 0 mol% Li₂TiO₃, taču nav izslēgta ražošanas metodes ietekme. Pievienojot Li₂TiO₃ TSL signālu intensitāte 450-600 K temperatūrā būtiski samazinās, kas norāda uz to, ka signālus galvenokārt izraisa silikātjonu E' centri un samazinoties Li₄SiO₄ fāzes daļai paraugā samazinās arī kopējā TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija.

3.2. Radiācijas defektu koncentrācija atkarībā no absorbētās dozas

Kodoltermiskās sintēzes reaktoru ekspluatācijas apstākļos tritiju ģenerējošos materiālus ilgu laiku pakļaus augstas enerģijas jonizējošā starojuma ietekmei, kā rezultātā jāreķinās ar augstu absorbēto dozu. Laboratorijas apstākļos, it īpaši ja pētījumu mērķis ir savstarpēji salīdzināt dažādus paraugus, ieguldīt laiku un resursus tikpat augstu dozu iegūšanai ir neizdevīgi, ja līdzīgus rezultātus var novērot paraugiem ar salīdzinoši nelielu absorbēto dozu. Lai uzzinātu, kā absorbētā doza ietekmē radiācijas defektu veidošanos paraugos atkarībā no sastāva, EPR spektrus uzņēma arī neapstrādātiem minilodišu paraugiem ar 10, 26 un 53 kGy absorbētās dozas (skatīt 3.5. att.).



3.5. att. EPR spektrs minilodišu paraugiem ar 0 un 10 mol% Li₂TiO₃ piedevu atkarībā no absorbētās dozas

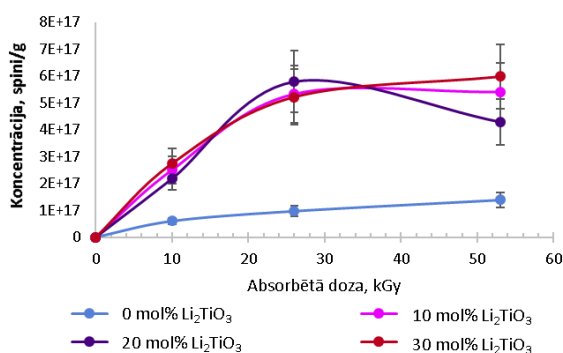
3.5. att. redzamajiem spektriem noteica signālu g-faktorus un to iespējamo izcelsmi (skatīt 3.2. tabulu) [64,65]. Lielāko daļu signālu varēja novērot arī paraugiem atkarībā no priekšapstrādes, tie ir identificēti 3.1. tabulā, taču pie augstākām absorbētajām dozām varēja novērot jaunu signālu parādīšanos. Minētie signāli visticamāk paraugos ar 10 kGy absorbēto dozu bija pārklājušies ar intensīvākiem signāliem.

3.2.tabula

EPR spektra signāli un to iespējamā izcelsme apstarotajos minilodišu paraugos ar 0 un 10 mol% Li_2TiO_3 piedevu atkarībā no absorbētās dozas

| 0 mol% Li_2TiO_3 | | 10 mol% Li_2TiO_3 | |
|----------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| g-faktors | Iespējamā izcelsme | g-faktors | Iespējamā izcelsme |
| 1,8823±0,0001 | Atomārais ūdeņradis | 1,9394±0,0005 | Ti ³⁺ centri |
| 1,972±0,002 | Nav informācijas, iespējami piemaisījumi | 1,962±0,001 | Ti ³⁺ centri |
| 2,0041±0,0005 | E [·] -centri | 2,0055±0,0006 | E [·] centri |
| 2,0121±0,0004 | HC ₂ /HC ₁ centri | 2,015±0,003 | HC ₂ /HC ₁ centri |
| 2,0190±0,0004 | HC ₂ /HC ₁ centri | 2,021±0,004 | HC ₂ /HC ₁ centri |
| 2,1645±0,0002 | Atomārais ūdeņradis | 2,045±0,001 | O [·] centri vai peroksīda radikālis |

No EPR spektriem tika iegūtas EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācijas atkarībā no absorbētās dozas (skatīt 3.6. att.).

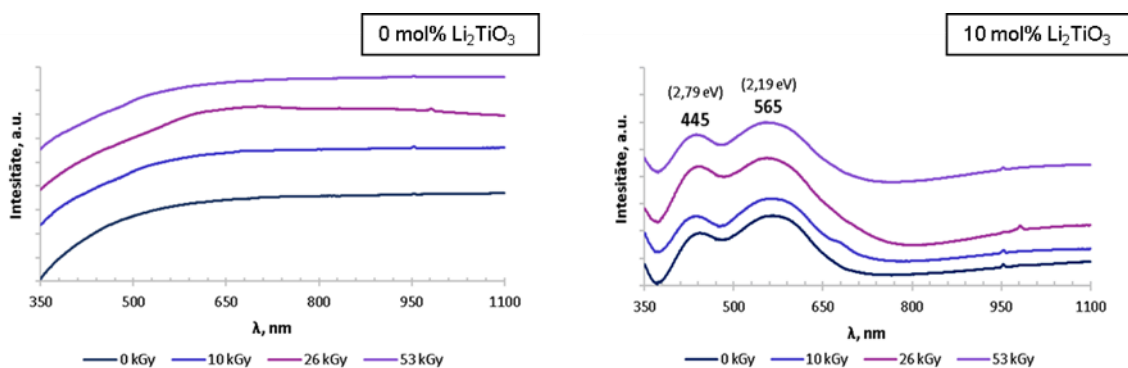


3.6. att. EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija Li_4SiO_4 minilodišu paraugos ar dažādu Li_2TiO_3 daudzumu atkarībā no absorbētās dozas

Palielinoties absorbētajai dozai pieaug gan atsevišķu paraugu EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija, gan to starpība starp paraugiem ar un bez Li_2TiO_3 piedevām. Tendence turpinās līdz tiek sasniegta 26 kGy absorbētā doza, EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija visos paraugos sasniedz maksimumu un kļūdu robežās kļūst konstanta. Radiācijas defektu koncentrācijas palielināšanās un piesātinājuma iestāšanās pēc noteiktas absorbētās dozas sasniegšanas novērojama arī Li_4SiO_4 paraugiem, kas staroti ar daudz lielākām absorbētajām dozām (līdz pat 14 MGy) [9], kas liecina par to, ka pēc radiācijas defektu koncentrācijas maksimuma iestāšanās palielinot absorbēto dozu pēc noteiktas vērtības sasniegšanas koncentrācija turpinās pieaugt.

Ņemot vērā to, ka EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija absorbēto dozu intervālā no 26 līdz 53 kGy ir konstanta, atdedzināšanas eksperimenti tika veikti paraugiem ar absorbēto dozu 26 kGy, jo iegūtie rezultāti būtu salīdzināmi ar paraugiem, kuru absorbētā doza ir šajā intervālā.

Ieguva arī OA spektrus (skatīt 3.7. att.), kuros neatkarīgi no absorbētās dozas, paraugiem ar Li_2TiO_3 piedevām varēja novērot absorbciju pie elektromagnētiskā starojuma ar viļņu garumu 445 un 565 nm, kas attiecīgi atbilst 2,79 un 2,19 eV enerģijai. Radiācijas defektu zemās absorbcijas dēļ nevarēja novērot būtiskas iegūto signālu intensitātes izmaiņas palielinoties absorbētajai dozai.

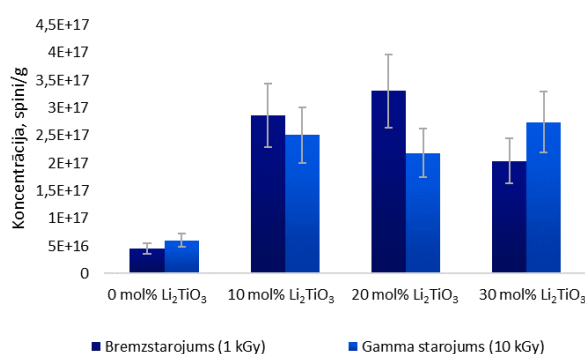


3.7. att. OA spektri minilodīšu paraugam ar 0 un 10 mol% Li_2TiO_3 piedevu atkarībā no absorbētās dozas

Absorbcija pie līdzīgiem viļņu garumiem ir novērojama arī TiO_2 saturošiem stikliem [86], kas varētu liecināt par to, ka signālus rada $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ defektu pāri, taču nav izslēgta arī iespējama piemaisījumu ietekme.

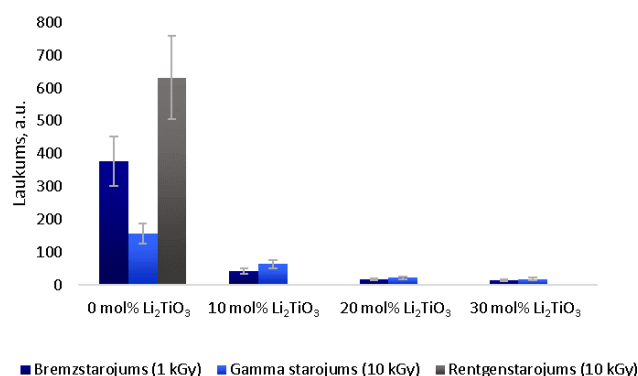
3.3. Radiācijas defektu koncentrācija atkarībā no starojuma enerģijas

Starojuma enerģija ir parametrs, kas ietekmē ne tikai radiācijas defektu koncentrāciju, bet arī vielā notiekošos procesus. Lai izvērtētu, kāda veida jonizējošais elektromagnētiskais starojums ir piemērotāks radiācijas defektu analīzei paraugos, kas sintezēti izmantojot dažādas sintēzes metodes, paraugus staroja ar bremsstarojumu, gamma starojumu un rentgenstarojumu ar enerģiju <6 MeV, 1,25 MeV un <45 keV attiecīgi. Ieguva EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju ar bremsstarojumu un gamma starojumu starotām neapstrādātām minilodītēm. Maksimālā bremsstarojuma absorbētā doza, kuru varēja iegūt Latvijas Onkoloģijas centrā vienas starošanas laikā bija 1 kGy, bet Co-60 gamma starojuma absorbētā doza bija 10 kGy (skatīt 3.8. att.).



3.8. att. EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija Li₄SiO₄ minilodīšu paraugos ar dažādu Li₂TiO₃ daudzumu atkarībā no starojuma enerģijas

Lai gan iegūtos rezultātus nevar savstarpēji salīdzināt, jo paraugu absorbētās dozas atkarībā no starojuma enerģijas ievērojami atšķiras, tiem var novērot līdzīgu tendenci EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācijai palielinoties paraugos ar Li₂TiO₃ piedevām. Ieguva arī TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju paraugiem, kas staroti ar bremsstarojumu un gamma starojumu (skatīt 3.9. att.). Li₄SiO₄ paraugi bez Li₂TiO₃ piedevām tika staroti arī ar rentgenstarojumu, līdz absorbētajai dozai aptuveni 10 kGy.



3.9. att. TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija Li₄SiO₄ minilodišu paraugos ar dažādu Li₂TiO₃ daudzumu atkarībā no starojuma enerģijas

TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija neatkarīgi no starojuma enerģijas samazinās palielinoties Li₂TiO₃ daudzumam paraugos. Li₄SiO₄ paraugos bez Li₂TiO₃ piedevām lielāko TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju var novērot paraugiem, kas staroti ar rentgenstarojumu. Tomēr ir jāņem vērā, ka laiks pēc paraugu starošanas atšķiras, tāpēc paraugiem, kas bija staroti ar gamma starojumu, nevar detektēt nestabilos radiācijas defektus.

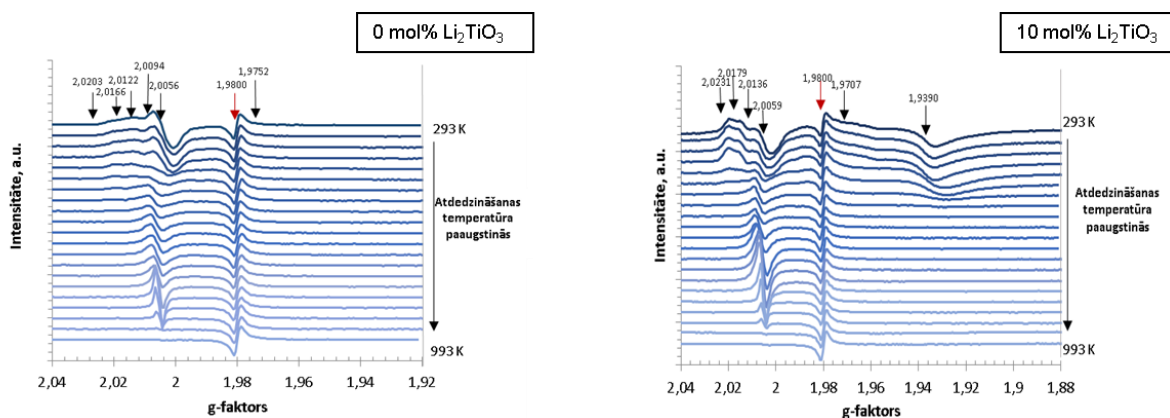
Jonizējošais elektromagnētiskais starojums, kas ietver gan gamma, gan bremsstarojumu un rentgenstarojumu, materiālos var izraisīt vienus un tos pašus procesus. No starojuma enerģijas atkarīgs vai fotons mijiedarbojoties ar materiālu izraisīs fotoelektrisko efektu, Komptona izkliedi vai elektronu-pozitronu pāru rašanos. Fotoelektriskais efekts notiek, ja starojuma enerģija ir no dažiem desmitiem līdz simtiem keV atkarībā no parauga sastāva [61]. Fotoelektriskā efekta rezultātā tiek atbrīvots tikai 1 elektrons, kura enerģija ir pietiekami zema, lai neizraisītu sekundāro defektu veidošanos, brīvajam elektronam saduroties ar citiem elektroniem. Nodrošinot, ka starošanas laikā vielā notiek tikai fotoelektriskais efekts, varētu salīdzināt jonizējošā starojuma izraisīto primāro defektu koncentrāciju paraugos. Tādēļ rentgenstarojums, kura enerģija ir mazāka par 45 keV, būtu vispiemērotākais starojuma veids, lai analizētu radiācijas defektus ar cietvielu metodi sintezētos paraugos.

3.4. Atdedzināšanas ietekme

Viena no svarīgākajām problēmām, kas jāatrisina, lai litiju saturošas keramikas varētu ekspluatēt apstākļos, kur tās jāpakļauj augstas enerģijas jonizējošā starojuma iedarbībai, ir to utilizācija pēc tam, kad tās vairs nav izmantojamas radiācijas defektu dēļ. Viens no priekšlikumiem materiālu pārstrādei ir to pārkausēšana un tā ir īpaši piemērota paraugiem, kas iegūti izmantojot kausējuma-izsmidzināšanas vai KALOS metodi. Viens no minētās pārstrādes metodes trūkumiem ir piemaisījumu uzkrāšanās paraugos pēc atkārtotām pārkausēšanām [87].

Problēmu varētu novērst paraugus karsējot temperatūrā, kas ir zem to kušanas temperatūras, jo ir novērots, ka arī paraugu atdedzināšana samazina radiācijas defektu koncentrāciju [79].

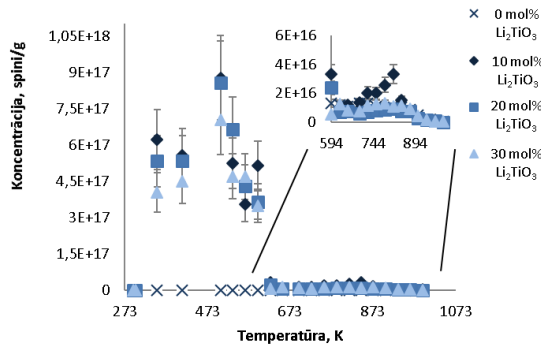
Darbā analizēja EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācijas izmaiņu pēc atdedzināšanas neapstrādātās minilodītēs ar absorbēto dozu 26 kGy. Paraugus karsēja līdz pat 990 K temperatūrai pēc katra karsēšanas soļa uzņemot EPR spektrus (skatīt 3.10. att.), karsēšanas solis bija 30-60 K.



3.10. att. Atdedzināšanas ietekme uz EPR signālu intensitāti apstarotajiem paraugiem ar 0 un 10 mol% Li_2TiO_3 piedevu

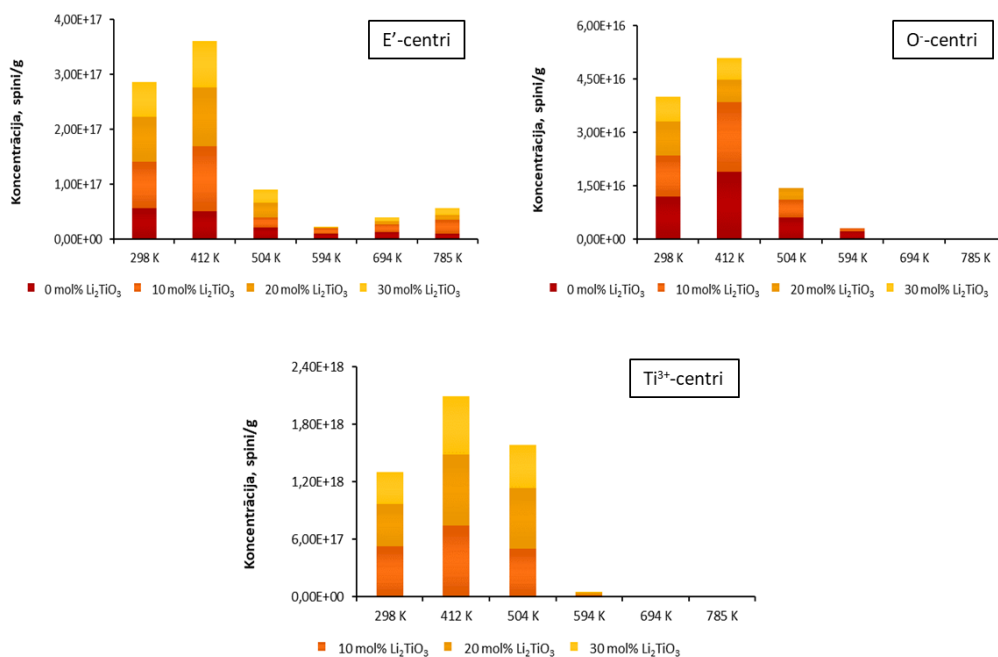
Novēroto EPR signālu intensitāte pieauga līdz tika sasniegta 410 K temperatūra, pēc kuras signālu intensitāte strauji samazinājās, izņēmums ir E' centriem raksturīgais signāls ar g-faktoru 2,0056, kas bija novērojams gandrīz visos uzņemtajos spektros.

Visiem paraugiem neatkarīgi no sastāva radiācijas defektu palielinās temperatūru intervālā līdz 410 K, no 595 K līdz 815 vai 870 K temperatūrai atkarībā no parauga sastāva (skatīt 3.11. att.). 595 K temperatūrā lielākā daļa radiācijas defektu, izņemot E' centrus ar tiem raksturīgo signālu, vairs nav novērojami. E' centriem raksturīgā signāla ar g-faktoru 2,0056 intensitāte nav sākusi palielināties, tāpēc atdedzinot starotos paraugus 595 K temperatūrā varētu atbrīvoties no lielas daļas EPR aktīvo radiācijas defektu patērējot mazāk enerģijas kā būtu nepieciešams tos pārkausējot.



3.11. att. Atdedzināšanas ietekme uz EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju minilodišu paraugiem ar dažādu Li_2TiO_3 daudzumu

Atsevišķu radiācijas defektu aptuvenās koncentrācijas novērtēšana ļauj secināt, ka E' centri ir termiski visstabilākie, jo pēc 595 K sasniegšanas tiem raksturīgais EPR signāls bija vienīgais, ko varēja novērot (skatīt 3.12. att.). E' un Ti^{3+} centru koncentrācija visos paraugos palielinās līdz 410 K temperatūrai, kas izskaidro kopējo EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācijas palielināšanos, ņemot vērā to, ka konkrētie radiācijas defekti, kā var secināt pēc 3.4. att., sastāda lielāko daļu no visiem radiācijas defektiem.



3.12. att. Paramagnētisko E' , O^- un Ti^{3+} centru koncentrācija atkarībā no atdedzināšanas temperatūras

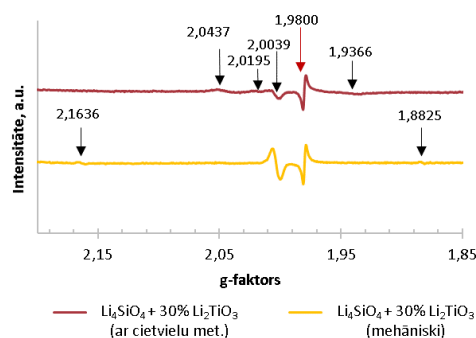
E' centri un O^- centri ir Frenkeļa pāri, t.i., joni ar vakanci vietā, kur būtu jābūt skābekļa atomam, un starpmezglu O^- vai O^{2-} joni, kas var savstarpēji reaģēt veidojot diamagnētiskos

silikātjonus vai titanātjonus. Daļa no EPR aktīvajiem radiācijas defektiem samazinās iepriekšminētajiem centriem rekombinējoties.

Līdzīgi novērojumi ir ar gamma starojumu starotām Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 minilodītēm, kā arī Li_4SiO_4 minilodītēm ar 25 mol% Li_2TiO_3 [79]. Daļa informācijas par kausējuma-izsmidzināšanas un KALOS metodes sintēzes rezultātā iegūtajiem paraugiem un veiktajiem eksperimentiem sīkāk aprakstīti autores kursa darbā [88].

3.5. Rentgenstarojuma izraisītie defekti ar cietvielu metodi sintezētos paraugos

Lai salīdzinātu divas dažādas paraugu iegūšanas metodes, ar cietvielu metodi sintezētu Li_4SiO_4 paraugu ar 30 mol% Li_2TiO_3 un tāda paša sastāva paraugu, kas iegūts mehāniski samaisot Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 pulverus staroja ar rentgenstarojumu un radušos radiācijas defektus novērtēja izmantojot EPR un TSL metodes. Iegūtajos EPR spektros (skatīt 3.13. att.) redzami arī iepriekšējos paraugos novēroti signāli (skatīt 3.1. un 3.2. tabulu), taču atsevišķu signālu intensitāte abiem paraugiem atšķirās.



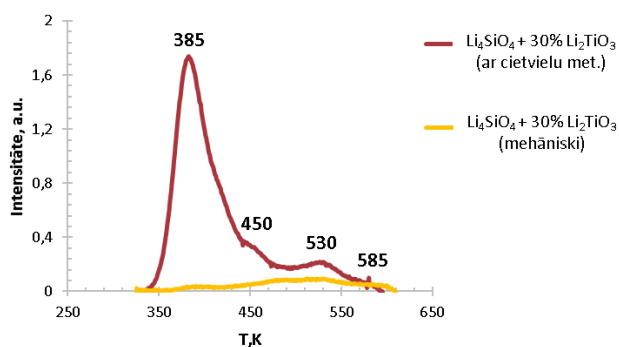
3.13. att. EPR spektru salīdzinājums Li_4SiO_4 paraugiem ar 30 mol% Li_2TiO_3 , kas iegūti izmantojot cietvielu sintēzes metodi un mehāniski samaisot Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 pulverus

Ar cietvielu metodi sintezētajam paraugam varēja novērot E' centriem, O^- centriem, Ti^{3+} centriem un HC_2 un HC_1 centriem raksturīgos signālus, kuri redzami 3.3. tabulā, bet mehāniski maisītajam paraugam novēroja intensīvu E' centram raksturīgo signālu un signālus, kas iespējams radušies adsorbētā ūdens radiolīzes rezultātā [82]. Tā kā mehāniski maisītajos paraugos nav novērojams Ti^{3+} centriem raksturīgais signāls, tad viens no signāla cēloņiem varētu būt nevis radiācijas defekti Li_2TiO_3 fāzē, bet gan Ti^{4+} piemaisījumi Li_4SiO_4 fāzē, kas tiek ienesti sintēzes procesā un tiek reducēti par Ti^{3+} .

EPR spektra signāli un to iespējamā izcelsme ar cietvielu metodi sintezētos un mehāniski maisītos paraugos

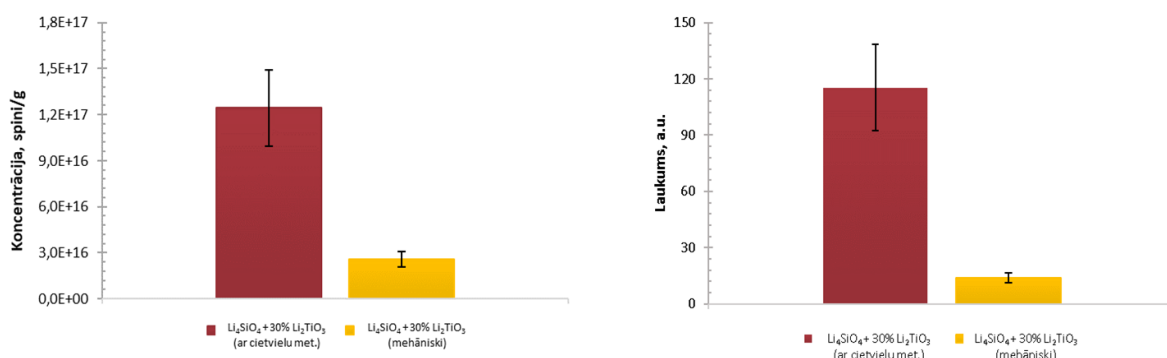
| g-faktors | Iespējamā izcelsme |
|---------------|---|
| 1,8825 | Atomārais ūdeņradis |
| 1,9366 | Ti ³⁺ centri |
| 2,0039±0,0008 | E'-centri |
| 2,0195 | HC ₂ /HC ₁ centri |
| 2,0437 | O [·] centri vai peroksīda radikālis |
| 2,1636 | Atomārais ūdeņradis |

Abiem paraugiem uzņēma arī TSL līknes (skatīt 3.14.att.), kurās redzami 4 signāli attiecīgi 385, 450, 530 un 585 K temperatūrā. Mehāniski maisītā parauga signālu intensitāte ir krietni zemāka nekā ar cietvielu metodi sintezētajam paraugam, it īpaši 385 K temperatūrā, kas ar cietvielu metodi sintezētajam paraugam ir visintensīvākais signāls.



3.14.att. TSL līkņu salīdzinājums Li₄SiO₄ paraugiem ar 30 mol% Li₂TiO₃, kas iegūti izmantojot cietvielu sintēzes metodi un mehāniski samaisot Li₄SiO₄ un Li₂TiO₃ pulverus

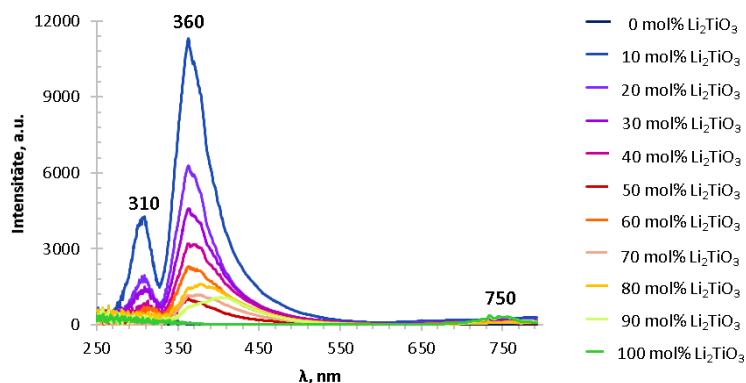
EPR un TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju salīdzinājums redzams 3.15.att.



3.15.att. EPR aktīvo (pa kreisi) un TSL aktīvo (pa labi) radiācijas defektu koncentrācija Li₄SiO₄ paraugos ar 30 mol% Li₂TiO₃ atkarībā no sintēzes veida

Ar cietvielu metodi sintezētajā paraugā EPR aktīvo un TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija ir augstāka nekā mehāniski maisītajā paraugā. Tas liek domāt, ka radiācijas defektu veidošanos veicina sintēzes procesā radušies strukturālie defekti, ienesot vienai fāzei raksturīgo elementu atomus otrā fāzē.

Papildus analizēja fāžu sastāva ietekmi uz radiācijas defektu veidošanos ar cietvielu metodi sintezētos paraugos. Li₄SiO₄, Li₂TiO₃, kā arī Li₄SiO₄ paraugos ar 10-90 mol% Li₂TiO₃ piedevām, staroja ar rentgenstarojumu un uzkrātos radiācijas defektus analizēja ar XRL, EPR, TSL un OA metodi. XRL spektri tika uzņemti paraugu starošanas laikā un iegūtie rezultāti ir redzami 3.16. att.



3.16. att. Ar cietvielu metodi sintezēto paraugu XRL spektri atkarībā no paraugu sastāva

XRL spektrā, kas uzņemts Li₄SiO₄ paraugam nav novērojama luminiscence, taču paraugiem ar Li₂TiO₃ piedevām redzami 3 signāli ar viļņu garumu 310, 360 un 750 nm. Signāliem ar viļņu garumu 310 un 360 nm intensitāte samazinās palielinoties Li₂TiO₃

daudzumam paraugā, literatūras avotos atrodami XRL spektri, kas novēroti dažādiem SiO₂ polimorfiem un līdzīgi signāli rodas apstarojot stishovītu [89,90], kas liecina, ka luminiscence varētu rasties rekombinējoties Li₄SiO₄ raksturīgajiem radiācijas defektiem. Tāpat literatūras avotos ir atrodama informācija par TiO₂ raksturīgu signālu 500-900 nm intervālā [91], un signāls ar viļņu garumu 750 nm varētu rasties rekombinējoties Li₂TiO₃ raksturīgajiem radiācijas defektiem. Par to liecina arī tas, ka signāls ir redzams tikai paraugiem ar 90 un 100 mol% Li₂TiO₃.

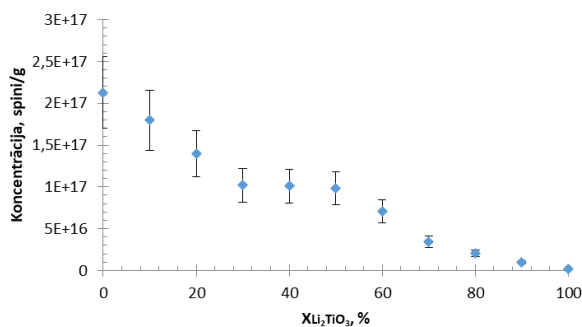
Uzņēma EPR spektrus, kuros novērotie signāli, kas redzami 3.4. tabulā, neatšķirās no iepriekš ar kausējuma-izsmidzināšanas un KALOS metodi sintezētajos paraugos novērotajiem signāliem [64,65].

3.4.tabula

EPR spektra signāli un to iespējamā izcelsme paraugos , kas sintezēti izmantojot cietvielu metodi

| g-faktors | Iespējamā izcelsme |
|------------------|---|
| 1,8824 | Atomārais ūdeņradis |
| 1,952±0,006 | Ti ³⁺ centri |
| 1,968±0,003 | Ti ³⁺ centri |
| 2,007±0,002 | E'-centri |
| 2,021±0,005 | HC ₂ /HC ₁ centri |
| 2,045±0,002 | O ⁻ centri vai peroksīda radikālis |
| 2,1658 | Atomārais ūdeņradis |

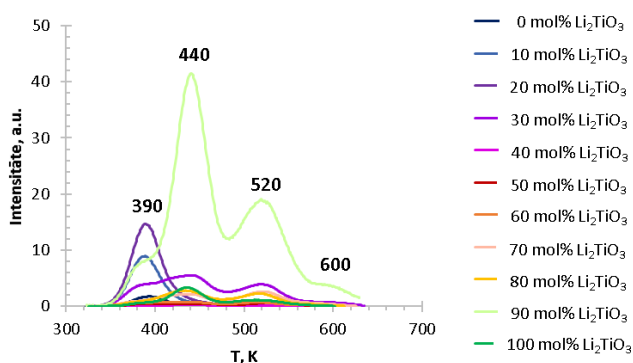
Ieguva EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācijas atkarībā no Li₂TiO₃ mola daļas parauga, kas redzamas 3.17. att.



3.17. att. EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija ar cietvielu metodi sintezētajos paraugos, kas staroti ar rentgenstarojumu

EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija ar cietvielu metodi sintezētajos paraugos samazinās, palielinoties Li_2TiO_3 mola daļai paraugā. Iegūtie rezultāti atšķiras no tiem, kurus novēroja paraugiem, kas sintezēti ar kausējuma-izsmidzināšanas un KALOS metodi, kur Li_4SiO_4 paraugam bija viszemākā EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija (skatīt 3.3. att. un 3.8. att.). No tā var secināt, ka sintēzes metode vai mikropiemaisījumi būtiski ietekmē EPR aktīvo radiācijas defektu veidošanos.

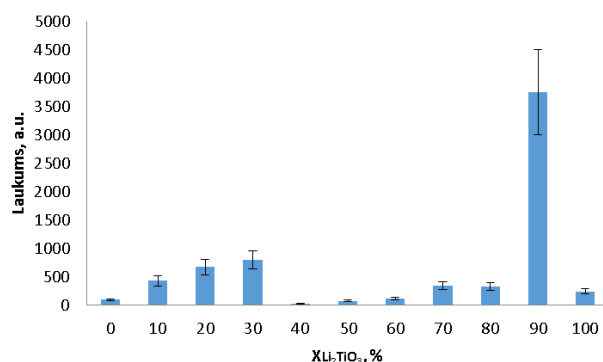
Iegūtajās TSL līknēs (skatīt 3.18. att.) redzami 4 signāli 390, 440, 520 un 600 K temperatūrā. Jau iepriekš noskaidroja, ka luminiscence 450-600 K temperatūrā ir raksturīga silikātjonu E' centriem [85] un Li_2TiO_3 fāzei raksturīgi signāli 410 un 520-620 K temperatūrā [84].



3.18. att. TSL līknes ar cietvielu metodi sintezētajiem paraugiem, kas staroti ar rentgenstarojumu

Signāls 390 K temperatūrā novērojams arī paraugā bez Li_2TiO_3 un vistīcamāk ir radies rekombinējoties radiācijas defektiem Li_4SiO_4 un iespējams arī Li_2TiO_3 fāzē, signāls 440 K temperatūrā no radiācijas defektiem Li_4SiO_4 fāzē, bet signāli 520 un 600 K temperatūrā ir raksturīgi gan Li_2TiO_3 , gan Li_4SiO_4 . Paraugiem ar 0-20 mol% Li_2TiO_3 novērojami tikai divi signāli ap 390 un 530 K, bet pārējos paraugos var izšķirt līdz pat 4 signāliem. Dažās līknēs ap 440 K novērotā signāla vietā ir redzami divi signāli 420 un 430 K temperatūrā, kas norāda uz to, ka zem konkrētā signāla pārklājušies vismaz 2 signāli.

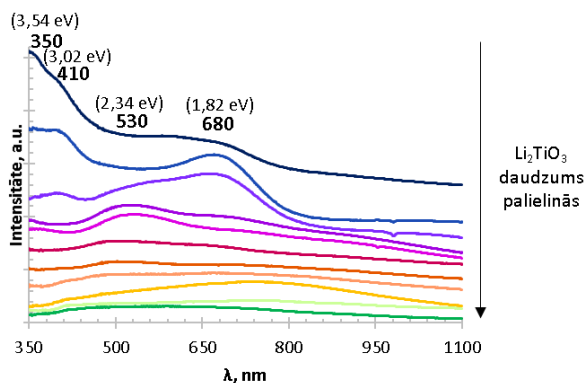
Atšķirībā no EPR aktīvajiem radiācijas defektiem, TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija nav atkarīga tikai no paraugu sastāva, bet to ietekmē arī citi faktori un nav redzamas nekādas tendences (skatīt 3.19. att.).



3.19. att. TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija ar cietvielu metodi sintezētajos paraugos, kas staroti ar rentgenstarojumu

TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija, ja neņem vērā paraugu ar 90 mol% Li₂TiO₃, kurā radāicijas defektu koncentrācija ir daudz lielāka nekā pārējos paraugos, pieaug paraugos ar 0-30 un 40-70 mol% Li₂TiO₃. Rezultāti atšķiras no tiem, kurus ieguva paraugiem, kas sintezēti izmantojot kausējuma-izsmidzināšanas un KALOS metodi (skatīt 3.3. att.), kur redzams, ka TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija samazinās pieaugot Li₂TiO₃ moldaļai. No tā var secināt, ka EPR spektrometrija ir vairāk piemērota radiācijas defektu analīzei, jo to galvenokārt ietekmē tikai parauga sastāvs un sintēzes metode.

Uzņēma OA spektrus (skatīt 3.20. att.), kuros redzami 4 maksimumi ar viļņu garumu 350, 410, 530 un 680 nm, kuru intensitāte samazinās palielinoties Li₂TiO₃ daudzumam.



3.20. att. OA spektri ar cietvielu metodi sintezētajiem paraugiem, kas staroti ar rentgenstarojumu

Signāli ar viļņu garumu 410 un 530 nm paraugos ar Li₂TiO₃ piedevām varētu būt radušies no Li₂TiO₃ fāzē esošajiem radiācijas defektiem [86], kā arī nav izslēgta piemaisījumu ietekme.

SECINĀJUMI

1. Paraugu priekšapstrāde būtiski ietekmē tikai TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrāciju, un ietekme samazinās palielinoties Li_2TiO_3 moldaļai paraugā, t.i., koncentrāciju atšķirības paraugiem ar vienādu sastāvu atkarībā no priekšapstrādes samazinās.
2. EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija pieaug līdz tiek sasniegta 26 kGy absorbētā doza un tā kļūdu robežās nemainās līdz pat 53 kGy absorbētajai dozai.
3. Neatkarīgi no starojuma enerģijas un absorbētās dozas, EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija paraugos ar Li_2TiO_3 piedevām pārsniedza koncentrāciju paraugā bez Li_2TiO_3 piedevām, bet TSL aktīvo radiācijas defektu koncentrācija samazinājās palielinoties Li_2TiO_3 moldaļai, iespējams radiācijas defektu koncentrāciju ietekmē sintēzes metode, Li_4SiO_4 minilodītes bez Li_2TiO_3 piedevām ir sintezētas izmantojot kausējuma- izsmidzināšanas metodi, bet ar Li_2TiO_3 piedevām izmantojot KALOS metodi.
4. Uzkrātie EPR aktīvie radiācijas defekti neapstrādātās minilodītēs, kas starotas ar gamma starojumu, izzūd sasniedzot 595 K temperatūru.
5. EPR aktīvo radiācijas defektu koncentrācija ar cietvielu metodi sintezētajos pulverveida paraugos, kas presēti tabletēs, samazinās palielinoties Li_2TiO_3 moldaļai, bet ar citām metodēm sintezētajām Li_4SiO_4 minilodītēm novēro pretēju tendenci.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. The ITER Organization Home Page. Advantages of fusion. <https://www.iter.org/sci/Fusion>. (skatīts 25.03.2022.)
2. Ball, P. The race to fusion energy. An Emerging Industry of Nuclear Fusion Firms Promises Commercial Reactors in the next Decade. *Nature* **2021**, *599*, 362–366.
3. The ITER Organization Home Page. ITER history. <https://www.iter.org/proj/iterhistory>. (skatīts 25.03.2022.)
4. Brans, P. Perfecting Tritium Breeding for DEMO and Beyond. <https://www.iter.org/newsline/-/3447>. (skatīts 25.03.2022.)
5. Arnoux, R. Tritium: Changing Lead into Gold <https://www.iter.org/mag/8/56>. (skatīts 25.03.2022.)
6. Leys, O.; Leys, J. M.; Knitter, R. Current Status and Future Perspectives of EU Ceramic Breeder Development. *Fusion Eng. Des.* **2021**, *164*, 112171. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.112171>.
7. Treide, G.; Paukšēna, D.; Latvijas Universitāte. Bibliotēka. *Profesors Juris Tīliks: Biobibliogrāfiskais Rādītājs*; Latvijas Universitāte, 1998.
8. TILIKS, J.; Kizane, G.; Abramenkovs, A.; Supe, A.; VASILJEV, V.; WERLE, H. RADIOLYSIS OF SOLID BLANKET MATERIALS; 1993; pp 1523–1527. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-89995-8.50299-X>.
9. Tiliks, J.; Kizane, G.; Vitins, A.; Vitins, G.; Meistars, J. Physicochemical Processes in Blanket Ceramic Materials. *Fusion Eng. Des.* **2003**, *69*. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(03\)00120-0](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(03)00120-0).
10. Knitter, R.; Kolb, M. H. H.; Kaufmann, U.; Goraieb, A. A. Fabrication of Modified Lithium Orthosilicate Pebbles by Addition of Titania. *J. Nucl. Mater.* **2013**, *442* (1, Supplement1), S433–S436. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.10.034>.
11. Abramenkovs, A.; Tiliks, J.; Kizane, G.; Grismanovs, V.; Supe, A. Basic Study of Influence of Radiation Defects on Tritium Release Processes from Lithium Silicates. *J. Nucl. Mater.* **1997**, *248*, 116–120. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00206-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00206-7).
12. Zarins, A.; Valtenbergs, O.; Kizane, G.; Supe, A.; Knitter, R.; Kolb, M. H. H.; Leys, O.; Bauman, L.; Conka, D. Formation and Accumulation of Radiation-Induced Defects and Radiolysis Products in Modified Lithium Orthosilicate Pebbles with Additions of Titanium Dioxide. *J. Nucl. Mater.* **2016**, *470*, 187–196. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.027>.

13. Kizane, G.; Tiliks, J.; Vitins, A.; Rudzitis, J. Tritium Localisation and Release from the Ceramic Pebbles of Breeder. *J. Nucl. Mater. - J NUCL MATER* **2004**, *329*, 1287–1290. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.229>.
14. Cipa, J.; Kizane, G.; Supe, A.; Zolotarjovs, A.; Zarins, A.; Baumane, L. Luminescence of X-Ray Induced Radiation Defects in Modified Lithium Orthosilicate Pebbles with Additions of Titanium Dioxide. *Energetika* **2017**, *63*. <https://doi.org/10.6001/energetika.v63i3.3562>.
15. Cipa, J.; Zarins, A.; Supe, A.; Kizane, G.; Zolotarjovs, A.; Baumane, L.; Trinkler, L.; Leys, O.; Knitter, R. X-Ray Induced Defects in Advanced Lithium Orthosilicate Pebbles with Additions of Lithium Metatitanate. *Fusion Eng. Des.* **2019**, *143*, 10–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.096>.
16. Antuzevics, A.; Zarins, A.; Ansonē, A.; Cipa, J.; Kizane, G.; Leys, J.; Knitter, R. Thermal Properties of Paramagnetic Radiation-Induced Defects in Lithium Orthosilicate Containing Breeder Material. *J. Nucl. Mater.* **2022**, *565*, 153713. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153713>.
17. Tiliks, J.; Kizane, G.; Abramēnkovs, A.; Grischmanovs, V.; Ozols, A.; Vasiljev, V. Influence of Magnetic Field on the Physico-chemical Processes in Lithium Ceramic Materials of Blanket Zone; 1993; pp 1528–1531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-89995-8.50300-3>.
18. Hernández, F.; Pereslavitsev, P. First Principles Review of Options for Tritium Breeder and Neutron Multiplier Materials for Breeding Blankets in Fusion Reactors. *Fusion Eng. Des.* **2018**, *137*, 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.09.014>.
19. Boccaccini, L. V; Aiello, G.; Aubert, J.; Bachmann, C.; Barrett, T.; Del Nevo, A.; Demange, D.; Forest, L.; Hernandez, F.; Norajitra, P.; Porempovic, G.; Rapisarda, D.; Sardain, P.; Utili, M.; Vala, L. Objectives and Status of EUROfusion DEMO Blanket Studies. *Fusion Eng. Des.* **2016**, *109–111*, 1199–1206. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.12.054>.
20. Boccaccini, L. V; Arbeiter, F.; Arena, P.; Aubert, J.; Bühler, L.; Cristescu, I.; Nevo, A. Del; Eboli, M.; Forest, L.; Harrington, C.; Hernandez, F.; Knitter, R.; Neuberger, H.; Rapisarda, D.; Sardain, P.; Spagnuolo, G. A.; Utili, M.; Vala, L.; Venturini, A.; Vladimirov, P.; Zhou, G. Status of Maturation of Critical Technologies and Systems Design: Breeding Blanket. *Fusion Eng. Des.* **2022**, *179*, 113116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2022.113116>.
21. Johnson, C. Ceramic Breeder Materials. *Ceram. Int.* **1991**, *17*, 253–258. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(91\)90019-V](https://doi.org/10.1016/0272-8842(91)90019-V).

22. Donato, A. A Critical Review of Li₂O Ceramic Breeder Material Properties Correlations and Data. *Fusion Eng. Des.* **1998**, 38 (4), 369–392. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(97\)00123-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-3796(97)00123-3).
23. Wen, Z.; Wu, X.; Xu, X.; Lin, J.; Gu, Z. Research on the Preparation of Ceramic Tritium Breeders in SICCAS. *Fusion Eng. Des.* **2010**, 85 (7), 1551–1555. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2010.04.037>.
24. Jia, T.; Senor, D. J.; Duan, Y. Trapping and Recombination of Tritium in Lithium Vacancy of the γ -LiAlO₂ (100) Surface: A First-Principles Study. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2021**, 5, 100114. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100114>.
25. Kolb, M. H. H.; Mukai, K.; Knitter, R.; Hoshino, T. Li₄SiO₄ Based Breeder Ceramics with Li₂TiO₃, LiAlO₂ and LiXLaYTiO₃ Additions, Part I: Fabrication. *Fusion Eng. Des.* **2017**, 115, 39–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.12.033>.
26. Johnson, C. E.; Clemmer, R. G.; Hollenberg, G. W. Solid Breeder Materials. *J. Nucl. Mater.* **1981**, 103, 547–553. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115\(82\)90656-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90656-0).
27. Orsetti, N. G.; Gamba, M.; Gómez, S.; Yasnó, J. P.; Suárez, G. The Transcendental Role of Lithium Zirconates in the Development of Modern Energy Technologies. *Ceram. Int.* **2022**, 48 (7), 8930–8959. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.056>.
28. Tang, T.; Chen, P.; Luo, W.; Luo, D.; Wang, Y. Crystalline and Electronic Structures of Lithium Silicates: A Density Functional Theory Study. *J. Nucl. Mater.* **2012**, 420 (1), 31–38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.040>.
29. Errigo, M. A Review of Solid and Liquid Breeding Materials for Fusion. In *Essays on Nuclear Technology: volume 1*; Zucchetti, M., Testoni, R., Eds.; Politecnico di Torino, 2018; pp 102–114.
30. Breitung, W.; Elbel, H.; Lebkücher, J.; Schumacher, G.; Werle, H. Out-of-Pile Tritium Extraction from Lithium Silicate. *J. Nucl. Mater.* **1988**, 155–157, 507–512. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90299-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90299-1).
31. Xiang, M.; Zhang, Y.; Wang, C.; Zhang, Y.; Liu, W.; Li, G. Preparation of Li₄SiO₄-XLi₂O Powders and Pebbles for Advanced Tritium Breeders. *Ceram. Int.* **2017**, 43 (2), 2314–2319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.015>.
32. Jiang, Y.; Shi, Y.; Xiang, X.; Qi, J.; Han, Y.; Liao, Z.; Lu, T. Thermodynamic Stabilities of Perfect and Vacancy-Defected Li₂TiO₃ (001) Surfaces From First-Principles Analyses. *Phys.Rev.Appl.* **2019**, 11(5), 54088. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.054088>.
33. Raffray, A. R.; Akiba, M.; Chuyanov, V.; Giancarli, L.; Malang, S. Breeding Blanket

- Concepts for Fusion and Materials Requirements. *J. Nucl. Mater.* **2002**, 307–311, 21–30. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01174-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01174-1).
34. Maemunah, I. R.; Su'ud, Z.; Waris, A.; Irwanto, D. Study on Fusion Blanket with Ceramic Solid as Tritium Breeding Material. *J. Phys. Conf. Ser.* **2021**, 2072 (1), 12004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2072/1/012004>.
 35. Konings, R.; Allen, T. R.; Stoller, R. E.; Yamanaka, S. *Comprehensive Nuclear Materials*; Elsevier Science, 2011; pp xxi-xxii.
 36. Billone, M. C.; Liu, Y. Y.; Poeppel, R. B.; Routbort, J. L.; Goretta, K. C.; Kupperman, D. S. Elastic and Creep Properties of Li₂O. *J. Nucl. Mater.* **1986**, 141–143, 282–288. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(86\)80051-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115(86)80051-4).
 37. Ma, S.-G.; Gao, T.; Li, S.-C.; Ma, X.-J.; Shen, Y.-H.; Lu, T.-C. Theoretical Investigations on the α -LiAlO₂ Properties via First-Principles Calculation. *Fusion Eng. Des.* **2016**, 113, 324–330. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.05.021>.
 38. Chattaraj, D. Structural, Electronic, Elastic and Thermodynamic Properties of Li₂ZrO₃: A Comprehensive Study Using DFT Formalism. *J. Nucl. Mater.* **2017**, 496, 286–292. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.09.040>.
 39. Kwast, H.; Stijkel, M.; Muis, R.; Conrad, R. *Exotic: Development of Ceramic Tritium Breeding Materials for Fusion Reactor Blankets*; Netherlands Energy Research Foundation ECN, 1995.
 40. LTS Research Laboratories, I. Safety Data Sheet: Lithium Silicate. 2017. <https://www.ltschem.com/msds/Li2SiO3.pdf> (skatīts 14.05.2022.)
 41. Simba, B.; Ribeiro, M.; Suzuki, P.; Alves, M.; Strecker, K.; Santos, C. Mechanical Properties of Lithium Metasilicate after Short-Term Thermal Treatments. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2019**, 98, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.06.011>.
 42. Desu, R. K.; Peeketi, A. R.; Annabattula, R. K. Influence of Bed Conditions on the Effective Thermal Conductivity of Ceramic Breeder Pebble Beds Using Thermal DEM (TDEM). *Fusion Eng. Des.* **2020**, 159, 111767. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111767>.
 43. Hong, M.; Zhang, Y.; Mi, Y.; Xiang, M.; Zhang, Y. Fabrication and Characterization of Li₂TiO₃ Core–Shell Pebbles with Enhanced Lithium Density. *J. Nucl. Mater.* **2014**, 445 (1), 111–116. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.055>.
 44. Rhine, W. E.; Bowen, H. K. An Overview of Chemical and Physical Routes to Advanced Ceramic Powders. *Ceram. Int.* **1991**, 17 (3), 143–152. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0272-8842\(91\)90061-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0272-8842(91)90061-4).
 45. Jamkhande, P. G.; Ghule, N. W.; Bamer, A. H.; Kalaskar, M. G. Metal Nanoparticles

- Synthesis: An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 101174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>.
46. Singh, K.; Kaur, M.; Kumar, A. Progress in Advanced Ceramics: Energy and Environmental Perspective. In *Advanced Ceramics for Energy and Environmental Applications*; CRC Press, 2021.
 47. Guo, H.; Wang, H.; Chen, R.; Huang, Z.; Gong, Y.; Zeng, Y.; Jiang, Y.; Qi, J.; Shi, Q.; Lu, T. Low-Cost Fabrication of Li₂TiO₃ Tritium Breeding Ceramic Pebbles via Low-Temperature Solid-State Precursor Method. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (14), 17114–17119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.263>.
 48. Parashar, M.; Shukla, V. K.; Singh, R. Metal Oxides Nanoparticles via Sol–Gel Method: A Review on Synthesis, Characterization and Applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31* (5), 3729–3749. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
 49. Ibrahim, S.; Sreekantan, S. Effect of PH on TiO₂ Nanoparticles via Sol-Gel Method. *Adv. Mater. Res.* **2010**, *173*, 184–189. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.173.184>.
 50. Kumar, D.; Ramnathan, S.; Krishnamurthy, N. Thermal Decomposition, Phase Evolution, Sintering and Characterization of Lithium Titanate Synthesized by Sol-Gel Process. *Process. Appl. Ceram.* **2011**, *5*, 13–17. <https://doi.org/10.2298/PAC1101013K>.
 51. Hanaor, D. A. H.; Kolb, M. H. H.; Gan, Y.; Kamlah, M.; Knitter, R. Solution Based Synthesis of Mixed-Phase Materials in the Li₂TiO₃–Li₄SiO₄ System. *J. Nucl. Mater.* **2015**, *456*, 151–161. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.028>.
 52. Zhong, H.; Mirkovic, T.; Scholes, G. D. 5.06 - Nanocrystal Synthesis. In *Comprehensive Nanoscience and Technology*; Andrews, D. L., Scholes, G. D., Wiederrecht, G. P., Eds.; Academic Press: Amsterdam, 2011; pp 153–201. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00051-9>.
 53. Demazeau, G. Solvothermal Reactions: An Original Route for the Synthesis of Novel Materials. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2024-9>.
 54. Li, J.; Wu, Q.; Wu, J. Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods; 2016; pp 295–328. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4_17.
 55. Wang, H.; Yang, M.; Gong, Y.; Chen, R.; Guo, H.; Zeng, Y.; Liao, Z.; Qi, J.; Shi, Q.; Lu, T. An Innovative Process for Synthesis of Superfine Nanostructured Li₂TiO₃ Tritium Breeder Ceramic Pebbles via TBOT Hydrolysis – Solvothermal Method. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (5), 5189–5194. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.134>.

56. Deganello, F.; Tyagi, A. K. Solution Combustion Synthesis, Energy and Environment: Best Parameters for Better Materials. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2018**, *64* (2), 23–61. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>.
57. Wen, W.; Wu, J.-M. Nanomaterials via Solution Combustion Synthesis: A Step Nearer to Controllability. *RSC Adv.* **2014**, *4* (101), 58090–58100. <https://doi.org/10.1039/C4RA10145F>.
58. Buekenhoudt, A.; Kovalevsky, A.; Luyten, J.; Snijkers, F. 1.11 - Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation. In *Comprehensive Membrane Science and Engineering*; Drioli, E., Giorno, L., Eds.; Elsevier: Oxford, 2010; pp 217–252. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-093250-7.00011-6>.
59. Guo, H.; Wang, H.; Chen, R.; Gong, Y.; Yang, M.; Zeng, Y.; Huang, Z.; Qi, J.; Shi, Q.; Lu, T. Synthesis, Characterization and Sintering of Li₂TiO₃ Nanoparticles via Low Temperature Solid-State Reaction. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (2), 1816–1823. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.157>.
60. Gopinath, D. V; Ramamoorthy, N. *Ionising Radiation and Mankind*; Cambridge Scholars Publishing: Newcastle upon Tyne, 2020; pp 1-8.
61. Komatsu, K. *Contemporary Radiobiology*; Cambridge Scholars Publishing: Newcastle upon Tyne, 2019; pp 8-11.
62. Agnello, S. *Spectroscopy for Materials Characterization*; Wiley, 2021; pp 29-33, 253-255
63. Möncke, D.; Ehrt, D. Irradiation Induced Defects in Glasses Resulting in the Photoionization of Polyvalent Dopants. *Opt. Mater. (Amst).* **2004**, *25* (4), 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.11.001>.
64. Woda, C.; Bassinet, C.; Trompier, F.; Bortolin, E.; Monaca, S.; Fattibene, P. Radiation-Induced Damage Analysed by Luminescence Methods in Retrospective Dosimetry and Emergency Response. *Ann. Ist. Super. Sanita* **2009**, *45*, 297–306.
65. Imashuku, S.; Wagatsuma, K. X-Ray-Excited Optical Luminescence Imaging for On-Site Analysis of Alumina Scale. *Oxid. Met.* **2020**, *94*, 27–36. <https://doi.org/10.1007/s11085-020-09976-5>.
66. Wang, Y.; Townsend, P. Common Mistakes in Luminescence Analysis. *J. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *398*, 2003-. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/398/1/012003>.
67. McKeever, S. W. S. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2001**, *184* (1), 29–54. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00588-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00588-2).
68. Guralnik, B.; Li, B.; Jain, M.; Chen, R.; Paris, R. B.; Murray, A. S.; Li, S.-H.; Pagonis,

- V.; Valla, P. G.; Herman, F. Radiation-Induced Growth and Isothermal Decay of Infrared-Stimulated Luminescence from Feldspar. *Radiat. Meas.* **2015**, *81*, 224–231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.02.011>.
69. Potts, P. J. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*; Springer Netherlands, 2013; pp 71–90.
70. Trompier, F.; Bassinet, C.; Wieser, A.; De Angelis, C.; Viscomi, D.; Fattibene, P. Radiation-Induced Signals Analysed by EPR Spectrometry Applied to Fortuitous Dosimetry. *Ann. Ist. Super. Sanita* **2009**, *45*, 287–296.
71. Maghraby, A. M. Introductory Chapter: Electron Paramagnetic Resonance. In *Topics From EPR Research*; Maghraby, A. M., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.83028>.
72. Danyal, K.; Yang, Z.-Y.; Seefeldt, L. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *Methods Mol. Biol.* **2011**, *766*, 191–205. https://doi.org/10.1007/978-1-61779-194-9_13.
73. Klare, J. P. Electron Paramagnetic Resonance of Membrane Proteins. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*; Lindon, J. C., Tranter, G. E., Koppenaal, D. W., Eds.; Academic Press: Oxford, 2017; pp 442–446. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12118-3>.
74. Queisser, H. J.; Spaeth, J. M.; Overhof, H. *Point Defects in Semiconductors and Insulators: Determination of Atomic and Electronic Structure from Paramagnetic Hyperfine Interactions*; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg, 2013; pp 35–70.
75. Seņko, M. Litiju saturošu keramiku cietfāžu sintēze un raksturošana. Bakalaura darbs, Latvijas Universitāte, Rīga, 2021.
76. Yan, J.; He, N.; Chen, X.; Xiao, C.; Zhao, L. J.; Gao, T. Design, Synthesis and Characterization of Advanced Tritium Breeder: Li₄Si_{1-x}Ti_xO₄ Ceramics. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (10, Part A), 14178–14182. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.004>.
77. Ji, B.; Gu, S.; Qiang, Q.; Zhu, Q.; Zhang, Y.; Zhou, H.; Luo, G.-N. Effect of γ -Ray Irradiation on Thermal Conductivity of Tritium Breeding Material Li₂TiO₃. *Ceram. Int.* **2021**, *47*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.276>.
78. Tiliks, J. E.; Kizane, G. K.; Supe, A. A.; Abramkovs, A. A.; Tiliks, J. J.; Vasiljev, V. G. Formation and Properties of Radiation-Induced Defects and Radiolysis Products in Lithium Orthosilicate. *Fusion Eng. Des.* **1991**, *17*, 17–20. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-3796\(91\)90029-P](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-3796(91)90029-P).
79. Ji, B.; Gu, S.; Qi, Q.; Li, X.-C.; Zhang, Y.; Zhou, H.; Luo, G.-N. Annihilation Kinetics

- of Irradiation Defects in Promising Tritium Breeding Pebbles. *Nucl. Mater. Energy* **2021**, 27, 101015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101015>.
80. Zatsepin, A.; Guseva, V.; Vazhenin, V.; Artoymov, M. Paramagnetic Defects in Gamma-Irradiated Na/K-Silicate Glasses. *Phys. Solid State* **2012**, 54. <https://doi.org/10.1134/S1063783412090326>.
 81. Sousa, C.; de Graaf, C.; Pacchioni, G. Optical Properties of Peroxy Radicals in Silica: Multiconfigurational Perturbation Theory Calculations. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 6259–6264. <https://doi.org/10.1063/1.1355986>.
 82. Zarins, A.; Kizane, G.; Supe, A.; Knitter, R.; Kolb, M. H. H.; Tiliks, J.; Baumane, L. Influence of Chemisorption Products of Carbon Dioxide and Water Vapour on Radiolysis of Tritium Breeder. *Fusion Eng. Des.* **2014**, 89 (7), 1426–1430. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.01.005>.
 83. Barve, R. A.; Patil, R. R.; Moharil, S. V.; Bhatt, B. C.; Kulkarni, M. S. Synthesis and TL–OSL Studies in Cu Activated Lithium Silicate. *Radiat. Meas.* **2015**, 77, 18–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.04.016>.
 84. González, M.; Correcher, V. On the Cathodoluminescence and Thermoluminescence Emission of Lithium Titanate Ceramics. *J. Nucl. Mater.* **2014**, 445 (1), 149–153. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.062>.
 85. Khamis, F.; Arafah, D.-E. Thermoluminescence Characteristics of Natural Quartz and Synthesized Silica Glass Prepared by Sol-Gel Technique. *Asian J. Phys. Chem. Sci.* **2017**, 3, 1–16. <https://doi.org/10.9734/AJOPACS/2017/35542>.
 86. Andrade, L.; Lima, S.; Novatski, A.; Medina, A.; Bento, A.; Baesso, M.; Gandra, F.; Guyot, Y.; Boulon, G. Spectroscopic Assignments of Ti³⁺ and Ti⁴⁺ in Titanium-Doped OH– Free Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glass and Role of Structural Defects on the Observed Long Lifetime and High Fluorescence of Ti³⁺ Ions. *Phys. Rev. B - PHYS REV B* **2008**, 78. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.224202>.
 87. Leys, O.; Bergfeldt, T.; Kolb, M. H. H.; Knitter, R.; Goraieb, A. A. The Reprocessing of Advanced Mixed Lithium Orthosilicate/Metatitanate Tritium Breeder Pebbles. *Fusion Eng. Des.* **2016**, 107, 70–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.04.025>.
 88. Tomele, M. Priekšapstrādes ietekme uz radiācijas izraisītajiem procesiem nākotnes kodoltermiskās sintēzes reaktoru funkcionālajos keramikas materiālos. Kurša darbs, Latvijas Universitāte, Rīga, 2022.
 89. Trukhin, A. Luminescence of Silicon Dioxide Different Polymorph Modification: Silica Glass, α -Quartz, Stishovite, Coesite; 2014; Vol. 1624, pp 167–173.

<https://doi.org/10.1063/1.4900473>.

90. Trukhin, A.; Smits, K.; Chikvaidze, G.; Dyuzheva, T.; Lityagina, L. Luminescence of Silicon Dioxide — Silica Glass, α -Quartz and Stishovite. *Cent. Eur. J. Phys. - CENT EUR J PHYS* **2011**, *9*, 1106–1113. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0016-5>.
91. Liu, L.; Sham, T.-K. Luminescence from TiO₂ Nanotubes and Related Nanostructures Investigated Using Synchrotron X-Ray Absorption Near-Edge Structure and X-Ray Excited Optical Luminescence. In *Titanium Dioxide*; Yang, D., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72856>.

PATEICĪBAS UN PUBLICITĀTE

Darba autore izsaka pateicību darba vadītājam: Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta vadošajam pētniekam, *Dr. chem.* Artūram Zariņam par ieteikumiem, konsultāciju un veiktajiem labojumiem darba izstrādes un noformēšanas laikā, konsultantei Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta vadošajai pētniecei, *Dr. chem.* Guntai Ķizānei par ieteikumiem un labojumiem darba noformēšanas laikā un konsultantam Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta zinātniskajam asistentam, *Bc. chem.* Marekam Seņko par ieteikumiem un palīdzību paraugu sintēzē izmantojot cietvielu metodi un XRD datu apstrādē. Pateicība arī Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta zinātniskajai asistentei Annai Ansonai par palīdzību atdedzināšanas eksperimentu veikšanā, Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes pētniekam, *Mg. chem.* Kristapam Saršūnam par palīdzību XRD mērījumu iegūšanā un datu apstrādē un Latvijas Organiskās sintēzes institūta vadošajai pētniecei, *Dr. chem.* Larisai Baumanai par EPR spektru uzņemšanu. Autore izsaka pateicību arī Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta vadošajam pētniekam, *Dr. phys.* Aleksejam Zolotarjovam un zinātniskajam asistentam, *Mg. phys.* Ernestam Einbergam par palīdzību paraugu starošanā ar rentgenstarojumu un XRL spektru iegūšanā, kā arī inženierim, *Mg. phys.* Jānim Čipam par palīdzību OA spektru iegūšanā.

Bakalaura darbs ir izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta Cietvielu radiācijas ķīmijas laboratorijā Eiropas Reģionālās attīstības fonda (ERAF) projekta Nr. 1.1.1.2/VIAA/4/20/614 “Nākotnes kodoltermisko elektropēkstaciju uzlabotā funkcionālā keramikas materiāla īpašības dažādu starojuma veidu ietekmē” ietvaros.

Bakalaura darba rezultāti ir prezentēti ar stenda referātu 23. starptautiskā zinātniskajā konferencē “Advanced Materials and Technologies 2021”, M. Tomele, A. Ansone, A. Zariņš, J. Čipa, L. Baumanē, G. Ķizāne, J. M. Leys, R. Knitter. Influence of sample pre-treatment on radiation-induced processes in advanced ceramic breeder pebbles (Palanga, Lietuva, 23.-27. augusts, 2021). Mutiskiem referātiem Latvijas Universitātes 80. starptautiskās zinātniskās konferences Ķīmiskās fizikas institūta sekcijā “Nanotehnoloģijas un radiācijas procesi”, M. Tomele, A. Ansone, A. Zariņš, A. Antuzevičs, G. Ķizāne. Study on formation of radiation-induced defects in advanced ceramic breeder pebbles using different types of ionising radiation and absorbed dose (Rīga, Latvija, 3.-4. februāris, 2022) un Ķīmijas fakultātes sekcijā “Fizikālā ķīmija”, M. Tomele, M. Seņko, A. Zariņš, A. Zolotarjovs, L. Baumanē, G. Ķizāne. X-ray induced defects in lithium orthosilicate and lithium metatitanate ceramics prepared using solid state synthesis method (Rīga, Latvija, 11. februāris, 2022). Iesniegtas tēzes daļībai 24. starptautiskā zinātniskajā konferencē “Advanced Materials and Technologies 2022”,

M. Tomele, M. Seņko, A. Zariņš, J. Čipa, E. Einbergs, A. Zolotarjovs, L. Baumanē, G. Ķizāne.
X-ray induced defects in lithium-containing ceramics synthesized via solid-state reaction route
(Palanga, Lietuva, 22.-26. augusts, 2022).

Tēzes dalībai 23. starptautiskajā konferencē-skolā “Advanced Materials and Technologies 2021”

Influence of Sample Pre-treatment on Radiation-Induced Processes in Advanced Ceramic Breeder Pebbles

**Madara Tomele¹, Anna Ansonē¹, Artūrs Zariņš^{1,2}, Jānis Čipa³, Larisa Baumane^{1,4},
Gunta Ķizāne¹, Julia M. Leys⁵, Regina Knitter⁵**

¹*University of Latvia, Institute of Chemical Physics, Jelgavas st. 1, LV-1004, Riga, Latvia*

²*Daugavpils University, Faculty of Natural Science and Mathematics, Parades st. 1A, LV-5401, Daugavpils, Latvia*

³*University of Latvia, Institute of Solid State Physics, Kengaraga st. 8, LV-1063, Riga, Latvia*

⁴*Latvian Institute of Organic Synthesis, Aizkraukles st. 21, LV-1006, Riga, Latvia*

⁵*Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Applied Materials (IAM), 70621, Karlsruhe, Germany
madara.tomele@lu.lv*

Lithium orthosilicate pebbles have been proven to be one of the most perspective materials for tritium breeding in future thermonuclear fusion reactors with lithium metatitanate often being added as a secondary phase to increase its mechanical stability [1]. These ceramic materials will have to withstand extreme conditions associated with processes inside the thermonuclear fusion reactor, such as high temperatures and, most importantly, high absorbed doses of neutron and photon radiation. Therefore, it is important to test the influence of different factors, including sample pre-treatment, on radiation-induced processes in lithium orthosilicate pebbles. In this study, lithium orthosilicate pebbles as well as pebbles with three different nominal contents of lithium metatitanate as a secondary phase were thermally pre-treated in a muffle furnace at about 950 °C for 1 h. Part of these pebbles were pulverized and compressed into 10 mm pellets (3.5 t, 5 min, room temperature, air). The untreated pebbles, thermally pre-treated pebbles, and pressed pellets were irradiated with gamma rays (cobalt-60 source, absorbed doses: 10, 26 and 53 kGy, dose rate: 2.28 kGy h⁻¹, room temperature, air) at Scandinavian Clinics Estonia OÜ (Estonia). The accumulated radiation-induced defects (RD) and radiolysis products (RP) were assessed using thermally stimulated luminescence, electron spin resonance and optical absorption spectrometry methods. The untreated pebbles after irradiation were also stepwise isochronally annealed up to 720°C for 20 min in air. The obtained results showed that

the thermal pre-treatment and pellet pressing influences the total concentration of accumulated RP and RD in lithium orthosilicate pebbles. The concentration of RD and RP start to gradually decrease as annealing temperatures increase.

This study has been performed within the framework of the European Regional Development Fund (ERDF) project No. 1.1.1.2/VIAA/4/20/614.

Keywords: *Thermonuclear fusion reactors, Tritium breeding ceramics, Lithium orthosilicate, Radiation-induced defects, Radiolysis products.*

References:

1. O. Leys et al. *Fusion Engineering and Design* **164** p. 112171 (2021)

Tēzes dalībai Latvijas Universitātes 80. starptautiskās zinātniskās konferences Ķīmiskās fizikas institūta sekcijā “Nanotehnoloģijas un radiācijas procesi”

**STUDY ON FORMATION OF RADIATION-INDUCED DEFECTS IN
ADVANCED CERAMIC BREEDER PEBBLES USING DIFFERENT TYPES OF
IONISING RADIATION AND ABSORBED DOSE**

Madara Tomele¹, Anna Ansonē¹, Artūrs Zariņš^{1,2}, Andris Antuzevičs^{1,3}, Gunta Ķizāne¹

¹University of Latvia, Institute of Chemical Physics, Jelgavas st. 1, Riga, Latvia

²Daugavpils University, Faculty of Natural Science and Mathematics, Parades st. 1A, Daugavpils, Latvia

*³Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga st. 8, Riga, Latvia
e-mail: madara.tomele@lu.lv*

Lithium orthosilicate pebbles with additions of lithium metatitanate as a secondary phase have been selected as the current EU reference material for tritium breeding in Helium Cooled Pebble Bed (HCPB) test blanket module which will be tested in ITER [1]. Considering the conditions inside a fusion reactor, the influence of different types of ionising radiation and absorbed dose on the formation and accumulation of radiation-induced defects must be investigated.

In this study, lithium orthosilicate pebbles with different nominal contents of lithium metatitanate were irradiated in air atmosphere at room temperature with X-rays using an X-ray lamp with operating parameters 45 kV and 10 mA for 30 minutes, gamma rays of a cobalt-60 source with a dose rate 2.28 kGy h⁻¹ up to absorbed doses 10, 26 and 53 kGy and Bremsstrahlung using a dose rate of 14 Gy min⁻¹ to obtain samples with 1 kGy absorbed dose. The content and thermal stability of accumulated radiation-induced defects was assessed using thermally stimulated luminescence (TSL) technique. TSL measurements were made for pebble type samples as well as for pebble samples crushed into a fine powder.

The acquired results show that the nominal content of lithium metatitanate had a significant effect on the content of TSL active radiation-induced defects in lithium orthosilicate pebbles. In addition, the observed TSL peak intensity of fine powders noticeably differed from the TSL glow curves of pebbles for the same sample.

This study has been performed within the framework of the European Regional Development Fund (ERDF) project (application No. 1.1.1.2/VIAA/4/20/614). The authors

greatly acknowledge the experimental support of Julia M. Leys and Regina Knitter (Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Applied Materials).

References:

[1] Leys, O.; Leys J. M.; Knitter R. Current status and future perspectives of EU ceramic breeder development. *Fusion Eng. Des.* **2021**, 164.

Tēzes dalībai Latvijas Universitātes 80. starptautiskās zinātniskās konferences Ķīmijas fakultātes sekcijā “Fizikālā ķīmija”

X-RAY INDUCED DEFECTS IN LITHIUM ORTHOSILICATE AND LITHIUM METATITANATE CERAMICS PREPARED USING SOLID STATE SYNTHESIS METHOD

RENTGENSTAROJUMA IZRAISĪTIE DEFEKTI AR CIETVIELU METODI SINTEZĒTĀS LITIJA ORTOSILIKĀTA UN LITIJA METATITANĀTA KERAMIKĀS

Madara Tomele¹, Mareks Seņko¹, Artūrs Zariņš^{1,2}, Aleksejs Zolotarjovs³, Larisa Baumanē^{1,4}, Gunta Ķizāne¹

¹*University of Latvia, Institute of Chemical Physics, Jelgavas st. 1, Riga, Latvia*

²*Daugavpils University, Faculty of Natural Science and Mathematics, Parades st. 1A, Daugavpils, Latvia*

³*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga st. 8, Riga, Latvia*

⁴*Latvian Institute of Organic Synthesis, Aizkraukles st. 21, LV-1006, Riga, Latvia*
e-mail: madara.tomele@lu.lv

Lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) and lithium metatitanate (Li_2TiO_3) for radiation-induced defect studies have been made using numerous methods including sol-gel, melt-spraying, drip-casting and solid-state reaction process in order to evaluate radiation stability of material for application as tritium breeding ceramics in future thermonuclear fusion reactors [1,2]. Solid-state reaction process has many advantages, such as high yield and easy scalability [97], however, to confirm the radiation stability of the material synthesized using this method, the formation and accumulation of radiation-induced defect must be assessed.

In this study, Li_4SiO_4 , Li_4SiO_4 with additions of Li_2TiO_3 , Li_2TiO_3 powder samples obtained by solid-state synthesis route as well as mechanically mixed Li_4SiO_4 and Li_2TiO_3 powders were pressed into 10 mm pellets using manual hydraulic press at room temperature in air. Afterwards, the prepared pellets were irradiated with X-rays in high vacuum with pressure less than 10^{-2} Pa at room temperature using an X-ray tube with wolfram anode. Operating parameters are as follows: 40 kV, 10 mA, irradiation time 15 minutes, and pressed pellet distance from X-ray tube is approx. 15 cm. The total concentration of formed and accumulated X-ray induced defects was assessed using electron paramagnetic resonance (EPR) spectrometry and thermally stimulated luminescence (TSL) technique.

The obtained results show that Li_2TiO_3 had the lowest concentration of both EPR and TSL active X-ray induced defects. The concentration of TSL active defects in the Li_4SiO_4

pellets with additions of Li_2TiO_3 significantly exceeded those detected in Li_2TiO_3 , Li_4SiO_4 pellets and in mechanically mixed Li_4SiO_4 and Li_2TiO_3 samples.

This study has been performed within the framework of the European Regional Development Fund (ERDF) project (application No. 1.1.1.2/VIAA/4/20/614).

References:

- [1] Stefanelli, E.; Vitolo, S.; Frano, R. Lo; Pesetti, A.; Aquaro, D.; Puccini, M. *Fusion Eng. Des.* **2022**, *175*, 113014.
- [2] Wang, Y.; Zhou, Q.; Xue, L.; Li, H.; Yan, Y. J. *Eur. Ceram. Soc.* **2016**, *36* (16), 4107–4113.
- [3] Mandal, D.; Jadeja, M. C.; Sen, D.; Mazumder, S. *Fusion Eng. Des.* **2016**, *112*, 613–620.

Tēzes dalībai 24. starptautiskajā konferencē-skolā “Advanced Materials and Technologies 2022”

X-ray Induced Defects in Lithium-containing Ceramics Synthesized via Solid-state Reaction Route

Madara Tomele^{1,2}, Mareks Seņko^{1,2}, Artūrs Zariņš^{1,3}, Jānis Čīpa⁴,
Ernests Einbergs⁴, Aleksejs Zolotarjovs⁴, Larisa Baumanē^{1,5}, Gunta Ķizāne¹

¹University of Latvia, Institute of Chemical Physics, Jelgavas st. 1, Riga, Latvia

²University of Latvia, Faculty of Chemistry, Jelgavas st. 1, Riga, Latvia

³Daugavpils University, Faculty of Natural Science and Mathematics, Parades st. 1A, Daugavpils, Latvia

⁴Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga st. 8, Riga, Latvia

⁵Latvian Institute of Organic Synthesis, Aizkraukles st. 21, LV-1006, Riga, Latvia
madara.tomele@lu.lv

Helium-cooled pebble bed (HCPB) breeding blanket is one of the two concepts that have recently been identified as potential tritium breeding blankets for the European DEMO power plant [1]. All functional materials will have to withstand extreme conditions such as high doses of ionizing radiation. Lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) with additions of lithium metatitanate (Li_2TiO_3) has been selected as the EU reference material for the HCPB breeding blanket design [2]. Solid-state reaction route is a relatively simple and inexpensive method that is suitable for mass production and could be used to produce tritium breeder materials [3]. The formation and accumulation of radiation-induced defects in Li_4SiO_4 and Li_2TiO_3 containing materials synthesized using this method has not been extensively studied and needs to be analysed.

In this study Li_4SiO_4 , Li_2TiO_3 and Li_4SiO_4 powders with 10-90 mol% Li_2TiO_3 additions were synthesized via solid-state reaction route, pressed into pellets, and irradiated with X-rays for 15 minutes using an X-ray tube with wolfram anode in a high vacuum with pressure less than 10^{-2} Pa at room temperature. X-ray tube operating parameters are 40 kV, 10 mA and pellet distance from X-ray tube is approximately 15 cm. The radiation-induced defects were assessed using thermally stimulated luminescence (TSL) technique, electron paramagnetic resonance (EPR) and optical absorption (OA) spectrometry.

Results show that EPR active radiation-induced defect concentration decreases when Li_2TiO_3 content in samples increases. Changes in TSL active defect concentration are not conclusive and are heavily affected by other factors.

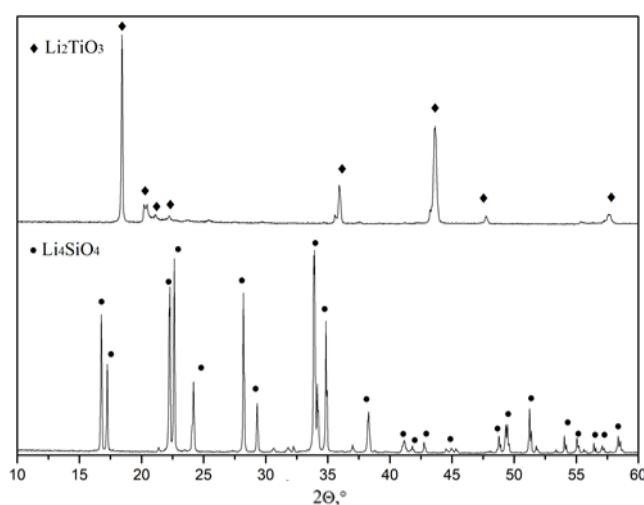
This study has been performed within the framework of the European Regional Development Fund (ERDF) project (application No. 1.1.1.2/VIAA/4/20/614).

Keywords: *thermonuclear fusion reactors, tritium breeding ceramics, lithium orthosilicate, radiation-induced defects.*

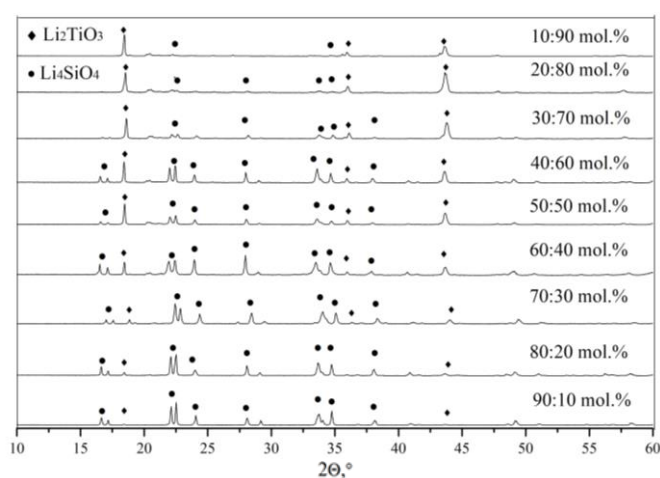
References:

1. L.V. Boccaccini et al. *Fusion Engineering and Design* **179** 113116 (2022)
2. O. Leys et al. *Fusion Engineering and Design* **164** 112171 (2021)
3. H. Guo et al. *Ceramics International* **46** p. 1816-1823 (2020)

Ar cietvielu metodi sintezēto paraugu pulvera rentgendifraktometrijas spektri



1.att. Difraktogramma ar cietvielu metodi sintezētam Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 paraugam. Ar datubāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4) un PDF-01-084-7451 (Li_2TiO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi



2.att. Difraktogrammas ar cietvielu metodi sintezētiem Li_4SiO_4 paraugiem ar Li_2TiO_3 piedevām (moldaļu attiecība $X_{\text{Li}_4\text{SiO}_4}:X_{\text{Li}_2\text{TiO}_3}$). Ar datubāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4) un PDF-01-084-7451 (Li_2TiO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

Bakalaura darbs „Augstas enerģijas jonizējošā starojuma izraisītu radiācijas defektu analīze litija ortosilikātu un litija metatitanātu saturošos paraugos” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Tomele M.Tomele
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs vadošais pētnieks, Dr. chem. Artūrs Zariņš: [paraksts] 30.05.2022.
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents asociētais profesors, Dr. chem. Jānis Švirksts: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Ilze Gaile
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)